

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
Tese de Doutorado

**Caracterização estrutural de nanocristais compostos via  
espalhamento de íons de alta resolução**

Maurício de Albuquerque Sortica

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luis Grande

Co-orientador: Prof. Dr. Cláudio Radtke

Porto Alegre, Maio de 2013

*À minha família; minha mãe, meus irmãos, meus avós e meus sobrinhos,  
pois sem eles eu não seria quem eu sou.*

# *Agradecimentos*

Agradeço a todos que estiveram ao meu lado ao longo desses anos.

Aos meus orientadores Pedro Grande e Cláudio Radtke, pelos ensinamentos, conselhos e dedicação;

Aos colegas do projeto, Dario, Marmitt, Masa, Agenor, Frâncio, Felipe, Thiago, Samir, Raul e em especial à Lais, minha sucessora no posto de “Funcionário do MEIS” do Implantador (may the Force be with you all);

À equipe do Laboratório de Implantação Iônica, Agostinho, Miro, Borba, Kovalic, Marcelo e Michele, pelo serviço eficiente e de alta qualidade no comando da “Enterprise” e pelos muito produtivos horários estendidos;

Aos colegas do Implantador, Flavia, Josi, Deise, Vivi, Lucio, Rafael, Tiago, Chiara, Zaca, Bregolin, Kremer, Augusto, Gui, Mari e Cris Marin (porque gente chique tem que citar o sobrenome também), pelos momentos de trabalho, fofocas e confraternizações, em especial à galera do PIXE, Carlinha, Lu, Li, Rafa, Paulinho, Cláudia, Elis, Anaí, Vanessa, Dêiverti, Débs, Wellington, Johnny e Lúcia, pela parceria, medidas de PIXE em “EvilDots”, pelos projetos de colaboração em preparação de amostras de vinho e confraternizações extras e exclusivas;

Aos colaboradores Paulo Fichtner, Aline, Matheus Adam, Henri Boudinov, Raquel Thomaz, Rafael Leal, Eder Brito e Paulo Franzen pela colaboração na preparação de amostras, preparação de substratos de Si e SiO<sub>2</sub> e nas técnicas TEM, AFM e PL;

Ao Centro de Microscopia Eletrônica e ao Laboratório de Microeletrônica da UFRGS pelo uso das suas estruturas e equipamentos;

Ao professor Phil Woodruff pela oportunidade de trabalhar com seu grupo de física de superfícies e aprender o uso da técnica MEIS para essa finalidade;

Aos colaboradores da Coréia do Sul, Dae Won Moon e Won Ja Min, pelo trabalho em colaboração no desenvolvimento do ToF-MEIS com PowerMeis;

Ao CNPq e Pronex, pelo apoio financeiro a esse projeto.

*Os animais se parecem com os seus donos.*

(C. Telles)

# *Sumário*

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Técnicas experimentais</b>	<b>6</b>
2.1	Análise por feixes de íons . . . . .	6
2.1.1	RBS e MEIS . . . . .	6
2.1.2	PIXE . . . . .	13
2.2	MEIS (Medium Energy Ion Scattering) . . . . .	14
2.2.1	Acelerador Eletrostático . . . . .	15
2.2.2	Câmara de Análise . . . . .	16
2.2.3	Goniômetro . . . . .	16
2.2.4	Detector . . . . .	16
2.3	Microscopia eletrônica de transmissão . . . . .	21
2.4	Espectroscopia de fotoluminescência . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Simulação de espectros de MEIS</b>	<b>24</b>
<b>4</b>	<b>Caracterização de <i>quantum dots</i> núcleo-casca de CdSe/ZnS</b>	<b>28</b>
4.1	Amostras . . . . .	28
4.1.1	Preparação das amostras . . . . .	28
4.2	Caracterização dos nanocristais . . . . .	32
4.2.1	Distribuição de tamanhos . . . . .	33
4.2.2	Fotoluminescência . . . . .	33
4.2.3	Concentrações elementares . . . . .	35

4.2.4	Análise da estrutura núcleo-casca . . . . .	37
4.3	Tratamento térmico . . . . .	43
4.3.1	Procedimento experimental . . . . .	43
4.3.2	Análise das nanoestruturas . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>53</b>
5.1	Perspectivas . . . . .	56
	<b>Apêndice A – Programa PowerMeis</b>	<b>57</b>
A.1	Descrição das Amostras . . . . .	57
A.2	Arquivo de matriz . . . . .	58
A.3	O arquivo de configuração . . . . .	60
A.4	Espectro simulado . . . . .	65
	<b>Apêndice B – Publicações</b>	<b>66</b>
B.1	Structural characterization of CdSe/ZnS quantum dots using medium energy ion scattering . . . . .	66
B.2	Characterization of nanoparticles through medium-energy ion scattering . .	66
B.3	Structural control of gold nanoparticles self-assemblies by layer-by-layer process . . . . .	66
B.4	Structural characterization of Pb nanoislands in SiO <sub>2</sub> /Si interface synthesized by ion implantation through MEIS analysis . . . . .	66

## *Lista de Figuras*

2.1	Processo de espalhamento do íon por um núcleo atômico. . . . .	7
2.2	Distribuição de perda de energia devido a sucessivas interações com átomos do material. . . . .	10
2.3	Probabilidade de perda de energia inelástica do espalhamento devido à excitação/ionização do átomo alvo. . . . .	11
2.4	Exemplo de espectro 3D obtido no MEIS . . . . .	14
2.5	Representação esquemática do detector do MEIS . . . . .	17
2.6	Representação esquemática das placas de microcanais . . . . .	18
2.7	Ilustração do detector sensível à posição . . . . .	19
2.8	Espectro gerado em uma medida de MEIS . . . . .	20
2.9	Espectro gerado em uma medida de MEIS, após as correções. . . . .	21
2.10	Esquema básico do microscópio eletrônico de transmissão. . . . .	22
2.11	Diagrama esquemático do arranjo experimental para medidas de PL. . . . .	23
3.1	Espalhamento em um filme . . . . .	25
3.2	Espalhamento em uma nanopartícula . . . . .	26
4.1	Nanopartícula núcleo-carço estabilizada por TOPO . . . . .	28
4.2	Comparação entre diferentes diluições de QDs em tolueno . . . . .	30
4.3	Espectro de MEIS da primeira deposição da solução V3 . . . . .	30
4.4	Análise de RBS dos diferentes métodos de deposição de QDs sobre Si (1 0 0) . . . . .	31
4.5	Análise de RBS com alta estatística, da amostra 7.3 . . . . .	32
4.6	Imagem de TEM dos QDs de CdSe/ZnS . . . . .	33
4.7	Espectro de PL dos QDs depositados sobre silício . . . . .	34

4.8	Espectro de PIXE da amostra 7.3 . . . . .	36
4.9	Espectro de PIXE dos QDs sobre fita carbono . . . . .	37
4.10	Espectro de MEIS da amostra 7.3. . . . .	38
4.11	Perfis de contagem por energia do espectro de MEIS. . . . .	39
4.12	Modelagem dos quantum dots na simulação do espectro de MEIS . . . . .	40
4.13	Ajuste do espectro de MEIS com a simulação dos modelos 1 e 2. . . . .	41
4.14	Detalhe dos picos de Zn, Se e CD no ajuste do espectro de MEIS com a simulação do modelo 3. . . . .	42
4.15	Foto do forno utilizado para tratamento térmico dos nanocristais . . . . .	43
4.16	Espectro de RBS, mostrando o efeito do tratamento térmico por 5 minutos para temperaturas de 400 °C, 500 °C e 600 °C . . . . .	44
4.17	Espectro de RBS, mostrando o efeito do tratamento térmico a 450 °C, por 5, 10 e 15 minutos . . . . .	45
4.18	Variação nas frações atômicas da amostra, com o tempo de tratamento térmico a 450 °C. . . . .	46
4.19	Espectro de fotoluminescência das amostras tratadas a 450 °C. . . . .	47
4.20	Emissão de fotoluminescência em uma amostra de QDs CdSe/ZnS sobre Si, antes e depois de tratadas por 5 minutos a 450 °C . . . . .	47
4.21	Melhor ajuste do espectro de MEIS para a amostra tratada por 5 minutos a 450 °C . . . . .	49
4.22	Modelagem dos quantum dots para a amostra tratada por 5 minutos a 450 °C . . . . .	51
A.1	Exemplo de construção de amostra no software PowerMeis . . . . .	58
A.2	Exemplo de como representar uma nanopartícula esférica em uma matriz no PowerMeis . . . . .	59

## *Lista de Tabelas*

4.1	Concentração de QDs nas amostras utilizadas . . . . .	29
4.2	Diâmetro por posição do pico de emissão dos EviDots ED-C11-TOL . . . . .	34
4.3	Fração atômica dos elementos presentes nos QDs . . . . .	37
4.4	Parâmetros usados nas primeiras simulações dos QDs . . . . .	40
4.5	Parâmetros usados para a simulação dos QDs no modelo 3 . . . . .	42
4.6	Fração atômica dos elementos na amostra tratada por 5 minutos a 450 °C .	48
4.7	Parâmetros usados para a simulação dos QDs tratados termicamente por 5 minutos . . . . .	51

## *Lista de abreviaturas e siglas*

EDS	<i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> (técnica experimental) - espectroscopia de raios X por dispersão em energia
EELS	<i>electron energy loss spectroscopy</i> (técnica experimental) - espectroscopia de perda de energia eletrônica
EMG	<i>exponential modified gaussian</i> - gaussiana exponencialmente modificada
IF-UFRGS	Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
MCP	<i>microchannel plate</i> - placa de microcanais
MEIS	<i>medium energy ion scattering</i> (técnica experimental) - espalhamento de ions com energias intermediárias
MEV	técnica experimental - microscopia eletrônica de varredura
NRP	<i>resonant nuclear reaction profiling</i> (técnica experimental) - perfilometria por reação nuclear ressonante
PCA	<i>perturbative convolution approximation</i> - aproximação de convolução perturbativa
PIXE	<i>particle induced X-ray emission</i> (técnica experimental) - emissão de raios X induzida por partículas
PL	<i>photoluminescence</i> - fotoluminescência
PSD	<i>position sensitive detector</i> - detector sensível à posição
QD	<i>quantum dot</i> - nanocristal semicondutor que apresenta propriedades de confinamento quântico nas três dimensões espaciais
RBS	<i>Rutherford backscattering spectrometry</i> (técnica experimental) - espectrometria de retroespalhamento Rutherford
STEM	<i>scanning transmission electronic microscopy</i> (técnica experimental) - microscopia eletrônica de varredura por transmissão
TEA	<i>toroidal electrostatic analyzer</i> - analisador toroidal eletrostático
TEM	<i>transmission electronic microscopy</i> (técnica experimental) - microscopia eletrônica de transmissão

TOPO	<i>trioctylphosphine oxide</i> - óxido de trioctilfosfina: composto organofosforado utilizado como estabilizante para nanopartículas diluídas em tolueno
UCA	<i>unitary convolution approximation</i> - aproximação de convolução unitária
UHV	<i>ultra high vacuum</i> - ultra alto vácuo
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> (técnica experimental) - espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
XRD	<i>X-ray diffraction</i> (técnica experimental) - difração de raios X

## *Lista de símbolos*

$\Delta E$	perda de energia
$\Delta E_1$	perda de energia do íon na trajetória de entrada
$\Delta E_2$	perda de energia do íon na trajetória de saída
$\Delta E_p$	perda de energia na penetração do íon na matéria ( $\Delta E_p = \Delta E_1 + \Delta E_2$ )
$\Delta E_s$	perda de energia no espalhamento
$\Delta W_1^2$	<i>straggling</i> na entrada do íon
$\Delta W_2^2$	<i>straggling</i> na saída do íon
$\Omega$	ângulo sólido do detector
$\Theta$	ângulo de espalhamento
$\frac{dE}{dx}(E)$	taxa média de perda de energia
$\frac{dW^2}{dx}(E)$	<i>straggling</i> médio por distância unitária
$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_1, \Theta)$	seção de choque diferencial de espalhamento
$\kappa$	constante de proporcionalidade do TEA que relaciona $E_p$ e $V_p$
$\mathcal{H}(\Delta E)$	função de Heaviside
$\sigma(\Theta)$	seção de choque do espalhamento
$\sigma_0$	desvio padrão da distribuição da perda de energia para colisão única com parâmetro de impacto próximo a zero
$\sigma_E$	desvio padrão da distribuição gaussiana de perda de energia
$\sigma_{exp}$	desvio padrão no espectro de energia devido à resolução experimental
$A_i$	área do pico do elemento $i$ , no espectro de RBS
$e$	carga do elétron
$E_0$	energia inicial do feixe de íons
$E_1$	energia do íon logo antes do espalhamento
$E_2$	energia do íon após o espalhamento
$E_p$	energia de passagem do TEA
$E_{out}$	energia final do íon após sair da amostra

$f(\Delta E)$	distribuição final da perda de energia para espalhamento em uma posição (x,y,z) na amostra
$F^+(E)$	fração de íons com carga +e
$f_p(\Delta E)$	distribuição da perda de energia devido à penetração do íon no material
$f_s(\Delta E)$	distribuição da perda de energia devido à interação de espalhamento com o átomo alvo
$f_{in}$	distribuição da perda de energia na entrada do íon
$f_{out}$	distribuição da perda de energia na saída do íon
$H_i(E)$	probabilidade de detecção com energia E, para íons retroespalhados no elemento i em uma posição (x,y,z)
$K$	fator cinemático
$M_1$	massa do íon
$M_i$	massa do i-ésimo elemento onde ocorre o espalhamento
$N$	densidade atômica
$n_i$	concentração do elemento i na amostra
$Q$	número de íons incidentes
$v$	velocidade do íon
$v_0$	velocidade de Bohr
$V_p$	tensão aplicada a cada eletrodo toroidal do TEA, para selecionar a energia de passagem ( $E_p$ ) para o detector do MEIS
$W^2$	<i>straggling</i> : variância da distribuição de perda de energia
$x_i$	fração do elemento i no composto químico
(x,y,z)	posição do espalhamento dentro da amostra
$Z_1$	número atômico do íon
$Z_i$	número atômico do i-ésimo elemento onde ocorre o espalhamento

# Resumo

Nanocristais semicondutores (*quantum dots* - QDs) são empregados em quase todas as áreas da nanotecnologia. Isso se deve principalmente à possibilidade de controlar suas propriedades físicas, como propriedades ópticas e elétricas, apenas pelo controle do tamanho do nanocristal. Entretanto esses novos materiais também possuem novos desafios tecnológicos. Um deles é a caracterização de materiais tão pequenos. Poucas técnicas experimentais têm sensibilidade ou resolução para nanocaracterização.

