

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

EFEITO DO ENVELHECIMENTO NA FORMAÇÃO
DE NANOPARTÍCULAS DE Pb NA INTERFACE Si/SiO₂

Tierri Engel

Trabalho de Diplomação

Orientador: Professor Dr. Paulo Fernando Papaleo Fichtner

Porto Alegre
2010

Dedico esta dissertação a meus pais, meus irmãos e a minha namorada...

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Paulo Fernando Papaleo Fichtner pela orientação e pela oportunidade de realizar esse trabalho e participar de seu grupo de pesquisa.

A Doutoranda Flavia P. Luce e ao Dr. Felipe Kremer pelo apoio e supervisão durante a realização deste trabalho.

Ao Engenheiro Agostinho e todos os técnicos do Laboratório de Implantação Iônica pela ajuda na realização da parte experimental.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS pelo uso do Microscópio Eletrônico de Transmissão.

Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, José Rudi e Liane, por nunca terem deixado me faltar nada.

A minha namorada, Paula, por sempre estar ao meu lado, pelo carinho e compreensão.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	VII
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
1.0 INTRODUÇÃO	1
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Fontes de Energias Renováveis	3
2.2 Tecnologia Fotovoltaica.....	3
2.3 Princípio de Funcionamento de Células Fotovoltaicas	4
2.3.1 Níveis de Energia em Semicondutores	4
2.3.2 Dopagem de Semicondutores	5
2.3.3 Efeito Fotovoltaico.....	6
2.3.4 Sistemas planares de nanopartículas	8
3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	9
3.1 Materiais e Métodos.....	9
3.1.1 Implantação Iônica	9
3.1.2 Espectrometria por Retro-espalhamento Rutherford	11
3.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	15
3.1.4 Preparação de Amostras para MET.....	17
3.2 Experimento.....	18
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
5.0 CONCLUSÕES	28
6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 Ilustração do processo de formação de NPs via implantação iônica. Adaptado de (MARCONDES 2009).
- Figura 2.1 Mercado mundial de fotovoltaicos (OLIVEIRA 2008).
- Figura 2.2 Elétron superando o *gap* das Bandas de energia em um semicondutor.
- Figura 2.3 Ilustração do esquema das bandas de energia em um semicondutor após os procedimentos de dopagem.
- Figura 2.4 Típica junção P-N utilizada em dispositivos fotovoltaicos.
- Figura 3.1 Simulação de um perfil de implantação de íons de Pb (com energia de implantação de 300 keV) em um alvo de SiO₂ obtido através do programa SRIM 2008.
- Figura 3.2 Geometria básica de um experimento de RBS.
- Figura 3.3 Representação do fenômeno de retro-espalhamento de um íon de massa m_1 e energia E_0 que colide nos átomos do alvo de massa m_2 (GALVÃO 2007).
- Figura 3.4 Ilustração básica do interior da coluna de um Microscópio Eletrônico de Transmissão. Adaptado de (LUCE 2008).
- Figura 3.5 Ilustração esquemática da projeção de várias espécies estruturais contidas em uma lâmina fina por MET (PADILHA S/D).
- Figura 3.6 a) Serra circular usada no corte de amostras CS; b) *Íon Milling*, equipamento utilizado no polimento iônico; c) Politriz empregada na etapa de desbaste mecânico; d) *Dimple* apresto usado nas etapas de polimento plano e côncavo.
- Figura 3.7 Ilustração de um corte transversal feito em uma amostra pronta para ser analisada no Microscópio Eletrônico.

- Figura 4.1 Perfil obtido por RBS das amostras, como implantada (-■-), envelhecida e recozida (-○-), como envelhecida (-□-) e somente recozida (-●-).
- Figura 4.2 (a) Imagem *Cross-Section* obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra somente recozida por 1 h; (b) Imagem *Cross-Section* obtida por Microscopia eletrônica da amostra teste somente recozida por 6 h.
- Figura 4.3 (a) Imagem *Cross-Section* obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra como implantada; (b) Imagem *Cross-Section* obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra como envelhecida.
- Figura 4.4 Imagem *Cross-Section* obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra envelhecida e recozida.
- Figura 4.5 Imagem *Cross-Section* de alta resolução obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da região da interface Si/SiO₂ da amostra envelhecida e recozida.
- Figura 4.6 (a) Imagem *Plan-View* da região da Interface Si/SiO₂ obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra envelhecida e recozida com uma análise de difração de área selecionada das NPs de Pb inserida. (b) Função de correlação entre vizinhos do sistema planar das NPs.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CFC	Cúbica de face centrada;
CS	<i>Cross-Section</i> ;
ΔE	Diferença de energia entre um íon espalhado na superfície e no interior do alvo;
$\Delta E_{\text{entrada}}$	Perda de energia na trajetória de entrada no alvo;
$\Delta E_{\text{saída}}$	Perda de energia na trajetória de saída do alvo;
$d\Omega$	Varição do ângulo de detecção dos íons retro-espalhados;
d_m	Diâmetro médio;
D_m	Distância média entre vizinhos;
E_1	Energia do íons retro-espalhado na superfície do alvo;
E_0	Energia do íons incidente;
E'	Energia do íons logo após uma colisão no interior do alvo;
E'_1	Energia do íons retro-espalhado no interior do alvo;
Φ	Fluência de implantação;
K	Fator cinemático;
L_m	Tamanho lateral médio;
m_1	Massa do íons incidente;
m_2	Massa do átomo do alvo;
MCA	Multi Channel Analyser;
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão;
NP	Nano Partículas;
PV	<i>Plan-View</i> ;
RBS	Espectrometria por Retro-espalhamento Rutherford;
S	Poder de freamento;
σ	Desvio padrão;
σ_D	Dispersão das nano partículas;
σ_R	Seção de choque de espalhamento;
SRIM	Stopping and Range of Ion in Matter;
θ	Ângulo de retro-espalhamento;

θ_1	Ângulo de entrada;
θ_2	Ângulo de saída;
χ	Profundidade da colisão no interior do alvo;
Z_1	Número atômico do íon incidente;
Z_2	Número atômico do átomo do alvo;

RESUMO

A síntese de nano partículas (NPs) de Pb por feixe de íons foi estudada em termos de tratamentos térmicos em duas etapas, um envelhecimento a baixa temperatura por um longo tempo, seguido de um recozimento a alta temperatura por um tempo curto. As amostras foram analisadas por Espectrometria de Retro-espalhamento Rutherford (RBS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Os resultados obtidos mostraram que durante o envelhecimento são formadas estruturas de Pb muito estáveis. Essas estruturas só se dissociam em alta temperatura, inibindo a nucleação de NPs na fase metálica e causando uma redistribuição atômica que remete a formação de um arranjo bidimensional, denso e uniforme de NPs de Pb na interface Si/SiO₂. Os resultados foram discutidos com base em alguns conceitos de termodinâmica clássica.

ABSTRACT

The ion beam synthesis of Pb nanoparticles (NPs) in silica is studied in terms of a two step thermal annealing process consisting of a low temperature long time aging treatment followed by a high temperature short time one. The samples are investigated by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) and Transmission Electron Microscopy (TEM).

The results obtained show that, during the aging treatment, highly stable Pb trapping structures are formed. These structures only dissociate at high temperatures, inhibiting the nucleation of NPs in the metallic phase and causing an atomic redistribution that renders the exclusive formation of a two dimensional, uniform and dense array of Pb NPs at the silica silicon-interface. The results are discussed on the basis of classic thermodynamic concepts.

1.0 INTRODUÇÃO

A formação de sistemas de nano partículas (NPs) de segunda fase dispersas em filmes de sílica via síntese por feixe de íons tem sido muito estudada nos últimos tempos por suas variadas aplicações, como, por exemplo, no aumento da eficiência de células solares (ATWATER 2010). O conceito primário por trás desse procedimento é a formação de uma solução sólida supersaturada produzida por implantação iônica, seguido da nucleação e crescimento da nova fase durante os tratamentos térmicos realizados após a implantação. O sistema obtido é composto por uma dispersão de NPs dentro do filme de SiO_2 , de acordo com a distribuição do perfil de implantação original. O crescimento das NPs segue um processo de coalescimento não homogêneo (BERNAS 2009, MARCHI 2002), como mostrado na Fig. 1.1.

