

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

Nanopartículas de CaF_2 ejetadas pelo impacto de íons massivos
e caracterizadas pela técnica MEIS

Masahiro Hatori

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Dezembro de 2013

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

Nanopartículas de CaF_2 emitidas por íons massivos
caracterizados por espalhamento de íons de média energia

Masahiro Hatori

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias e co-orientação do Prof. Dr. Pedro Luis Grande e 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 Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre
Dezembro de 2013

"DON'T PANIC"
(D. Adams)

Agradecimentos

Agradeço à todas as pessoas que estiveram do meu lado e me apoiando nesses anos.

À minha família por estar sempre ao meu lado me apoiando, em especial à Tami que me atura todos os dias;

Aos meus orientadores Johnny e Pedro pelos ensinamentos, dedicação e conselhos que tem me orientado nesses anos e pela oportunidade de visitar e trabalhar por um mês no laboratório de Ritsumeikan, no Japão;

Ao Prof. Yoshiaki Kido por ter me recebido por um mês em seu laboratório no Japão;

Aos colegas de projeto, Gabriel, Maurício, Dario, Lais, Frâncio, Felipe, Thiago, Agenor, Raul pelas colaborações, ensinamentos, discussões e companherismo;

Aos demais colegas do Implantador, Flavia, Cristiane, Josiane, Lucio, Rafael, Zacarias, Carlinha, Luiza, Liana, Rafaela, Paulinho, Claudia, Elis, Vanessa, Deiverti, Guilherme e Mariana pelas conversas e descontrações;

À equipe do Laboratório de Implantação Iônica, Agostinho, Miro, Borba, Kovalic, Marcelo e Michele, pelo serviço eficiente e de alta qualidade;

À minha namorada Maíra, que me apoiou neste trabalho. Muito obrigado pelo companherismo, pelas conversas, danças, gordices e por todo o carinho neste período. E que venha muito mais;

Aos meus amigos da UFRGS pelas conversas, apoio e bons momentos que tivemos nesse período;

Aos pessoal do RPG pelas horas de diversão em madrugada viradas e todas as pérolas que surgem nessas horas;

Aos demais amigos pelas boas conversas, risadas, bebidas, gordices, video-game, futebol, filmes;

À Prof. Christina Trautmann, ao Prof. Marcel Toulemonde e ao Prof. Walter Assmann pela colaboração e pelas amostras;

À Capes pela bolsa de mestrado;

E à Steam e a Blizzard pelos seus jogos que divertem e ajudam a desestressar;

Resumo

Quando íons rápidos e pesados incidem em um alvo, eles depositam energia através de excitação eletrônica e induzem a ejeção de partículas da superfície da amostra, fenômeno conhecido como *sputtering* eletrônico. Quando cristais como o CaF_2 são irradiados com íons pesados, a emissão de aglomerados tem uma componente do tipo jato normal à superfície do alvo. A emissão do tipo jato é provavelmente devido a ejeção de nanopartículas (NPs), porém a origem deste efeito jato ainda não é bem conhecida.

Neste trabalho, nanopartículas de CaF_2 depositadas sobre silício, através da técnica de *sputtering* eletrônico, foram caracterizadas com a técnica de Espalhamento de Íons com Energia Intermediária (MEIS). MEIS é uma poderosa técnica de caracterização bem conhecida para a análise de superfícies e filmes finos.

Resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e MEIS concordam muito bem em respeito ao tamanho e distribuição de tamanho das nanopartículas. Neste trabalho determinou-se a geometria, o tamanho e a densidade de nanopartículas de CaF_2 ejetadas sobre Si. A geometria com o melhor ajuste foi a de uma esfera, enquanto que os tamanhos e densidades encontrados foram de 5,0 nm, 4,0 nm e 4,5 nm de raio e 0,0015, 0,00125 e 0,00045 NPs/cm² para as amostras dos ângulos 11°, 33° e 55° respectivamente.

Abstract

When swift heavy ions penetrate in a solid, they deposit energy by electronic excitation processes and induce the ejection of particles from the sample's surface, which is known as electronic sputtering. For ionic crystals such as CaF_2 , the emission has a jet-like component normal to the target surface. The jet-like emission is probably due to the ejection of nanoparticles (NPs), but the origin of this jet-like effect is not well understood.

In this work, we characterize the CaF_2 nanoparticles deposited on silicon samples through Medium Energy Ion Scattering technique (MEIS). MEIS is a well-established technique to analyze surfaces and thin films.

The TEM and MEIS data agree well with respect to size and size distribution of the nanoparticles. In this work we determined the geometry, the size and the density of CaF_2 nanoparticles sputtered on Si. The geometry of the nanoparticles is compatible with a sphere with radii and densities of 5.0 nm, 4.0 nm, 4.5 nm and 0.0015 NPs/cm², 0.00125 NPs/cm² and 0.00045 NPs/cm² for the samples at 11°, 33° and 55° angles respectively.

Sumário

1	Introdução	1
2	Interação de Íons com a Matéria	4
2.1	<i>Sputtering</i> Eletrônico	4
2.2	Retroespalhamento de Íons Energéticos	5
3	Técnicas experimentais	11
3.1	Preparação de Amostras	11
3.2	Análise de Materiais por Feixe de Íons	12
3.2.1	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	13
3.2.2	Espalhamento de Íons com Energias Intermediárias (MEIS)	13
3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	21
3.4	Análise de Dados	22
4	Resultados	24
4.1	TEM	24
4.2	RBS	26
4.3	MEIS	28
5	Conclusão e Perspectivas	42
5.0.1	Perspectivas	43

1 *Introdução*

Feixes de íons são excelentes ferramentas para analisar e modificar materiais. Hoje em dia, a análise e modificação de materiais por feixes de íons são muito importantes para a pesquisa e indústria. Nas últimas décadas muitos estudos envolvendo feixes de íons rápidos ganharam força e nos últimos anos o estudo de modificações de materiais com feixe de íons massivos e rápidos vem sendo de grande importância.

A partir da incidência de íons rápidos e massivos em um material pode ocorrer a criação de trilhas. A criação de trilhas em materiais é um fenômeno que vem sendo estudado e possui diversas aplicações como a mudança de um estado cristalino para amorfo [1], além de ter aplicações para a nano e microtecnologia [2] e na construção de matrizes de carbono isolantes como emissores de campo [3]. Os íons incidentes depositam energia no material através de excitação eletrônica. Os mecanismos da transferência dessa energia em energia cinética dos átomos ainda é pesquisada e discutida. Como a formação de trilhas ocorre em um curto espaço de tempo (10^{-12} s dentro de um volume de nm^3), não é possível observar diretamente o processo dinâmico do movimento dos átomos no interior do material. O efeito responsável pela formação das trilhas deve ser o mesmo que é responsável pelo desbastamento (*sputtering*) da superfície de amostras.

A técnica de sputtering consiste da remoção de átomos da superfície de um material através da incidência de íons massivos [4, 5, 6]. A técnica de sputtering pode ser utilizada para fazer a limpeza de superfícies, como fonte de íons, para obter perfis de profundidade de filmes finos, criar estruturas na superfície de um material e remover átomos da superfície de um material e depositá-los sobre outro. Para sputtering de baixas energias os mecanismos são bem conhecidos, porém ao utilizar energias mais elevadas, da ordem de MeV e GeV, o regime eletrônico prevalece sobre o nuclear. Quando entra no regime eletrônico passa-se a chamar de sputtering eletrônico, porém nem todos os seus mecanismos são bem compreendidos.

O *sputtering* eletrônico de metais pode ser explicado quantitativamente através do

modelo *Inelastic Thermal Spike - ITS*. Este modelo explica os resultados referentes ao material desbastado para óxidos [7, 8]. Porém, para cristais iônicos, um componente do tipo jato foi observado e não pode ser descrito pelo modelo ITS. Em trabalhos recentes [9], materiais isolantes como LiF e SiO₂ foram submetidos a um feixe de ouro com energia da ordem de 200 MeV e os fragmentos ejetados se depositaram sobre amostras de Si posicionadas em diferentes ângulos. Foi observado que a distribuição de SiO₂ é praticamente isotrópica, porém o LiF apresentou um forte componente do tipo jato simétrico em relação ao eixo normal. Nessa região a quantidade de partículas obtidas de LiF é de duas ordens de magnitude maior que para SiO₂. Nesses trabalhos sugere-se que o efeito jato oriunda de uma pressão gerada por uma grande emissão de nanopartículas.

Feixes de íons também são utilizados para a análise de materiais através de poderosas técnicas. A maioria das técnicas baseadas em feixes iônicos, são não destrutivas e possuem poder de analisar a profundidade, composição, estequiometria, traçagem isotópica dentre outras características. O Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS possui dois aceleradores eletrostáticos de 500 kV e 3 MV onde técnicas como Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS - *Rutherford Backscattering Spectrometry*), Análise por Detecção de Recuo Elástico (ERDA - *Elastic Recoil Detection Analysis*), Emissão de Raios-X Induzida por Partículas (PIXE - *Particle Induced X-ray Emission*), micro-PIXE, Análise por Reações Nucleares (NRA - *Nuclear Reaction Analysis*) e MEIS estão disponíveis para a análise de materiais.

A principal técnica utilizada neste trabalho é a técnica de Espectroscopia de Espalhamento de Íons de Energias Intermediárias (MEIS - *Medium Energy Ion Spectroscopy*). MEIS é uma técnica muito semelhante à técnica de RBS, porém com uma alta resolução em energia. A técnica de RBS já é consagrada por sua capacidade de determinar composição elementar, concentração elementar de forma quantitativa e a espessura de filmes finos. Conforme a tecnologia foi evoluindo para escalas nanométricas, houve uma necessidade de haver uma técnica com maior poder de resolução. Desta necessidade surgiu a técnica MEIS, que possui a capacidade para analisar materiais na escala de nanômetros. Para que fosse possível a análise de qualquer geometria e modelo de sistemas de NPs, foi criado o software de simulação em Monte Carlo chamado PowerMeis, cujas aplicações vem sendo validadas através de análises de diferentes sistemas de NPs [10, 11, 12, 13].

O objetivo deste trabalho é determinar quantitativamente a composição elementar, os perfis de concentração e a geometria das nanopartículas de CaF₂. Determinar esses fatores é importante para o auxílio na criação de um modelo que explique o efeito jato.

Para obter esses dados as técnicas de TEM, RBS e MEIS foram utilizadas para a caracterização das amostras. Utilizou-se TEM para determinarmos a quantidade e tamanho das nanopartículas. A partir de RBS pode-se verificar a composição elementar, a concentração de cálcio e flúor e a estequiometria das nanopartículas. Com MEIS determinou-se a composição elementar, a concentração de cálcio e flúor e a geometria das nanopartículas.

2 *Interação de Íons com a Matéria*

2.1 *Sputtering Eletrônico*

Ao incidirmos íons massivos em uma amostra, diferentes efeitos podem ocorrer dependendo da energia utilizada e de como essa energia é transferida para os átomos e elétrons. A energia pode ser transferida por excitação eletrônica e ionização, o que pode levar à modificações do potencial e à repulsões entre átomos. Átomos que foram removidos de suas posições são subseqüentemente freados no sólido pelos mesmos mecanismos que o feixe incidente. Os átomos que foram removidos podem acabar removendo outros átomos de suas redes gerando colisões em cascata. Átomos da superfície ou bem próximos da superfície serão emitidos se eles receberem momentum na direção da superfície da amostra com energia o suficiente para romper as ligações de superfície. Este processo de erosão ou debastamento é conhecido na literatura como *sputtering*.

Quando íons massivos com alta energia são freados dentro de sólidos é criada, ao longo da trajetória, uma zona de intensa excitação eletrônica confinada a uma região cilíndrica de 10nm de diâmetro aproximadamente. Projéteis na faixa de energia de GeV depositam tipicamente 10 keV por nanômetro ao longo do caminho, induzindo em muitos materiais modificações dramáticas na superfície e no *bulk*. Um exemplo é mudanças de fases dentro das trilhas do estado cristalino para o amorfo. Porém, pode ocorrer que a excitação eletrônica seja rapidamente transferida para movimento atômico, dando origem a ejeção de partículas. Este fenômeno de remoção de material da superfície em resposta a excitação eletrônica é nomeado sputtering eletrônico. Sputtering eletrônico tem sido aplicado em distintos campos de pesquisa, desde a astronomia até a espectrometria de massa de, por exemplo, biomoléculas e polímeros.

2.2 Retroespalhamento de Íons Energéticos

A figura 2.1 representa uma configuração experimental de uma medida de retroespalhamento de íons. Nessa imagem temos que o íon que é detectado possui uma energia igual a energia E_0 do íon incidente subtraída pelo valor de energia $\Delta E_{\text{espalh. elástico}}$ transferida na colisão elástica, que está relacionada à especificação elementar e das energias $\Delta E_{A, \text{entrada}}$, $\Delta E_{B, \text{entrada}}$, $\Delta E_{A, \text{saída}}$ e $\Delta E_{B, \text{saída}}$ perdidas por processos inelásticos ao atravessar a matéria. As energias de saída podem fornecer informações de como estão distribuídas as composições A e B ao longo da amostra analisada.

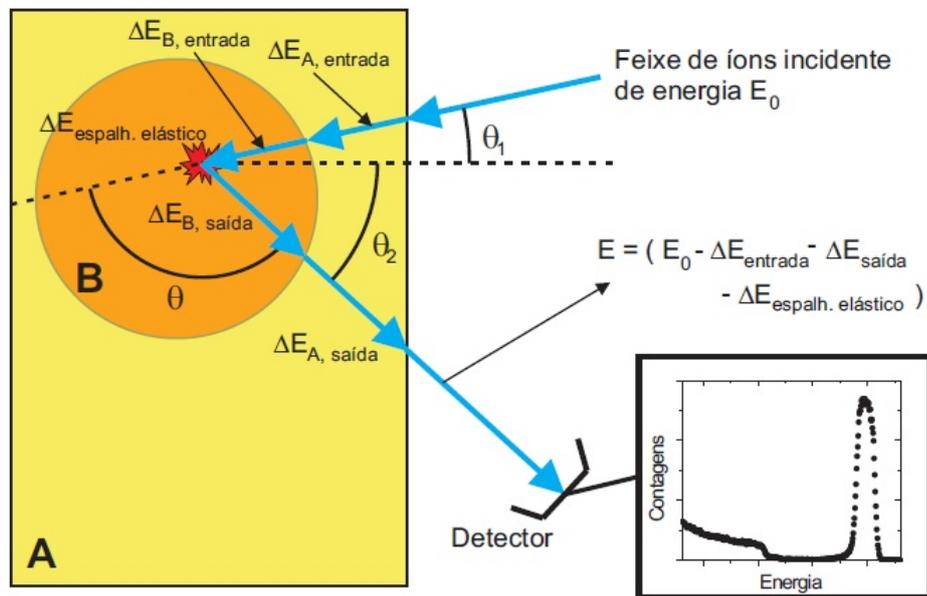


Figura 2.1: Esquema ilustrativo de uma configuração experimental de uma medida de retroespalhamento de íons de um material heterogêneo composto de diferentes composições química/elementares A (em amarelo) e B (em laranja).

Para uma correta interpretação dos dados de MEIS e RBS é necessário o conhecimento de cinco conceitos básicos da interação de íons com a matéria.

1. Fator cinemático (K). É definido como a razão entre a energia após o espalhamento (E_2) e a energia anterior ao espalhamento (E_1), conforme a equação 2.1.

$$K \equiv E_2/E_1 \quad (2.1)$$

Considerando o espalhamento como uma colisão elástica entre duas massas, pode-se obter K , para o espalhamento do projétil em um elemento i , pela conservação de

energia e momentum, resultando na equação 2.2

$$K_i(\Theta) = \left[\frac{(M_i^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta)^{1/2} + M_1 \cos \Theta}{M_i + M_1} \right]^2 \quad (2.2)$$

onde Θ é o ângulo de espalhamento, M_i é a massa do elemento alvo i e M_1 é a massa do íon. Através do fator cinemático pode-se identificar os elementos presentes no material analisado.

2. Seção de choque de espalhamento (σ). O conceito de seção de choque de espalhamento está diretamente associado a probabilidade de um íon do feixe incidente sofrer espalhamento em um elemento i , num ângulo sólido diferencial $d\Omega$ no detector, localizado a um ângulo de espalhamento Θ . A seção de choque diferencial em um dado ângulo de espalhamento é definida como a razão entre número de partículas espalhadas em um dado elemento i , em um ângulo sólido $d\Omega$, por unidade de tempo, e a intensidade de partículas incidente. Considerando que o espalhamento ocorre devido as forças de repulsão do potencial de Coulomb entre duas cargas positivas, obtém-se a seção de choque diferencial de Rutherford $\left(\frac{d\sigma_i}{d\Omega}\right)_R$, dada pela equação [14, 15].

$$\left(\frac{d\sigma_i}{d\Omega}\right)_R = \left(\frac{Z_1 Z_i e^2}{4E_1}\right)^2 \frac{4}{\sin^4 \Theta} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{M_1}{M_i} \sin \Theta\right)^2 \right]^{1/2} + \cos \Theta \right\}^2}{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_i} \sin \Theta\right)^2 \right]^{1/2}}, \quad (2.3)$$

onde Z_1 é o número atômico do projétil, Z_i é o número atômico do alvo e e é a carga do elétron. Entretanto, no regime de energias intermediárias utilizado no MEIS os efeitos de blindagem dos elétrons no potencial do espalhamento não podem ser desprezados. Nesse caso, deve-se usar um potencial mais realista que combine o potencial Coulombiano do núcleo positivo com uma função que represente a blindagem dos seus elétrons, como por exemplo o potencial de Molière ou o potencial de Lenz-Jensen [16]. É possível fazer a análise quantitativa das concentrações dos elementos na amostra através da seção de choque.