Espalhamento de íons com energias intermediárias (MEIS) é uma técnica para análise de superfícies cristalinas, capaz de determinar composições elementares e perfil de concentrações em filmes ultra-finos, com resolução em profundidade melhor do que 1 nm. Por esse motivo, ela surgiu como uma poderosa técnica para caracterização de nanomateriais, com a vantagem de ser capaz de determinar perfil de concentrações elementares dentro de nanoestruturas.

Desenvolvemos um programa Monte Carlo, chamado PowerMeis, para simulação de espectros de MEIS, voltado à análise de nanoestruturas e capaz de simular espectros para qualquer tipo de amostra nanoestruturada. Com o uso desse programa, é possível determinar as características estruturais mais prováveis para uma amostra, encontrando a respectiva configuração no PowerMeis que resulta no melhor ajuste entre os espectros simulado e experimental. Através dessa técnica, foram desenvolvidos vários trabalhos voltados à caracterização de superfícies e interfaces nanoestruturadas.

Nesse trabalho, utilizamos a técnica MEIS, combinada com emissão de raios X induzida por partículas (PIXE), espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para estudar *quantum dots* núcleo-casca de CdSe/ZnS, diluídos em solução de tolueno, disponíveis comercialmente. Nosso objetivo é determinar a estrutura interna desses materiais, e estudar as modificações dessa estrutura, quando submetidos a processos externos, como tratamento térmico e irradiação por íons. Apresentamos o processo de caracterização desses sistemas, desde o preparo de amostras sólidas para análise com feixe de íons, determinação de densidade e distribuição espacial de QDs na superfície da amostra, até a análise da estrutura interna e de sua modificação mediante tratamento térmico. Nosso estudo mostra que, apesar dos QDs terem uma razão Cd:Se de 0,69:0,31, o núcleo é um cristal estequiométrico de CdSe e o cádmio excedente está distribuído na casca, formando uma estrutura Cd-Se/CdZnS. Após tratamento térmico a 450 °C por 5 minutos, há uma redução no tamanho do núcleo e uma modificação na forma da casca, havendo uma maior concentração de zinco na base da nanoestrutura.

# *Abstract*

Semiconductor nanocrystals (quantum dots - QDs) are employed in almost all fields of nanotechnology. This is mostly due to the ability to control its physical properties, such as optical and electrical ones, by controlling only the size of the nanocrystal. However these new materials also have new technological challenges. One of them is the characterization of materials so small. Few experimental techniques have sensitivity or resolution for nanocharacterization.

Medium energy ion scattering (MEIS) is a technique for crystal surfaces analysis, capable to determine elemental composition and concentration profile in ultra-thin films, with depth resolution better than 1 nm. For that reason, it has emerged as a powerful technique for characterization of nanomaterials, with the advantage to be able to make elemental concentration profile within nanostructures.

We developed a Monte Carlo program, called PowerMeis, for MEIS spectra simulation, focused on the analysis of nanostructures and able to simulate spectra for any kind of nanostructured sample. By using this program, we are able to determine the most probable structural characteristics for a given sample, by finding the respective PowerMeis input which led to the best comparison between simulated and experimental spectra. We used this technique in several studies on characterization of nanostructured surfaces and interfaces.

In the present work, we used the MEIS technique, combined with particle induced X ray emission (PIXE), Rutherford backscattering spectrometry (RBS) and transmission electronic microscopy (TEM) to study core-shell quantum dots of CdSe/ZnS, commercially available diluted in toluene solution. Our goal is to determine the internal structure of these materials, and to study the modifications of this structure when submitted to external processes such as heat treatment and ion irradiation. We present the process of characterization of these systems, from the preparation of solid samples for ion beam analysis, density determination and spatial distribution of QDs on the surface of the sample, up to the analysis of the internal structure and its modification by thermal treatment. Our study shows that, despite the QDs have a Cd:Se ratio of 0.69:0.31, the nucleus is a stoichiometric CdSe crystal and the excess of cadmium is distributed on the shell, forming a CdSe/CdZnS structure. After thermal treatment at 450 °C for 5 minutes, there is a decrease on the nucleus diameter and a modification on the shell shape, with a higher concentration of zinc at the nanostructure bottom.

# 1 *Introdução*

Nos anos 70 houve um grande avanço tecnológico, com a pesquisa em estruturas eletrônicas chamadas poços quânticos (*quantum wells*) [1]. Um poço quântico era composto de uma camada bem fina de um semicondutor, construído entre duas camadas de um semicondutor com maior energia de banda de condução. A diferença entre essas energias causa o confinamento de portadores de carga na camada fina. Assim esses portadores, confinados em um filme de poucas monocamadas, têm movimento bi-dimensional e suas excitações na direção perpendicular são fortemente quantizadas. Essas estruturas são denominadas de sistemas quasi-bi-dimensionais e foram exaustivamente estudados, devido às suas aplicações em eletrônica e optoeletrônica, hoje sendo bem conhecidos e empregados em inúmeros dispositivos, como *CD-players* por exemplo.

Nos anos 80, com o progresso tecnológico e o surgimento de técnicas mais acuradas de litografia, foi possível o desenvolvimento de estruturas quasi-uni-dimensionais, os fios quânticos (*quantum wires*) [2] e posteriormente estruturas com total confinamento espacial de portadores de carga, os pontos quânticos (*quantum dots - QDs*) [3]. A grande vantagem desses sistemas é que, controlando a forma e o tamanho dos QDs, é possível controlar sua estrutura de níveis de energia, e conseqüentemente suas propriedades ópticas. Devido ao imenso potencial tecnológico, a tecnologia para produção de *quantum dots* se desenvolveu rapidamente não só na indústria de dispositivos microeletrônicos, mas também a síntese química de QDs, sendo que hoje são comercializados em solução coloidal com baixa dispersão em tamanhos [4]. Hoje os QDs estão presentes em todos os campos de desenvolvimento da nanotecnologia, tanto no desenvolvimento de novos materiais, dispositivos eletrônicos, sensores e células solares, quanto na biologia, medicina, indústria farmacêutica e pesquisas ambientais [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. Um dos tipos de *quantum dots* mais estudados é o de CdSe, geralmente recoberto por uma camada de CdS, ZnSe ou ZnS, para controlar a taxa de crescimento do nanocristal e também passivar sua superfície [4], formando uma estrutura núcleo-casca. Esse tipo de QD é amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos, como LEDs [15] e células solares [16] mas principalmente em estudos biológicos, devido à possibilidade de conjugar esses QDs com biomoléculas bem

específicas, como anticorpos e proteínas de DNA por exemplo [17, 18].

Enquanto nos anos 80 os quantum dots eram obtidos com dimensões que variavam de dezenas a centenas de nanômetros, atualmente eles podem chegar a dezenas de angstroms o que torna muito difícil a sua caracterização. As técnicas normalmente empregadas na caracterização de quantum dots são microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM) associado com espectroscopia de perda de energia eletrônica (EELS), difração de raios X (XRD), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e, recentemente, espectroscopia de espalhamento de íons de energias intermediárias (MEIS).

A principal técnica experimental utilizada nesse trabalho, é a técnica de espectroscopia de espalhamento de íons de energias intermediárias (MEIS). MEIS é uma técnica emergente, que combina as qualidades da consagrada técnica de espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) [19] com uma alta resolução em energia ( $\sim 120$  eV para feixes de 100 keV, o que equivale a uma resolução em profundidade de  $3,5 \text{ \AA}$  para um feixe de  $\text{He}^+$  em ouro). A técnica RBS é uma técnica de feixes de íons muito utilizada para determinação de composição elementar, determinação quantitativa de concentrações elementares e espessura de filmes finos. Muitos equipamentos de RBS foram aperfeiçoados para operar em ultra alto vácuo (UHV), para utilização no estudo de superfícies cristalinas, empregando a técnica de canalização do feixe (alinhamento da direção de incidência do feixe com a direção de um eixo cristalino da amostra) e *blocking* (alinhamento da direção de detecção do feixe com outro eixo cristalino da amostra), o que permite analisar as primeiras camadas atômicas. A técnica MEIS surgiu da necessidade de se ter maior resolução na análise de superfícies cristalinas [20, 21], mas logo passou a ser empregada na análise de filmes ultrafinos amorfos. A alta resolução da técnica MEIS revela características do espectro de retroespalhamento que não podem ser resolvidas por detectores de estado sólido (usados em RBS). A mais relevante, é a assimetria na forma da distribuição da perda de energia do íon na interação com a amostra, devido aos efeitos de excitação e ionização do alvo na colisão de retroespalhamento [22, 23]. Portanto para análise de filmes ultrafinos com a resolução do MEIS, o tratamento gaussiano da distribuição de perda de energia, normalmente utilizado para analisar espectros de RBS, pode levar à má interpretação dos resultados. Esse problema foi recentemente solucionado, o que possibilitou o uso de MEIS para análise de filmes ultrafinos e nano partículas [24, 23].

Naturalmente, com o desenvolvimento da nanotecnologia e a dificuldade em carac-

terizar estruturas com dimensões cada vez menores, a técnica MEIS passou a ser vista, no início do século XXI, como uma ferramenta para caracterização de nanoestruturas. No ano 2000 a técnica foi aplicada para a caracterização da composição elementar na superfície de nanopartículas de platina-ródio e para a determinação dos seus tamanhos [25]. Nesse trabalho foi proposto o algoritmo para simulação de espectros de MEIS, para nanopartículas hemisféricas, mostrando que o tratamento dos espectros não pode ser o mesmo adotado para análise de filmes. Nos anos seguintes, MEIS foi aplicado na caracterização da forma de nanopartículas de ouro [26, 27], na caracterização de concentrações elementares em QDs de InAs-GaAs [28], caracterização de inhomogeneidades nanométricas em filmes ultra-finos [29]. Em 2009 desenvolvemos o software PowerMeis, capaz de analisar espectros de MEIS para qualquer tipo de amostra nanoestruturada. Com esse programa, pode ser gerado tanto o espectro de energias quanto o espectro 2d de contagens por ângulo e energia (Anexo B.2). No programa PowerMeis, utiliza-se uma gaussiana exponencialmente modificada (EMG) para modelar a distribuição da perda de energia, a fim de incluir os efeitos de colisão única entre íon a alvo [24]. O modelo EMG é a convolução da distribuição gaussiana, normalmente utilizada, com uma exponencial decrescente, que representa a assimetria da perda de energia da colisão única de espalhamento. O grande potencial da técnica MEIS é o de fazer perfilometria com resolução subnanométrica, o que possibilita determinar a distribuição espacial de elementos químicos dentro das nanoestruturas, o que é dificilmente obtido por outras técnicas analíticas. Isso passou a ser realizado a partir de 2010 [30, 31, 32]. Com isso, é possível determinar concentrações elementares ao redor de nanopartículas. Esse método está sendo aplicado, por exemplo, para determinar a quantidade média de moléculas adsorvidas na superfície de nanopartículas, usadas como marcadores de DNA (projeto em colaboração, em desenvolvimento no Korea Research Institute of Standard and Science - KRISS).

Com o uso do software PowerMeis desenvolvemos um estudo de como cada propriedade desse tipo de amostra afeta a forma dos espectros de MEIS, a fim de otimizar a obtenção de informações a partir dos mesmos (Anexo B.2). Mostramos que a forma do espectro de MEIS, para uma amostra nanoestruturada, depende da forma das nanopartículas e da geometria de entrada e saída do feixe. A largura da distribuição de tamanhos de nanoestruturas afeta a forma do espectro, como um straggling. O mesmo efeito é observado para a densidade de nanoestruturas na superfície, mas nesse caso o efeito depende do ângulo de espalhamento, sendo que mais intenso para ângulos onde a direção de saída do feixe é mais rasante à superfície, e desprezível para ângulos onde a direção de saída é mais normal à superfície. Utilizando essa metodologia, fizemos a caracterização

de nanopartículas do ouro adsorvidas na superfície de filmes multi-camadas de polieletrólitos fracos (Anexo B.3). Nesse trabalho é apresentado uma metodologia para controlar a deposição de nanopartículas de ouro em polímeros multi-camadas, desenvolvidos pela técnica de construção camada por camada (*layer-by-layer*). Tanto a construção do polímero multi-camadas como a incorporação das nanopartículas se dá por interação eletrostática. O filme é construído pela deposição alternada no substrato de um polieletrólito ionizado positivamente (polication) e de um polieletrólito ionizado negativamente (poliânion). Esse processo é repetido quantas vezes necessário até se obter a espessura desejada do filme. No final o filme é imerso em uma solução coloidal contendo as nanopartículas de ouro, estabilizadas com citrato de sódio, ionizadas negativamente. O controle da adsorção ou absorção das nanopartículas, é feito controlando o pH de cada polieletrólito e da solução coloidal das nanopartículas. A aplicação da técnica MEIS para caracterização, também pode ser aplicado para nanoestruturas enterradas em interfaces entre dois materiais (Anexo B.4). Nesse caso há uma perda da resolução, devido ao alargamento do feixe ao penetrar no material. Nesse trabalho foi feito um estudo de um sistema de nanopartículas de chumbo distribuídas na interface entre um filme de óxido de silício e um substrato de silício (1 0 0). Foi observado que é possível empregar a técnica MEIS para análise da interface nanoestruturada, para filmes com espessuras menores do que 50 nm. Também foi observado que nesse caso, efeitos de espalhamento múltiplo são importantes e não podem ser desprezados na análise dos espectros. Esse efeito é mais intenso quanto maior o caminho percorrido pelos íons dentro do filme.