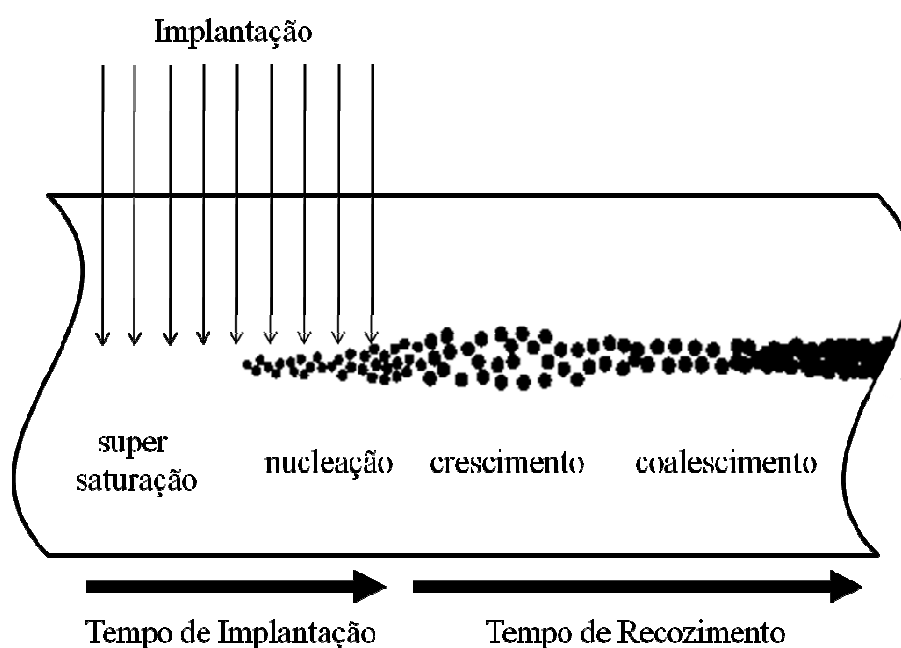


Figura 1.1 Ilustração do processo de formação de NPs via implantação iônica. Adaptado de (MARCONDES 2009).

Em um trabalho recente (KREMER 2007), foi demonstrado que a rota de nucleação clássica da maioria dos átomos metálicos implantados em filmes de sílica pode ser evitada no caso do estanho (Sn). O argumento empregado foi que, durante um tratamento térmico à

baixa temperatura por um longo tempo (envelhecimento), ocorre a formação de pequenos aglomerados (*clusters*) de alta estabilidade térmica. No presente trabalho, mostra-se que o mesmo fenômeno observado no caso do Sn também acontece com o Pb. Sendo assim, percebe-se que os casos do Sn e do Pb na sílica são modelos interessantes para o estudo do ponto de fusão em sistemas de NPs (LETELLIER 2007, SAFEI 2008).

O presente trabalho teve como objetivo estudar a influência do envelhecimento na formação de nanopartículas de Pb em filmes de sílica e na interface Si/SiO₂, desenvolvendo sistemas de nanopartículas que possibilitem melhorar os processos de absorção de fótons em camadas superficiais de materiais.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fontes de Energias Renováveis

O sol é a origem da maioria das fontes de energia utilizadas em nosso planeta. Pode-se pensar que a energia eólica utiliza os ventos provocados pelos efeitos climáticos causados pela radiação solar e a rotação da terra. Dessa forma, cabe constar que a biomassa é formada através da fotossíntese e que os combustíveis fósseis, por sua vez, são produtos de biomassa antiga, formados ao longo de centenas de milhões de anos.

As fontes de energia fotovoltaica e térmica solar são as de mais fácil implantação e manutenção e, ao mesmo tempo, as que causam o menor impacto ambiental entre as fontes de energia renovável. Os conversores eólicos, por exemplo, podem gerar poluição visual e acústica. A biomassa produz CO₂, assim como os combustíveis fósseis, e a sua utilização demanda um processo trabalhoso. As instalações fotovoltaicas não necessitam de manutenção especial e o seu impacto é mínimo. Além disso, elas podem ser utilizadas em inúmeras estruturas do cotidiano humano, como telhados, terraços, estradas, etc.

A energia solar tem capacidade suficiente para satisfazer as necessidades da civilização. A quantidade de energia gerada por todas as fontes de energias não-renováveis do planeta é equivalente a menos de 1% da energia solar que chega a Terra em um ano (OLIVEIRA 2008). Com uma pequena área do deserto do Saara coberta por painéis solares, toda a energia necessária hoje em dia poderia ser fornecida.

2.2 Tecnologia Fotovoltaica

Apesar de o efeito fotovoltaico ter sido descoberto por Becquerel em 1839, foi somente nos anos 50 que se criou, nos Estados Unidos, a primeira célula fotovoltaica de uso prático, para utilização em programas espaciais. Com a crise do petróleo em meados da década de 70, a pesquisa na área de células solares se intensificou, para que se buscassem fontes alternativas de energia. Com isso, a energia solar deixou de ser um assunto de

laboratório, tornando-se uma atividade industrial. A Figura 2.1 mostra um gráfico com a relação entre os materiais usados na produção de células solares no início da década.

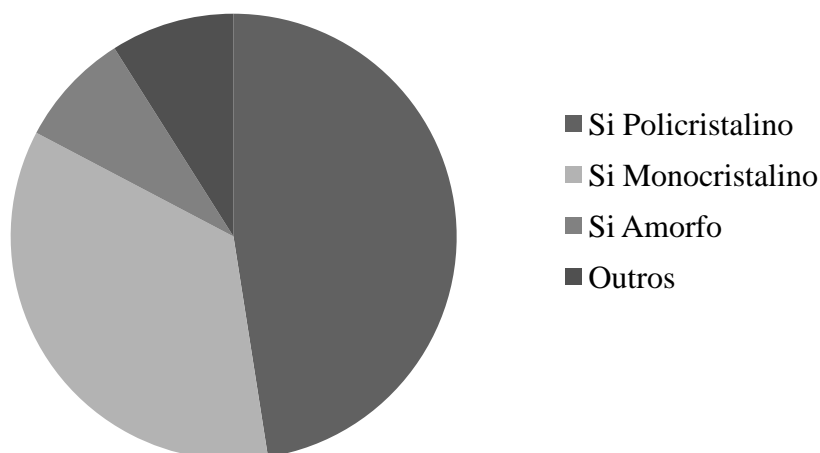


Figura 2.1 Mercado mundial de fotovoltaicos. Adaptado de (OLIVEIRA 2008).

Atualmente, existem várias tecnologias para a produção de módulos fotovoltaicos. Algumas delas já são comercializadas há algum tempo, como podemos observar na Fig. 2.1, porém todas elas ainda possuem um alto custo para a sua implementação e uma baixa eficiência energética, quando comparadas com fontes de energia não renováveis. Sendo assim, aumentar a eficiência energética das células reduzindo os seus custos é um importante objetivo para a indústria dos fotovoltaicos.

2.3 Princípio de Funcionamento de Células Fotovoltaicas

Entre os materiais mais utilizados na fabricação de dispositivos eletrônicos, estão o germânio e o silício. Grande parte das células fotovoltaicas são fabricadas com silício, um material semiconductor com estrutura cristalina cúbica do grupo espacial 227, parâmetro de rede de 0.543 nm, átomos nas posições de Wickoff 8a e densidade de 2.33 g/cm³.

2.3.1 Níveis de Energia em Semicondutores

Todo o material, seja ele condutor, isolante ou semiconductor, possui conjuntos de níveis discretos de energia permitidos para os elétrons que compõem os seus átomos. Cada nível de energia pode ser ocupado por dois elétrons. Os níveis de menor energia são os preferencialmente ocupados e correspondem a elétrons mais ligados. Os níveis de maior

energia correspondem a elétrons menos ligados e por isso são os mais propensos a se emaranharem formando ligações químicas. O emaranhamento dos níveis de energia atômicos resulta na formação de níveis de energia do material como um todo, denominados de bandas de energia. Um material semiconductor comum possui uma banda de energia completamente ocupada por elétrons (banda de valência) separada por um pequeno espaçamento de energia de uma banda (*gap*) completamente desocupada (banda de condução) como exemplificado na Fig. 2.2.

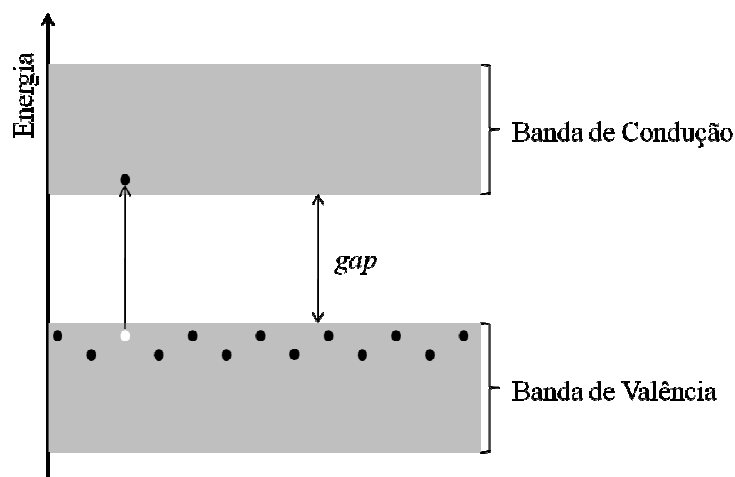


Figura 2.2 Elétron superando o *gap* das Bandas de energia em um semiconductor.

Na temperatura de $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$, todos os elétrons se encontram na banda de valência e o material se comporta como um isolante. À medida que aumentamos a temperatura, os elétrons adquirem energia térmica e podem saltar de uma banda para a outra. Em temperatura ambiente, o *gap* de energia do silício é de aproximadamente $1,1\text{ eV}$ (HECKTHEUER 2001).