3. Poder de freamento $\left(\frac{dE}{dx}\right)$. Conforme o íon se desloca dentro do material, ele perde energia devido à diferentes processos de interação com o meio. Os processos podem ser separados em dois tipos: perda de energia nuclear e perda de energia eletrônica. A perda de energia nuclear elástica deve-se à interação do íon com o potencial blindado dos núcleos atômicos do material, enquanto a perda de energia eletrônica

inelástica deve-se a vários processos, como por exemplo, colisões do íon com os elétrons do material, excitação ou ionização do meio e ionização ou captura eletrônica do próprio íon. A quantidade de energia perdida pelo íon ao penetrar no material é expressa pela taxa média de perda de energia $\frac{dE}{dx}(E)$. Através dela obtemos a informação de espessura a partir dos espectros de retroespalhamento.

4. *Stragglings* (Ω). Os processos responsáveis pela perda de energia do íon ao atravessar a amostra estão sujeitos a flutuações estatísticas e, por isso, a perda de energia para duas partículas com mesma energia percorrendo uma mesma distância Δx não será necessariamente a mesma, havendo uma distribuição de perda de energia. O alargamento da distribuição de perda de energia (W^2) após o íon percorrer uma distância Δx é chamado de *stragglings*. O *stragglings* impõe limitações na resolução em massa e profundidade para as técnicas de espectrometria por espalhamento de íons. No regime de altas energias ($E \sim \text{MeV}$), costuma-se usar a aproximação de Bohr:

$$(\Omega)_B = 4\pi(Z_1e^2)^2NZ_2, \quad (2.4)$$

onde N é a densidade atômica do material. Para energias mais baixas, na região utilizada pelo MEIS, o *stragglings* de Bohr em geral não é uma boa aproximação e outros modelos devem ser utilizados, como o de Lindhard e Scharff [17].

$$\Omega(E) = \begin{cases} \frac{1}{2}L(y)(\Omega)_B, & y \leq 3 \\ (\Omega)_B, & y > 3 \end{cases}, \quad (2.5)$$

$$y = \frac{v}{v_0} \frac{1}{Z_2},$$

$$L(y) = 1,36y^{\frac{1}{2}} - 0,016y^{\frac{3}{2}},$$

onde v_0 é a velocidade de Bohr e v é a velocidade do íon.

5. Perda de energia. A distribuição final da perda de energia para o espalhamento de um íon incidente em um elemento i de uma posição (x,y,z) na amostra é a convolução da distribuição de perda de energia antes e depois desse espalhamento com a distribuição de perda de energia do espalhamento

$$f(\Delta E) = f_p(\Delta E) * f_s(\Delta E) \quad (2.6)$$

sendo

$$f_p(\Delta E) = \int f_{in}(\Delta E_1)f_{out}(K\Delta E_1 - \Delta E_2)d\Delta E_1 \quad (2.7)$$

a distribuição da perda de energia devido à penetração do feixe através do material e

$f_s(\Delta E)$ a distribuição da perda de energia do espalhamento. Ao atravessar o material o íon interage com um grande número de átomos e a distribuição da sua perda de energia tende a ser uma gaussiana, de acordo com o teorema do limite central, como é visto na figura 2.2 [18].

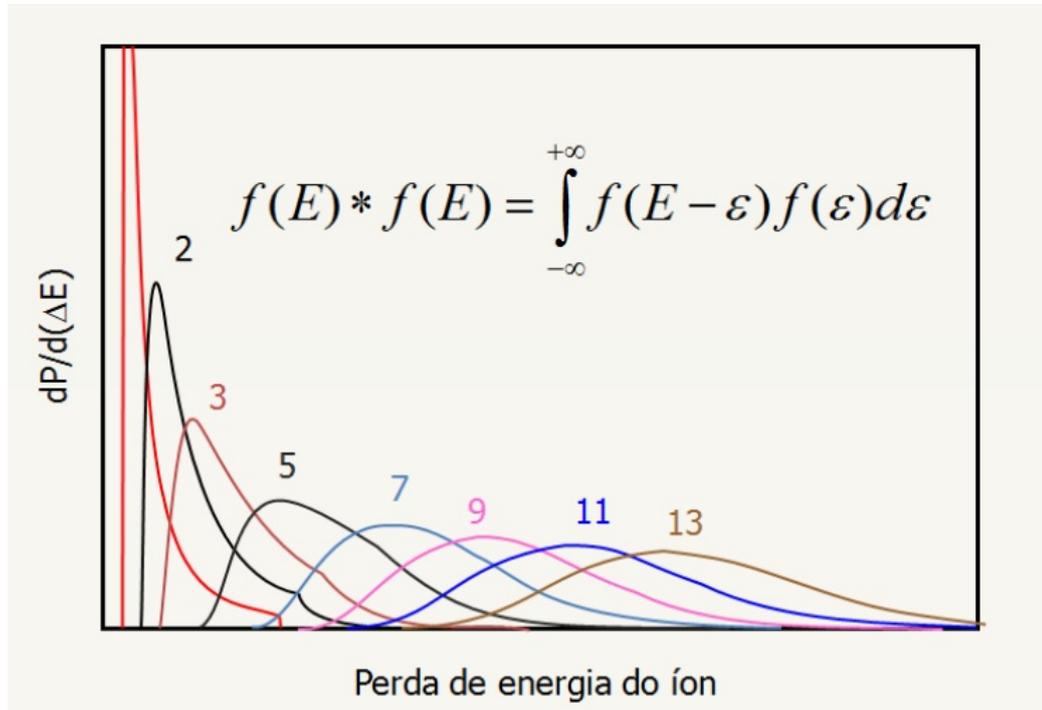


Figura 2.2: Distribuição da perda de energia, os valores representam a quantidade de interações com átomos do material.

Podemos observar nessa figura que a distribuição da perda de energia para uma única interação do íon com o átomo é assimétrica (curva vermelha). Conforme ocorre novas interações, novas distribuições da perda de energia são convoluídas, de tal modo que após um grande número de interações, a distribuição tenderá a ser uma gaussiana. A distribuição da perda de energia referente ao evento de um único espalhamento é muito assimétrica, como ilustrado na figura 2.3. A probabilidade de ocorrer a excitação ou ionização do átomo alvo possui valor muito baixo, sendo considerada nula, para perda de energia abaixo da energia de ligação desses elétrons. A energia de ligação é da ordem de centenas de eV, muito abaixo da resolução em energia da técnica de RBS que possui resolução da ordem de keV. Devido a isso, a distribuição da perda de energia nos espectros de RBS se aproximam de uma gaussiana para alvos relativamente grossos. Porém, para a análise de filmes ultrafinos e nanoestruturas na superfície da amostra, o teorema do limite central não vale mais, já que o número de interações envolvendo a penetração de íons é pequeno. Referente à penetração dos íons no material, a distribuição da perda de energia tem um forma assimétrica, se

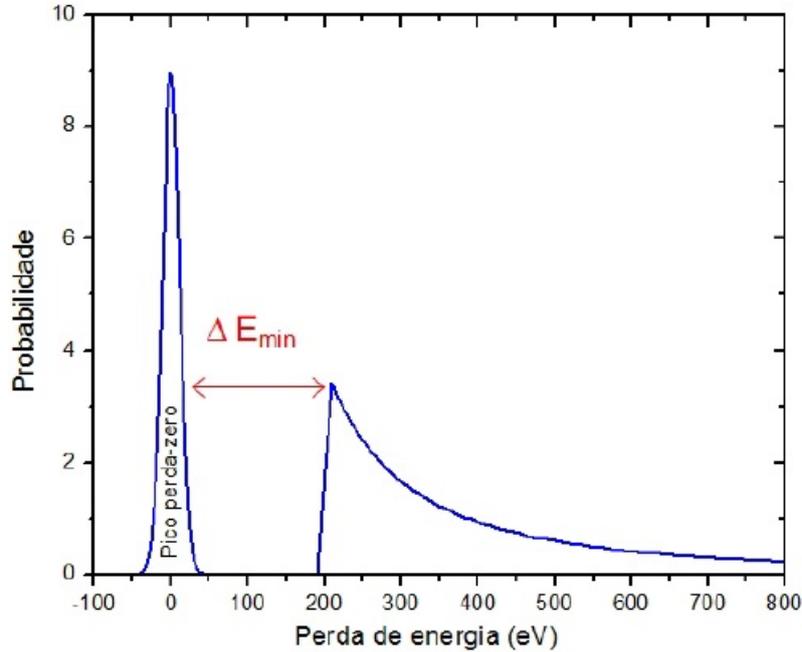


Figura 2.3: Probabilidade da perda de energia inelástica do espalhamento devido à excitação ou ionização do átomo alvo.

convolvida com a resolução experimental, e pode ser aproximada por uma gaussiana. Essa aproximação, quando diz respeito à perfilometria com alta resolução, nem sempre é possível de ser feita. Na técnica de perfilometria por reação nuclear (NRP), a profundidade onde a reação ocorre depende apenas da perda de energia no caminho de entrada do íon, não sendo possível o uso de uma distribuição gaussiana. Em geral, auto convoluções de um espectro aproximado de colisão única são calculados numericamente [19]. Para MEIS, que possui uma resolução em energia da ordem de centenas de eV que é da mesma ordem de grandeza da largura da distribuição da perda de energia do espalhamento, a assimetria devido à excitação e ionização dos átomos alvos deve ser levada em conta. Os processos de ionização e excitação de camadas internas atômicas em função do parâmetro de impacto "b" e podem ser descritos por cálculos de canais acoplados [20, 21, 22, 23, 24, 25]. Trabalhos recentes [26, 27] propõe modelos mais simples para obter a perda de energia eletrônica média ($Q(b)$), como, por exemplo, o modelo de aproximação de convolução perturbativa (PCA) e o de aproximação unitária (UCA), que são implementados no programa CasP [28]. No software PowerMeis é utilizada a distribuição gaussiana modificada

exponencialmente (EMG) [29] para a perda de energia, conforme a equação 2.8

$$\begin{aligned}
 f_{\gamma}(\Delta E) &= \alpha e^{-\alpha \Delta E} \mathcal{H}(\Delta E) * \frac{1}{\sigma_E \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\Delta E^2}{2\sigma_E^2}} \\
 &= \frac{\alpha}{2} \exp\left\{-\frac{\alpha}{2}[2\Delta E - \sigma_E^2 \alpha]\right\} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\Delta E - \sigma_E^2 \alpha}{\sigma_E \sqrt{2}}\right)\right] \\
 \alpha &= \frac{1}{\sigma_0}
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

onde $\sigma_E^2 = W^2 + \sigma_{exp}^2$ é a variância da distribuição da perda de energia, σ_{exp}^2 é a variância no espectro de energia devido à resolução experimental, σ_0 é o desvio padrão da distribuição da perda de energia para colisão única com parâmetro de impacto próximo a zero e $\mathcal{H}(\Delta E)$ é a função de Heaviside.

3 *Técnicas experimentais*

3.1 Preparação de Amostras

As amostras foram preparadas no Laboratório Ludwig-Maximilians-Universität da cidade de Munique na Alemanha a partir da técnica de *Sputtering* Eletrônico. No laboratório de Munique foi utilizado um feixe de ouro (Au) com 180~200 MeV e incidência angular α de 20°, 45° e 70° sobre uma amostra de CaF₂, ejetando compostos desse material sobre diferentes superfícies. A coleta do material ejetado foi realizada conforme mostra a figura 3.1. Amostras de silício e grades de carbono foram intercaladas em um arco para que o material ejetado de CaF₂ fosse depositado sobre as superfícies para serem analisadas posteriormente. As grades de carbono serviram para análises de TEM e as amostras de Si foram enviadas para o Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS para serem analisadas com MEIS e RBS. As amostras que foram analisadas neste trabalho foram as amostras posicionadas em 11°, 33° e 55° com ângulo α de 70°.

A figura 3.2 mostra o equipamento utilizado para a coleta do material ejetado por sputtering eletrônico. O feixe incide sobre o cristal posicionado na base do equipamento. O número 1 indica o arco onde lâminas de silício e grades de carbono foram intercaladas para a coleta do material debastado.

Neste caso o cristal de CaF₂ é colocado sobre uma base para a realização do *sputtering*.

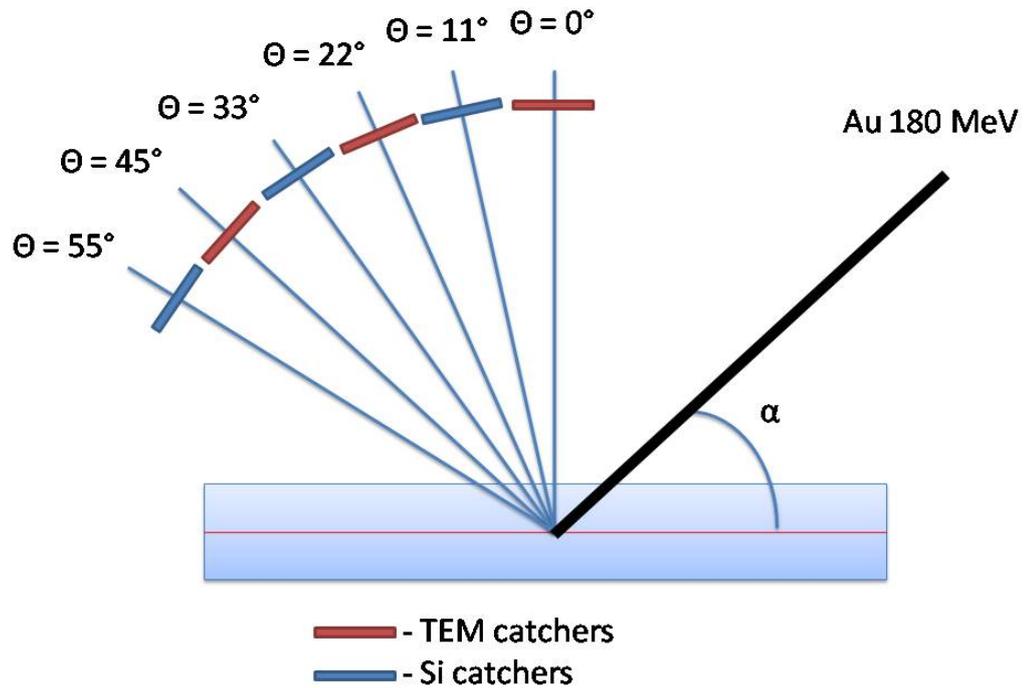


Figura 3.1: Esquema do preparo das amostras por sputtering eletrônico.

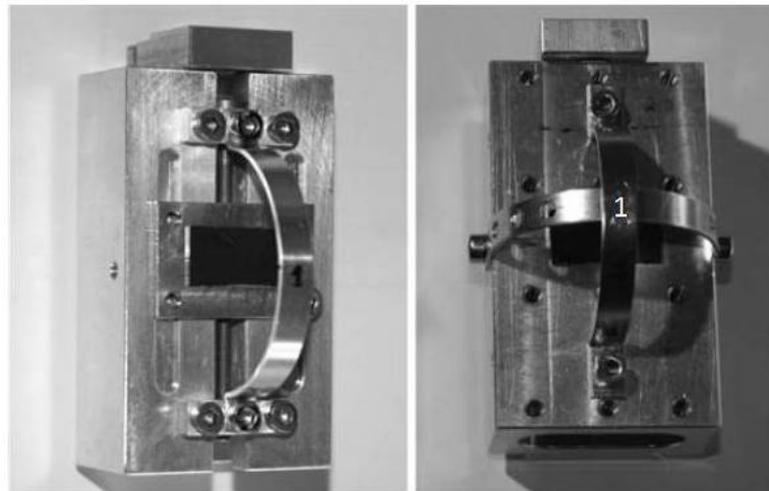


Figura 3.2: Aparato experimental utilizado no sputtering eletrônico realizado em Munique, o cristal está posicionado na base do aparato.

3.2 Análise de Materiais por Feixe de Íons

As técnicas utilizadas nesse trabalho que envolvem espalhamento de íons são a Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry* - RBS) e o Espalhamento de Íons com Energias Intermediárias (*Medium Energy Ion Scat-*

tering - MEIS). Estas duas técnicas são não-destrutivas e possuem um grande poder de caracterização de amostras. Tanto RBS como MEIS se baseiam no mesmo princípio básico [14]. Um feixe monoenergético de íons, cuja massa é mais leve que a do elemento presente na amostra, é incidido sobre a amostra e os íons que sofreram retroespalhamento na direção do detector são coletados e a sua energia é avaliada. O perfil de intensidade dos íons retroespalhados em função do ângulo e energia de retroespalhamento pode fornecer informações da proporção em que se apresenta um determinado elemento e de como este elemento está distribuído dentro do material. As energias dos feixes de íons utilizadas em RBS é da ordem de MeV, enquanto em MEIS é de centenas de keV. Outro fator que diferencia as técnicas é o tempo de aquisição de dados de cada uma. Para se obter uma boa estatística de dados em RBS é necessário um tempo menor que uma hora, já para MEIS é necessário um dia inteiro de medida para se obter uma boa estatística de uma única amostra.