O objetivo desse trabalho é, combinar a técnica MEIS, juntamente com o software PowerMeis, com RBS, PIXE, PL e TEM, para caracterização das dimensões e distribuição elementar, dentro de nanocristais núcleo-casca de CdSe/ZnS, com diâmetros menores do que 10 nm. Isso dificilmente pode ser obtido por outras técnicas experimentais. A proposta é caracterizar esses QDs, quanto à concentração elementar, distribuição de tamanhos e forma, utilizando PIXE, RBS e TEM e com essas informações, utilizar a técnica de alta resolução, MEIS, para medir o diâmetro do núcleo, a espessura da casca e a distribuição dos elementos ao longo da nanoestrutura. A partir disso, é possível usar essa metodologia para estudar a modificação dessas nanoestruturas, quando submetidas a processos de tratamento térmico, oxidação e irradiação, por exemplo. Nesse trabalho estudamos os efeitos do tratamento térmico. O objetivo é estudar a estabilidade da estrutura interna dos QDs, estudar como os elementos se redistribuem entre o núcleo e a casca, e observar se há perda de elementos, especialmente o cádmio que é um elemento tóxico, para o meio externo, o que pode ser fonte de contaminações, sendo que esses QDs são amplamente

utilizados em dispositivos comerciais e também em sistemas biológicos.

Nesse texto, no capítulo 2, é apresentada uma descrição das técnicas experimentais utilizadas. Uma explicação detalhada do sistema MEIS é fornecida na seção 2.2. No capítulo 3, é feita uma descrição do algoritmo para simulação de espectros de MEIS para amostras nanoestruturadas, utilizado no software PowerMeis. O PowerMeis é apresentado no apêndice A. O capítulo 4.2 descreve os procedimentos experimentais, e está dividido em descrição dos QDs utilizados e a técnica de preparação de amostras (seção 4.1), determinação das características da amostra, como distribuição de tamanhos, espectro de fotoluminescência e concentrações elementares e a caracterização da estrutura núcleo-casca dos QDs CdSe/ZnS com a técnica MEIS. A seguir, no capítulo 4.3 é apresentado um estudo da modificação dos QDs quando submetidos a tratamento térmico. As conclusões e perspectivas são apresentadas no capítulo 5.

## *2 Técnicas experimentais*

Nesse capítulo é apresentada uma breve descrição das técnicas experimentais usadas nesse trabalho.

### **2.1 Análise por feixes de íons**

As técnicas de análise de materiais por feixes de íons consistem em obter informações estruturais do material pela análise da interação íon-matéria. Nesse trabalho, utilizamos três técnicas desse tipo. As técnicas RBS e Emissão de Raios X Induzida por Partículas (PIXE) foram usadas para a determinação das concentrações elementares da amostra e a técnica MEIS para a caracterização dos QDs.

#### **2.1.1 RBS e MEIS**

As técnicas de espectrometria por espalhamento de íons são técnicas não destrutivas, capazes de determinar a estequiometria, o perfil de concentrações elementares em função da profundidade e a estrutura de superfícies e interfaces cristalinas. Um dos processos físicos que ocorre na interação íon-matéria, é o espalhamento de parte dos íons incidentes nos átomos que compõem a amostra. As técnicas de RBS e MEIS se baseiam nesse princípio [19]. Um feixe monoenergético de íons leves incide sobre o material. Os íons espalhados na direção do detector são coletados e a energia desses íons é medida. Assim, o espectro de espalhamento é um histograma da energia final dos íons após serem espalhados na amostra com um determinado ângulo de espalhamento, ou seja, é uma medida da quantidade de energia que os íons perdem na sua interação com a amostra. Quando o íon sofre espalhamento com o átomo alvo, ele muda a sua trajetória e transfere parte de sua energia para esse átomo. Esse processo pode ser descrito como uma colisão entre duas partículas isoladas como ilustrado na figura 2.1. Além disso, conforme o íon penetra no material tanto na sua trajetória de entrada quanto na de saída, ele perde energia para o meio devido à interação com os elétrons e núcleos atômicos. A análise de espectros

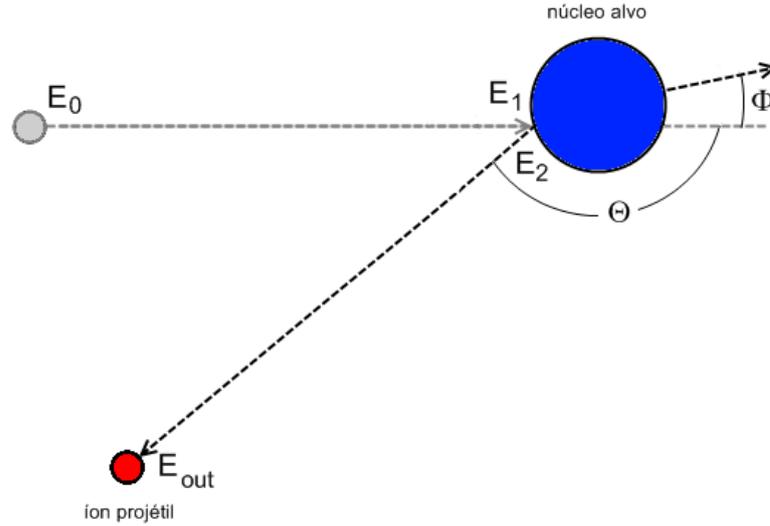


Figura 2.1: Processo de espalhamento elástico de um íon, inicialmente com energia  $E_0$ , por um núcleo atômico.

de RBS/MEIS depende de quatro processos físicos: a energia transferida pelo projétil ao alvo no espalhamento, que define o conceito de fator cinemático, a probabilidade de que o espalhamento ocorra, associada ao conceito de seção de choque de espalhamento, a perda média de energia do íon atravessando o material, que associada ao conceito de poder de freamento, e as flutuações estatísticas na perda de energia, que define o *straggling* de energia. Outro fator importante na análise de materiais com dimensões nanométricas é a distribuição da perda de energia.

- 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:

$$K \equiv \frac{E_2}{E_1}. \quad (2.1)$$

Tratando 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

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

onde  $\Theta$  é o ângulo de espalhamento,  $M_i$  é a massa do elemento alvo  $i$  e  $M_1$  é a massa do íon. O Fator cinemático é o processo responsável pela identificação dos elementos que compõem o material analisado.

- Seção de choque de espalhamento ( $\sigma$ ). A probabilidade de um íon do feixe inci-

dente sofrer espalhamento em um elemento  $i$ , num ângulo sólido diferencial  $d\Omega$  no detector, localizado a um ângulo de espalhamento  $\Theta$ , está diretamente associada ao conceito de seção de choque de espalhamento. 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 o fluxo de partículas incidentes. Considerando que o espalhamento ocorre devido a forças de repulsão do potencial de Coulomb entre duas cargas positivas, obtemos a seção de choque diferencial de Rutherford  $\left(\frac{d\sigma_i}{d\Omega}\right)_R$  [19, 33], dada pela equação

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

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, para o regime de energias 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 Moliere ou o potencial de Lenz-Jensen [34]. Através da seção de choque é possível fazer a análise quantitativa das concentrações dos elementos na amostra.

- Poder de freamento  $\left(\frac{dE}{dx}\right)$ . Quando o íon se desloca dentro do material ele interage com esse meio através de vários processos pelos quais perde energia. Esses 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 dos elétrons 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  $\frac{dE}{dx}(E)$ . É através dela que obtemos a informação de espessura a partir dos espectros de retroespalhamento.
- Straggling  $\left(\frac{dW^2}{dX}\right)$ . Os processos responsáveis pela perda de energia do íon ao atravessar a amostra estão sujeitos a flutuações estatísticas, por isso a perda de energia  $\Delta E_p$  para dois íons com mesma energia percorrendo uma mesma distância  $\Delta x$ , não

será necessariamente a mesma. O mesmo acontece para a perda de energia do espalhamento, ou seja, a perda de energia  $\Delta E_s$  para dois íons com a mesma energia espalhadas no mesmo átomo alvo também não será necessariamente a mesma. Assim, há uma distribuição de perdas de energia ( $f(\Delta E)$ ) na interação dos íons com a amostra e a variância ( $W^2$ ) dessa distribuição de perda de energia é chamado de *straggling*. O straggling 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:

$$\left(\frac{dW^2}{dx}\right)_B = 4\pi(Z_1 e^2)^2 N Z_i, \quad (2.4)$$

onde  $N$  é a densidade atômica do material e  $dx$  é a unidade de distância percorrida pelo íon no material. Para energias mais baixas, na região utilizada pelo MEIS, o straggling de Bohr falha, porque essa teoria supõe que a velocidade dos íons é muito maior do que a velocidade dos elétrons orbitais dos átomos alvos. Portanto para MEIS, outros modelos devem ser utilizados, como o de Lindhard e Scharff [35]

$$\begin{aligned} \frac{dW^2}{dx}(E) &= \begin{cases} \frac{1}{2}L(y) \left(\frac{dW^2}{dx}\right)_B, & y \leq 3 \\ \left(\frac{dW^2}{dx}\right)_B, & y > 3 \end{cases}, \\ y &= \frac{v}{v_0} \frac{1}{Z_2}, \\ L(y) &= 1,36y^{\frac{1}{2}} - 0,016y^{\frac{3}{2}}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

onde  $v_0$  é a velocidade de Bohr e  $v$  é a velocidade do íon, ou o modelo de Yang e O'Connor [36].

- A distribuição final da perda de energia ( $f(\Delta E)$ ) para o espalhamento em um elemento  $i$  em uma posição  $(x,y,z)$  na amostra é a convolução da distribuição da perda de energia do íon ao atravessar o material, na entrada e na saída ( $f_p(\Delta E_p)$ ), com a distribuição da perda de energia do espalhamento propriamente dito ( $f_s(\Delta E_s)$ )

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

sendo

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

e  $\Delta E_p = \Delta E_1 + \Delta E_2$  é a perda de energia total devido à penetração do íon no material nas trajetórias de entrada e de saída. Ao atravessar uma certa espessura no material, o íon interage com um grande número de átomos e a distribuição da perda

de energia tende a ser uma gaussiana, de acordo com o teorema do limite central, conforme ilustrado na figura 2.2 [37]. Pode-se observar nessa ilustração, que a distri-

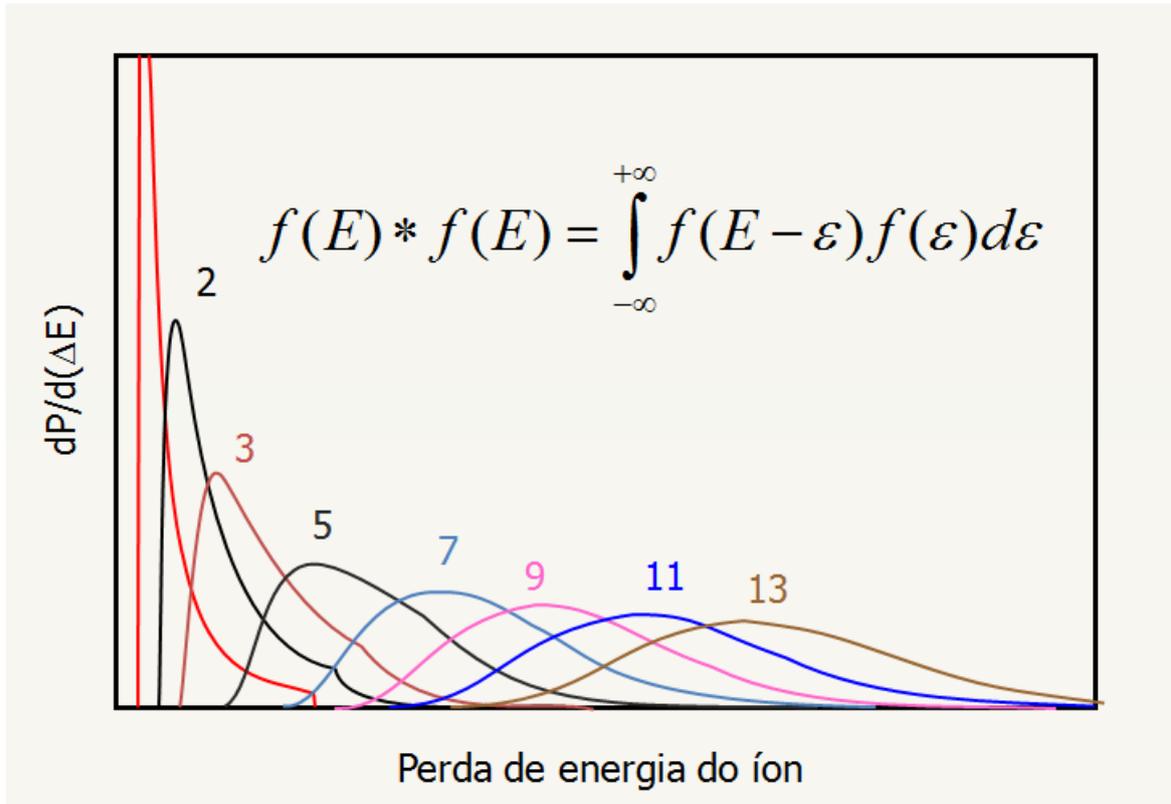


Figura 2.2: Distribuição de perda de energia devido a sucessivas interações com átomos do material.