2.3.2 Dopagem de Semicondutores

Os materiais semicondutores “puros” podem ter a sua condutividade alterada, quando adicionadas pequenas quantidades de elementos de outra natureza (impurezas). Esse processo de inserir átomos de outro material em semicondutores é chamado de dopagem. Para o silício, um material tetravalente (possui quatro elétrons na camada de valência), os materiais mais usados como dopantes são pentavalentes, como o fósforo e o arsênio, ou trivalentes, como o boro.

Ao introduzir um átomo pentavalente no silício, quatro dos cinco elétrons da camada de valência do material dopante podem se combinar através de ligações covalentes com os elétrons da camada de valência do silício, deixando um elétron extra sem formar ligação. Os dopantes pentavalentes são chamados de doadores e o cristal dopado passa a ser do tipo N, pois passam a ter portadores de carga negativa. Nesse tipo de dopagem, níveis de energia essencialmente discretos são adicionados abaixo da banda de condução do material.

Quando os átomos da impureza dopante são trivalentes, apenas três ligações, das quatro permitidas ao silício, são completadas. Com isso, para cada impureza introduzida se forma uma lacuna devido à ausência de elétrons para formar a quarta ligação. Nesse caso, o dopante é denominado como receptor e o cristal dopado passa a ser do tipo P, tendo em vista que existe uma predominância em portadores de carga positiva no material. Um semicondutor dopado do tipo P possui níveis de energia logo acima da sua banda de valência. Na Fig. 2.3 é possível observar o resultado final dos dois processos de dopagem descritos acima.

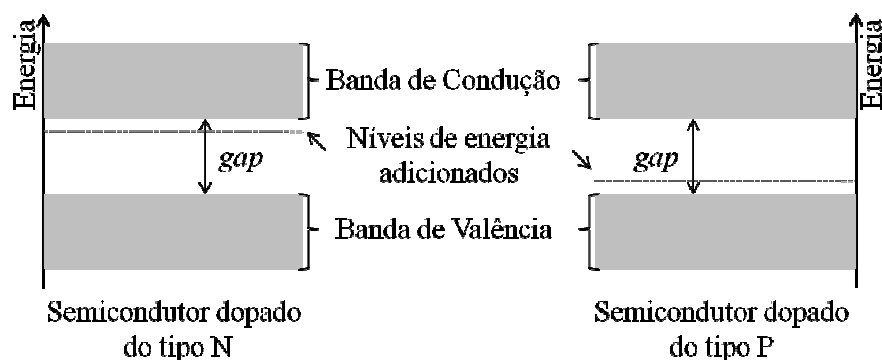


Figura 2.3 Ilustração do esquema das bandas de energia em um semicondutor após os procedimentos de dopagem.

Introduzindo uma fração de 1 ppm de dopantes em um cristal “puro”, consegue-se uma quantidade suficiente para alterar, de maneira significativa, a condutividade do semicondutor em questão.

2.3.3 Efeito Fotovoltaico

Além da temperatura, os elétrons podem adquirir energia para saltar da banda de condução para a banda de valência através da absorção de um fóton. Isto corresponde a

formação de um exciton (par elétron-lacuna). A lacuna, correspondente a falta de um elétron na banda de valência, pode ser encarada como um portador de carga positiva com uma massa efetiva semelhante a do elétron. Caso não exista uma diferença de potencial no material, o par elétron-lacuna tende a se recombinar. Caso exista uma diferença de potencial, o elétron é atraído pelo lado positivo e a lacuna pelo negativo, gerando uma corrente. Nas células fotovoltaicas a diferença de potencial que possibilita a geração da corrente é obtida através da formação de uma junção P-N. Assim, o efeito fotovoltaico é um fenômeno que ocorre nas junções de materiais semicondutores expostas à luz (Fig. 2.4). Para que ele ocorra, é necessário que o material absorva a radiação, em forma de fótons, e que o mesmo possua duas regiões eletricamente distintas, uma do tipo N e outra do tipo P.

Podemos obter essa configuração em um mesmo semicondutor através de um processo de dopagem adequado. De qualquer maneira, na interface entre as regiões tipo N e tipo P, devido aos altos gradientes de concentração de portadores de carga, ocorre a difusão de elétrons da região N para a região P e uma difusão de lacunas da região P para a região N.

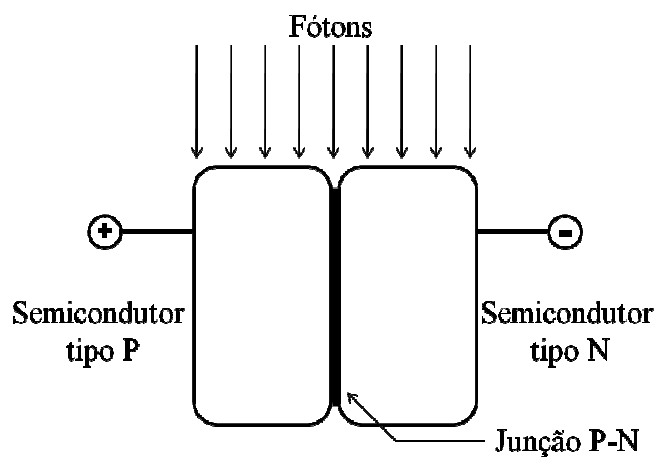


Figura 2.4 Típica junção P-N utilizada em dispositivos fotovoltaicos.

Como consequência dessa difusão dos portadores de carga, um campo elétrico se estabelece no interior do material. Esse campo elétrico é a origem de uma força elétrica que se opõe a força de difusão previamente estabelecida. Essas forças entram em equilíbrio e a corrente que passa pela interface das duas regiões dopadas é nula. Contudo, quando a junção P-N recebe a radiação da luz solar, esse equilíbrio das forças é quebrado.

Quando isso acontece, cada elétron que absorver um fóton com energia suficiente para passá-lo da banda de valência para a banda de condução se torna, dessa forma, um elétron livre e acaba deixando uma lacuna. Os elétrons livres gerados na região P são acelerados pelo campo elétrico instituído na junção P-N para a região N e as lacunas geradas na região N tendem a cruzar a junção em direção ao lado P, assim as correntes da junção entram em desequilíbrio, o que gera uma diferença de potencial elétrico entre as duas regiões dopadas. Ao conectar um condutor entre os lados da junção, surgirá uma corrente elétrica chamada de foto-corrente, e essa permanecerá enquanto a junção P-N estiver recebendo a radiação.

O rendimento de um dispositivo fotovoltaico depende fundamentalmente da capacidade do material absorver fótons da maneira mais eficiente possível e que os mesmos gerem a maior quantidade de portadores. Como a luz pode interagir de diversas formas com a matéria, nem todos os fótons são aproveitados para a geração de energia fotovoltaica. Uma fração significativa dos fótons pode simplesmente atravessar o material sem ser absorvida. Isto acontece principalmente para os fótons de mais baixa energia (energia menor do que a do espaçamento de banda E_g). Outra fração significativa de fótons pode ser refletida. Além disso, os defeitos na estrutura cristalina do material servem como centro de recombinação de portadores e assim diminuem a eficiência dos dispositivos.

2.3.4 Sistemas planares de nanopartículas

Tais sistemas podem ser usados para promover a absorção de luz através de efeito de ressonância de excitação plasmônica em superfícies metálicas. Sistemas planares densos de nanopartículas metálicas apresentam este comportamento. O presente estudo vai focalizar na descrição de um novo método de formação de sistemas densos de nanopartículas de Pb em interface sílica-silício. Este método usa forças termodinâmicas para promover um processo de auto-organização. Trata-se de utilizar tratamentos térmicos para fazer com que uma distribuição tri-dimensional de átomos implantados em filme de sílica se transforme num sistema planar denso de nanopartículas metálicas.

3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Métodos

Esse capítulo apresenta as técnicas utilizadas na realização desse trabalho de maneira concisa e introdutória. Serão tratadas as técnicas de Implantação Iônica, Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford (RBS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e preparação utilizadas na preparação das amostras para MET.

3.1.1 Implantação Iônica

A implantação iônica, muito utilizada para dopar dispositivos semicondutores, consiste basicamente na introdução controlada de íons de interesse em um material alvo. No processo de implantação iônica, os íons devem passar pelas seguintes etapas: geração, extração e seleção, aceleração e a implantação propriamente dita. Todas as etapas de implantação são realizadas em alto vácuo.

Geração dos Íons

Os íons são normalmente gerados pela evaporação do material sólido em câmaras de alta temperatura, ou por ingestão de gás em fontes com campo eletromagnético oscilante.

Extração e Seleção

Após a sua geração, os íons ou isótopos são pré-acelerados através da aplicação de um potencial negativo na faixa entre 10 e 30 kV e extraídos da fonte. Em seguida, esses são injetados em um eletroímã, onde somente os íons com a relação carga/massa desejada são desviados no ângulo correto e selecionados por uma fenda.

Aceleração

Nessa etapa, os íons previamente selecionados são acelerados por um potencial uniformemente aplicado dentro de um tubo. Esse potencial de aceleração varia com a quantidade de energia de implantação que se deseja fornecer. Falaremos mais sobre energia de implantação na definição dos parâmetros de implantação.