3.2.1 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Usualmente se utiliza um feixe de íons com energia da ordem de 1 a 3 MeV e massa pequena. Em geral utiliza-se feixes de prótons ou partículas α . O detector utilizado é um detector de estado sólido cuja resolução em energia para partículas α é da ordem de 15 keV, o que equivale a uma resolução em profundidade entre 10 e 20 nm. Assim, a técnica de RBS não é apropriada para a caracterização detalhada de sistemas nanoestruturados de dimensões menores que 10 nm. Porém, é uma excelente técnica auxiliar, pois possui um baixo tempo de aquisição de dados e é de simples análise para a determinação das quantidades totais de material presentes na amostra.

O equipamento utilizado para RBS foi uma linha do acelerador HVVEE Tandatron de 3 MV, dedicada para a técnica de RBS, presente no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS. O sistema de detecção consiste em um detector semicondutor de estado sólido com uma resolução em energia típica para partículas α de 15 keV e com ângulo de espalhamento de 165°. Nas medidas utilizou-se um feixe de 1,5 MeV de partículas α

3.2.2 Espalhamento de Íons com Energias Intermediárias (MEIS)

A técnica de MEIS é equivalente à de RBS, porém com um sistema de detecção eletrostático que possui uma alta resolução em energia e ângulo. Esse sistema, devido à sua

geometria, nos possibilita obter espectros de energia em um grande intervalo de ângulos de espalhamento, 30° no presente caso. O poder da técnica de MEIS pode ser observada na figura 3.3, onde temos um espectro de contagens por ângulo e energia e, a partir dela, é possível obter-se um espectro de contagens por ângulo para um determinado valor de energia. Esse espectro pode ser utilizado para o estudo de superfícies cristalinas. Por outro lado, um espectro de contagens por energia para um determinado ângulo é equivalente a um espectro de RBS e é utilizado para determinação de composição elementar, estequiometrias, perfil de concentração de elementos e geometria de nanopartículas. Esta técnica utiliza energias entre 40 e 400 keV para feixes de H^+ ou He^+ e sua resolução em profundidade pode chegar a 2 \AA . A amostra da figura 3.3 é um cristal de silício (1 0 0) contendo uma fina camada de óxido de silício, crescido com ^{18}O na superfície. É possível observar-se os dois isótopos do oxigênio presentes na amostra.

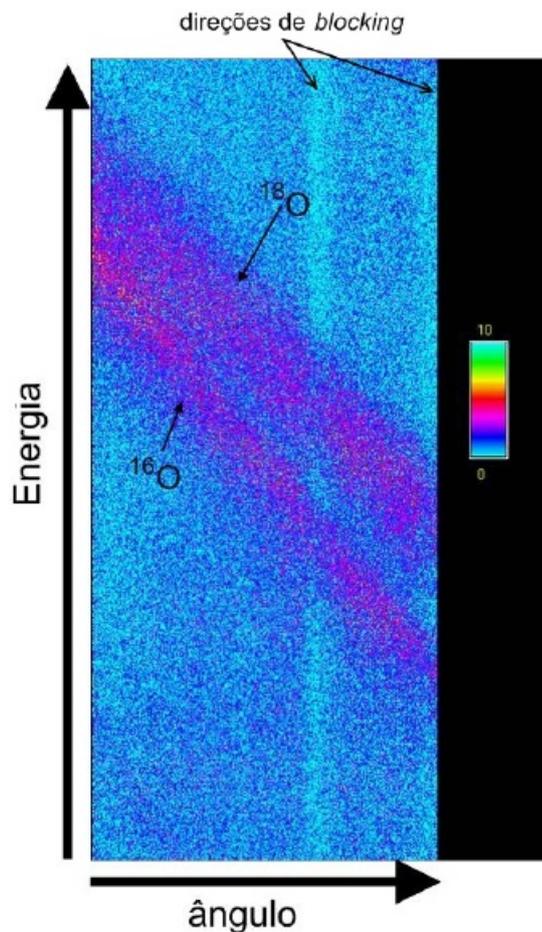


Figura 3.3: Espectro 3D, em contagens por ângulo e energia, de um filme de SiO_2/Si obtido através da técnica de MEIS com feixe de H^+ incidente na direção de um dos eixos cristalinos do Si. Os isótopos ^{16}O e ^{18}O presentes na amostra podem ser vistos na imagem

O arranjo experimental de MEIS consiste de uma câmara de análise que está acoplado

à saída de um acelerador de íons onde o feixe é gerado e acelerado. A câmara de análise é mantida em HV (*High Vacuum*), para este trabalho utilizou-se uma pressão da ordem de 10^{-8} mbar. Acoplado à câmara de análise existe uma pré-câmara, onde as amostras podem ser preparadas em alto vácuo antes de serem introduzidas na câmara principal [30]. A câmara principal contém o goniômetro e o detector. O goniômetro é onde a amostra é fixada na câmara principal e permite posicionar e orientar a amostra no interior da câmara. O detector, composto pelo analisador toroidal eletrostático (TEA), por um conjunto de placas de microcanais (MCP) e pelo detector sensível à posição (PSD), é capaz de identificar a energia e o ângulo de cada íon detectado. A pré-câmara possui um mecanismo tipo carrossel que suporta até sete amostras e uma haste para inserir na câmara principal a amostra a ser medida.

Acelerador Eletrostático

No Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS (IF-UFRGS), um acelerador eletrostático de 500 kV gera o feixe de íons utilizado para as medidas de MEIS. Esse sistema possui uma excelente estabilidade da fonte de alta tensão, baixa divergência do feixe de íons e opera tipicamente em uma faixa de energia entre 10-450 keV. Além disso, esse sistema possui dispersão do feixe de ~ 80 eV para um feixe de 100 keV de H^+ . A separação em massa é feita antes da aceleração principal por um analisador magnético, gerando um feixe composto apenas por um elemento, sendo possível acelerar íons com massa entre 1 e 125 u.m.a. com correntes de até $100 \mu A$, dependendo do íon utilizado.

Câmara de Análise

Dentro da câmara de análise os íons são retroespalhados na amostra e são detectados pelo detector eletrostático. Trata-se de uma câmara cilíndrica de aço contendo o goniômetro e o detector e mantida em UHV. O detector é apoiado sobre um suporte móvel que pode virar em torno do centro da câmara, possibilitando a seleção de intervalo angular a ser medido. Uma bomba de vácuo iônica (200 L/s), uma bomba turbomolecular (330 L/s) e uma bomba de sublimação de titânio (2000 L/s) são utilizadas para obter UHV. Para auxiliar a obtenção de UHV existe um sistema aprisionamento criogênico por nitrogênio líquido acoplado à tampa da câmara.

Goniômetro

O goniômetro é o dispositivo onde é fixado o porta amostra dentro da câmara de análise e com ele podemos mudar a posição da amostra em relação ao feixe, tornando-o indispensável para a canalização de amostras cristalinas. Dentre outras funções, a canalização é necessária para analisar estruturas de superfícies de monocristais.

É possível mover a amostra presa no goniômetro em torno de três eixos independentes e transladar a amostra ao longo de três eixos ortogonais entre si. Além da canalização, também é possível posicionar o goniômetro para realizar a troca de amostra da câmara principal para a pré-câmara e vice-versa. Os movimentos de translação são utilizados também para deslocar a amostra em pequenas distâncias durante a medida para evitar que o feixe permaneça sobre um mesmo ponto da amostra por muito tempo. Através de motores de passo e comandos eletrônicos é possível realizar os movimentos de rotação, enquanto que os movimentos de translação são comandados manualmente através de potenciômetros.

Detector

A detecção dos íons retroespalhados ocorre em três estágios. O feixe passa pelo TEA que seleciona o intervalo de energia dos íons que serão detectados. Através do posicionamento do detector, que permanece fixo durante a aquisição de dados, é selecionado o intervalo de ângulos. Após passarem pela fenda do detector, os íons incidem sobre as MCPs, onde cada íon que entra em um dos microcanais é convertido em uma nuvem de elétrons, isso de acordo com a eficiência do MCP. A nuvem de elétrons é acelerada até o PSD, onde sua posição é determinada, e é convertida em energia e ângulo do íon. Na figura 3.4 temos uma ilustração do detector.

Analizador Toroidal Eletrostático (TEA)

O TEA é composto de dois eletrodos toroidais paralelos entre si nos quais são aplicadas tensões V_p e $-V_p$ respectivamente. Entre os eletrodos é criado um campo eletrostático que deflete os íons de modo que só os íons com determinada energia consigam emergir na outra extremidade em direção ao MCP. Variando a tensão no TEA é possível determinar a energia do íon através da relação linear

$$E_p = \kappa V_p, \quad (3.1)$$

onde $(\kappa = \frac{100}{6} \frac{keV}{kV})$. No equipamento de MEIS do IF-UFRGS, a coleta e projeção dos

dados no computador é feita automaticamente através do software MEIX. A abertura angular do TEA é de 30° , sendo o ângulo central desse intervalo definido pela posição do detector dentro da câmara. O detector presente na câmara de MEIS do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS está centrado a 60° em relação à direção de incidência do feixe, equivalendo a um intervalo de ângulos de espalhamento entre 105° e 135° .

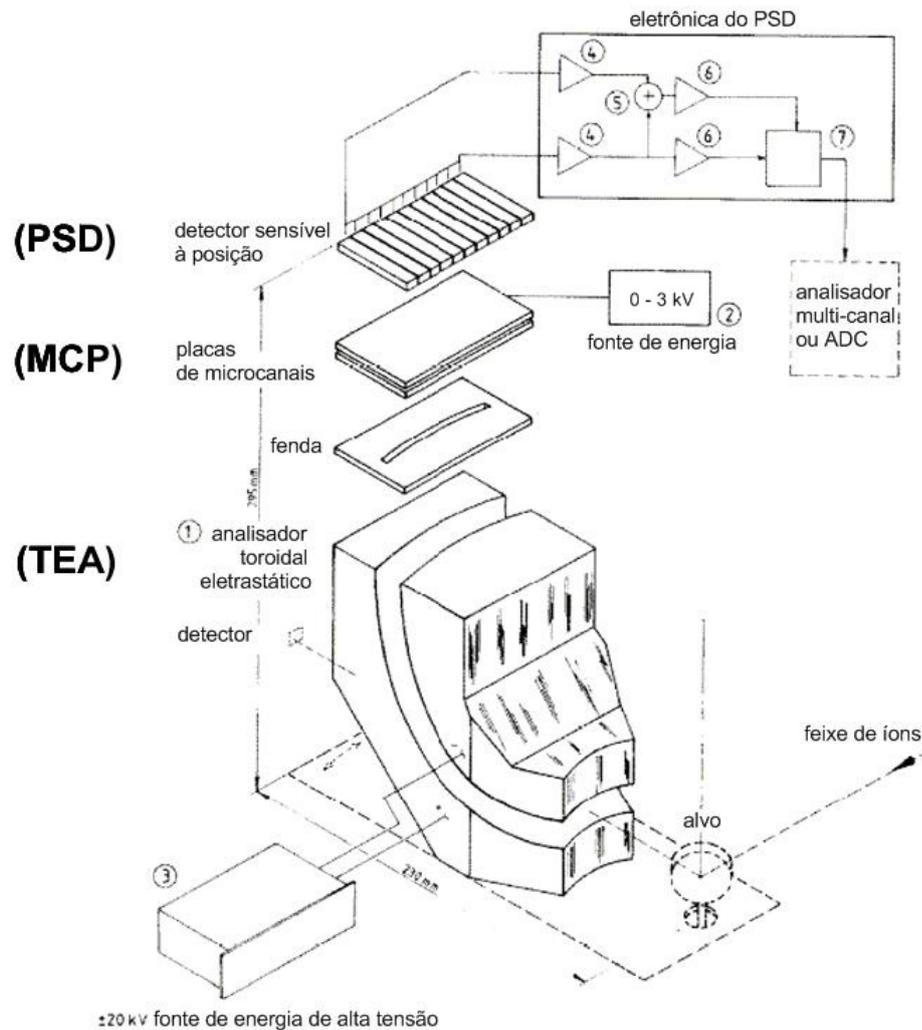


Figura 3.4: Representação esquemática do detector de MEIS [31]

Placa de Microcanais (MCP)

MCP é uma matriz de tubos de vidro (canais) cortada em forma de um disco fino. Cada canal tem um diâmetro interno de aproximadamente $25 \mu\text{m}$ e uma superfície resistiva interna tal que haja uma alta taxa de emissão de elétrons secundários. Um conjunto de 2 MCPs é utilizado no sistema de detecção do MEIS. É aplicada ao conjunto uma diferença de potencial que é selecionada em uma fonte de tensão de 0-3 kV. O valor de tensão de operação do equipamento é escolhido em relação ao melhor ganho possível no sistema

em questão, uma aplicação de tensão mais elevada pode provocar mal funcionamento da MCP, como o acúmulo de carga e posteriores descargas elétricas. No MEIS do IF-UFRGS o MCP opera com 1,68 kV sobre o conjunto de placas. A eficiência da MCP é de 4-60% para íons positivos com energia de 50-200 keV. O íon incide sobre a extremidade de potencial mais baixo e colide com a parede do canal, liberando elétrons secundários. Esses elétrons são acelerados no canal pela diferença de potencial e produzem mais elétrons secundários. Esse efeito ocorre em cascata gerando um grande número de elétrons que saem pela extremidade oposta do canal. O ganho de elétrons depende da tensão aplicada, da razão comprimento/diâmetro do canal e das características da parede do canal quanto à emissão de elétrons, tipicamente entre 10^3 , para tensão de 0,9 kV, e 10^8 , para tensão de 3,0 kV.

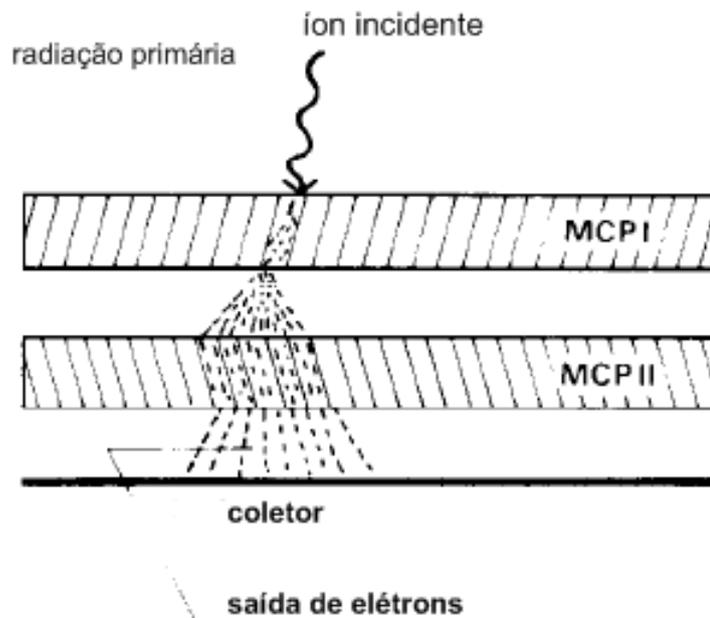


Figura 3.5: Representação esquemática das MCPs. O íon detectado gera um efeito cascata e o sinal é amplificado pelo conjunto de placas de microcanais.

Detector Sensível à Posição (PSD)

O PSD consiste de dois conjuntos de eletrodos triangulares, eletricamente isolados entre si, dispostos um de frente para o outro com os vértices dos triângulos apontando para o centro do detector, conforme ilustrado na figura 3.6. Em cada conjunto, triângulos adjacentes são interligados por um circuito RC e os triângulos das extremidades (pontos A, B, C e D na figura 3.6) são ligados a pré-amplificadores sensíveis a carga. A posição de origem é indicada pela carga recebida por cada amplificador, quando os elétrons provenientes das MCPs incidem sobre o detector. O ângulo de espalhamento pode ser determinado

pela razão $(A+B)/(A+B+C+D)$ e a energia pela razão $(B+C)/(A+B+C+D)$. Esse sinal referente aos pré-amplificadores é enviado a um decodificador de posição 2D, que possui uma matriz de 512 x 1024 canais (ângulo x energia) e essa informação é armazenada em forma de histograma [32], conforme mostrado na figura 3.7.