buição de perda de energia para uma única interação íon-átomo é assimétrica (curva vermelha). A cada nova interação, uma nova distribuição de perda de energia é convolvida, de forma que após um número muito grande de interações, a distribuição tende a uma gaussiana. A distribuição de perda de energia referente ao evento de espalhamento é bem assimétrica, como ilustrado na figura 2.3. A probabilidade de excitação ou ionização do átomo alvo, devido às suas camadas eletrônicas internas, é nula para perda de energia abaixo da energia de ligação desses elétrons. Essa energia de ligação é da ordem de centenas de eV, portanto abaixo da resolução em energia da técnica RBS, que é da ordem de keV. Por isso a distribuição de perda de energia nos espectros de RBS é aproximada por uma gaussiana sem nenhum problema. Entretanto, para análise por MEIS de filmes ultrafinos ou nanoestruturas na superfície da amostra, o número de interações envolvidas na penetração dos íons é pequeno, portanto não vale mais o teorema do limite central. A distribuição de perda de energia referente à penetração dos íons no material tem uma forma assimétrica, mas quando convolvida com a resolução experimental, ainda pode ser aproximada por uma gaussiana. Nem sempre é possível fazer essa aproximação no que diz respeito

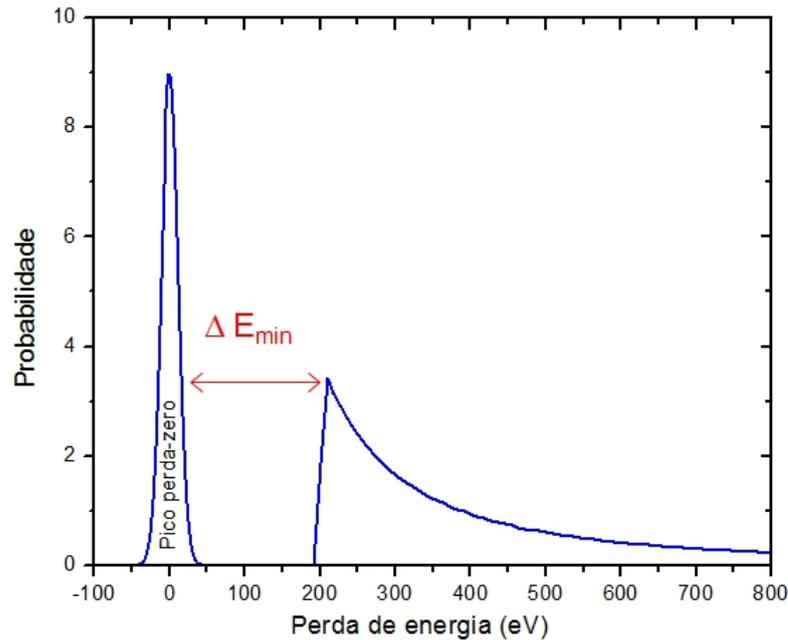


Figura 2.3: Probabilidade de perda de energia inelástica do espalhamento devido à excitação/ionização do átomo alvo.

à perfilometria com alta resolução. 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 [38]. A resolução em energia do MEIS é da ordem de centenas de eV, na mesma ordem de grandeza da largura da distribuição de perda de energia do espalhamento, portanto, a assimetria dessa distribuição devido à excitação e ionização dos átomos alvos, no espalhamento propriamente dito, precisa ser levada em conta. Os processos de ionização e excitação de camadas internas atômicas em função do parâmetro de impacto podem ser descritos por cálculos de canais acoplados [39, 40, 41, 42, 43, 44]. Trabalhos recentes [45, 46] propõem modelos mais simples para obter a perda de energia eletrônica média ( $Q(b)$ ), como o modelo de aproximação de convolução perturbativa (PCA) e o de aproximação de convolução unitária (UCA), que são implementados no programa CasP [47]. No programa PowerMeis utilizamos a distribuição gaussiana exponencialmente modificada (EMG) [24] para

a perda de energia, conforme a equação

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

onde  $\sigma_E^2 = W^2 + \sigma_{exp}^2$  é a variância da distribuição de perda de energia,  $\sigma_{exp}^2$  é a variância no espectro de energia devido à resolução experimental,  $\sigma_0$  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.

A técnica RBS tem a vantagem de ter um baixo tempo de aquisição do espectro, em comparação com a técnica MEIS, o que possibilita a rápida avaliação sobre a quantidade de material presente em nossas amostras. Isso se deve ao sistema de detecção eletrostático utilizado na técnica MEIS. Nesse sistema, os íons retroespalhados passam por um conjunto de placas toroidais paralelas entre si, e um campo elétrico entre essas placas seleciona a energia a ser detectada. A vantagem desse sistema é a alta resolução em energia obtida. Mas para isso, somente um pequeno intervalo de energias é detectado por vez, e por isso um maior tempo de aquisição é necessário para obter um espectro de energia completo. Outra desvantagem é que o sistema não detecta os íons que se neutralizam na interação com a amostra, portanto maior tempo de aquisição é necessário para obter uma boa taxa de contagens, em relação ao detector de estado sólido utilizado no RBS. Recentemente, novos equipamentos de MEIS e RBS de alta resolução (HRBS) foram desenvolvidos, utilizando detectores por tempo de voo. Esses equipamentos não têm as desvantagens do detector eletrostático, utilizado no MEIS, e têm uma alta resolução em energia, mas enquanto a resolução em profundidade do MEIS eletrostático é menor do que um nanometro, a do ToF-MEIS e de alguns nanômetros. Recentemente foi desenvolvido na Coreia do Sul um equipamento ToF-MEIS com feixe de íons pulsado, focalizado na amostra com um diâmetro de 10  $\mu\text{m}$ , e um detector circular, com uma aceitação angular de 3,5°, o que possibilita uma boa taxa de contagens. Esse sistema foi desenvolvido para rápida aquisição de espectro, possibilitando análise de regiões localizadas da amostra com mínimo dano causado pelo feixe. Entretanto, a aquisição do espectro em um largo intervalo de ângulos, faz com que o espectro tenha maior straggling, devido às múltiplas trajetórias de saída do íon e à dependência angular do fator cinemático.

Nesse trabalho, utilizamos RBS para medir as concentrações dos elementos na amostra, verificando se a deposição dos QDs na superfície do substrato de silício foi bem sucedida, antes de proceder com as medidas de MEIS. A técnica também foi utilizada, junto com a técnica PIXE, para medir as frações elementares nos QDs. A resolução da técnica é de uns 15 keV para partículas  $\alpha$ , o que equivale a uma resolução em profundidade de aproximadamente 10 - 20 nm. O equipamento utiliza energias típicas entre 1 e 3 MeV, para feixes de próton ou alfa e o detector utilizado é um detector semicondutor de estado sólido. o equipamento de RBS do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, alimentado por uma linha do acelerador HVEE Tandetron de 3 MV. Nas nossas medidas foi utilizado um feixe de 2 MeV de partículas  $\alpha$ .

### 2.1.2 PIXE

Outro processo que ocorre na interação íon-matéria é a ionização dos átomos do material. Quando um elétron é arrancado de uma camada eletrônica interna, o átomo tende a relaxar pelo decaimento de um elétron de alguma camada mais energética. A energia liberada por esse decaimento ocorre geralmente através da emissão de raios X ou da emissão de um elétron Auger. A técnica PIXE consiste na análise dos raios X emitidos nesse processo. Cada átomo tem uma energia bem característica para o raio X de cada tipo de decaimento, o que possibilita a identificação dos elementos presentes na amostra e a determinação quantitativa de suas concentrações. Nesse trabalho, utilizamos PIXE, juntamente com RBS, para medir as frações elementares nos QDs, especialmente de fósforo e enxofre que não podem ser resolvidos por RBS. Os picos referentes ao raio X de um decaimento para a camada eletrônica K são chamados de linhas K, os picos referentes a um decaimento para a camada L de linhas L e assim por diante. Utilizamos o equipamento de PIXE do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, com feixe de 2 MeV de  $H^+$  produzido pelo acelerador Tandetron de 3 MV.

## 2.2 MEIS (Medium Energy Ion Scattering)

A técnica MEIS é equivalente à de RBS, mas com um sistema de detecção eletrostático que permite uma alta resolução em energia e ângulo. Esse sistema, devido à sua geometria, tem a vantagem de possibilitar a medida do espectro de energias em um grande intervalo de ângulos de espalhamento (aproximadamente 30 graus). O espectro obtido é um mapa 2D de contagens (escala de cores) por ângulo de espalhamento (eixo horizontal) e energia (eixo vertical). Na figura 2.4 vemos um espectro típico de MEIS, para um cristal de silício (1 0 0) contendo uma fina camada de óxido de silício, crescido com  $^{18}\text{O}$ , na superfície. Nesse espectro podemos observar os dois isótopos de oxigênio presentes na amostra. A

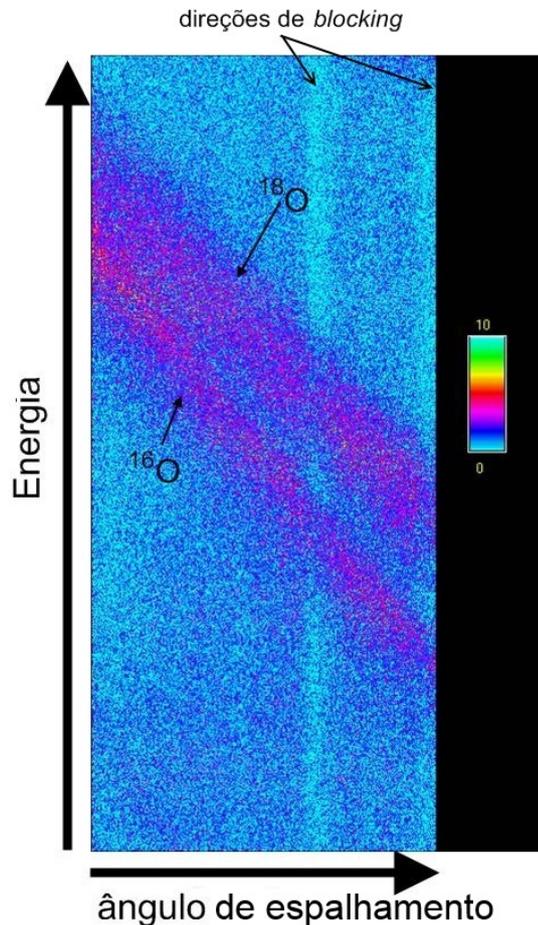


Figura 2.4: Espectro 3D (contagens por ângulo de espalhamento e energia), obtido por MEIS com feixe de  $\text{H}^+$ , de um filme de  $\text{Si}[^{18}\text{O}_2]/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , incidente na direção de um dos eixos cristalinos do Si. Podemos ver as faixas no espectro devido à detecção dos isótopos  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  presentes na amostra.

partir desse espectro 2D pode-se obter um espectro de contagens por ângulo de espalhamento, para uma dada energia ou um espectro de contagens por energia, para um dado ângulo de espalhamento. O espectro de contagens por ângulo de espalhamento é utilizado

para o estudo de materiais cristalinos. Nos ângulos de espalhamento onde as direções de detecção estiverem alinhadas com um dado eixo cristalino (direção de *blocking*), haverá mínimos de contagem. Através da posição desses mínimos para diferentes alinhamentos do feixe é possível determinar a posição dos átomos na superfície do cristal. Na figura 2.4 existe um mínimo de contagens referente ao substrato de silício, localizado no ângulo de espalhamento de 122 graus. O espectro de contagens por ângulo de espalhamento, que é equivalente a um espectro de RBS, é usado para determinação de composição elementar, estequiometrias e perfil de concentração de elementos.

A técnica trabalha com energias entre 40 e 400 keV para feixes de  $H^+$  ou  $He^+$  e sua resolução em profundidade pode chegar a 2 Å.

O arranjo experimental do MEIS consiste de uma câmara de análise em UHV<sup>1</sup> que contém o goniômetro e o detector, acoplada à saída de um acelerador de íons onde o feixe é gerado e acelerado. Acoplado à câmara principal existe uma pré-câmara, onde as amostras podem ser preparadas em alto vácuo antes de serem introduzidas na câmara principal [48]. O goniômetro é onde a amostra é fixada na câmara principal. Ele 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 por 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.

### 2.2.1 Acelerador Eletrostático

No laboratório de implantação iônica do instituto de física da UFRGS (IF-UFRGS), o feixe de íons para o equipamento de MEIS é gerado por um acelerador eletrostático de 500 kV. Esse sistema possui uma excelente estabilidade da fonte de alta tensão, baixa divergência do feixe de íons (com dispersão do feixe de  $\sim 80$  eV para um feixe de 100 keV de  $H^+$ ) e opera tipicamente em uma faixa de energia entre 10-450 keV. 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 corrente de 10 nA a 100  $\mu A$ , dependendo do íon utilizado.

---

<sup>1</sup>UHV corresponde a uma pressão  $< 1 \times 10^{-9}$  mbar, e é necessário para o estudo de superfícies. Entretanto a técnica pode operar normalmente em alto vácuo (pressão  $< 1 \times 10^{-6}$ ). Nesse trabalho utilizamos uma pressão de  $\sim 10^{-8}$  mbar.

## 2.2.2 Câmara de Análise

Na Câmara de análise é onde ocorre o retroespalhamento dos íons para o detector. Trata-se de uma câmara cilíndrica de aço contendo o goniômetro e o detector, no interior da qual se produz UHV. O detector é apoiado sobre um suporte móvel que pode girar em torno do centro da câmara. Isso possibilita selecionar o 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. Também para obtenção de UHV existe um sistema de aprisionamento criogênico por nitrogênio líquido acoplado à tampa da câmara.

## 2.2.3 Goniômetro

O goniômetro é o dispositivo que prende o porta amostra na câmara principal e é responsável pelo posicionamento da amostra em relação ao feixe, indispensável para canalização das amostras cristalinas (necessária, por exemplo, para analisar estrutura de superfícies de monocristais).

O goniômetro pode girar a amostra em torno de 3 eixos independentes e pode transladar a amostra também ao longo de três eixos ortogonais entre si. Isso possibilita não só a canalização, mas também posicionar o goniômetro para realizar a troca da amostra da câmara por outra da pré-câmara. Os movimentos de translação também possibilitam pequenos deslocamentos na amostra durante a medida para evitar que o feixe permaneça muito tempo sobre um mesmo ponto da mesma. Os movimentos de rotação são comandados eletronicamente através de motores de passo externos à câmara, enquanto os movimentos de translação são comandados manualmente através de potenciômetros.