Implantação

Depois de serem acelerados, os íons são redirecionados para uma câmara onde se encontra a amostra, ou alvo, a ser implantado.

Os íons tendem a se neutralizar logo após a implantação e estes são considerados implantados quando transferirem toda a sua energia cinética aos átomos do alvo, ou seja, quando entrarem em repouso. Como a perda de energia e os desvios de trajetória no interior do alvo são processos estatísticos, os agora átomos implantados são distribuídos em profundidade na amostra de forma gaussiana. O perfil dessa distribuição é chamado de perfil de implantação e pode ser previsto através de simulações do programa SRIM (Stopping and Range of Ion in Matter) apresentado na Figura 3.1.

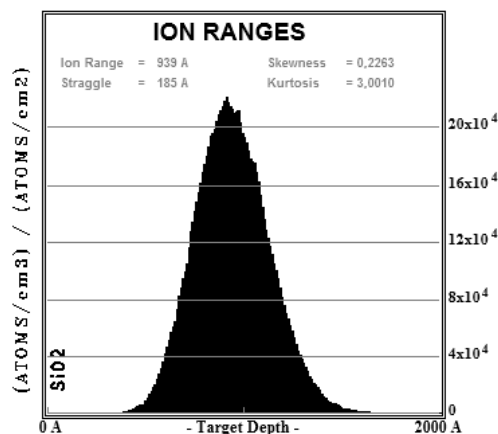


Figura 3.1 Simulação de um perfil de implantação de íons de Pb (com energia de implantação de 300 keV) em um alvo de SiO₂ obtido através do programa SRIM 2008.

Parâmetros experimentais de Implantação

Para fins experimentais, precisamos definir alguns parâmetros do processo de implantação iônica. Os parâmetros básicos dessa técnica são: energia de implantação,

fluência e densidade de corrente. A energia de implantação é a energia cinética que se deseja fornecer aos íons que serão implantados através da etapa de aceleração. Essa quantidade de energia fornecida está relacionada com a profundidade que o projétil alcançará no alvo. A fluência (Φ), de uma maneira geral, é a quantidade de íons que se deseja implantar por unidade de área da amostra, ela pode ser considerada como uma “dosagem” de implantação. A densidade de corrente ($d\Phi/dt$) é a quantidade de íons por unidade de área por tempo, ela é normalmente expressa em micro-ampères por centímetro quadrado (μAcm^{-2}) e se relaciona com o tempo de implantação e o aquecimento da amostra durante o processo.

3.1.2 Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford

Ao incidir um feixe de íons sobre a superfície de um material, é possível implantá-los em certa profundidade, porém uma pequena fração desses íons é espalhada na superfície do material. Alguns poucos íons, cerca de 0,01% do total, sofrem espalhamento em ângulos superiores a 90° (em relação a direção de incidência do feixe), devido a colisões elásticas com os átomos do alvo. A técnica Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford (RBS) baseia-se na medida da energia dos íons retroespalhados em um ângulo $d\Omega$ definido pela área do detector conforme mostrado na Figura 3.2.

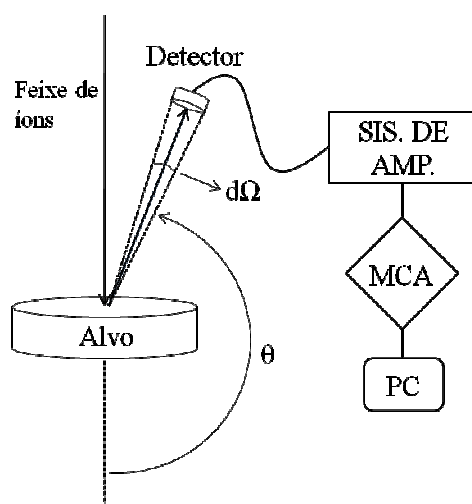


Figura 3.2 Geometria básica de um experimento de RBS. (GALVÃO 2007)

A energia dos íons está relacionada tanto com a composição do material alvo quanto com a profundidade em que cada elemento se encontra em relação à superfície. Durante o experimento, o sinal proveniente do detector é amplificado (SIS. DE AMP.) até

chegar a um analisador multicanal (MCA), que, através de uma entrada analógica/digital, mostra no computador um espectro de RBS. O espectro de RBS mostra o número de contagens dos íons detectados em função do canal. Essa contagem é proporcional ao número de íons detectados e o canal está associado com a energia do íon retroespalhado.

Essa técnica de análise é considerada não destrutiva e relativamente fácil de ser usada. Não é necessária uma preparação especial das amostras analisadas. Os fundamentos básicos da análise por RBS envolvem três conceitos físicos, com os quais é possível obter resultados quantitativos: fator cinemático, seção de choque de espalhamento e poder de freamento.

Fator Cinemático (K)

Esse conceito físico está relacionado com a transferência de energia nas colisões entre os íons retro-espalhados e os átomos do alvo. O fator cinemático K é também função da massa do projétil (m_1), da massa do átomo espalhador (m_2) e do ângulo de retro-espalhamento (θ Fig. 3.2).

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad (3.1)$$

Onde E_0 é a energia do feixe incidente e E_1 é a energia do íon espalhado por uma colisão na superfície do alvo.

$$K = f(m_1, m_2, \theta) \quad (3.2)$$

Sendo assim, conhecendo as energias E_1 e E_0 , juntamente com a massa do íon do feixe (m_1) e o ângulo θ , podemos calcular a massa do átomo do alvo (m_2). Fatores de K podem ser encontrados para vários sistemas alvo-projétil em tabelas (TESMER 1995).

Seção de Choque de Espalhamento

O conceito da seção de choque de espalhamento está ligado não somente com a probabilidade de que ocorra uma colisão, mas também com a possibilidade de detecção desse íon em um ângulo Ω . A seção de choque de espalhamento de Rutherford é descrita como sendo:

$$\sigma_R = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^4}{4E'} \right)^2 \int_{\Omega} \frac{4}{\sin^4 \theta} \left\{ \frac{\left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \sin \theta \right]^{1/2} + \cos \theta}{\left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \sin \theta \right]^{1/2}} \right\} d\Omega \quad (3.3)$$

Nesse caso, E' é a energia do projétil imediatamente antes da colisão, z_1 e z_2 são os números atômicos do íon incidente e do átomo espalhador respectivamente.

O que realmente predomina para o cálculo da seção de espalhamento é o primeiro termo entre parênteses da equação 3.3. Com isso, podemos notar que a sensibilidade desta técnica aumenta bastante para alvos com z_2 alto.

Poder de Freamento

O poder de freamento é a perda média de energia de um íon ao se mover em meio denso por unidade de comprimento. Com esse conhecimento, podemos estabelecer uma escala de profundidade no alvo e determinar, assim, a posição em que o projétil foi espalhado ao colidir com um átomo do alvo.

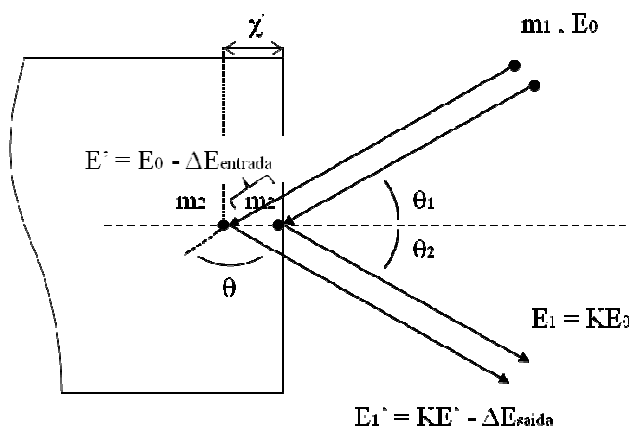


Figura 3.3 Representação do fenômeno de retroespalhamento de um íon de massa m_1 e energia E_0 que colide nos átomos do alvo de massa m_2 (GALVÃO 2007).

Contudo a energia E_1 , calculada da expressão 3.1, é a energia de um íon retroespalhado na superfície do material. Como dito anteriormente, apenas uma pequena fração dos íons de um feixe incidente é espalhado na superfície do material, a maioria dos mesmos penetra no alvo. Sendo assim, nada impede que os íons que penetrarem na amostra sofrerão colisões em seu interior e sejam retro-espalhados.