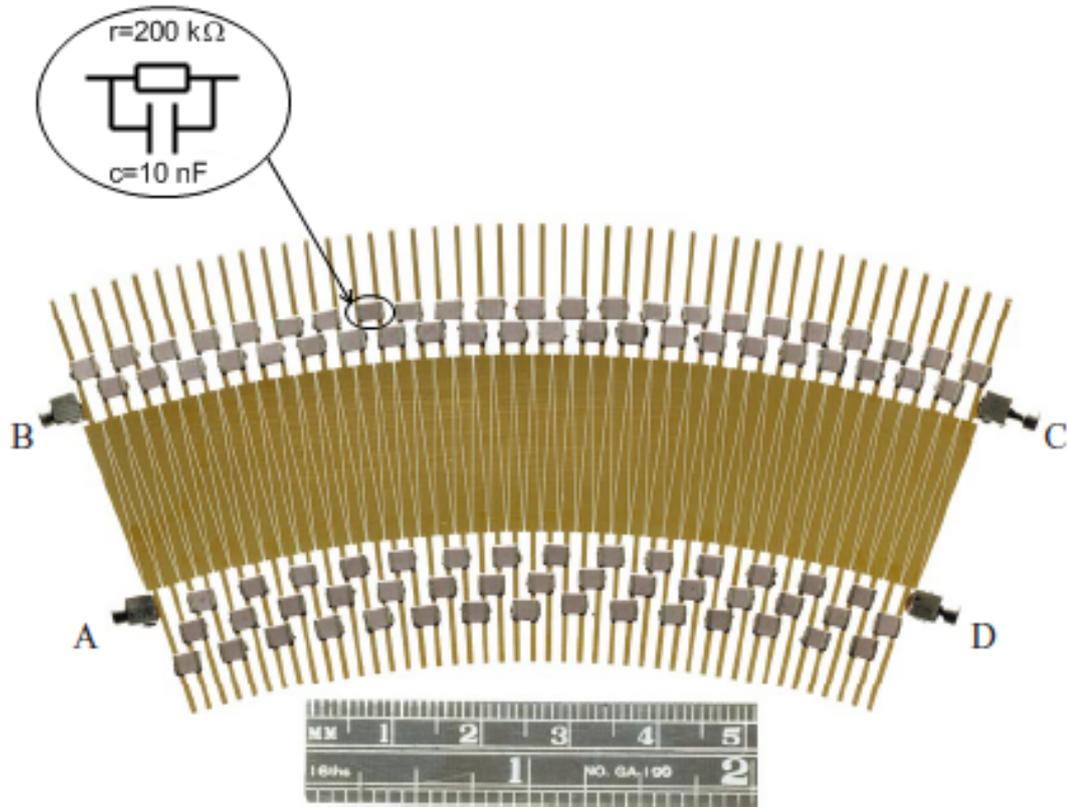


Figura 3.6: (Foto extraída de [33]) Ilustração do detector sensível à posição.

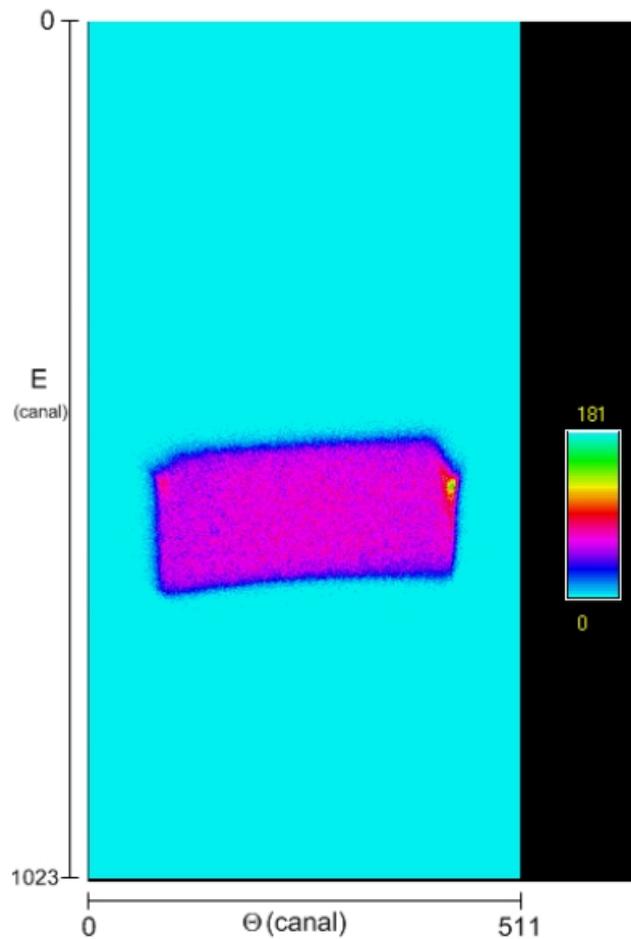


Figura 3.7: Espectro gerado em uma medida de MEIS.

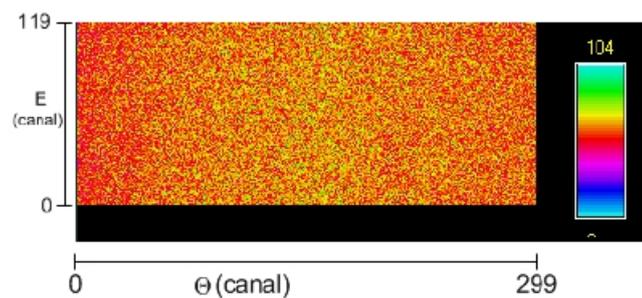


Figura 3.8: Espectro gerado em uma medida de MEIS, após correções, que possui 300 canais em ângulo e 120 canais em energia.

Após ser feita uma correção da distorção devida à construção do PSD (efeito "dente de serra") e uma correção da diferença de eficiência de cada canal, o espectro correspondente à uma dada janela de energia é gerado a partir desse histograma. Em seguida, é feito um corte em ângulo e em energia para eliminar os efeitos de borda. O espectro de uma janela tem, no final, 300 x 120 canais, conforme mostrado na figura 3.8.

3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM - *Transmission Electron Microscopy*) é muito utilizada no estudo de materiais com sistemas de nanoestruturas e nanopartículas. Em muitos estudos, essa técnica é uma das primeiras técnicas a ser utilizada para a determinação de características microestruturais como distribuição de tamanho, densidade e forma geométrica. TEM possui uma resolução nanométrica, o que a torna uma poderosíssima técnica para caracterização desse tipo de sistema [34, 35]. Porém, tipicamente a área inspecionada de uma amostra por TEM é da ordem de μ^2 , o que não permite obter com boa estatística a distribuição em tamanho de nanoestruturas dispersas numa matriz. Para tal fim é conveniente combinar TEM com outras técnicas.

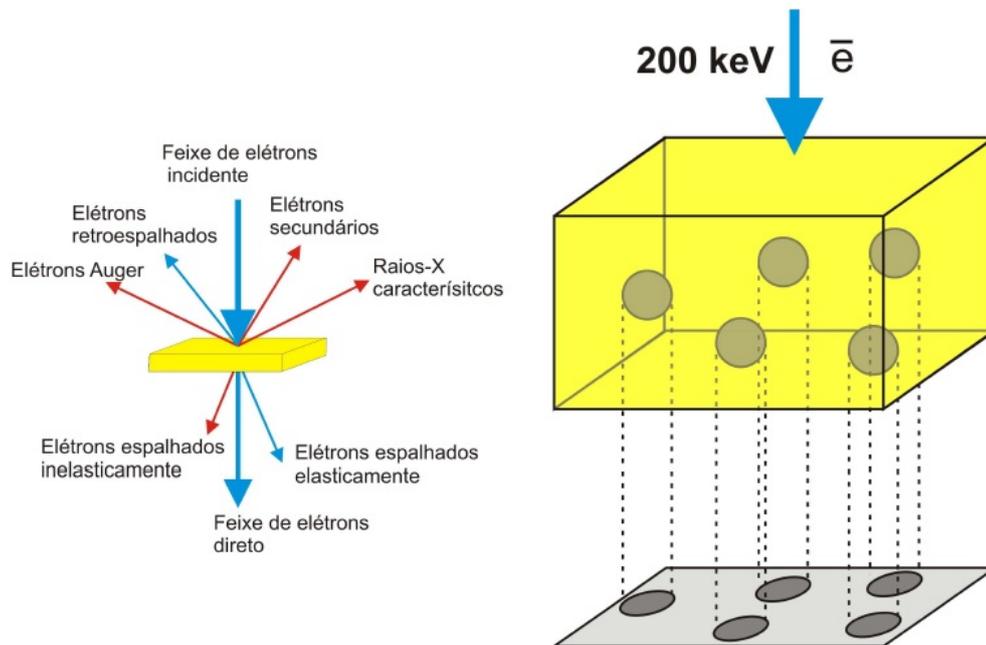


Figura 3.9: Esquemática mostrando, à esquerda, efeitos causados por espalhamento elástico (flechas azuis) e inelástico (flechas vermelhas). À direita, um feixe de elétrons de alta energia atravessa uma amostra composta de uma matriz leve (amarelo) e nanopartículas com alta densidade. Após atravessar o material os elétrons são detectados por um detector bidimensional sensível à posição onde é projetada a imagem da amostra.

O microscópio eletrônico de transmissão é composto por um "canhão de elétrons" que é, basicamente, uma fonte de elétrons que são acelerados com valores de energias típicas de 80 a 300 keV , criando-se um feixe cujo alinhamento é controlado por um conjunto de lentes eletrostáticas. Este equipamento se encontra no interior de uma coluna mantida em baixa pressão. No final dessa coluna encontra-se a tela de observação onde é projetada a imagem da amostra em análise no espaço real (modo imagem) ou recíproco (modo difra-

ção). A figura 3.9 mostra como um feixe de elétrons pode interagir com a matéria de modo a causar diferentes efeitos devido, basicamente, aos espalhamentos elásticos e inelásticos representados pelas flechas azuis e vermelhas, respectivamente, na figura. A difração de elétrons é um exemplo de interação elástica, onde o comportamento do elétron é considerado como o de uma onda, interagindo com diversos centros espalhadores, tendo sua trajetória definida pelas direções onde há interferência construtiva. Os elétrons interagem com o potencial médio do cristal, resultando em diferenças de fase entre frentes de onda que atravessam colunas de material com diferentes potenciais médios. Isto significa que a informação sobre a microestrutura do material depende do evento de interação predominante e pode ser ajustada pelas características do feixe incidente, inclinação da amostra e manipulação de foco da lente objetiva. Por causa da forte interação dos elétrons com a matéria, a região das amostras preparadas para TEM devem ter uma espessura da ordem de 100 nm, podendo chegar a apenas algumas dezenas de nm dependendo do material.

3.4 Análise de Dados

As medidas de MEIS ocorrem em uma faixa de energia pré determinada que o programa MEIX varia em pequenos intervalos, assim cada janela de medida do espectro corresponde a uma faixa de energia. O programa MEIX recebe todas as janelas e as ordenas de forma a produzir um espectro completo com todas as janelas unidas conforme foi mostrado na figura 3.3. Quando todo o intervalo de energia foi varrido, dizemos que um scan foi realizado e então o programa reinicia a obtenção de dados repetindo o intervalo de energia. São realizados diversos scans e eles são somados para se obter uma boa estatística dos dados.

Para realizar a análise dos espectro de RBS e MEIS, dois softwares foram utilizados: SIMNRA [36] e o PowerMeis [10, 11]. O programa SIMNRA é conhecido por ser utilizado por quase todos os usuários de RBS. Já o programa PowerMeis é utilizado para simular espectros de MEIS. Para as simulações de MEIS é feito um modelamento do material a ser analisado, dividindo o material em camadas e essas camadas são subdivididas em cubos, podendo-se assim criar estruturas tridimensionais. Cada cubo representa um número inteiro e os números representam a composição do material. Cada cubo então é formado a partir dos seguintes parâmetros: composição, densidade, *straggling*, tamanho do cubo e poder de freamento sofrido pelo íon dentro do sólido tanto na entrada como na saída do feixe. Na figura 3.10 está ilustrado um exemplo de matriz composta por números inteiros que podem representar uma estrutura semi-esférica composta de números 1 e 0. O número

pode, por exemplo, representar uma nanopartícula semi-esférica de CaF_2 , já o número 0 normalmente é utilizado para representar um espaço em branco.

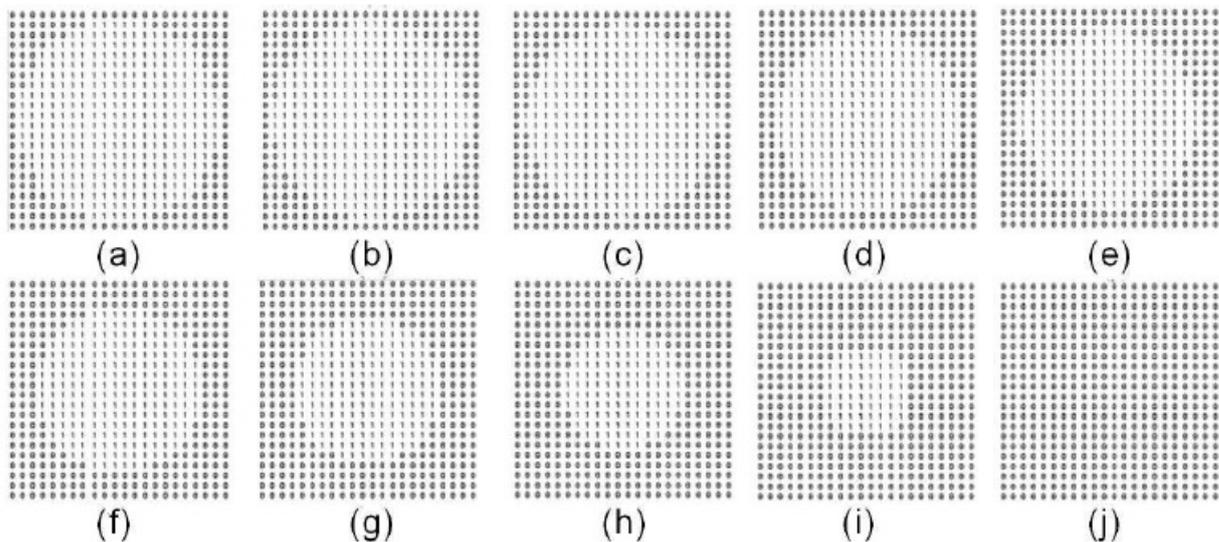


Figura 3.10: Espectro gerado em uma medida de MEIS após correções.

4 *Resultados*

4.1 TEM

No Laboratório Ludwig-Maximilians-Universität da cidade de München na Alemanha foram realizadas as análises por TEM das amostras. Nas imagens da figura 4.1 aparecem os primeiros indícios do efeito jato nas amostras, ou seja, uma concentração de nanopartículas na amostra de 0° acima do esperado.

A partir das imagens de TEM foi possível representar graficamente os resultados que podem ser visualizados na figura 4.2, onde é possível visualizar a distribuição de tamanhos das nanopartículas. Podemos observar uma distribuição bimodal para as amostras de 0° , $22,5^\circ$, enquanto que a amostra de 45° possui uma distribuição unimodal. A quantidade total encontrada foi de 3671, 2310 e 486 nanopartículas de CaF_2 para $\Theta = 0^\circ$, $22,5^\circ$ e 45° respectivamente.

Ao compararmos a quantidade de partículas das amostras pelas imagens da figura 4.1 e pelo gráfico da figura 4.2, podemos observar que há uma maior quantidade de partículas na amostra (iii) do que nas outras duas amostras. É uma quantidade de 1,58 vezes a mais que a amostra (ii) e 7,55 a mais que a amostra (i). Isso representa o efeito jato, ou seja, que a amostra com posição mais próxima da normal possuirá uma maior quantidade de nanopartículas quando comparada com as amostras em ângulos mais obtusos.