## 2.2.4 Detector

A detecção dos íons retroespalhados acontece em 3 estágios. Primeiro o feixe passa pelo TEA que seleciona o intervalo de energia dos íons que serão detectados. O intervalo de ângulos é selecionado pela posição do detector e permanece fixo durante a aquisição de dados. Após passarem por uma fenda, esses íons incidem sobre as MCPs, onde cada íon que entra em um dos microcanais (de acordo com a eficiência do MCP) interage com o canal produzindo uma nuvem de elétrons. A nuvem de elétrons é então acelerada até o PSD, onde é obtida sua posição, que é convertida em energia e ângulo de espalhamento do íon. O detector é ilustrado na figura 2.5.

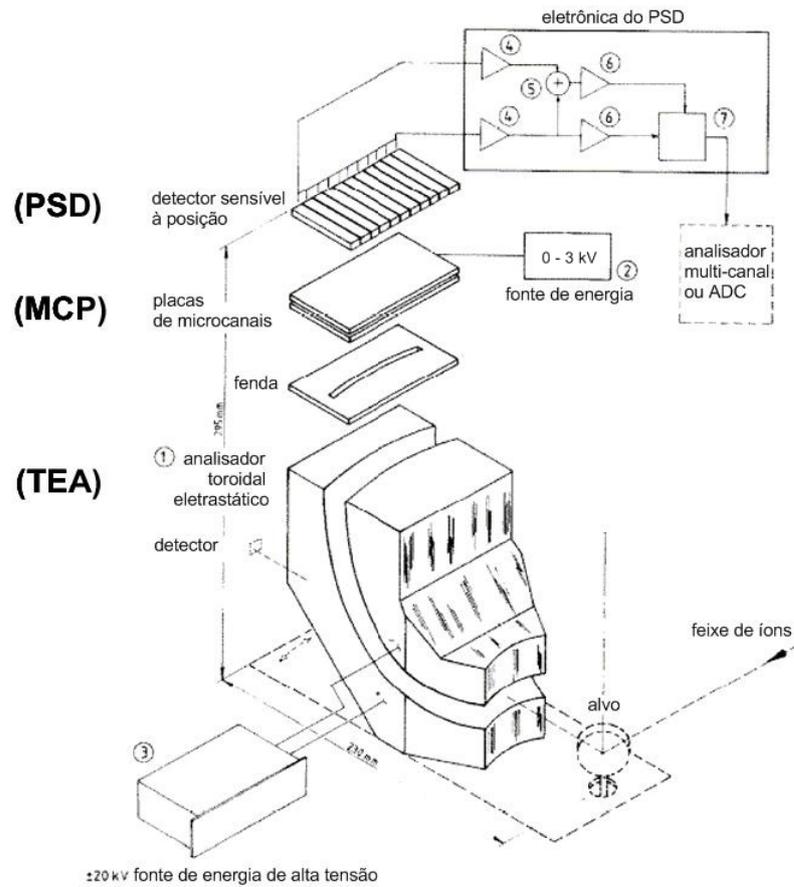


Figura 2.5: Representação esquemática do detector do MEIS

### Analizador Toroidal Eletrostático (TEA)

O TEA é um conjunto de dois eletrodos toroidais paralelos entre si sobre os quais são aplicadas tensões  $V_p$  e  $-V_p$ , respectivamente. Assim, o campo eletrostático gerado entre os eletrodos deflete os íons de forma que somente os íons com energia em um certo intervalo conseguem emergir na outra extremidade em direção à MCP. Assim, é possível determinar a energia no centro desse intervalo variando a tensão no TEA através da relação linear

$$E_p = \kappa V_p \quad (2.9)$$

onde  $\kappa = \frac{100}{6} \frac{keV}{kV}$ . No MEIS do IF-UFRGS essa varredura é feita automaticamente através do software MEIX<sup>2</sup>. A abertura angular do TEA é de  $30^\circ$ , sendo o ângulo central desse intervalo definido pela posição do detector dentro da câmara. No MEIS do Laboratório de Implantação iônica do IF-UFRGS o detector está centrado a  $60^\circ$  em relação à direção de incidência do feixe, equivalendo a um intervalo de ângulos de espalhamento de  $(105^\circ-135^\circ)$ .

<sup>2</sup>Software para aquisição de dados do MEIS desenvolvido no IF-UFRGS

## 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. No sistema de detecção do MEIS se usa um conjunto de 2 MCPs. Uma diferença de potencial, selecionada em uma fonte de tensão de 0-3 kV, é aplicada ao conjunto. A escolha do valor de tensão de operação está relacionada ao melhor ganho possível no sistema em questão, onde a aplicação de tensões mais elevadas 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, 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 acontece 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).

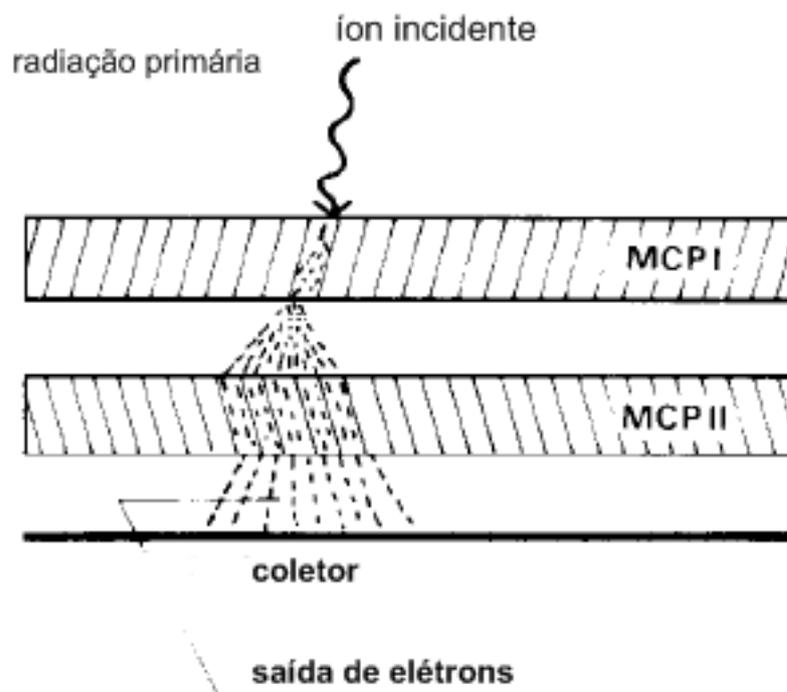


Figura 2.6: Representação esquemática das MCPs. O íon detectado gera uma cascata de elétrons que é amplificado pelo conjunto de placas de microcanais

## 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 2.7. Em cada conjunto, triângulos adjacentes são interligados por um circuito r-c e os triângulos das extremidades (pontos A, B, C e D na figura 2.7) são ligados a pré-amplificadores sensíveis a carga. Quando elé-

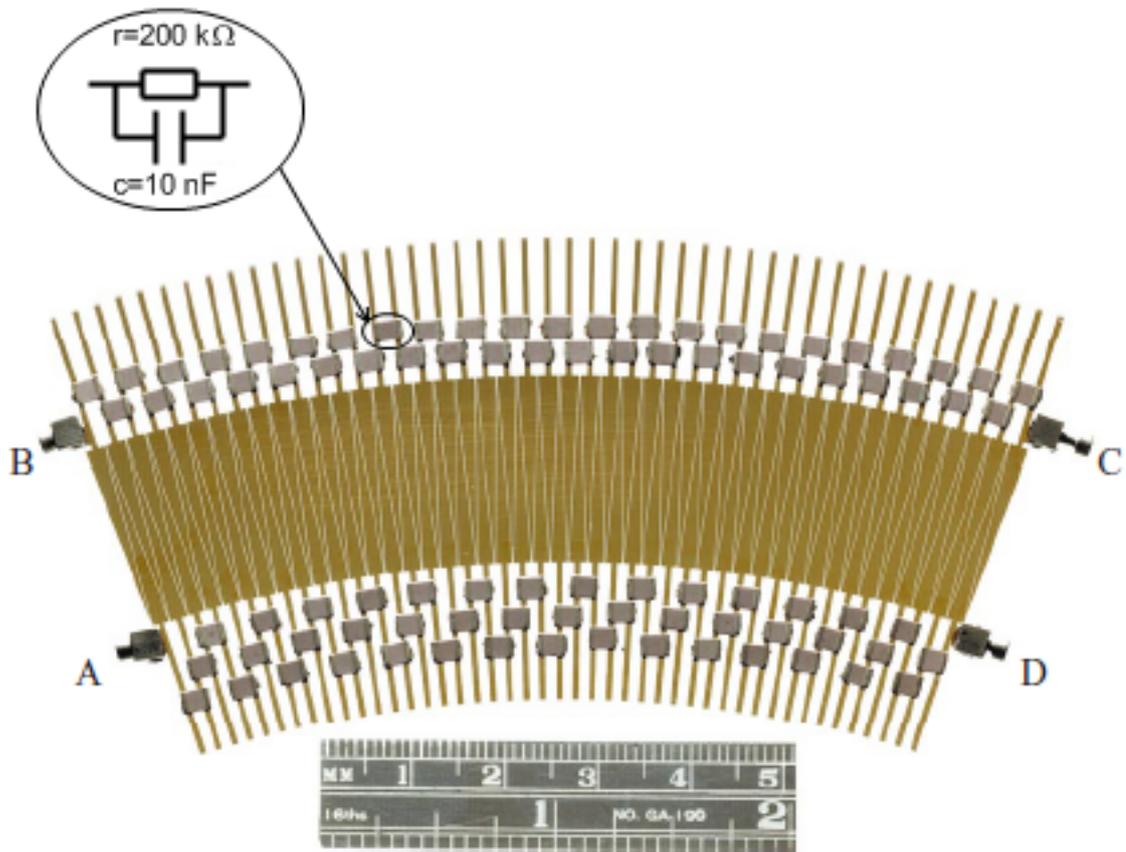


Figura 2.7: (Foto extraída de [49]) Ilustração do detector sensível à posição

trons provenientes das MCPs incidem sobre o detector, a diferença de potencial elétrico entre os amplificadores indica a posição de origem. O canal de ângulo de espalhamento pode ser determinado pela razão  $(A + B)/(A + B + C + D)$  e o canal de 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 [50], conforme mostrado na figura 2.8.

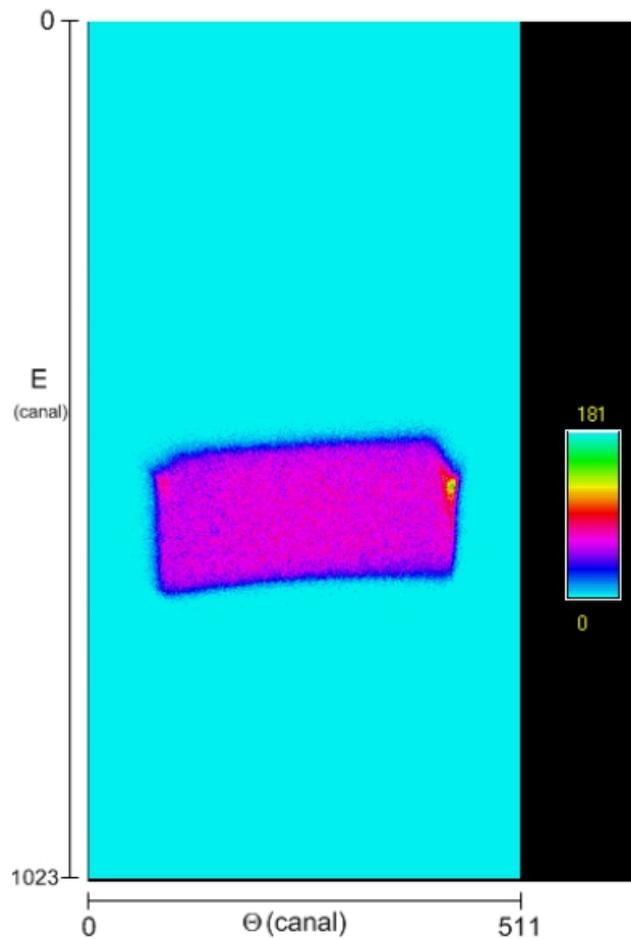


Figura 2.8: Espectro gerado em uma medida de MEIS

A informação de ângulo e energia de cada canal é obtida pela posição em ângulo do detector, que é fixa durante a medida, e pelas tensões aplicadas no TEA, de acordo com a calibração em energia feita uma única vez quando o sistema é instalado. O espectro correspondente a dada janela de energia é gerado a partir desse histograma, após ser feita uma correção da distorção na posição dos canais de energia devido à construção do PSD, (efeito “dente de serra”) e uma correção da diferença de eficiência de cada canal. Finalmente é feito um corte em ângulo e em energia para eliminar os efeitos de borda. O espectro final, após essas correções, tem 300 x 120 canais, conforme mostrado na figura 2.9. Durante o experimento, várias janelas de energias são medidas, mudando as tensões aplicadas no TEA após cada aquisição, a fim de gerar o espectro para o intervalo de energias desejado.

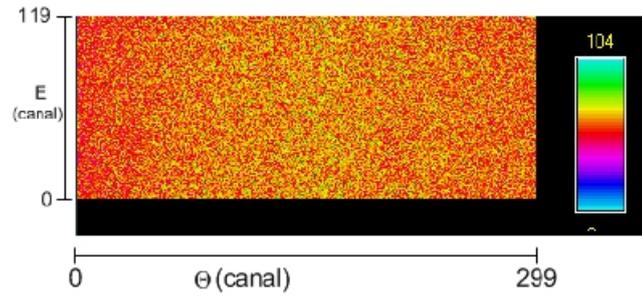


Figura 2.9: Espectro gerado em uma medida de MEIS, após as correções.