A perda de energia projétil devido ao poder de freamento do material se dá no caminho percorrido na entrada e na saída do mesmo no alvo, conforme indicado na Fig. 3.3. Se a sua energia cinética inicial (E_0) for maior do que todas as perdas de energias envolvidas no processo, existe a probabilidade do projétil ser detectado pelo sistema do experimento. Dessa forma, a sua energia final será:

$$E'_1 = K(E_0 - \Delta E_{entrada}) - \Delta E_{saida} \quad (3.4)$$

Onde $\Delta E_{entrada}$ e ΔE_{saida} são as perdas de energia ocorridas nas trajetórias de entrada e saída, respectivamente. Conhecendo o Poder de Freamento total ($S = dE/dx$) e a geometria do experimento, podemos converter valores de perda de energia em profundidade x . Ex. Fig. 3.3

$$\Delta E_{entrada} = \frac{1}{\cos\theta_1} \int_{0 \rightarrow E_0}^{x' \rightarrow E'_1} \frac{dE}{dx}(E) dx \quad (3.5)$$

e

$$\Delta E_{saida} = \frac{1}{\cos\theta_2} \int_{x' \rightarrow KE'_1}^{0 \rightarrow E'_1} \frac{dE}{dx}(E) dx \quad (3.6)$$

Para regiões próximas á superfície, como nesse estudo, podemos considerar que a perda de energia do projétil durante a trajetória no meio denso seja constante. Por tanto as equações 3.5 e 3.6 podem ser reescritas respectivamente.

$$\Delta E_{entrada} = \frac{x'}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} \quad (3.7)$$

e

$$\Delta E_{saida} = \frac{x'}{\cos\theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0} \quad (3.8)$$

Logo, a diferença de energia entre um projétil retro-espalhado na superfície e um projétil retro-espalhado a uma certa profundidade x é:

$$\Delta E = E_1 - E'_1 = K\Delta E_{entrada} + \Delta E_{saida} \quad (3.9)$$

Podemos determinar o valor de ΔE experimentalmente, e com isso obtemos a profundidade em que o íon foi espalhado, pois a profundidade x' corresponde ao respectivo evento de retroespalhamento.

$$x' = \frac{\Delta E}{S} \quad (3.10)$$

Onde S é poder de freamento total (dE/dx).

3.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é muito usada na caracterização de materiais. Devido a sua alta capacidade de aumento de até 1.000.000 X e sua alta resolução na faixa de 2 Å, essa técnica permite realizar a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase, que não poderiam ser analisadas por microscopia ótica convencional.

Microscópio Eletrônico de Transmissão

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe. Todo o sistema é encerrado em uma coluna evacuada com uma pressão de cerca de 10^{-5} mm Hg. A Figura 3.4 mostra a seção esquemática vertical de microscópio eletrônico de transmissão.

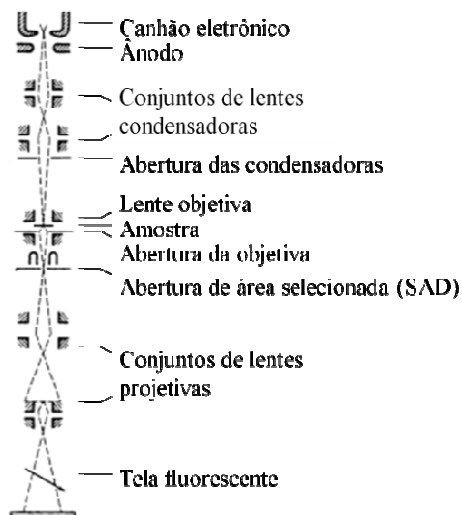


Figura 3.4 Ilustração básica do interior da coluna de um Microscópio Eletrônico de Transmissão. Adaptado de (LUCÉ 2008).

Um microscópio moderno de transmissão possui, em média, cinco lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Entre estes componentes, destacam-se os três seguintes pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura de área selecionada.

Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra.

Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo de grande importância da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica.

Formação da imagem

Em microscopia eletrônica de transmissão, a imagem observada é a projeção de uma determinada espessura do material, havendo uma diferença com relação ao observado numa superfície. A Figura 3.5 apresenta um esboço de uma projeção de uma lâmina fina conforme observada no microscópio de transmissão. Como mostrado, ocorre uma projeção das linhas, áreas e volumes de interesse, podendo ocasionar superposição.

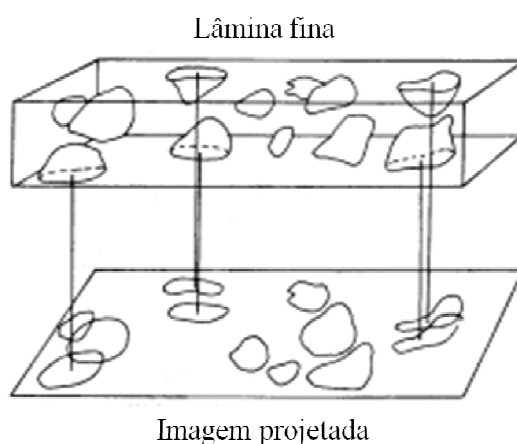


Figura 3.5 Ilustração esquemática da projeção de várias espécies estruturais contidas em uma lâmina fina por MET (PADILHA S/D).

A imagem que se observa no microscópio eletrônico de transmissão é uma reprodução aumentada da distribuição dos elétrons que deixam a superfície inferior da amostra. O contraste nas imagens formadas em MET tem diversas origens, tais como diferença de espessura, diferença de densidade ou de coeficiente de absorção de elétrons (contraste de massa), difração e campos elásticos de tensão.

3.1.4 Preparação de Amostras para MET

As amostras utilizadas em MET devem ter espessura de 500 a 5000Å, dependendo do material, e superfície polida e limpa em ambos os lados. Essas características são indispensáveis para que uma boa visualização da amostra em questão se torne possível.

As amostras para investigação por MET são preparadas seguindo as seguintes etapas: serragem e colagem da amostra (somente em amostras *cross-section* (CS), que serão comentadas mais adiante), corte por ultra-som para obtenção de um disco de 3 mm de diâmetro (tamanho do porta-amostra do microscópio), desbaste mecânico realizado em uma politriz convencional para o afinamento até $\approx 100 \mu\text{m}$, polimento plano em uma das faces da amostra, polimento côncavo na outra face (ambos polimentos realizados no *Dimple*) e por último um polimento iônico, através de *sputtering* com feixe de argônio, na superfície côncava da amostra. A Fig. 3.6 mostra alguns dos equipamentos usados na preparação de amostras para MET.

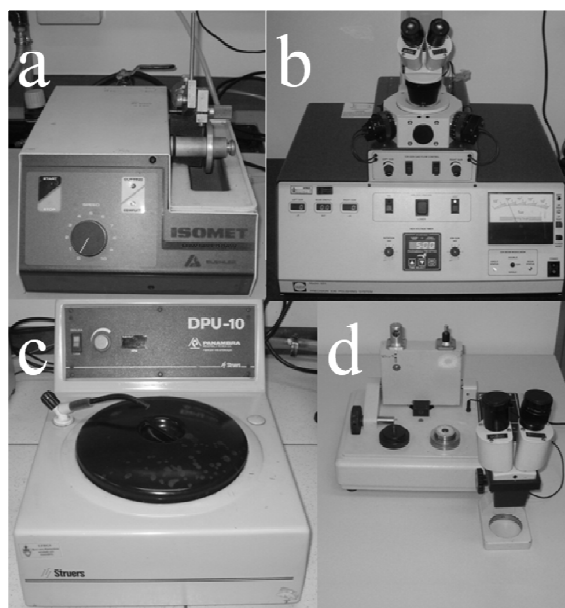


Figura 3.6 a) serra circular, usada no corte de amostras CS; b) *Ion Milling*, equipamento utilizado no polimento iônico; c) politriz empregada na etapa de desbaste mecânico; d) *Dimple*, apresto usado nas etapas de polimento plano e côncavo.

Durante a preparação, a amostra não deve ter a sua estrutura original alterada. Isso pode ocorrer de algumas maneiras, como por exemplo, através de deformação plástica causada pelo desgaste excessivo durante a etapa de polimento mecânico ou pela amorfização da amostra durante o polimento iônico. Existem variados métodos de preparação de amostras, porém existem duas geometrias para se analisar uma amostra por

MET, *cross-section* (CS) e *plan-view* (PV). O feixe de elétrons, no caso da geometria PV, incide perpendicularmente sobre a superfície da amostra, esse tipo de visualização normalmente é utilizada para estudar a densidade de partículas e a ordem de sua distribuição. As amostras preparadas com a geometria CS são incididas pelo feixe de elétrons numa direção paralela a sua superfície. Dessa forma, podemos analisar características micro-estruturais em função da profundidade no interior da amostra. Na Fig. 3.7 podemos observar o corte de uma amostra de MET preparada conforme o procedimento descrito acima.

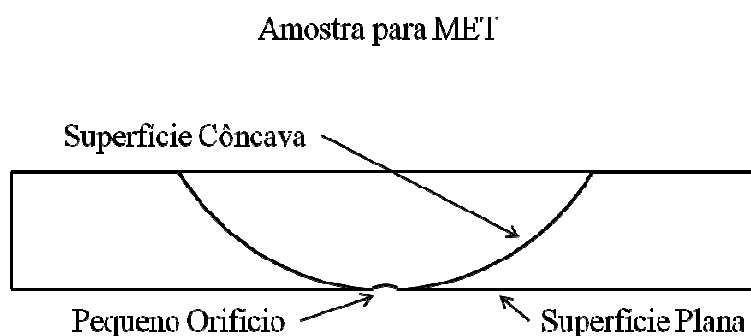


Figura 3.7 Ilustração de um corte transversal feito em uma amostra pronta para ser analisada no Microscópio Eletrônico.