Com as informações obtidas a partir das imagens seria possível ter uma base da quantidade de nanopartículas presente nas amostras para auxiliar nas simulações dos espectros de MEIS. Porém, é visível que a distribuição do material sobre as amostras não é de forma homogênea. Assim, a informação sobre a quantidade de nanopartículas não será aproveitada para as simulações de dados com MEIS, apenas o tamanho das nanopartículas será considerado para as simulações iniciais das mesmas. A inhomogeneidade, provavelmente, deve-se ao fato da distribuição de partículas por *sputtering* variar com o ângulo. Assim as amostras de Si e as grades de carbono que estão posicionadas em ângulos diferentes

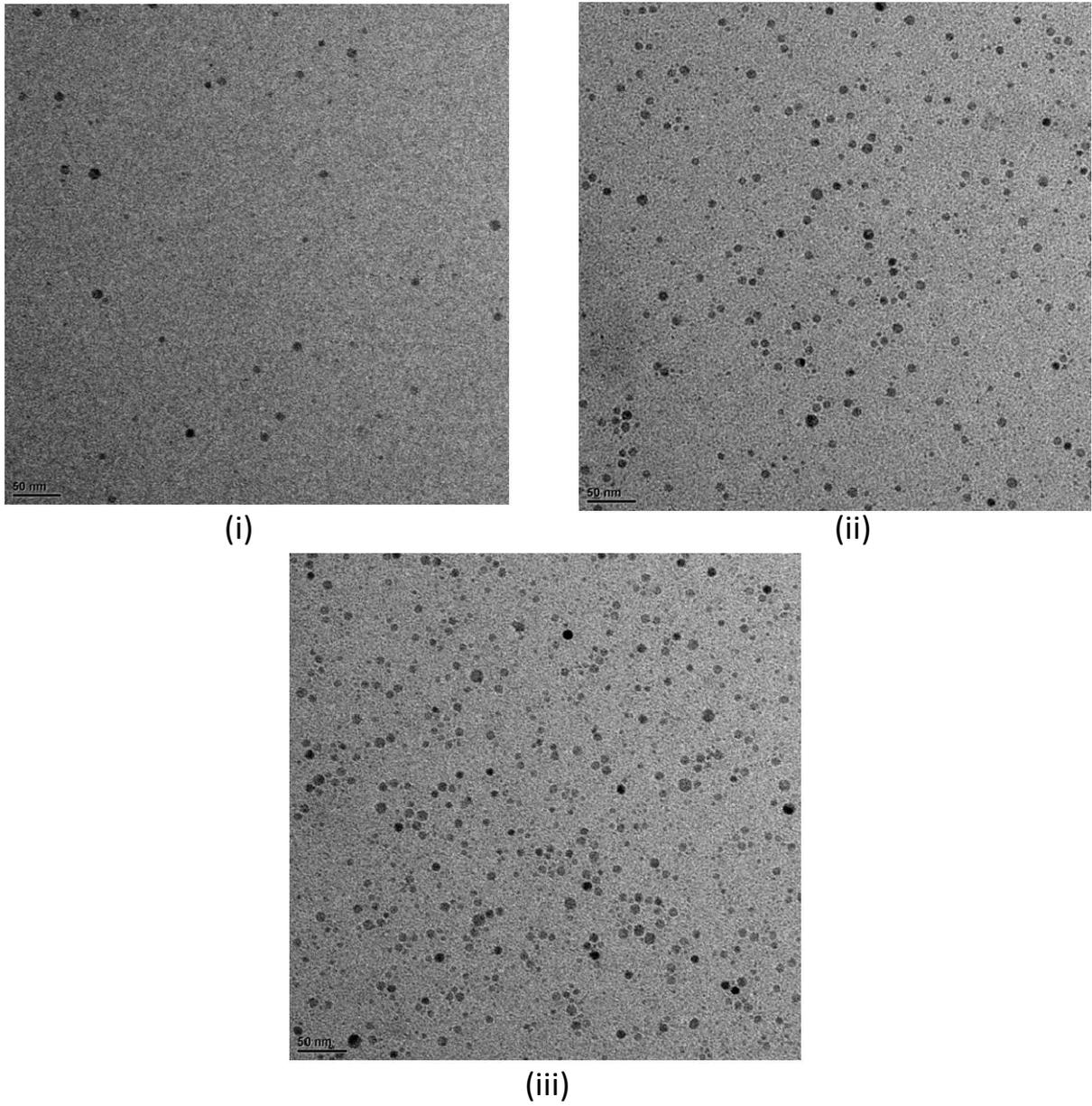


Figura 4.1: Imagens de TEM das amostras 44° (i), 22° (ii) e 0° (iii).

possuem estruturas de nanopartículas que diferem entre si.

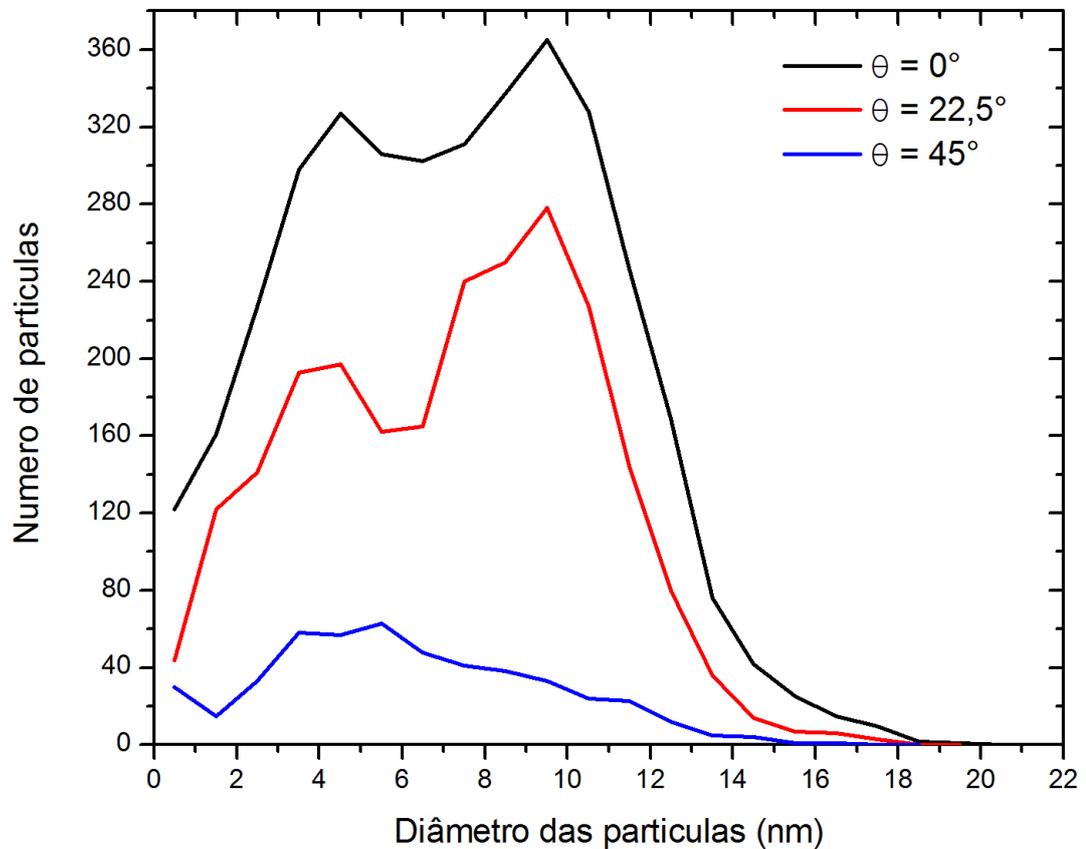


Figura 4.2: Resultados das análises de TEM onde o ângulo do feixe de incidência é 70° e o ângulo de posicionamento da grade de carbono é dado por Θ .

4.2 RBS

Para este trabalho, a técnica RBS foi utilizada para medir as concentrações dos elementos presentes nas amostras e verificar a dependência angular do *sputtering* eletrônico. Como o substrato da amostra é de silício e em cima dela há nanopartículas de CaF_2 era esperado observarmos silício, cálcio, flúor e, talvez, oxigênio provindo da formação de filme de SiO_2 que ocorre entre o substrato de silício e o oxigênio presente na atmosfera. Apesar do *sputtering* ter sido feito com um material de CaF_2 , não foi observado nenhum traço de flúor na amostra. O oxigênio também não foi observado. Uma provável hipótese para estes elementos não aparecerem no espectro é por causa do sinal forte de silício que pode mascarar a pequena quantidade que possa haver de oxigênio e flúor na amostra. Já o cálcio aparece e é bem distinguível no espectro. As medidas de RBS mostraram que a quantidade de Ca obtido nas amostras está de acordo com os dados presentes na literatura

[9]. A amostra de 11° , 33° e 55° possuem uma quantidade de $2,12E15$ átomos de Ca/cm^2 , $1,28E15$ átomos de Ca/cm^2 e $4,80E14$ átomos de Ca/cm^2 respectivamente. Na figura 4.3 observa-se o resultado de RBS da amostra de 55° . Comparando com os resultados obtidos em 33° , da figura 4.4, e em 11° , da figura 4.5, verifica-se a variação de cálcio com o ângulo de posicionamento da amostra. Conforme o ângulo aumenta a quantidade de cálcio nas amostras diminui. Nas figuras dos resultados do RBS, destaca-se o pico de Ca e o filme de Si.

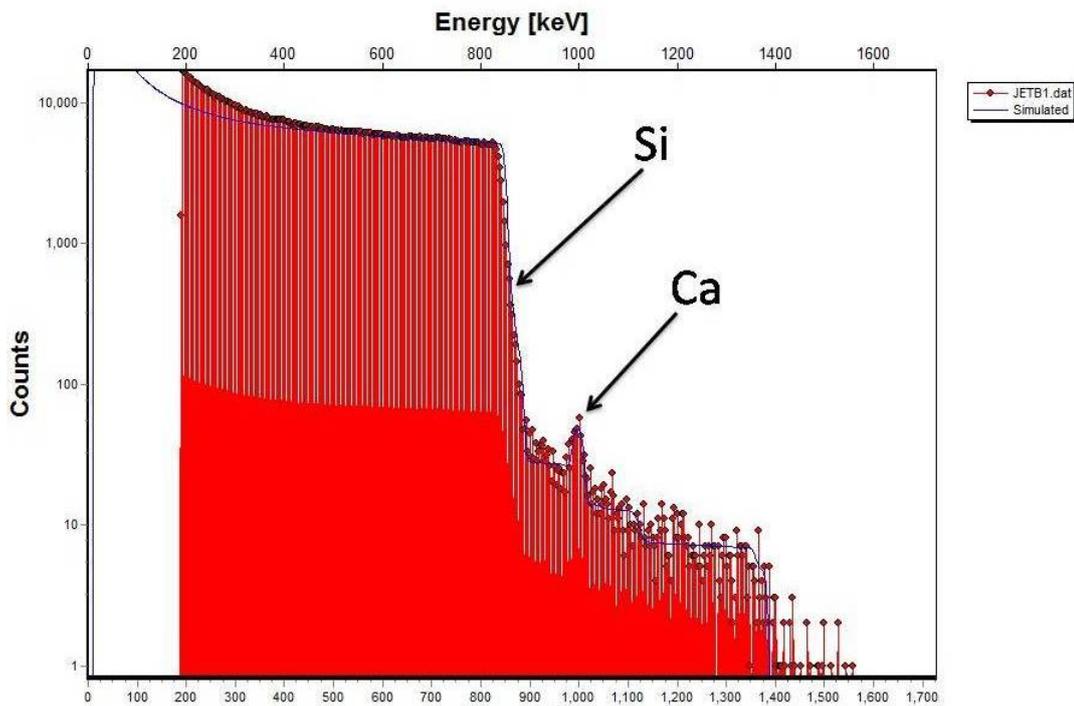


Figura 4.3: RBS da amostra posicionada a 55° .

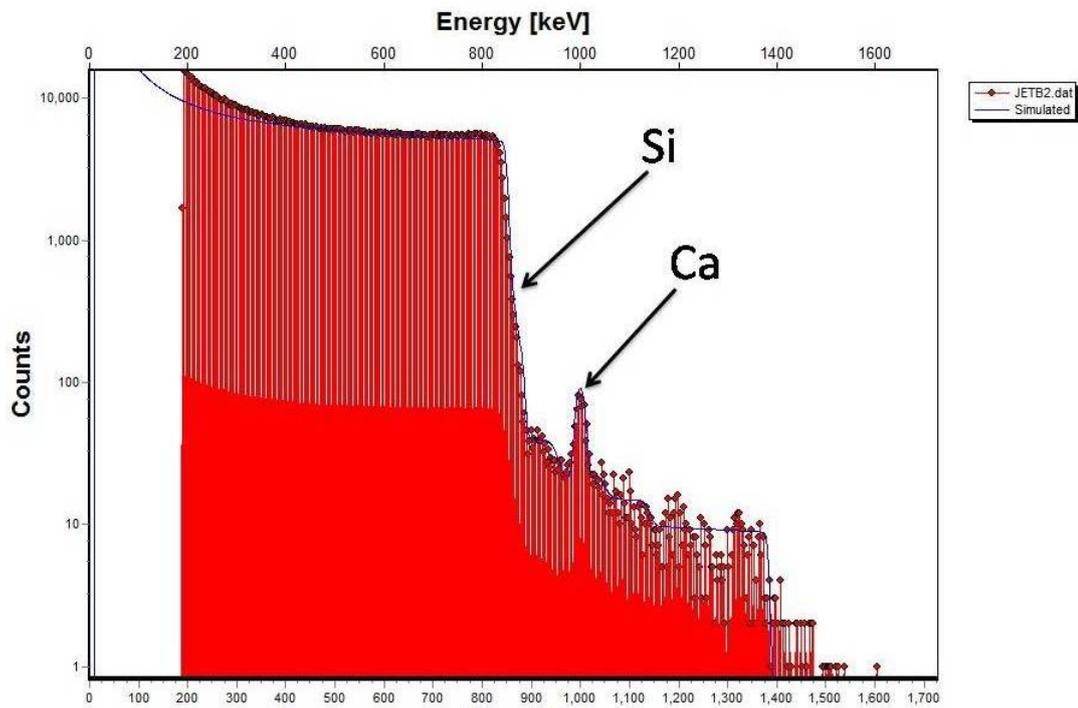


Figura 4.4: RBS da amostra posicionada a 33° .

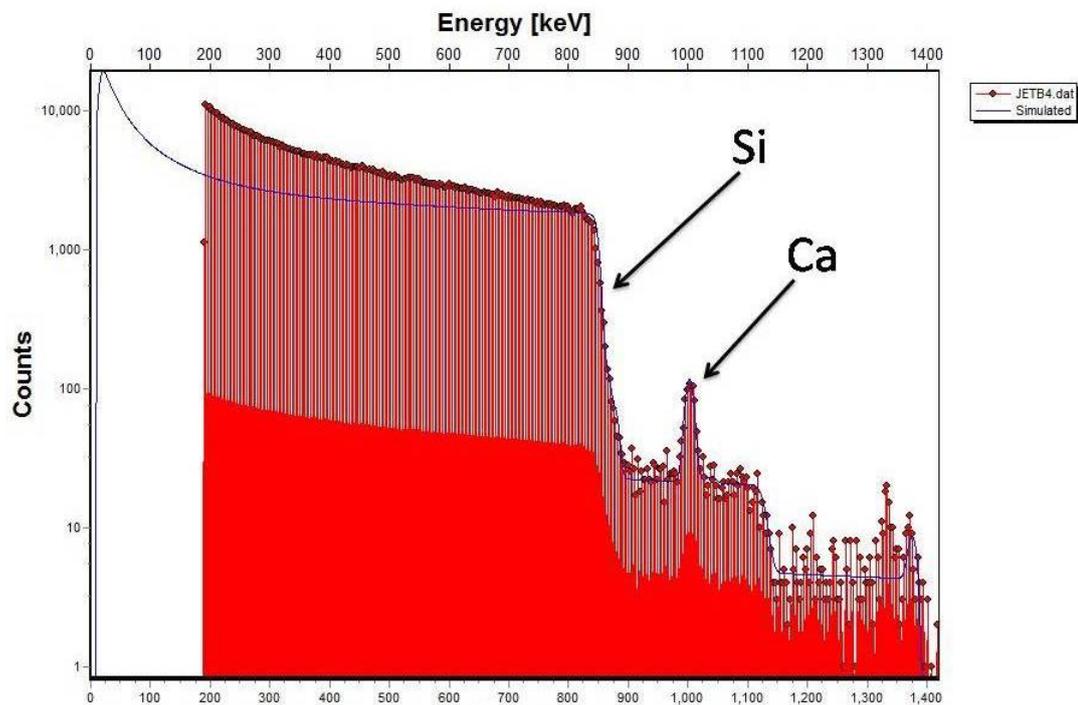


Figura 4.5: RBS da amostra posicionada a 11° .

4.3 MEIS

As medidas de MEIS realizadas para a análise das nanopartículas de CaF_2 utilizaram um feixe de He^+ com energia de 100 keV, corrente de ~ 12 nA e incidência normal sobre a

amostra. Para verificar a geometria das nanopartículas é importante avaliar os dados em mais de um ângulo de espalhamento. Nesse caso utilizou-se os ângulo de espalhamento de 120° e 128° .

Homogeneidade

No equipamento de MEIS do laboratório do IF-UFRGS um espectro de MEIS é realizado em um intervalo de energia diversas vezes até obter-se uma boa estatística. Conforme o experimento é realizado a amostra é deslocada para evitar dano devido à irradiação prolongada em um mesmo ponto da amostra. Após a aquisição de dados, utiliza-se um software para somar todas as varreduras obtidas, porém para estas amostras foi necessário analisar cada janela de varredura separadamente. Os dados obtidos de cada varredura não eram compatíveis pois ao deslocar a amostra uma região diferente da anterior era analisada, isso se deve ao fato das amostras serem inhomogêneas.

Para comprovar a inhomogeneidade das amostras com MEIS as medidas das amostras foram refeitas e pontos distintos da amostra foram analisados. Para as amostras de 33° e 55° foram analisados 4 pontos distintos (A, B, C e D) e para 11° foram 3 pontos (A, B e C) foram analisados. Pode-se observar diferenças nos resultados das figuras 4.6, 4.7 e 4.8. As diferenças encontradas resultam do fato das nanopartículas não estarem distribuídas de forma homogênea sobre a amostra.

Na figura 4.6 observa-se pequenas diferenças entre os gráficos, como um pequeno deslocamento em energia do ponto C. O ponto D é um pouco menor que os demais, porque a concentração de material neste ponto é diferente dos demais. Na figura 4.7 observa-se uma grande diferença entre o ponto A e os demais pontos analisados. O sinal de Ca é o mesmo para entre os pontos o que pode representar que o ponto A possui uma maior densidade de nanopartículas de CaF_2 do que os outros e por isso ocorre a diferença de sinal entre os gráficos. Na figura 4.8 os gráficos dos três pontos estão deslocados em energia e o sinal de cálcio do ponto A é maior que os demais. Este deslocamento em energia pode indicar que o material se encontra mais enterrado, ou seja, o íon perdeu mais energia para chegar até o material e sofrer espalhamento. O ponto A possui uma quantidade maior de cálcio que os outros pontos tornando o sinal de cálcio maior para este ponto.