## 2.3 Microscopia eletrônica de transmissão

TEM é uma técnica de imagem por transmissão de feixe de elétrons e é muito usada para caracterização de nanoestruturas, na determinação de distribuição de tamanhos, forma geométrica e densidade de nanoestruturas. É possível obter imagens com boa definição de detalhes e resolução subnanométrica. Utilizamos a técnica para fazer uma imagem de alta magnificação e para obter a distribuição de tamanhos dos QDs. Na microscopia eletrônica de transmissão, um feixe de elétrons com alta energia atravessa uma região suficientemente fina da amostra. Os elétrons transmitidos são focalizados e detectados em uma tela de observação. O microscópio eletrônico de transmissão é composto por uma fonte de elétrons, uma coluna onde os elétrons são acelerados e um conjunto de lentes magnéticas. O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão, ilustrado na figura 2.10, pode ser encontrado nas referências [51, 52]. Nesse trabalho utilizamos o microscópio JEM2010 de 200 kV da Jeol, do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

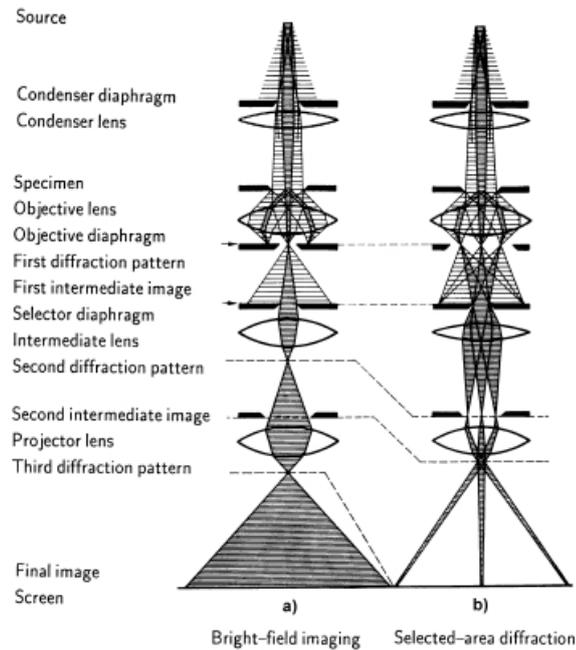


Figura 2.10: (Figura extraída de [51], figura 4.16) Esquema básico do microscópio eletrônico de transmissão, mostrando o diagrama de raios para o modo imagem e para o modo difração de elétrons.

## 2.4 Espectroscopia de fotoluminescência

A espectroscopia fotoluminescência (PL) foi utilizada para medir o espectro de emissão dos quantum dots, que está diretamente relacionado com o diâmetro dos seus núcleos. A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica não destrutiva de análise que consiste em incidir um feixe de luz na amostra e medir a luz emitida pela mesma. A energia do feixe incidente é absorvida, excitando a amostra, e no processo de relaxação o excesso de energia é liberado, podendo ou não resultar em emissão de luz (radiativa e não radiativa, respectivamente). No processo radiativo, os elétrons no estado excitado decaem emitindo fótons de menor energia do que os fótons do feixe. Com essa técnica, pode-se obter informações sobre os estados eletrônicos envolvidos nessas transições. Nesse trabalho, utilizamos o sistema de fotoluminescência do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, adquirido da empresa ACTON. O sistema conta com um laser de argônio Melles Griot 35 IMA 410-120, que emite 488nm, um laser CW de 266 nm FQCW 266 - 10 da Cryslas, um monocromador e um sistema eletrônico que conecta o monocromador a um computador. A fotoluminescência é coletada por um CCD PIXIS 256BR UV, conectado ao computador através de uma porta USB. Antes de incidir na amostra o feixe passa por um filtro de densidade neutra, usado para controlar a potência do laser na amostra. A potência é medida com um medidor COHERENT modelo Fieldmaster power energy meter 33-0506. O feixe incide na amostra a um ângulo de  $60^\circ$  com a normal, para evitar que

o feixe refletido incida no monocromador. Além disso, é utilizado um filtro passa baixa na entrada do monocromador, para bloquear comprimentos de onda próximos ao do feixe incidente. O arranjo experimental é mostrado na figura 2.11. Utilizamos o laser CW de

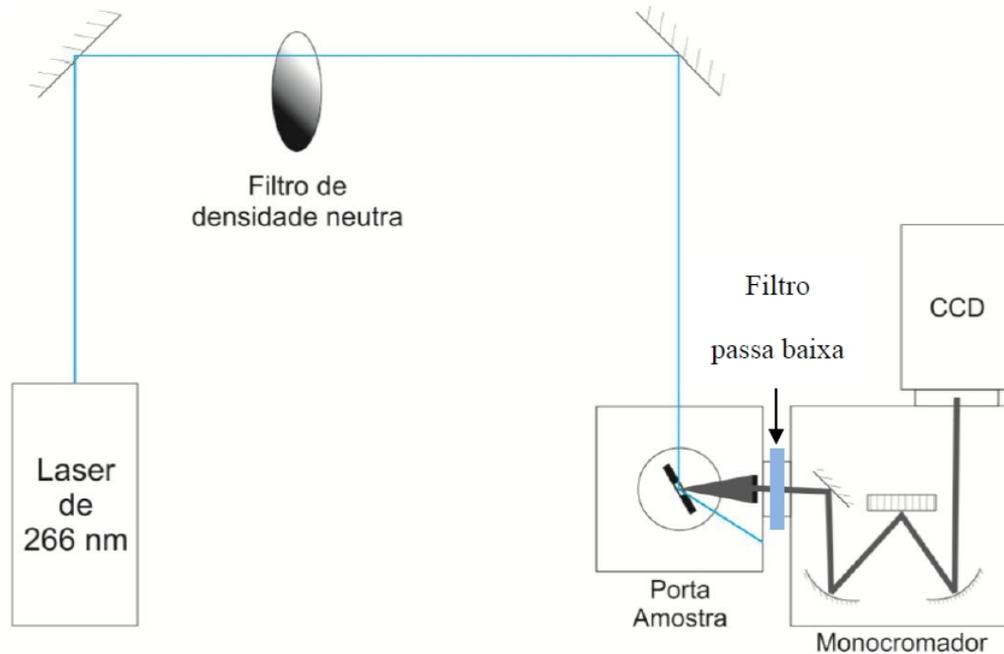


Figura 2.11: Diagrama esquemático do arranjo experimental para medidas de PL. Nesse trabalho utilizamos o laser de 266 nm. O filtro de densidade neutra foi ajustado para que a potência na amostra fosse de 1 mW e utilizamos um filtro passa baixa para bloquear comprimentos de onda abaixo de 290 nm.

266 nm, com 1 mW de potência, para excitar a amostra e utilizamos um filtro de 290 nm na entrada do monocromador para bloquear fótons com energias maiores do que 4,28 eV (comprimento de onda menor do que 290 nm).

### 3 *Simulação de espectros de MEIS*

Para obter informações da amostra através do espectro de MEIS, comparamos o espectro experimental com o espectro simulado, que reproduz os processos físicos responsáveis pela obtenção do espectro de espalhamento de íons. Os parâmetros que queremos determinar são variados na simulação, até que se obtenha o melhor ajuste sobre o espectro real. Em espectros de MEIS, onde medimos a energia final dos íons, o caminho percorrido pelo íon dentro do material, e conseqüentemente a energia perdida nessa trajetória, é extremamente importante para a forma do espectro. Portanto a simulação do espectro de MEIS para amostras nanoestruturadas, cuja forma não possui simetria planar, é bem diferente em relação a amostras compostas de filmes, onde a única dimensão espacial relevante é a espessura. Nesse capítulo será discutido a simulação de MEIS para análise de nanoestruturas. Quando um íon, inicialmente com energia  $E_0$ , incide em um material, a probabilidade de ele ser detectado com uma energia  $E$ , devido ao espalhamento no elemento  $i$  em um volume  $dV$ , localizado na  $\gamma$ -ésima posição  $(x,y,z)$  da amostra é dada por

$$\begin{aligned} dH_{i\gamma}(E) &= x_i Q \Omega \sigma_i(E_1, \Theta) f_\gamma(E - E_{out}, \sigma_E) F^+(E) N dV, \\ E_1 &= E_0 - \Delta E_1(x, y, z), \\ E_{out} &= K_i(\Theta) E_1 - \Delta E_2(x, y, z), \end{aligned} \quad (3.1)$$

onde  $x_i$  é a concentração do  $i$ -ésimo elemento em  $dV$ ,  $Q$  é a dose de íons,  $E_1$  é a energia do íon logo antes do espalhamento,  $\Omega$  é o ângulo sólido do detector,  $\sigma_i(E_1, \Theta)$  é a seção de choque de espalhamento,  $N$  é a densidade atômica e  $\Delta E_1(x, y, z)$  e  $\Delta E_2(x, y, z)$  são a energia perdida respectivamente na entrada e na saída do íon em relação a posição  $(x,y,z)$  onde ocorre o espalhamento. Se a amostra for um filme, a quantidade de energia que um íon perde para chegar na posição do espalhamento e a quantidade de energia perdida para sair da amostra após o espalhamento dependem apenas da profundidade  $\Delta x$  onde o mesmo ocorre, conforme mostrado na figura 3.1. Assim o método usual para produzir o espectro simulado é o seguinte:

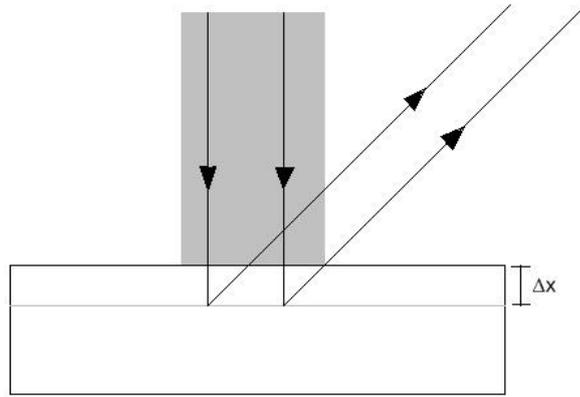


Figura 3.1: Espalhamento em um filme. Para qualquer íon espalhado a uma mesma profundidade  $\Delta x$  o caminho percorrido dentro da amostra antes e depois do espalhamento será o mesmo.

- divide-se a amostra em pequenas fatias paralelas à superfície com espessura  $dx$ , sendo que cada fatia representa uma profundidade  $x$  onde ocorre o espalhamento,
- para a  $\gamma$ -ésima fatia, calcula-se o caminho percorrido pelo íon na entrada para atravessar as fatias anteriores e o caminho percorrido na saída,
- calcula-se a energia perdida pelo íon na entrada  $\Delta E_1$ , o *straggling* na entrada  $\Delta W_1^2$ , a energia perdida na saída  $\Delta E_2$  e o *straggling* na saída  $\Delta W_2^2$
- para cada elemento presente na fatia, calcula-se

$$H_{i\gamma}(E) = x_i \sigma_i(E_1, \Theta) f_\gamma(E - E_{out}, \sigma_E) F^+(E) \quad (3.2)$$

onde  $f_\gamma(E - E_{out}, \sigma_E)$  é a distribuição da perda de energia em torno de  $E_{out}$  devido ao *straggling* e  $F^+(E)$  é a fração de íons que chega ao detector com carga  $+e$ ,

- a distribuição de cada fatia é somada para gerar o espectro de MEIS  $H_i(E)$  para cada elemento,
- o espectro de MEIS total  $H(E)$  é obtido somando os espectros de todos os elementos.

Para analisar nanoestruturas, esse método não é adequado. Primeiro porque as nanoestruturas, em geral, são tridimensionais portanto distância entre a superfície (que não é plana) e a posição de espalhamento, em geral tem componentes  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  e  $\Delta z$ , como mostra a figura 3.2. Para simular o espectro para nanoestruturas utilizamos o método Monte Carlo, como proposto em [25]. Além disso, uma amostra pode conter estruturas com diversas

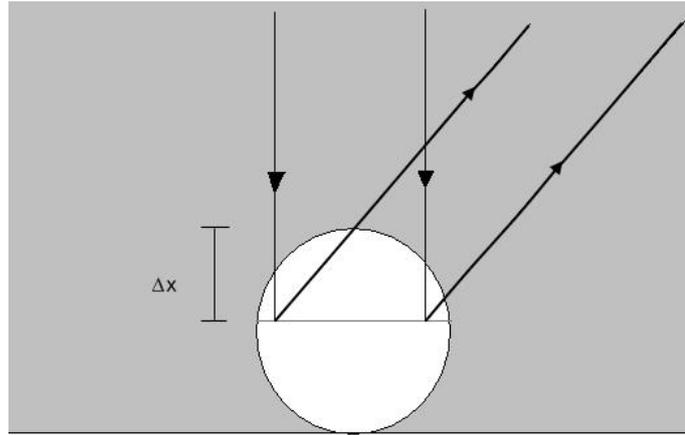


Figura 3.2: Espalhamento em uma nanopartícula. Para íons espalhados a uma mesma profundidade  $\Delta x$  o caminho percorrido dentro da amostra antes e depois do espalhamento não será necessariamente o mesmo.

geometrias e tamanhos e a superfície iluminada pelo feixe contém um grande número de nanoestruturas, portanto deve-se levar em conta essas geometrias, suas distribuições de tamanhos e a densidade de estruturas. Assim o método de simulação é:

- divide-se a amostra em várias nanoestruturas com suas geometrias e distribuições de tamanho,
- divide-se cada nanoestrutura em pequenos cubos com volume  $dxdydz = (dl)^3$ , sendo que cada cubo representa uma posição  $(x, y, z)$  onde ocorre o espalhamento,
- a cada iteração, uma geometria  $g$ , um tamanho  $t$  e uma posição de espalhamento  $\gamma$  são gerados aleatoriamente,
- para o  $\gamma$ -ésimo cubo, calcula-se o caminho percorrido pelo íon na entrada e na saída da respectiva posição de espalhamento, levando em conta a probabilidade de o íon atravessar mais de uma estrutura nessas trajetórias de acordo com a densidade de nanoestruturas da amostra,
- calcula-se a energia perdida pelo íon na entrada  $\Delta E_1$ , o *straggling* na entrada  $\Delta W_1^2$ , a energia perdida na saída  $\Delta E_2$  e o *straggling* na saída  $\Delta W_2^2$
- para cada elemento presente nessa posição, calcula-se  $H_{i\gamma}(E)$ ,
- a distribuição de cada cubo é somada para gerar o espectro de MEIS  $H_i(E)$  para cada elemento,

- o espectro de MEIS total  $H(E)$  é obtido somando os espectros de todos os elementos.