O orifício observado na figura acima é feito intencionalmente na etapa do polimento iônico realizado no *Ion Milling* (Fig. 3.6b), com feixe de argônio com energias que variam tipicamente entre 2 e 5 keV incidindo em baixos ângulos ($\approx 5^\circ$). Desta maneira, as regiões próximas à borda do orifício são finas o suficiente para ocorrer a transmissão dos elétrons e com isso a visualização da amostra.

3.2 Experimento

Íons de Pb^+ foram implantados com energia de 300 keV, com o objetivo de que os mesmos repousassem no centro de uma camada, com 200 μm de espessura, de óxido de silício (SiO_2) termicamente crescida, via oxidação seca, na superfície de um substrato de silício (001). As implantações foram realizadas à temperatura ambiente com uma fluência $\phi=5 \times 10^{15} cm^{-2}$. Após a implantação, as amostras foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos:

- i) Recozimento a 1100 $^\circ C$ em um forno convencional com estabilidade de temperatura de ± 2 $^\circ C$, com as amostras mantidas em um tubo de quartzo

acoplado em uma bomba turbo molecular de alto vácuo de $\approx 2 \times 10^{-7}$ bar, por 1 hora.

- ii) Envelhecimento a uma temperatura de 200 °C em uma estufa com pressão atmosférica durante 100 horas.
- iii) Envelhecimento ii, seguido pelo recozimento i.

Para testar a estabilidade das NPs de Pb no SiO₂, uma amostra foi implantada nas mesmas condições citadas acima, porém com uma fluência maior $\phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e seguida de i por um intervalo de tempo de 6 h.

A evolução térmica dos perfis de implantação foi acompanhada através de medidas de Espectrometria por Retro-espalhamento Rutherford (RBS) usando um feixe de He⁺ com energia de 1,2 MeV. As medidas de RBS foram realizadas no acelerador 3MV HVEE Tandetron localizado no laboratório de física da UFRGS.

A caracterização estrutural das amostras foi realizada via Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), usando geometrias *cross-section* e *plan-view*. As observações de MET foram feitas no microscópio JEM 2010 operado a 200 keV instalado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 4.1 apresenta o perfil de concentração dos átomos de Pb pela profundidade no filme de sílica das amostras estudadas, obtidos pela técnica de RBS.

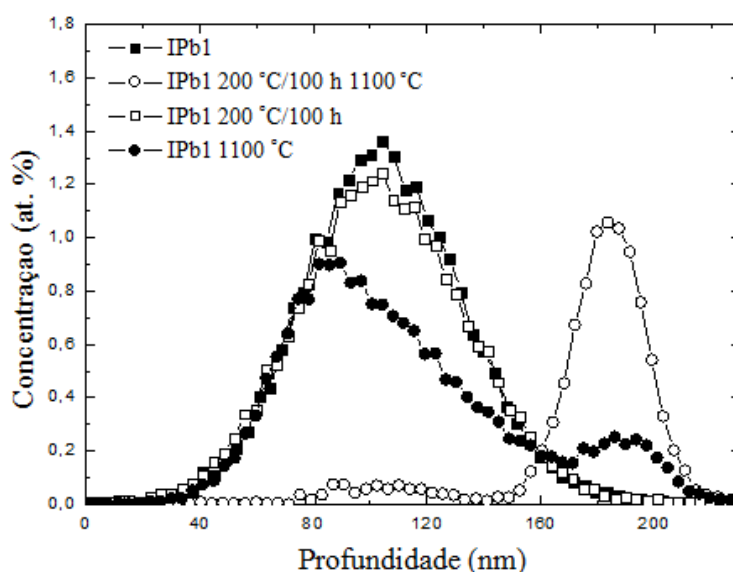


Figura 4.1 Perfil obtido por RBS das amostras, como implantada (-■-), envelhecida e recozida (-○-), como envelhecida (-□-) e somente recozida (-●-).

Os resultados de RBS deixam claro que o recozimento causa uma grande redistribuição dos átomos de Pb, o que não acontece com a amostra como envelhecida. Na amostra somente recozida, cerca de 10% do contingente de Pb ficou preso na interface Si/SiO₂ - a maior fração -, em torno de 70%, do Pb ficou distribuída no óxido e houve uma perda de aproximadamente 20% de átomos por evaporação através da superfície. A medida de RBS das amostras que foram envelhecidas e em seguida recozidas, mostra uma quase completa migração do Pb, tanto para a interface (contendo ≈38% da fluência implantada), quanto para a superfície.

A Fig. 4.2 mostra as micrografias *cross-section* de MET das amostras diretamente recozidas à 1100 °C, por 1 h (Fig. 4.2a) e por 6 h (Fig. 4.2b).

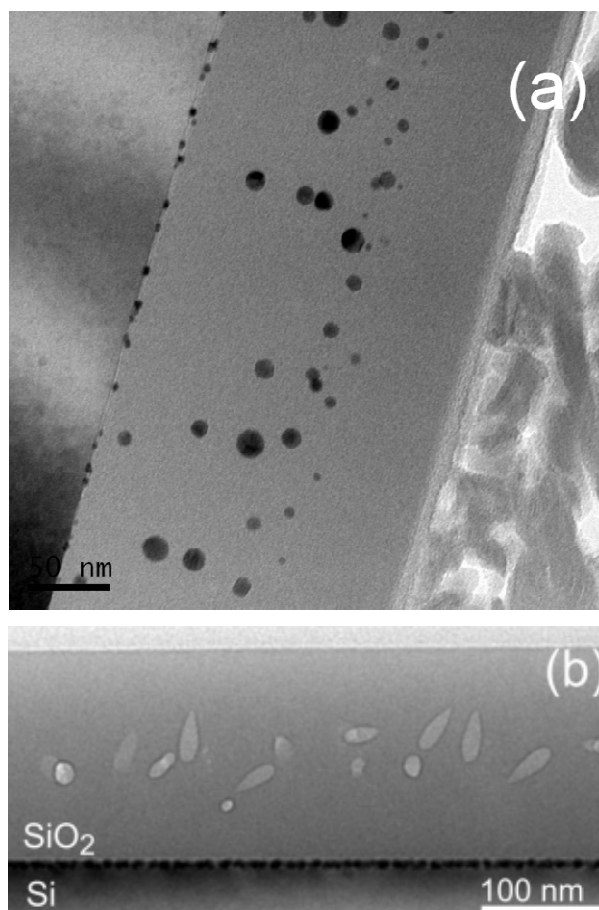


Figura 4.2 (a) Imagem *Cross-Section* obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra somente recozida por 1 h; (b) Imagem *Cross-Section* obtida por Microscopia eletrônica da amostra teste somente recozida por 6 h.

Pode-se observar na Fig. 4.2a que a distribuição dos átomos de Pb detectada pelo RBS se dá na forma de pequenas NPs. As partículas nucleadas e crescidas no interior do filme de sílica possuem uma distribuição de tamanho em termos de diâmetro médio $d_m \approx 10$ nm, e desvio padrão $\sigma \approx 3.5$ nm. Contudo, as partículas presas à interface não são esféricas, e possuem um diâmetro médio $d_m \approx 5.3$ nm com um desvio padrão de $\sigma \approx 0.6$ nm. Já no caso da amostra-teste (que passou pelos mesmos critérios do recozimento i, porém por um tempo de 6 h), nota-se que a difusão dos átomos das NPs esféricas dentro do filme de sílica resultou na formação de cavidades no óxido e em um aumento na fração de Pb na interface Si/SiO₂, que agora é de $\approx 20\%$ do total implantado.

A Fig. 4.3 mostra a comparação das micrografias CS das amostras como implantada (Fig. 4.3a) e como envelhecida (Fig. 4.3b) e ilustra o efeito do tratamento de envelhecimento.

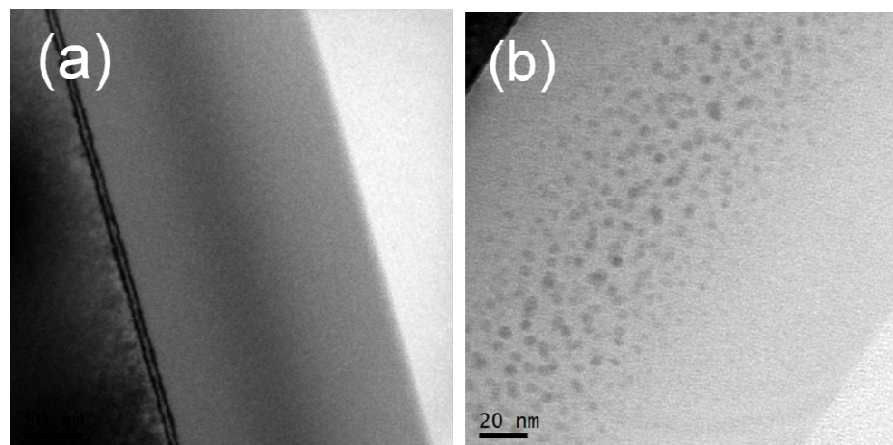


Figura 4.3 (a) Imagem *Cross-Section* obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra como implantada; (b) Imagem *Cross-Section* obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra como envelhecida.