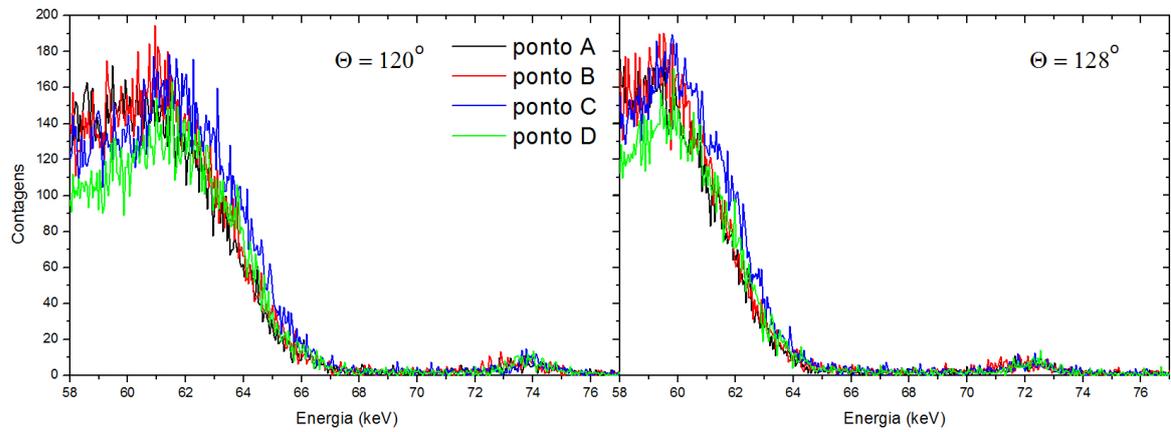


Figura 4.6: Espectros referentes aos pontos analisados da amostra de 55° .

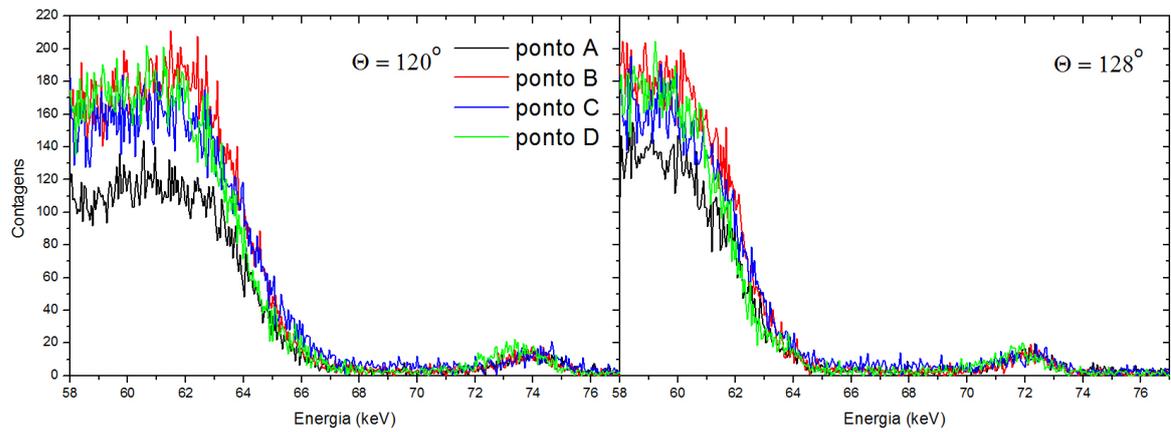


Figura 4.7: Espectros referentes aos pontos analisados da amostra de 33° .

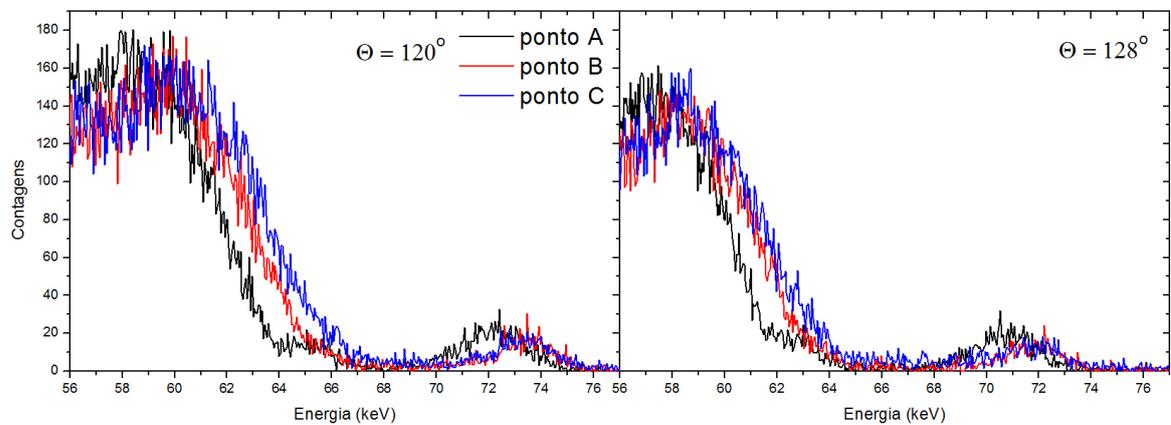


Figura 4.8: Espectros referentes aos pontos analisados da amostra de 11° .

Composição elementar

Um fator inesperado foi o fato do flúor não ter sido observado nas medidas de MEIS. Pela estequiometria do composto era de se esperar o dobro da quantidade de flúor em comparação com a de cálcio. Como o silício possui massa maior que o flúor, o sinal do substrato de silício irá aparecer em energias maiores e como a quantidade de silício é muito maior o sinal de flúor deve estar sendo mascarado pelo sinal de silício.

A figura 4.9 é composta de duas varreduras de MEIS que são imagens 3D de contagens por energia e por ângulo. As medidas foram realizadas em um ponto da amostra de 11° (esquerda) e um ponto da amostra de 55° (direita). O espectro da direita está canalizado, isto é, tentou-se orientar a amostra para que o feixe penetrasse pela estrutura cristalina do silício. Assim, se obtém menos contagens do substrato na tentativa de observar elementos mais leves, porém não foi possível observar o flúor nas amostras. As canalizações não foram bem sucedidas, pois o filme amorfo de SiO_2 dificultou a canalização. Na varreduras de MEIS observou-se o sinal de Ca, Si e de O.

A quantidade de oxigênio na amostra que pode ser oriundo da oxidação da amostra com o oxigênio presente na atmosfera, criando assim um pequeno filme de SiO_2 sobre a amostra.

Os dados das amostras medidas com canalização não foram utilizadas, uma vez que a ideia era utilizar o sinal de silício para auxiliar na determinação da densidade de nanopartículas presente em cada amostra.

Para as análises de densidade, tamanho e geometria das amostras o ponto B de cada amostra foi analisado.

Geometria

As imagens de TEM não nos possibilitam determinar exatamente a geometria das nanopartículas, fornecendo apenas uma visão planar das mesmas. Ao verificarmos as imagens da figura 4.1 podemos afirmar que elas possuem, no plano, uma estrutura circular, porém é necessário saber qual a estrutura geométrica que as nanopartículas apresentam. Ao saber a estrutura geométrica das nanopartículas é possível determinar o volume de material ejetado, informação importante para estabelecer um modelo teórico para o efeito jato. As nanopartículas podem vir a ser uma esfera, uma semiesfera ou mesmo um cilindro, dentre outras possibilidades. Desta maneira tentou-se determinar a geometria das nanopartículas e definiu-se um modelo de análise que será utilizado em todas as amostras.

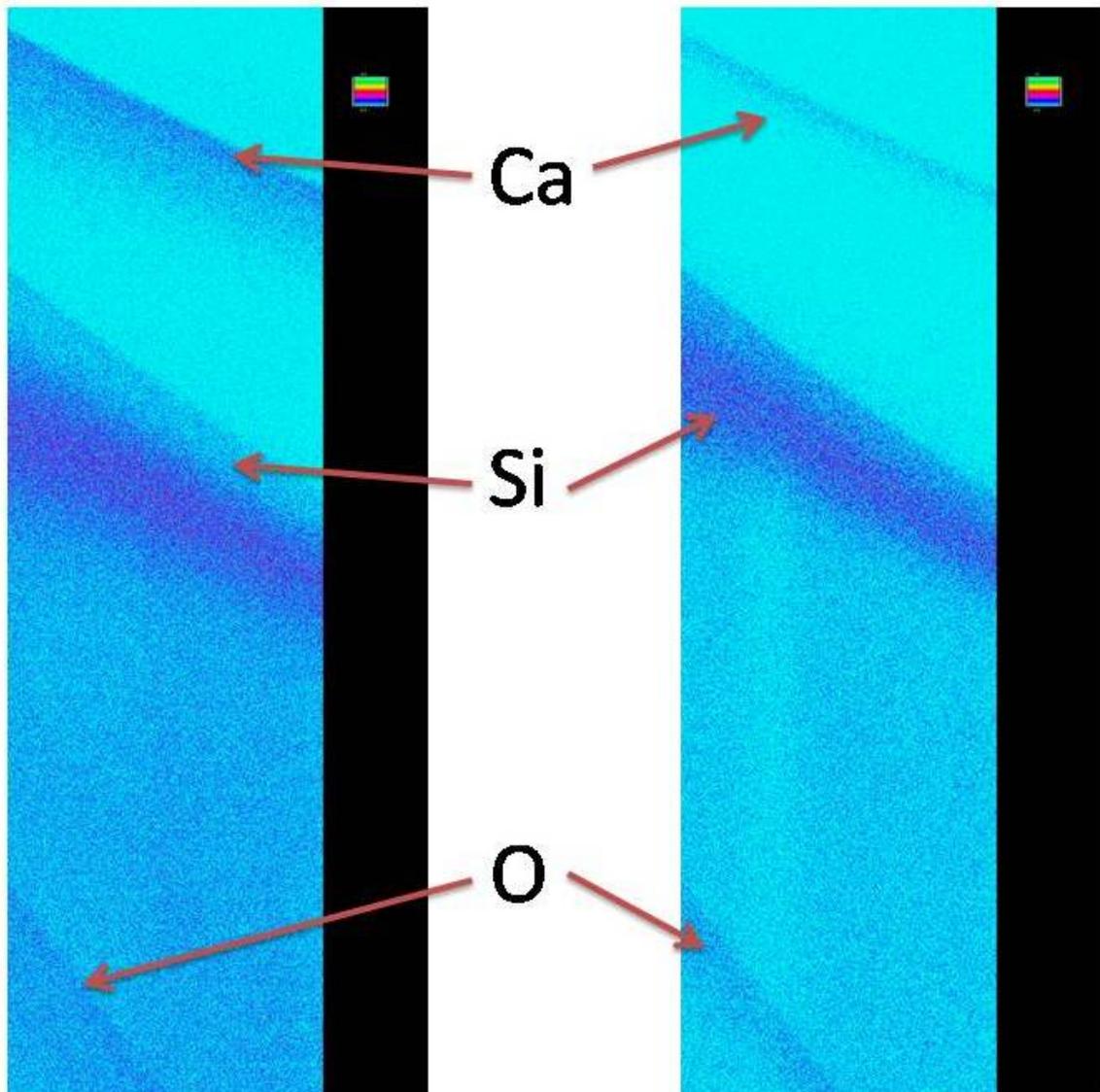


Figura 4.9: Imagens 3D de MEIS das amostras de 11° (esquerda) e 55° (direita), onde observamos o sinal de Ca, Si e O presentes na amostra. A imagem de 55° foi uma medida com canalização.

Para isso foram realizadas diversas simulações com o programa PowerMeis onde diferentes formas estruturais foram testadas. Na tabela 4.1 é apresentado os valores de *stopping power* e *stragglng* utilizados em todas as simulações.

Tabela 4.1: **Valores de *stopping power* e *stragglng* utilizados nas simulações.**

Composto	<i>Stopping Power</i> (eV/Å)	<i>Stragglng</i> (eV ² /Å)
CaF ₂	20,38	1853
SiO ₂	13,188	1054
Si	20,95	1323

Para as primeiras simulações foram testadas nanopartículas com as seguintes geometrias: esfera, esfera enterrada pela metade, semi-esfera e cilindro como é possível observar na figura 4.10. A esfera e a esfera enterrada pela metade possuem um raio de 7 nm, a semi-esfera um raio de 9 nm e o cilindro possui um raio de 6 nm e altura também de 6 nm.

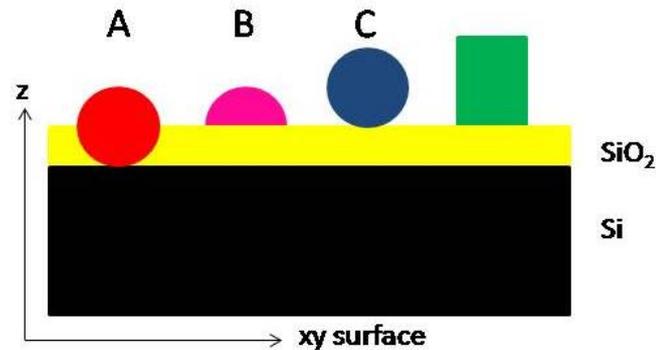


Figura 4.10: Esquema das amostras utilizadas para comparação: esfera, esfera enterrada pela metade, semi-esfera e cilindro.

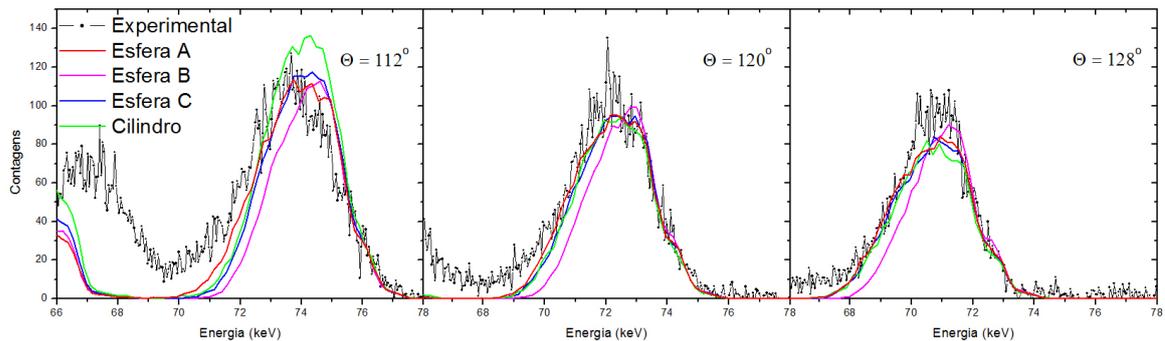


Figura 4.11: Primeiro teste de geometria da amostra posicionada a 11° , onde esfera A representa a esfera enterrada pela metade, esfera B a semi-esfera e esfera C a esfera.

Os tamanhos para essas formas foram variadas até obter-se a melhor simulação. As imagens de TEM (fig 4.2), nos indicam que o diâmetro das nanopartículas deveria variar, aproximadamente, entre 7 e 12 nm. Para a semi-esfera (esfera B) seria necessário um raio maior que 12 nm para ajustar a largura do gráfico, por isso um valor maior não foi testado. Não foi testado um tamanho maior para o cilindro, porque ele foi descartado por não ter se ajustado em altura nos dois gráficos como pode ser observado na figura 4.11.

O espectro simulado que melhor se ajustou, nos três gráficos, aos pontos experimentais foi o espectro da esfera enterrada pela metade (linha vermelha fig 4.11). Mais simulações foram realizadas para descartar outras possibilidades de forma e para otimizar o ajuste entre o espectro experimental e a simulação. Os dados obtidos com o ângulo de espa-

lhamento de 112° foram utilizados somente nesta comparação. Por ser um ângulo muito rasante diversos efeitos de vizinhança aparecem e dificultam a simulação, por isso ele foi descartado.

O próximo passo realizado foi ajustar melhor o tamanho da esfera enterrada pela metade (esfera A). Considerando que as nanopartículas são ejetadas com alta energia, elas devem sair do material com alta velocidade, assim espera-se que elas estejam parcialmente ou totalmente enterradas. Para isso foram testados raios de 7, 7,5 e 8 nanômetros como mostra a figura 4.12.

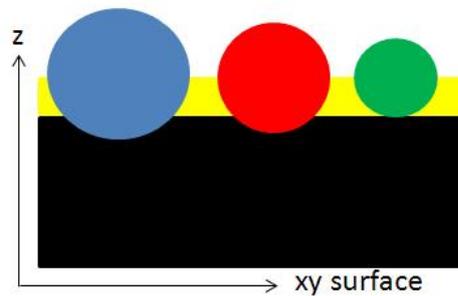


Figura 4.12: Esquema das amostras utilizadas para comparação: esferas enterradas com diferentes raios, 8,0 (esfera E), 7,5 (esfera D) e 7,0 nm (esfera A).