Nesse trabalho utilizamos o programa PowerMeis, descrito no Apêndice A, que foi desenvolvido para simular espectros de MEIS para qualquer tipo de amostra nanoestruturada. Com o uso desse programa, desenvolvemos um estudo de como as propriedades das nanoestruturas, como forma geométrica, densidade de partículas e distribuição de tamanhos afetem a forma do espectro de MEIS [B.2].

A sensibilidade da técnica quanto à forma das nanopartículas, depende do caminho médio percorrido pelos íons na trajetória incidente e na trajetória de saída, podendo ser interpretado como uma incerteza adicional na perda de energia, conhecido como “*straggling* de forma”. Esse efeito depende da combinação entre a forma geométrica e os ângulos de incidência e de detecção.

A distribuição de tamanhos, introduz uma incerteza no caminho médio percorrido pelos íons e portanto na perda de energia. A diferença nesse caso, em relação ao *straggling* de forma, é que o *straggling* da distribuição de tamanhos não depende dos ângulos.

O efeito da densidade de partículas sobre a superfície, é a maior ou menor probabilidade de o feixe atravessar partículas adjacentes à partícula onde ocorre o espalhamento, na trajetória de incidência ou na trajetória de saída. Esse efeito é fortemente dependente do ângulo.

Portanto, para um dado ângulo de incidência, a coleção de espectros de energia para um intervalo de ângulos de espalhamento, pode ser visto como uma assinatura da forma geométrica da amostra nanoestruturada. Isso significa que para obter informações de nanoestruturas com a técnica MEIS, é importante analisar diferentes ângulos de espalhamento.

Os parâmetros de perda de energia foram obtidos do programa SRIM 2011 ([www.srim.org](http://www.srim.org)) [53], o *straggling* foi calculado pela correção de Yang-O’Connor da fórmula de Chu [36] e o  $\sigma_0$  da distribuição de perda de energia EMG (equação 2.8), foi obtido do programa CasP [47]. A resolução experimental no equipamento do IF-UFRGS é  $\frac{\delta E}{E} = 4 \times 10^{-3}$ .

## 4 Caracterização de quantum dots núcleo-casca de CdSe/ZnS

### 4.1 Amostras

Nesse trabalho utilizamos os *quantum dots* (QDs) núcleo-casca de CdSe/ZnS comerciais da Evident Technologies, denominados EviDots ED-C11-TOL-0620, Maple Red-Orange [54]. Essa amostra é comercializada na forma líquida com os QDs diluídos em tolueno na concentração  $2,2 \frac{mg}{mL}$ . Esses QDs possuem um núcleo de CdSe recobertos por uma casca de ZnS e são estabilizadas por óxido de trioctilfosfina (TOPO), como ilustrado na figura 4.1.

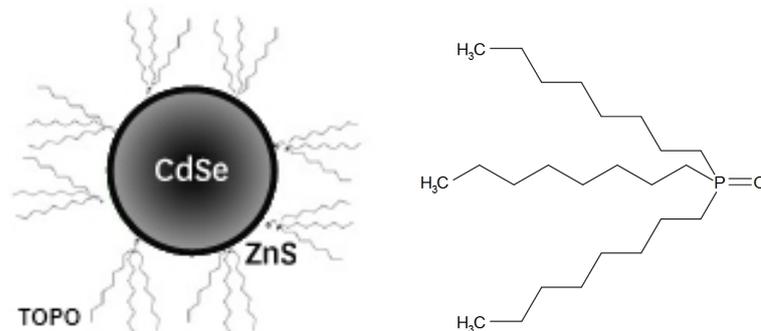


Figura 4.1: Nanopartícula núcleo-casca estabilizada por TOPO

#### 4.1.1 Preparação das amostras

Para análise de materiais por feixes de íons, as amostras devem ser sólidas e resistentes à pressão de vácuo. No caso da técnica MEIS, a pressão na câmara de análise encontra-se tipicamente no intervalo de  $1 \times 10^{-8}$  e  $1 \times 10^{-10}$  mbar. A preparação de amostras, no nosso caso, consiste em aplicar os QDs sobre a superfície de um substrato sólido de forma que elas fiquem fortemente adsorvidas no mesmo. Além disso, queremos analisar a estrutura interna dos QDs e para isso, é importante que os QDs não fiquem muito próximos uns dos outros, de forma que cada íon, idealmente, atravessasse apenas com um QD antes

de ser detectado. Caso muitos íons atravessem QDs vizinhos ao do espalhamento, há um alargamento nos picos do espectro de MEIS e dessa forma o espectro passa a ter a informação da distribuição e densidades de QDs na superfície da amostra, ficando mais difícil evidenciar as informações referentes à estrutura interna dos QDs. O ideal é que os QDs estejam homoganeamente distribuídos em uma superfície plana e razoavelmente afastados uns dos outros, mas com suficiente densidade de partículas para que se tenha uma boa intensidade no espectro de MEIS. Portanto o método de deposição deve tentar minimizar a quantidade de aglomerados de QDs.

Inicialmente fizemos uma diluição em tolueno da solução original e fizemos uma deposição, aplicando uma gota da mesma, sobre uma superfície de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  de silício (1 0 0). Após a secagem do tolueno, medimos as concentrações dos elementos presentes na amostra por RBS, verificando que os QDs ficam adsorvidos na superfície. Baseados nessa informação preparamos 3 frascos com diferentes diluições em tolueno. As concentrações são mostradas na tabela 4.1.

Amostra	Concentração de QDs ( $\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ )
V1	2200,00
V2	68,75
V3	3,82
V4	0,21

Tabela 4.1: Concentração de QDs utilizados para preparação das amostras, sendo V1 o frasco com a concentração comercial, V2, V3 e V4 são diluições de V1 em tolueno

O objetivo é tentar se aproximar do modelo ideal de amostra, variando a concentração de QDs na solução líquida e variando a quantidade de líquido aplicado na superfície do silício. Inicialmente preparamos uma amostra de cada frasco, V2, V3 e V4, sobre silício e analisamos por RBS para determinar a variação na densidade de QDs na superfície, como mostrado na figura 4.2. As medidas de RBS foram feitas com um feixe de 2 MeV de  $\text{He}^{++}$  e os espectros de RBS foram normalizados pela carga entregue à amostra durante a aquisição. Observamos que no espectro da amostra V2, existe um excesso de contagens de fundo (*background*) na região dos picos de Cd, Se e Zn. O fato desse fundo decrescer com a energia após o pico do Zn indica uma grande quantidade de aglomerados de QDs nessa amostra. Esse efeito é muito menor na deposição da amostra V3, que tem menor densidade de QDs. Na deposição da amostra V4, não podemos observar contagens de espalhamento nos elementos que compõem os QDs, o que indica que a densidade de partículas sobre a superfície é extremamente baixa e portanto essa concentração de QDs não é adequada para o nosso estudo. Baseado nessa análise, a amostra V3 foi selecionada

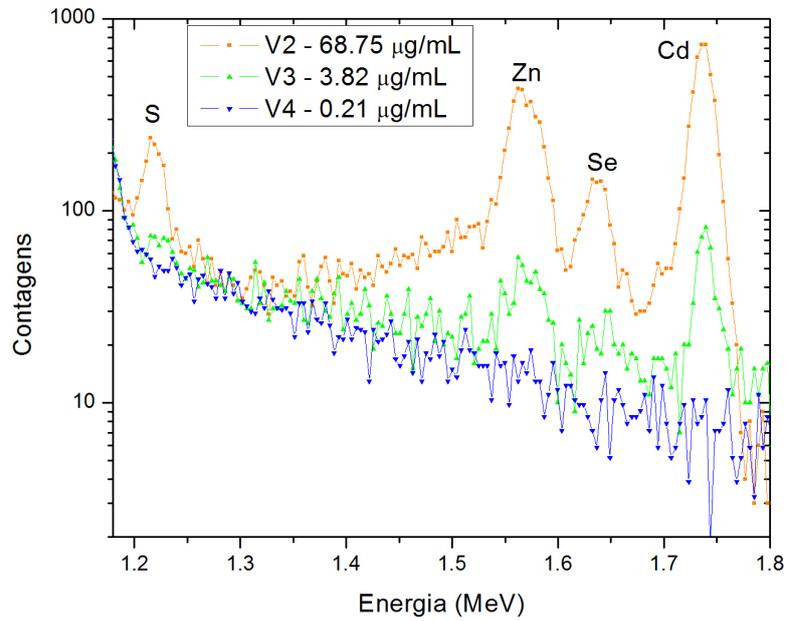


Figura 4.2: Comparação entre as diferentes diluições de QDs, aplicados sobre uma superfície de silício.

para a caracterização da estrutura interna dos QDs. O espectro de MEIS referente a essa deposição é mostrado em detalhe na figura 4.3. Nesse espectro podemos perceber que os

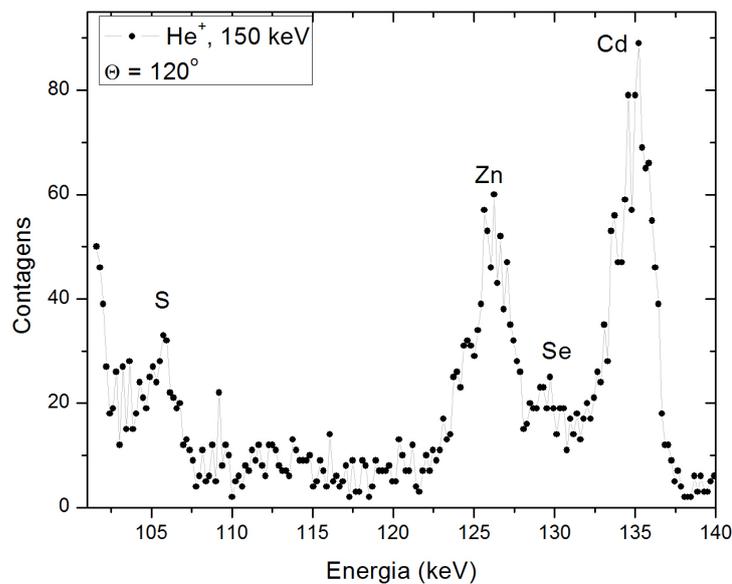


Figura 4.3: Espectro de MEIS da primeira deposição dos QDs da solução V3 em substrato de Si(1 0 0)

picos dos elementos ainda são largos, de forma há uma superposição entre os picos de cádmio, selênio e zinco, o que indica que a quantidade de aglomerados de QDs presentes

nessa superfície ainda é considerável. A partir desse resultado, fizemos novas deposições da solução V3 variando a quantidade de solução aplicada. Os substratos de silício foram limpos, pelo método de limpeza química RCA [55], uma semana antes da deposição, permitindo a formação de uma fina camada de óxido nativo. Várias deposições dessa diluição foram feitas e avaliadas por RBS, mas não conseguimos uma amostra reprodutível com baixa quantidade de aglomerados e boa estatística de QDs. Por essa razão aperfeiçoamos o método de deposição, deixando a amostra girar em um *spinner* durante a secagem do tolueno. Na figura 4.4 mostramos a variação na densidade de QDs depositados, na região

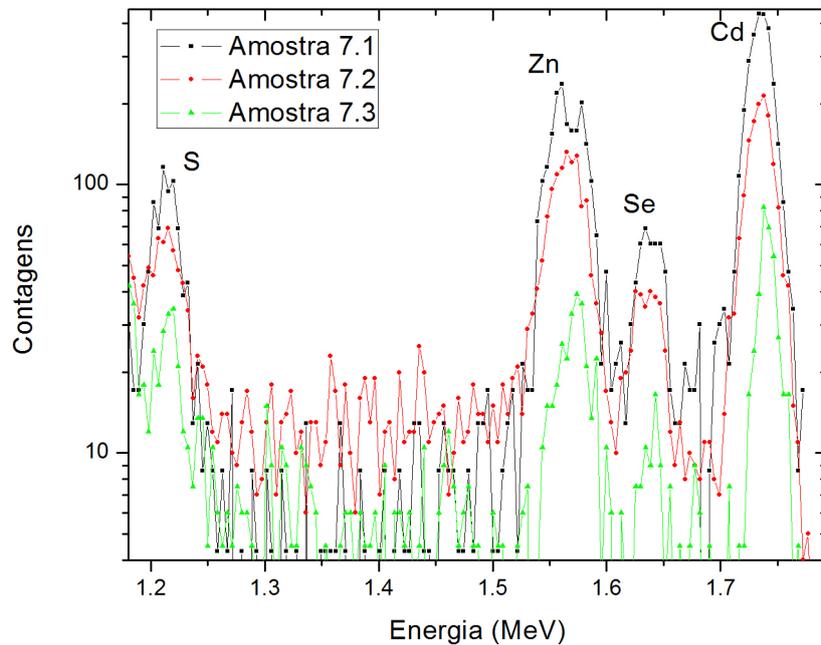


Figura 4.4: Análise de RBS dos diferentes métodos de deposição de QDs sobre Si (1 0 0)

central da amostra, em uma amostra com secagem em repouso, uma preparada no *spinner* com velocidade de rotação de 250 rpm e outra preparada no *spinner* com o dobro da velocidade de rotação, denominadas amostra 7.1, amostra 7.2 e amostra 7.3 respectivamente. Podemos observar que, nessa região central, a densidade de QDs se reduz com o aumento da velocidade de rotação e na amostra 7.3 os picos ficam bem separados e com baixo *background*. Selecionamos a amostra 7.3 e fizemos novas medidas de RBS, com maior tempo de aquisição. O resultado é mostrado na figura 4.5. Foi possível observar nessa amostra, medindo diferentes regiões da mesma que a densidade de partículas é uniforme sobre a superfície do substrato e não apenas na região central.