Os perfis de RBS das amostras, como implantado e a como envelhecida são praticamente iguais (Fig. 4.1), porém as observações de MET da amostra como implantada não apresentam características importantes. Por outro lado a amostra como envelhecida, apresenta um arranjo de NPs com $d_m \approx 4,2$ nm e $\sigma \approx 0,8$ nm distribuídas ao longo do perfil de implantação. A partir de imagens inclinadas que mostram a projeção da interface silício-sílica, é possível determinar o limite superior da espessura da amostra contida em uma dada área de observação. Isso permite fazer uma estimativa da concentração da NP.

Utilizando a distribuição de tamanho e assumindo que as partículas contém apenas átomos de Pb arranjados em uma estrutura similar a estrutura CFC da fase *bulk* metálica, foi estimado que $\approx 25\%$ do Pb implantado está contido nessas NPs visíveis na Fig. 4.3b. Todavia, as análises MET mostram uma menor intensidade de massa ou contraste, indicando que as partículas não são da fase metálica CFC de Pb e possuem pouca cristalinidade. Por conseqüência, pode-se considerar que tais partículas correspondem a estrutura de óxido de chumbo, com isso o Pb remanescente na forma de *clusters*, invisíveis por MET, pode ser ainda maior que 75% do implantado.

A Fig. 4.4 exhibe o resultado central deste trabalho, uma micrografia CS da amostra que passou pelo tratamento térmico iii (envelhecida e em seguida recozida).

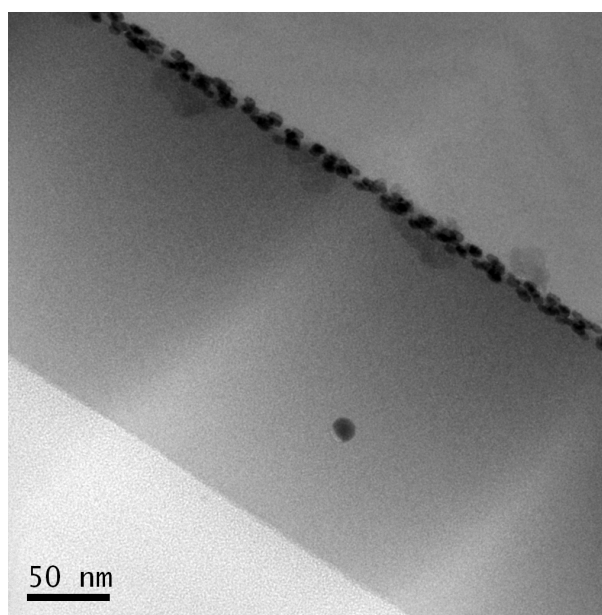


Figura 4.4 Imagem *Cross-Section* obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra envelhecida e recozida.

Em uma primeira análise percebe-se que as pequenas NPs observadas na amostra como-envelhecida desapareceram sem deixar cavidades. Essa evolução de microestrutura resulta na recuperação do filme de óxido, deixando o mesmo com uma bom aspecto e uma densa distribuição de NPs de Pb ao longo da interface Si/SiO₂. Entretanto essa micrografia foi especialmente selecionada por revelar que existem poucas, porém grandes NPs de Pb dentro da sílica. Esse detalhe é consistente com a pequena fração de átomos detectados pelo RBS, o que comprova a eficácia dessa técnica de análise.

A Fig. 4.5 é uma imagem *cross-section* de MET com alta resolução das NPs localizadas na interface silício-sílica.

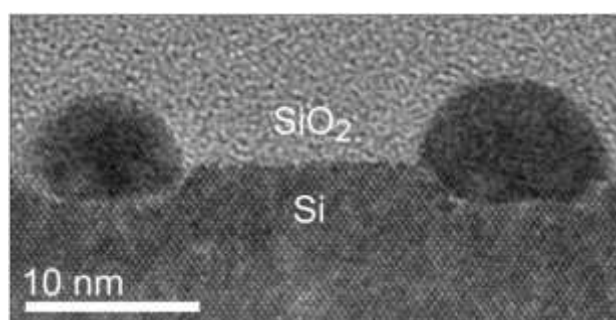


Figura 4.5 Imagem *Cross-Section* de alta resolução obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da região da interface Si/SiO₂ da amostra envelhecida e recozida.

Elas podem ser caracterizadas como possuindo um formato de uma calota esférica no lado da sílica e um formato de um *frustum* piramidal na matriz de silício.

A Fig. 4.6 mostra uma micrografia PV da amostra envelhecida e recozida na região da interface, juntamente com uma difração de área selecionada correspondente às NPs de Pb em destaque na mesma (Fig. 4.6a) e a função de correlação entre vizinhos do sistema planar das NPs (Fig. 4.6b).

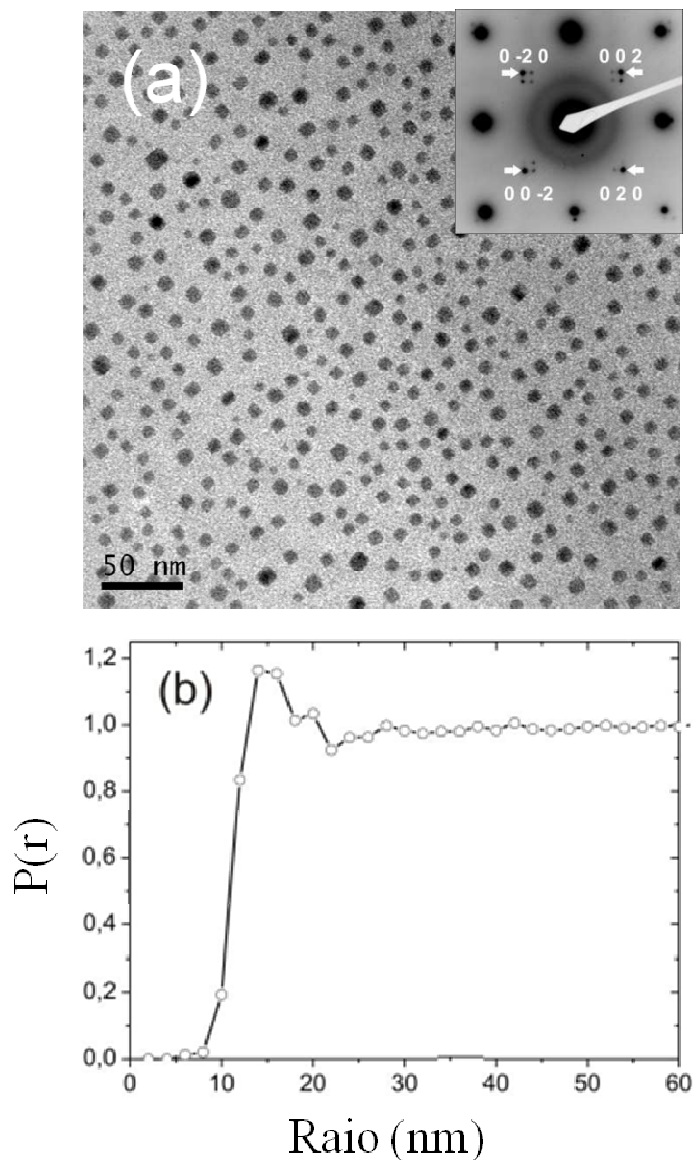


Figura 4.6 (a) Imagem *Plan-View* da região da Interface Si/SiO₂ obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra envelhecida e recozida com uma análise de difração de área selecionada das NPs de Pb inserida. (b) Função de correlação entre vizinhos do sistema planar das NPs.

As observações PV demonstram que os *frustums*, situados no lado do Si, possuem a base quadrada, a rede das NPs correspondem a estrutura CFC da fase metálica do Pb, e as

partículas são epitaxiais em relação a rede do Si. Por sua vez a densidade numérica das mesmas é $\approx 4.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

A distribuição de tamanho obtida das micrografias é caracterizada por uma estreita dispersão de tamanho com tamanho lateral médio $L_m \approx 8,2 \text{ nm}$ e desvio padrão $\sigma_L \approx 1,17 \text{ nm}$. A função de correlação entre os vizinhos (BERNARDI 2008) mostra uma distância entre vizinhos, bem definida, $D_m \approx 15 \text{ nm}$ com dispersão $\sigma_D \approx 3 \text{ nm}$, indicando um certo grau de ordem, como indicado pelo ombro do primeiro pico.

É notável que para ambas as amostras, com e sem envelhecimento, o recozimento causa uma dissolução das partículas ou *clusters* observados dentro do filme de sílica (Figs. 4.2b e 4.4), mas as partículas que se encontram na interface Si/SiO₂ permanecem estáveis.

As Figs. 4.3b e 4.4, juntamente com os perfis de RBS resumem os resultados obtidos após o envelhecimento da amostra implantada. Eles contrastam significativamente com o comportamento típico de síntese de NPs por feixe de íons observado para as amostras não envelhecidas (Fig. 4.2a), usualmente descrito pelos clássicos conceitos termodinâmicos (BERNAS 2009, MARCHI 2002).