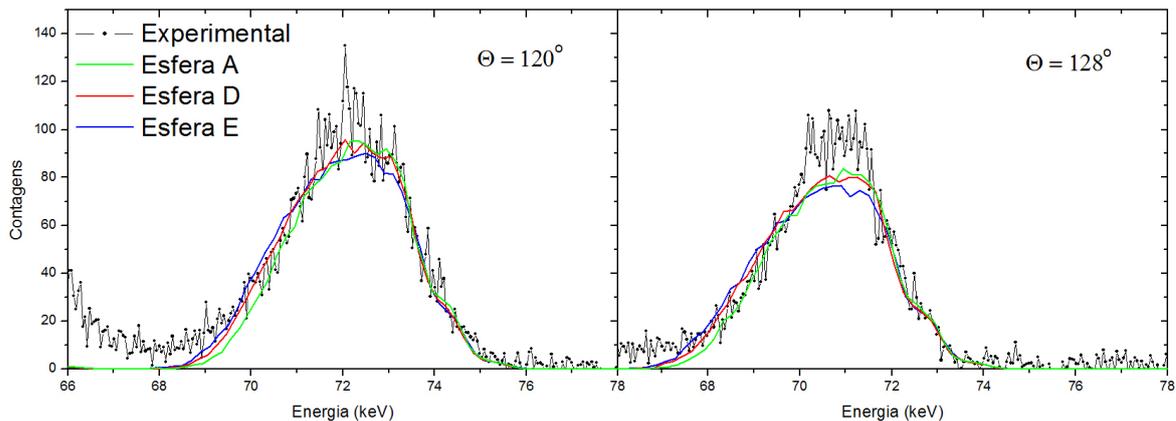


Figura 4.13: Segundo teste de geometria da amostra a 11° , onde esfera A representa a esfera enterrada com 7,0 nm de raio, esfera D a esfera com 7,5 nm de raio e a esfera E a esfera com 8,0 nm de raio.

O espectro de raio 7 nm não se ajustou nos dois ângulos e o de raio 8 nm ficou mais largo que o de 7,5 nm, assim temos que a nanopartícula com raio de 7,5 nm foi a que se ajustou melhor aos dados experimentais como observado na figura 4.13. Sendo assim a nanopartícula de raio de 7,5 nm vai ser utilizada para as próximas análises e comparações.

Na figura 4.14 temos os modelos de geometria testados, a esfera enterrada e dois elipsóides. Para os elipsóides foi considerado que eles possuem um raio de 7,5 nm, no plano XY e que no plano Z eles possuem um raio de 5,5 e 9,5 nm, (nos gráficos estão representados pelas linhas verde e azul respectivamente). O plano XY foi considerado como o plano que é visto nas imagens de TEM. Logo, se nesse plano ele possui uma estrutura em forma circular, os raios do plano Z podem variar. O raio de 7,5 nm foi escolhido para o plano XY, por ter sido o que melhor se ajustou para a esfera enterrada.

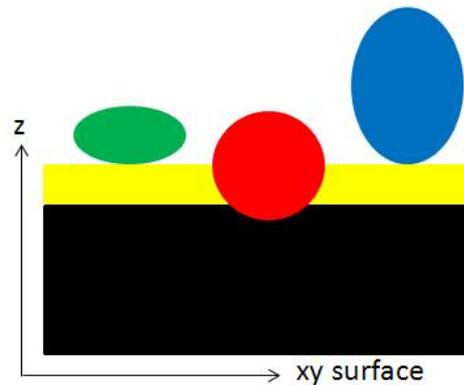


Figura 4.14: Esquema da amostra utilizadas para comparação: elipsóide com raio de 5,5 nm no plano Z (elipsóide A), esfera enterrada (esfera D) e elipsóide com raio de 9,5 nm no plano Z (elipsóide B).

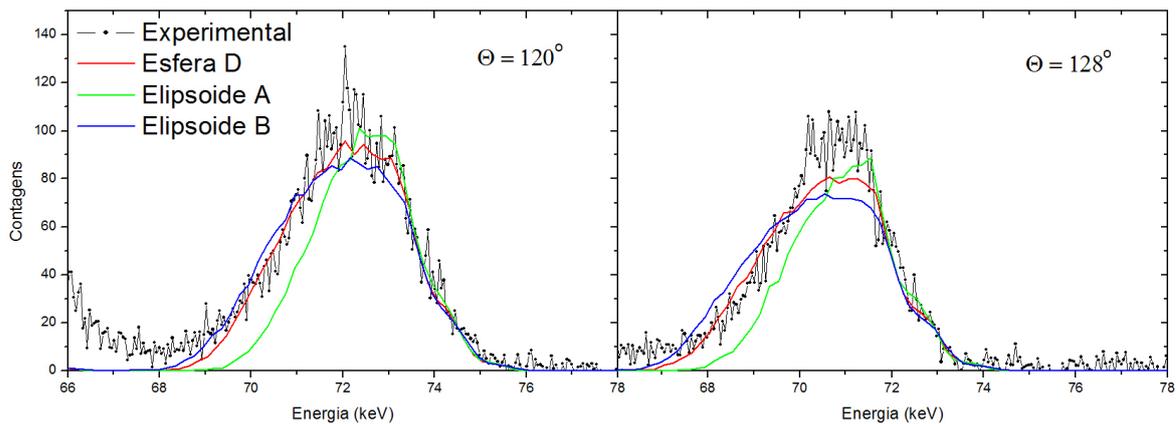


Figura 4.15: Terceiro teste de geometria da amostra a 11° , onde esfera D representa a esfera enterrada com 7,5 nm de raio, elipsóide A o elipsóide com raio de 5,5 nm no plano Z e o elipsóide B o elipsóide com raio de 9,5 nm no plano Z.

As elipses não se ajustaram ao espectro experimental como mostrado na figura 4.15. Podemos observar que o ajuste do elipsóide com raio em Z de 9,5 nm poderia ficar melhor ajustado. Para isso então foi tentado enterrar ele pela metade assim como a esfera.

Assim, a próxima simulação foi realizada com um elipsóide com raio no plano Z de 9,5 nm enterrada pela metade e comparado com a esfera enterrada pela metade e com o elipsóide de raio 9,5 nm no plano Z como mostrado na figura 4.16.

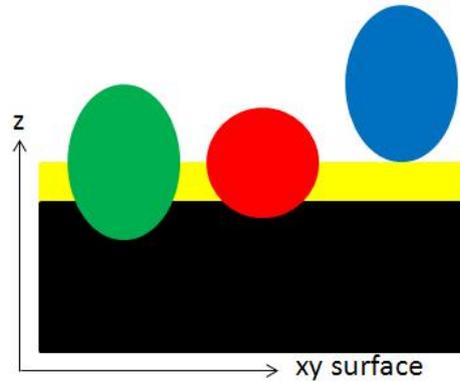


Figura 4.16: Esquema das amostras utilizadas para comparação: elipsóide enterrado com raio de 9,5 nm no plano Z (elipsóide C), esfera enterrada (esfera D) e o elipsóide com raio de 9,5 nm no plano Z (elipsóide B).

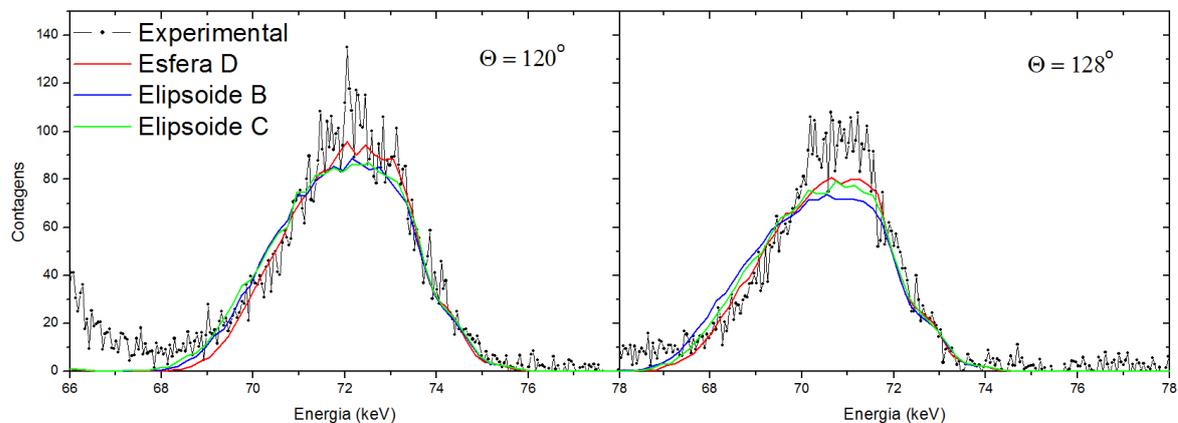


Figura 4.17: Quarto teste de geometria da amostra a 11° , onde esfera D representa a esfera enterrada, elipsóide B o elipsóide com raio de 9,5 nm no plano Z e o elipsóide C o elipsóide enterrado com raio de 9,5 nm no plano Z.

Na figura 4.17 podemos verificar que a esfera enterrada pela metade se mostrou como a melhor simulação novamente. Temos, então, uma estrutura geométrica muito bem definida para as nanopartículas de CaF_2 . Só que esse ajuste ainda pode sofrer algumas alterações se for levado em conta o fato de que o filme de SiO_2 foi criado após o sputtering ter sido realizado. Levando isso em conta outros dois modelos, como mostra a figura 4.18, foram testados.

Podemos verificar na figura 4.19 que o modelo B da figura 4.18 aonde a esfera está

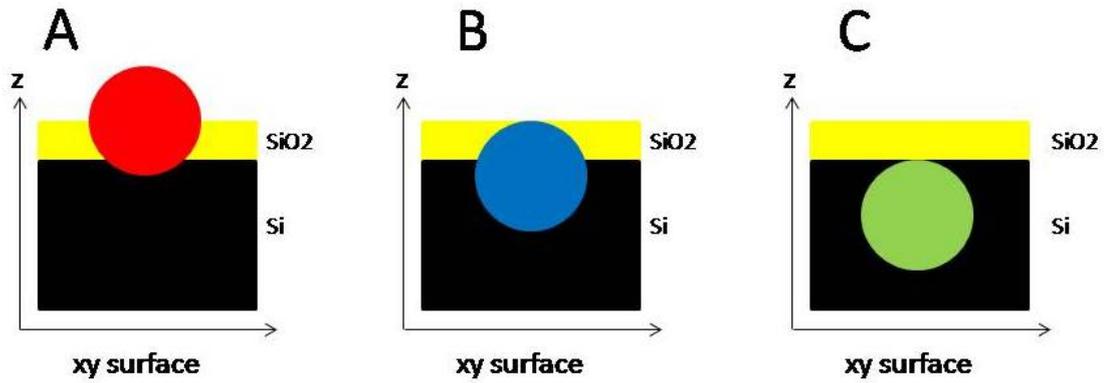


Figura 4.18: Esquema dos modelos A, B, C utilizadas para comparação.

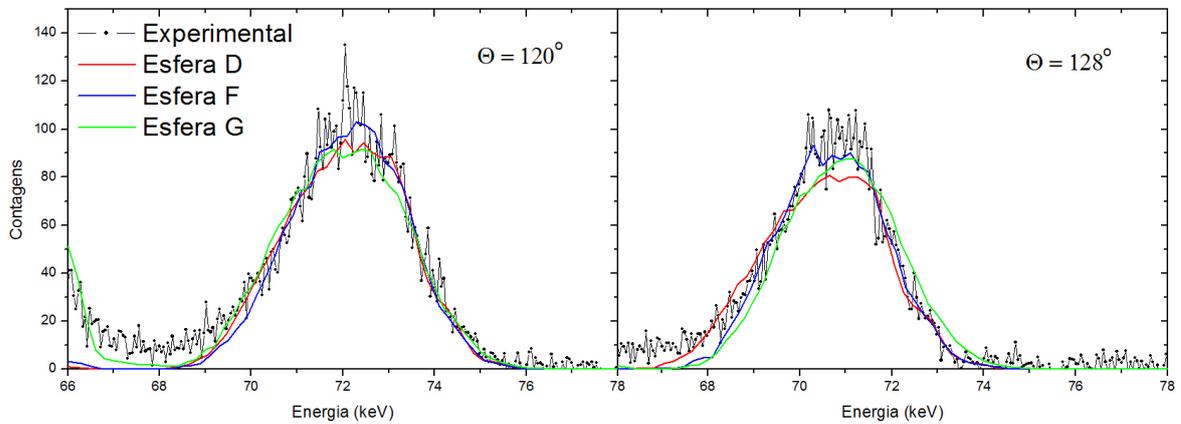


Figura 4.19: Quinto teste da geometria da amostra a 11° , onde a esfera D representa o modelo A, a esfera F o modelo B e a esfera G o modelo C.

enterrada no filme de SiO_2 ficou melhor ajustada que a esfera enterrada pela metade, modelo A, junto dos pontos experimentais.

Apesar da simulação do modelo B ter sido visualmente melhor, precisamos confirmar esse resultado de uma forma quantitativa. Para isso utilizou-se o teste estatístico do chi-quadrado reduzido (χ_{red}^2) e o cálculo residual para todos os modelos testados neste trabalho.

O teste do χ^2 reduzido é uma comparação entre os pontos experimentais (Exp_i) e os simulados (Sim_i) através da fórmula:

$$\chi_{red}^2 \equiv \frac{1}{N-P} \sum_{i=1}^N \frac{(Exp_i - Sim_i)^2}{\sigma^2} \quad (4.1)$$

onde N é o número total de pontos, P é o número de parâmetros aos quais se aplica

o ajuste e σ^2 é a variância dos dados.

E o teste do resíduo é também uma comparação entre os pontos experimentais (Exp_i) e os simulados (Sim_i), porém sem dividir pela variância σ^2

$$Res \equiv \frac{1}{N-P} \sum (Exp_i - Sim_i)^2 \quad (4.2)$$

Tabela 4.2: **Resultado do chi-quadrado reduzido e resíduo para análises dos ângulos de espalhamento 120° e 128°**

Amostra	120		128	
	χ_{red}^2	Resíduo(1E4)	χ_{red}^2	Resíduo(1E4)
Cilindro	7.45	5.91	6.89	5.42
Esfera	4	2.64	2.77	2.18
Esf enterrada (r=7nm)	2.38	1.51	1.67	1.25
Semi-esfera	9.07	6.07	6.61	3.75
Elipsóide XY	6.42	3.69	4.39	2.18
Elipsóide Z	2.01	1.48	4.15	2.12
Elipsóide Z enterrado	2.49	1.58	2.99	1.38
Esf enterrada (r=7,5nm)	1.68	1.14	1.95	1.22
Esf enterrada (r=8nm)	1.93	1.36	2.54	1.45
Esf enterrada Si	1.76	1.42	3.07	1.41
Esf enterrada SiO ₂	1.97	1.19	1.47	0.711
Soma total	41.16	27.99	38.5	23.071

Ao verificarmos a tabela 4.2, pode-se observar que o melhor valor de chi-quadrado e resíduo são concordantes. Porém para cada ângulo de espalhamento, de 120° e 128°, modelos diferentes obtiveram o menor valor de chi-quadrado. Foi considerado então a soma total dos valores do chi-quadrado e resíduo e quando comparados os valores para 128° apresentam menores valores. Assim, assumiu-se que o menor valor de chi-quadrado reduzido e resíduo obtido para 128° possui o melhor modelo que, no presente caso, é o da esfera que está enterrada no filme de SiO₂ como o modelo B da figura 4.18. A figura 4.20 nos mostra o espectro do modelo determinado como o ideal até agora.

Com o modelo da nanopartícula definido, o próximo passo foi analisar as outras amostras medidas. Ajustando densidade e o tamanho da nanopartícula, conforme a tabela 4.3, foi possível ajustar as simulações para as amostras de 33° e 55° como mostram as figuras 4.21 e 4.22 respectivamente.

Para definir a densidade de nanopartículas presente na amostra considerou-se que elas formavam apenas uma camada de nanopartículas, sem empilhamento de acordo com os dados recebidos de TEM e pelas imagens da figuras 4.1. Assim, temos que conforme as amostras coletoras estão posicionadas mais afastadas do feixe de incidência a quantidade

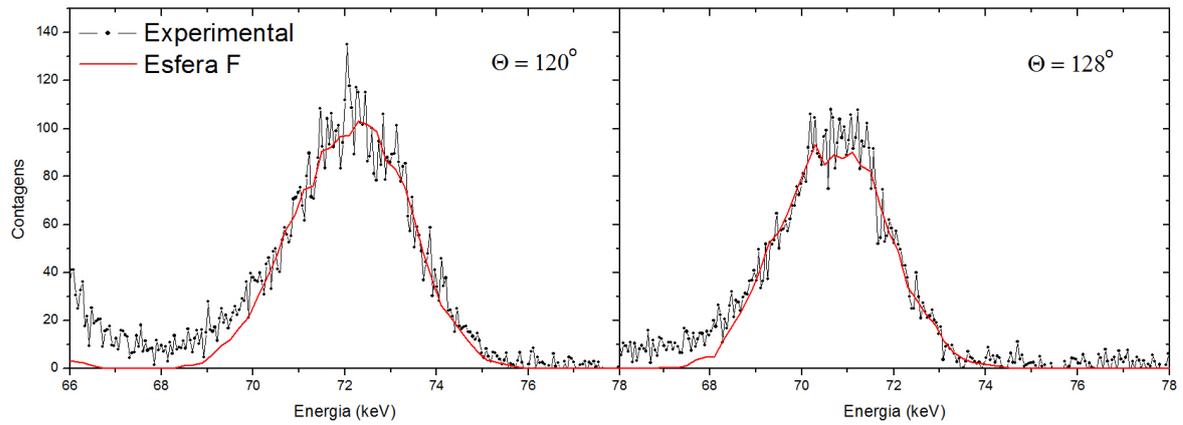


Figura 4.20: Espectro final com a geometria escolhida para a amostra B4.