Com o envelhecimento existe a formação de dois grupos de estruturas. O primeiro grupo consiste em partículas visíveis por MET (Fig. 4.3b), que correspondem a menos de 25% do total implantado e podem ser consideradas como sendo óxido de chumbo. Essas partículas não coalescem e apenas se dissociam durante o recozimento. Provavelmente, o coalescimento dessas partículas não ocorre pela falta de suprimento de oxigênio, já que o recozimento é realizado sob condições de alto vácuo. O segundo grupo consiste em pequenas estruturas de Pb que, apesar de sua presença ser detectável por RBS, são invisíveis por MET. Esse grupo contém a maior parte do contingente de Pb (maior que 75% da fluência implantada).

Considerando que *clusters* com átomos pesados contidos em sílica possuem o diâmetro maior que $\approx 1,2 \text{ nm}$ são claramente distinguidos por MET - pelo equipamento utilizado neste trabalho - é possível presumir que essas estruturas de Pb são menores. O que nos remete a um limite máximo de ≈ 30 átomos por *cluster* se a densidade dos mesmos corresponder à da fase *bulk* metálica do Pb. Com o recozimento à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, essas estruturas se dissociam, como mostrado em medidas de RBS, com a difusão dos átomos de Pb, tanto para a superfície (evaporando), quanto para a interface silício/sílica.

Dos presentes resultados podemos afirmar que a massiva redistribuição dos átomos de Pb, observada pelo envelhecimento e o subsequente recozimento das amostras, não está relacionada com a formação de grandes partículas no interior do filme de SiO₂, caso contrário, seriam observadas cavidades, tendo em vista que as moléculas do filme não conseguem preencher os vazios deixados por uma grande NP, como mostrado na Fig. 4.2b.

A seguir, será discutido a estabilidade térmica dos aglomerados de Pb no interior do filme de SiO₂. Para esse fim foi, assumido que os conceitos de termodinâmica clássica podem ser estendidos para pequenas partículas.

Como o recozimento *i* é realizado à uma temperatura muito mais alta que a temperatura de fusão da fase *bulk* metálica do Pb, é possível considerar que a fase líquida prevalece durante o recozimento das amostras não envelhecidas. Quando as partículas de Pb líquidas se formam, os resultados obtidos sugerem que a energia de interface das mesmas é grande o suficiente para ocasionar a dissolução das menores partículas para sustentar o crescimento das maiores.

Enquanto o recozimento continua o coalescimento segue até que a distância média entre as NPs seja da ordem da distância entre essas e a superfície ou interface, que agem como sumidouros. A interação difusional com esses sumidouros causa uma perda de Pb do sistema de NPs, que com o tempo deixa cavidades no interior do filme (Fig. 4.2b). Como oposto a essa situação, assume-se que as amostras envelhecidas não apresentam partículas líquidas durante o recozimento, caso contrário elas reproduziriam os resultados das amostras não envelhecidas. Dessa maneira, após o envelhecimento, os átomos de Pb ficam presos em pequenas estruturas (invisíveis por MET) as quais permanecem sólidas e só se dissociam em altas temperaturas, inibindo a formação de partículas líquidas, já que sua probabilidade de nucleação diminui com o aumento da temperatura.

Existem duas possibilidades plausíveis que preenchem essas condições descritas acima. A primeira é a formação de óxidos de chumbo (PATNAIK 2002), que apresentam ponto de fusão de 888 °C ou estruturas similares durante o envelhecimento. A segunda é a formação de *clusters* de Pb, como os previstos por cálculos da teoria de densidade funcional para estruturas livres (RAJESH 2005, SHVARTSBURG 2000). Esses *clusters* possuem um pequeno número de átomos (32 ou menos) e sua alta estabilidade térmica resulta do aumento da sua energia de coesão, devido à formação de fortes ligações

covalentes e específicos arranjos topológicos que evitam ligações incompletas (PUSHPA 2008).

Os resultados apresentados abrangem estruturas embebidas em sílica, o que requer a formação de ligações atômicas com a matriz circundante, e por isso podem não reproduzir as mesmas estruturas propostas os casos de estruturas livres. Contudo a formação de *clusters* similares com ligações covalentes e interfaces totalmente coerentes (sem ligações incompletas) com a matriz de sílica pode resultar em um sistema com uma baixa energia de interface.

5.0 CONCLUSÕES

Em resumo, nesse trabalho foi estudada a formação de nanopartículas em filmes de sílica implantados com íons Pb. Em contraste com o comportamento usual de síntese por feixe de íons, a formação de nanopartículas dentro do filme de SiO₂ pode ser evitada, quando as amostras implantadas são submetidas a um processo de envelhecimento seguido de recozimento em alta temperatura.

Neste caso, os átomos de Pb se redistribuem, deixando o filme de sílica com um aspecto primitivo e formam um denso arranjo bi-dimensional de NPs epitaxiais, apresentando uma pequena dispersão de tamanho com uma certa ordem a curto alcance. Esse comportamento indica que, durante o processo de envelhecimento, os átomos de Pb ficam presos na matriz de sílica dentro de estruturas muito pequenas e termicamente estáveis, que só se dissociam em altas temperaturas. Essa estabilidade térmica abrange mais elementos ou compostos, que podem desenvolver estruturas, e que apresentam uma baixa energia de interface com a matriz circundante.

A consequência desse comportamento permite o desenvolvimento de um arranjo bidimensional de NPs na interface Si/SiO₂ por um processo de auto organização termodinâmico. Além disso, experimentos adicionais ainda são necessários para fornecer uma definição mais clara das estruturas que aprisionam os átomos de Pb, a fim de evitar a formação de nanopartículas metálicas no interior do filme de óxido como observado nas amostras não envelhecidas.

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATWATER, H.; POLMAN, A. **Plasmonics for Improved Photovoltaic Devices in Nature Materials**. Nature Materials VOL 9 , p. 205-213, 2010.

BERNARDI, M. et al. **A study of the pair distribution function of self-organized Ge quantum dots** in Appl. Phys. Letters **93**, 031917, 2008.

BERNAS, H. **Materials Science with Ion Beam**, Topics in Applied Physics 116, Springer, 2009.

GALVÃO, José. **Estudo das Modificações Microestruturais e Mecânicas de Filmes de a-C:H, a-C:N:H e a-C:F:H Irrradiados com Íons de N⁺ e Xe⁺⁺**. Tese. PPGFis:UFRGS, 2007.

HECKTHEUER, Lúcio. **Análise de Associações de Módulos Fotovoltaicos**. Tese. PROMEC:UFRGS, 2001.

KREMER, F. et al. **Low temperature aging effects on the formation of Sn nanoclusters in SiO₂/Si films and interfaces** in Appl. Phys. Letters **91**, 083102, 2007.

LETELLIER, P. et al. **Melting point depression of nanosolids: Nonextensive thermodynamics approach** in Phys. Rev. B **76**, 045428, 2007.

LUCE, Flavia. **Nucleação e Crescimento de Grãos em Filmes de Al Nanoestruturados**. Dissertação. IF:UFRGS, 2008.

MARCHI, G. et al. **Two stages in the kinetics of gold cluster growth in ion-implanted silica during isothermal annealing in oxidizing atmosphere** in J. Appl. Phys. **92**, 4249, 2002.

MARCONDES, Tatiana. **Formação de Nanopartículas de Sn e PbSe via Implantação Iônica em Si(100)**. Tese. PGMICRO:UFRGS, 2009.

MORAIS, Rosmary. **Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão do Aço SAE5115 Microligado ao Nióbio para Cementação em Altas Temperaturas.** Dissertação. PPGEM:UFRGS, 2002.

OLIVEIRA, Leonardo. **Obtenção por Spin Coating de Filmes Finos do Sistema Cu(In,Ga)(S,Se)₂ e Caracterização Microestrutural e de Propriedades de Interesse para Utilização como Camadas Absorventes em Células Fotovoltaicas.** Dissertação. PPGEM:UFRGS, 2008.

PADILHA, Angelo. **Microscopia Eletrônica de Transmissão.** (S/D). 6 Nov. 2010 <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf>

PATNAIK, Pradyot. **Handbook of Inorganic Chemicals.** McGraw-Hill, 2002.

PUSHPA, R. et al. **Bond stiffening in small nanoclusters and its consequences for mechanical and thermal properties** in Phys. Rev. B **77**, 045427, 2008.

RAJESH, C. et al. **Isomers of small Pb_n clusters (n=2–15): Geometric and electronic structures based on ab initio molecular dynamics simulations** in Phys. Rev. B **72**, 235411, 2005.

SAFEI, A. et al. **Modeling the Melting Temperature of Nanoparticles by an Analytical Approach** in J. Phys. Chem. C **112**, 99 (2008).

SHVARTSBURG, A. e JARROL, M. **Transition from covalent to metallic behavior in group-14 clusters** in Chem. Phys. Letters **317**, 615, 2000.

TESMER, J. e NASTASI, M. **Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis.** Pittsburg: Materials Research Society, 1995.