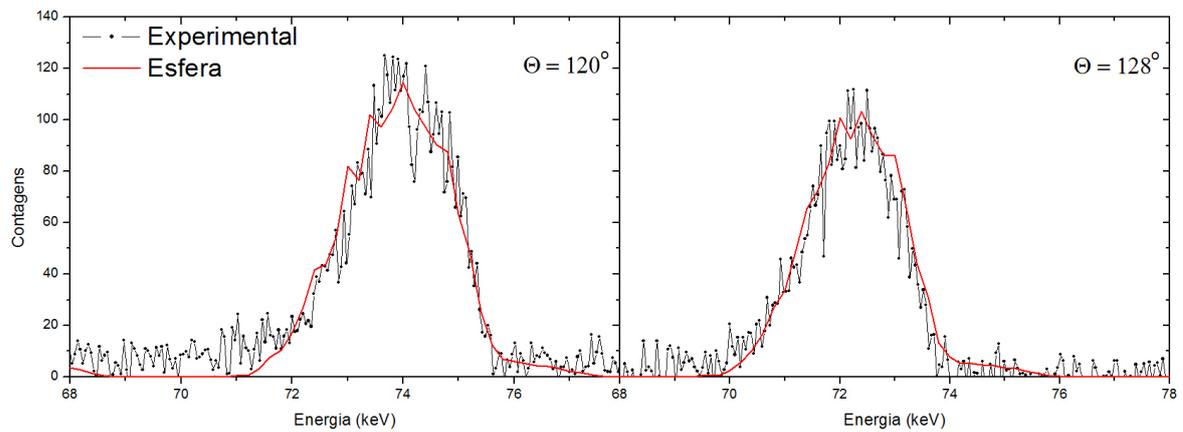


Figura 4.21: Espectro final com a geometria escolhida para a amostra B2.

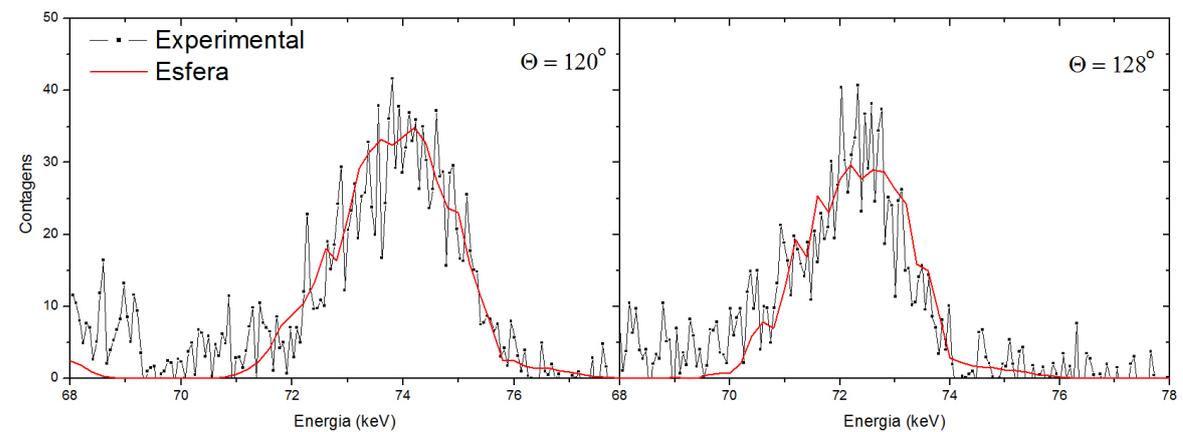


Figura 4.22: Espectro final com a geometria escolhida para a amostra B1.

de material depositada diminui. Se esperaria que o raio também diminuisse, porém foi

Tabela 4.3: Valores de densidade e tamanho utilizados nas simulações.

Amostra	Densidade(NP's/nm ²)	Raio(nm)
11°	0,0015	5
33°	0,00125	4
55°	0,00045	4,5

obtido valores que não concordam muito bem com essa hipótese, conforme tabela 4.3 e com a distribuição obtida por TEM como mostrado na figura 4.2. Uma possibilidade é que o ponto escolhido da amostra de 33°, para análise de MEIS, possua nanopartículas com raio menor e que em outro ponto há nanopartículas com raio maior. Isso pode ocorrer, uma vez que as amostras não são homogeneamente distribuídas e há variação de tamanho das nanopartículas.

Isótopos

Nos resultados obtidos a subida do pico de cálcio nos chamou muito a atenção e sua análise requer cuidado. Para ilustrar ele a figura 4.23 com um gráfico de cada amostra, todos do mesmo ângulo de espalhamento 120°, nos mostra a comparação do pico entre as amostras.

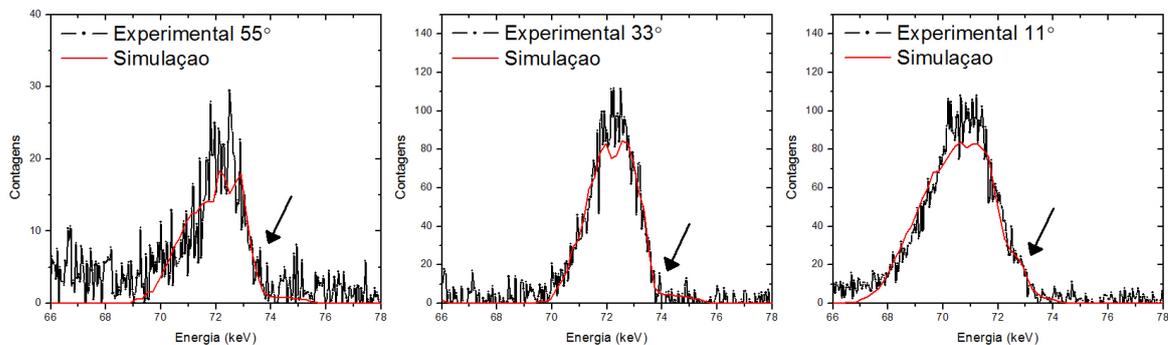


Figura 4.23: Comparação entre as três amostras para um determinado ângulo (120°), é possível notar que a subida do pico de Ca não se comporta da mesma forma para as três amostras.

O sinal de cálcio do gráfico de 11° é diferente dos outros dois gráficos, o sinal começa a subir em uma energia um pouco mais alta o que pode representar indícios de algo diferente nessa amostra. Para ajustar os dados através das ferramentas que dispusemos foi modificada a concentração isotópica do cálcio nas nanopartículas, uma vez que, a energia mais alta aonde o gráfico estava subindo, podia ser referência a algum material mais pesado que o cálcio. Esta foi a nossa melhor hipótese, uma vez que contaminação

de outro elemento (como escândio ou titânio) seria bem complicado de acontecer.

A abundância isotópica é de 96,94% para o cálcio com número de massa 40, 0,647% para 42, 0,135% para 43 e 2,086% para o cálcio 44, para o ajuste dessa amostra foi necessário mudar os valores para 68,96%, 30,77%, 0,26% e 4,10% para o cálcio 40, 42, 43 e 44 respectivamente. Foi uma mudança muito significativa na quantidade de isótopos de cálcio, isso requer que outras técnicas comprovem essa abundância isotópica encontrada.

Além de RBS e MEIS, outras técnicas foram realizadas, como PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*) e Micro-PIXE para tentarmos verificar a presença de flúor na amostra.

Nos dados obtidos por PIXE e Micro-PIXE não foi observado a presença de cálcio da amostra de 11° onde se encontra a maior densidade de nanopartículas. A quantidade de cálcio é muito baixa e o sinal do pico do silício encobre o sinal do cálcio.

5 *Conclusão e Perspectivas*

A utilização da técnica de MEIS combinada com o software PowerMeis mostrou-se uma poderosa ferramenta para a determinação da geometria de nanopartículas. Foi possível a determinação da geometria, do tamanho e da densidade superficial dos sistemas de nanopartículas criados a partir da técnica de sputtering eletrônico. Determinou-se, também, como ocorre a variação da densidade superficial e do tamanho das nanopartículas com o ângulo de posicionamento das amostras de silício onde foram depositadas as nanopartículas.

Infelizmente não foi possível combinar totalmente as técnicas de MEIS e TEM para esse conjunto de amostras devido à inhomogeneidade apresentada por elas. Isso afetou o trabalho de tal modo que todas as medidas tiveram que ser refeitas. Por este motivo é preciso ter um cuidado maior ao analisar amostras com esse tipo de distribuição de material.

Apesar de se esperar o dobro da quantidade de flúor do que de cálcio para as nanopartículas de CaF_2 , não foi observado flúor nos resultados de RBS e MEIS. A quantidade de flúor poderia ser muito baixa e, assim, teria sido mascarada pelo sinal de silício. Não há como determinar a partir destes resultados o porquê de não haver flúor nas amostras, porém, pode-se pensar que o flúor possui um ponto de evaporação mais baixo que os outros elementos e ele pode ter sido evaporado durante a realização do sputtering eletrônico.

As quantidades de Ca obtidos por RBS e MEIS são coerentes. Há uma maior quantidade de cálcio para a amostra de 11° quando comparada com as duas outras amostras. Por RBS se obteve 1,65 vezes a mais de cálcio para 11° do que para 33° e 4,41 vezes a mais para 11° do que 55° , enquanto que para MEIS a densidade de 11° foi 1,2 vezes maior que 33° e 3,33 vezes maior que 55° . Essa diferença de resultado entre as técnicas deve ter ocorrido, porque regiões distintas foram analisadas pelas técnicas e o tamanho do feixe utilizado para as medidas difere entre as técnicas. A inhomogeneidade também influencia para que essas diferenças apareçam.

A determinação da geometria é fundamental para se estabelecer, dentre outros fatores, o volume de material depositado pela técnica de sputtering eletrônico. O modelo B da figura 4.18, onde as nanopartículas estavam enterradas de modo que o topo da nanopartícula coincide com a superfície da amostra, foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais entre todos os modelos testados neste trabalho.

Por último observou-se uma alteração no início do pico de cálcio cuja origem não foi estabelecida ainda. A hipótese cogitada até o momento é a de que durante o sputtering eletrônico ocorreu um efeito que desviou uma quantidade maior do isótopo do cálcio 44 na amostra dentro da área de efeito do *jet*.

5.0.1 Perspectivas

Tentaremos utilizar outras técnicas, como difração de raios-x, para verificar a presença de flúor nas amostras. E uma nova discussão quanto os dados de TEM se faz necessária para um bom entendimento das estruturas observadas.

Um conjunto diferente de amostras, onde o ângulo do feixe de incidência da técnica de sputtering eletrônico possui valor diferente, será analisado para futura comparação com os dados deste trabalho e para complementar o trabalho que está sendo realizado no Laboratório Ludwig-Maximilians-Universität.

O estudo sobre a hipótese de haver uma concentração isotópica acima do esperado na amostra com o efeito *jet* será realizado. Outras técnicas de análise serão estudadas para a confirmação da traçagem isotópica da amostra.

Referências Bibliográficas

- [1] MEFTAH, A. et al. Track formation in sio2 quartz and the thermal-spike mechanism. *Physical Review B*, v. 49, p. 12457–12463, 1994.
- [2] SPOHR, R. *Ion Tracks and Microtechnology*. [S.l.]: Vieweg and Teubner Verlag, 1990.
- [3] WAILBLINGER, R. et al. Electrically conducting ion track in diamond-like carbon films for field emission. *Applied Physics A*, v. 69, p. 239–240, 1999.
- [4] BEHRISH, R. *Sputtering by Particle Bombardment I - Physical Sputtering of Single-Elements Solids*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1981.
- [5] BEHRISH, R. *Sputtering by Particle Bombardment II - Sputtering of Alloys and Compounds, Electrons and Neutron Sputtering, Surface Topography*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1983.
- [6] BEHRISH, R.; WITTMACK, K. *Sputtering by Particle Bombardment III - Characteristics of Sputtered Particles, Technical Applications*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1991.
- [7] ASSMANN, W.; TOULEMOND, M.; TRAUTMANN, C. Electronic sputtering with swift heavy ions. *Sputtering by Particle Bombardment*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg platz 3, D-14197 Berlin, Germany, v. 110, p. 401–450, 2007.
- [8] MIESKES, H. et al. Electronic and nuclear thermal spike effects in sputtering of metal with energetic heavy ions. *Physical Review B*, v. 67, n. 155414, 2003.
- [9] TOULEMONDE, M. et al. Jetlike component in sputtering of lif induced by swift heavy ions. *Physical Review Letters*, v. 88, 2002.
- [10] SORTICA, M. A. et al. Characterization of nanoparticles through medium-energy ion scattering. *Journal of Applied Physics*, v. 106, n. 114320, 2009.
- [11] SORTICA, M. A. *Caracterização de Nanoestruturas através da Técnica MEIS*. Dissertação (Mestrado) — PPGFis - UFRGS, 2009.
- [12] SORTICA, M. A. et al. Structural characterization of cdse/zns quantum dots using medium energy ion scattering. *Applied Physics Letters*, v. 101, n. 023110, 2012.
- [13] SANCHEZ, D. F. et al. Structural characterization of pb nanoislands in sio2/si interface synthesized by ion implantation through meis analysis. *Surface Science*, v. 605, p. 654–658, 2011.
- [14] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M.-A. *Backscattering Spectrometry*. [S.l.]: Academic Press, 1978.

- [15] GOLDSTEIN, H.; POOLE, C.; SAFKO, J. *Classical Mechanics*. 3rd. ed. [S.l.: s.n.], 2002.
- [16] ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. [S.l.]: Pergamon Press, 1985.
- [17] LINDHARD, J.; SCHARFF, M. Energy loss in matter by fast particles of low charge. *Matematisk-Fysiske Meddelelser Kongelige Danske Videnskabernes Selskab*, v. 27, n. 15, p. 1–31, 1953.
- [18] SIGMUND, P. *Particle Penetration and Radiation Effects*. [S.l.]: Springer Series in Solid-State Science, 2006.
- [19] DRIEMEIER, C.; RESTO, V. O. The use of narrow nuclear resonances in the study of alternative metal-oxide-semiconductor structures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 249, p. 278 – 285, 2006.
- [20] SCHIWIEZ, G. Coupled-channel calculation of stopping powers for intermediate-energy light-ions penetrating atomic H and He targets. *Physical Review A*, v. 42, n. 1, p. 296–306, 1990.
- [21] GRANDE, P. L.; SCHIWIEZ, G. Impact-parameter dependence of electronic-energy loss and straggling of incident bare ions on h and he atoms by using the coupled-channel method. *Physical Review A*, v. 44, n. 5, p. 2984–2992, 1991.
- [22] SCHIWIEZ, G.; GRANDE, P. L. Electronic stopping of protons at intermediate velocities. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 69, n. 1, p. 10–17, 1992.
- [23] GRANDE, P. L.; SHIWIEZ, G. Nonperturbative stopping-power calculation for bare and neutral hydrogen incident on He. *Physical Review A*, v. 47, n. 2, p. 1119–1122, 1993.
- [24] FRITSCH, W.; LIN, C. D. The semiclassical close-coupling description of atomic-collisions - recent developments and results. *Physics Reports*, v. 202, n. 1, p. 1–97, 1991.
- [25] FORD, A. L. et al. Single and double electron removal from helium by protons. *Journal of Physics B*, v. 30, n. 12, p. 2889–2897, 1997.
- [26] GRANDE, P. L.; SHIWIEZ, G. Impact-parameter dependence of the electronic energy loss of fast ions. *Physical Review A*, v. 58, n. 5, p. 3796–3801, 1998.
- [27] SCHIWIEZ, G.; GRANDE, P. L. A unitary convolution approximation for the impact-parameter dependent electronic energy loss. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 153, n. 1, p. 1–9, 1999.
- [28] GRANDE, P. L.; SCHIWIEZ, G. *CASP - Convolution approximation for swift particles*. 2006. <http://www.hmi.de/people/schiwietz/casp.html>.

- [29] GRANDE, P. L. et al. An analytical energy-loss line shape for high depth resolution in ion-beam analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 256, p. 92–96, 2007.
- [30] TROMP, R. M. et al. A new UHV system for channeling/blocking analysis of solids surfaces and interfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 4, p. 155–166, 1984.
- [31] B.V., H. V. E. E. *Set Up Instructions for the Toroidal Electrostatic Analyser*. [S.l.: s.n.].
- [32] TROMP, R. M. et al. A new two dimensional particle detector for a toroidal electrostatic analyzer. *Review of Scientific Instruments*, v. 62, n. 11, p. 2679–2683, 1991.
- [33] COPEL, M. Medium energy ion scattering for analysis of microelectronic materials. *IBM Journal of Research and Development*, v. 44, n. 4, 2000.
- [34] REIMER, L.; KOHL, H. *Spring Series in Optical Sciences 36, Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*. 5. ed. [S.l.]: Springer, 2008.
- [35] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science*. 2. ed. [S.l.]: Springer, 2009.
- [36] MAYER, M. *SIMNRA (Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA)*. <http://ww.rzg.mpg.de/mam/>.