Para determinar as concentrações elementares dos QDs por PIXE, depositamos a

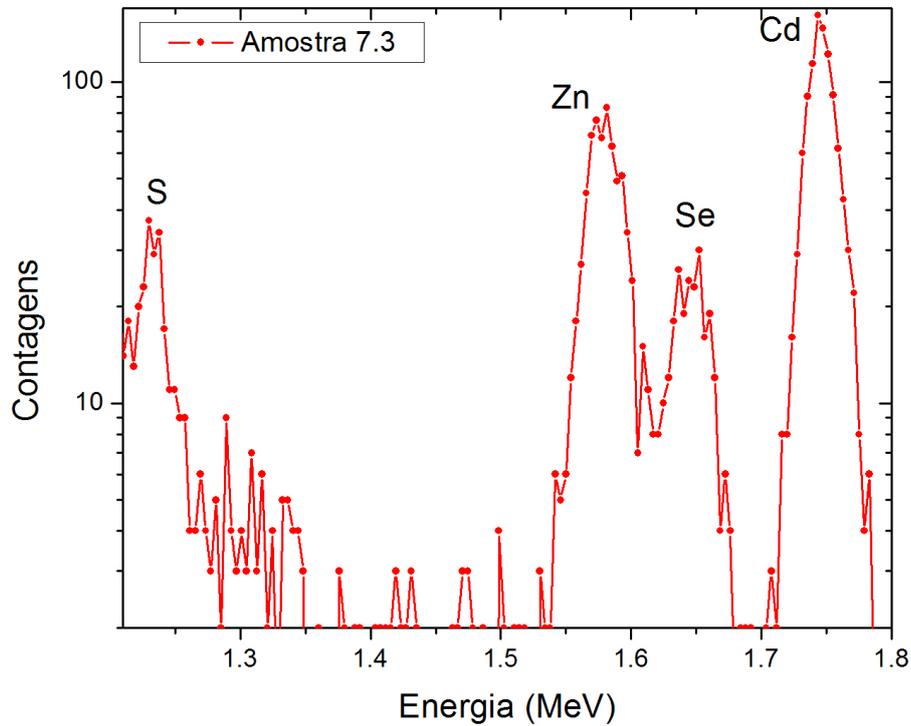


Figura 4.5: Análise de RBS com alta estatística, da amostra 7.3

amostra líquida sobre uma fita carbono, para evitar a sobreposição do pico de fósforo com o intenso pico de silício do substrato usado nas amostras preparadas para MEIS.

Para as imagens de TEM, pingamos a amostra do vidro 3 em uma grade comercial para microscopia, feita de cobre e revestida por carbono, utilizada no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

## 4.2 Caracterização dos nanocristais

Nosso objetivo é focar a técnica MEIS na determinação da estrutura interna dos *quantum dots*, por isso a caracterização dos parâmetros globais das amostras devem ser preferencialmente determinados por outras técnicas, a fim de fixar esses parâmetros no ajuste dos espectros. Para isso utilizamos TEM, para determinar a distribuição de tamanhos, RBS e PIXE, para determinar as concentrações dos elementos na amostra.

### 4.2.1 Distribuição de tamanhos

Primeiramente fizemos imagens de TEM para observar os QDs em alta resolução, figura 4.6 (c), e para determinar a distribuição de tamanhos dos mesmos, figura 4.6 (a) e (b). Na imagem de alta resolução podemos ver que não há um bom contraste entre os

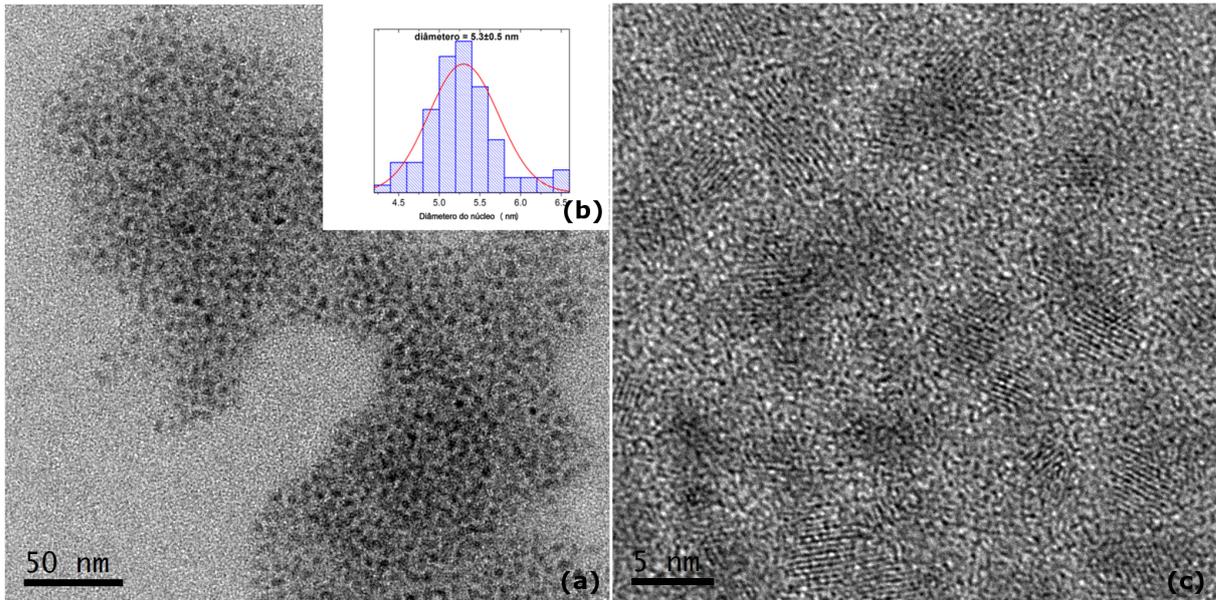


Figura 4.6: Imagem de TEM dos QDs de CdSe/ZnS. (a) Imagem usada para determinação da distribuição de diâmetros dos núcleos dos QDs. (b) Histograma dos diâmetros. (c) Maior magnificação para mostrar a estrutura cristalina dos nanocristais.

QDs e o substrato de carbono. Podemos observar apenas o padrão cristalino do núcleo dos QDs, mas não o contorno destes nem a estrutura core-shell. A partir de imagens de várias regiões da amostra, como a da figura 4.6 (a), obtivemos a distribuição de diâmetros dos núcleos dos QDs, mostrada em 4.6 (b). Isso foi feito, medindo o diâmetro da região visível dos QDs em cada imagem. Iniciamos nossas análises de MEIS supondo que o núcleo de CdSe tenha diâmetro de 5,3 nm e ajustando esse valor nas simulações no PowerMeis até obtermos o melhor ajuste.

### 4.2.2 Fotoluminescência

A principal característica dos QDs é que as suas propriedades ópticas são quantizadas, portanto eles possuem um comprimento de onda de emissão que depende dos seus diâmetros. Dessa forma, o espectro de fotoluminescência pode dar informação da distribuição de tamanhos dos QDs na amostra. Os QDs utilizados nesse trabalho possuem uma relação entre os comprimentos de onda e a posição do pico de emissão óptica, descritos na tabela 4.2, de acordo com o fabricante [54]. Os diâmetros foram estimados pelo fabricante,

Comprimento de onda de emissão (nm)	Diâmetro (nm)
490	1,9
520	2,1
540	2,4
560	2,6
580	3,2
600	4,0
620	5,2

Tabela 4.2: Diâmetro por posição do pico de emissão dos QDs EviDots core-shell de CdSe/ZnS [54]

pela posição do primeiro pico de absorção, de acordo com ajuste de dados experimentais [56]. Realizamos medidas de fotoluminescência na amostra 7.3, para obter o espectro de emissão. A amostra, à temperatura ambiente, foi excitada com um laser de 266 nm e o espectro de emissão é mostrado na figura 4.7. A posição do pico de emissão, em 612 nm,

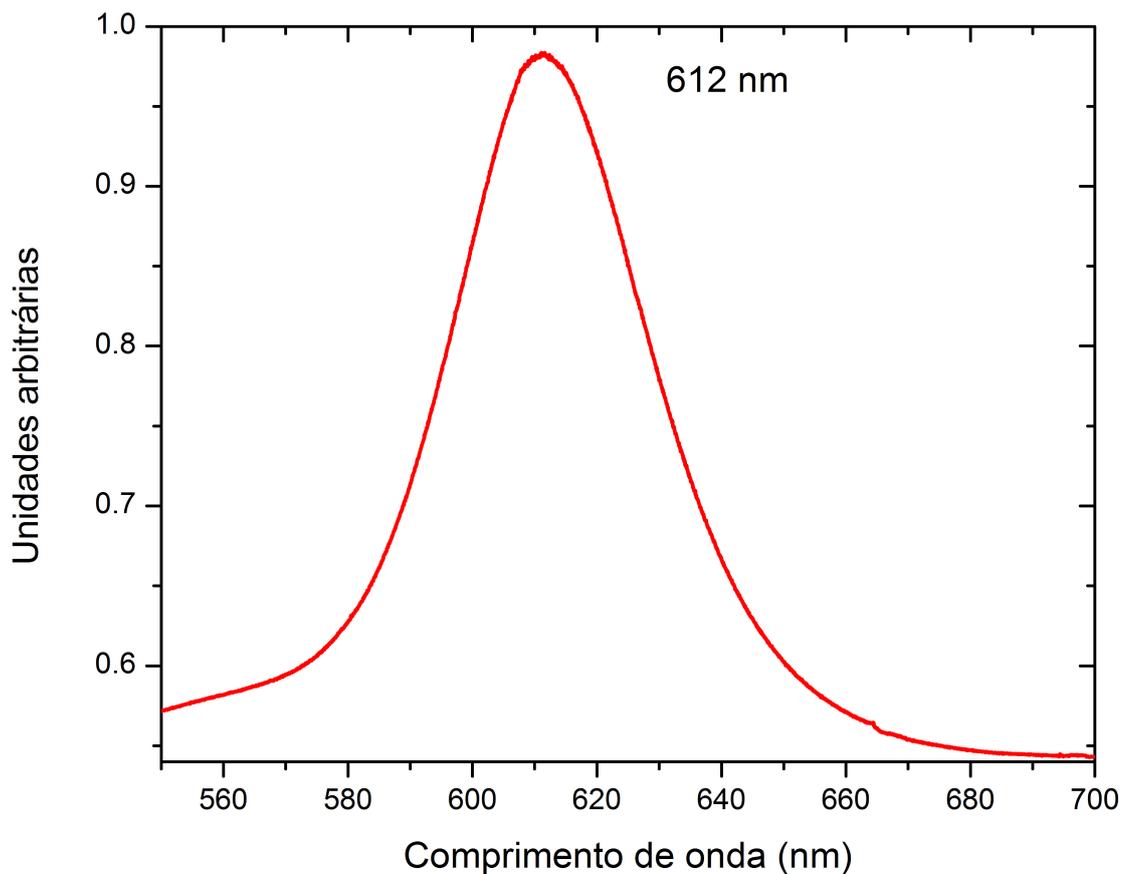


Figura 4.7: Espectro de emissão de fotoluminescência da amostra 7.3. O pico de emissão é localizado em 612 nm com um FWHM de 39 nm

está de acordo com o informado pelo fabricante, e corresponde a um núcleo de CdSe com

$5,16 \pm 0,89$  nm de diâmetro.

### 4.2.3 Concentrações elementares

As concentrações relativas dos elementos presentes nos QDs, na amostra 7.3, podem ser obtidas a partir das áreas dos picos do espectro de RBS da figura 4.5. A partir dessas razões de concentração, podemos calcular a estequiometria das composições químicas dos QDs. A área do pico de um elemento no espectro de RBS é proporcional à seção de choque de espalhamento e à concentração do elemento. A seção de choque de espalhamento é proporcional ao quadrado do número atômico do elemento (equação 2.3). Então a razão das concentrações entre 2 elementos é obtida por

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{A_i Z_0^2}{A_0 Z_i^2}, \quad (4.1)$$

onde  $A_i$  é a área do pico referente ao elemento  $i$  no espectro de RBS e  $n_i$  é a concentração desse elemento. Entretanto, existe uma certa concentração de fósforo presente na amostra, na composição do TOPO que estabiliza os QDs (figura 4.1). Nos espectros de MEIS e RBS, o pico do enxofre não é distinguível do pico do fósforo, portanto o pico identificado como S nesses espectros na verdade é uma soma das contagens de espalhamento de enxofre e de fósforo (S+P). Para determinar a quantidade relativa entre fósforo e enxofre utilizamos a técnica PIXE. Porém, no espectro de PIXE, os picos de raios X característicos para o fósforo e para o silício aparecem muito próximos, como podemos ver no espectro da amostra 7.3 (figura 4.8). A concentração de fósforo é muito menor do que a concentração do silício, uma vez que o silício compõem todo o substrato e o fósforo está presente apenas na superfície dos QDs. Por essa razão, não se pode ver esse pico isolado na presença do pico de silício. Isso impossibilita o uso da técnica PIXE na análise das concentrações de enxofre e fósforo da amostra 7.3. Por esse motivo, fizemos uma preparação de amostra específica para medir as concentrações por PIXE.

#### Concentração de enxofre e de fósforo

Enquanto no MEIS o objetivo é analisar a estrutura interna dos QDs, no PIXE o que importa é determinar as concentrações relativas dos elementos. Portanto nas medidas de PIXE não é necessário que os QDs estejam dispostos em uma monocamada, razoavelmente afastados uns dos outros, em uma superfície plana. Assim sendo, depositamos algumas gotas da solução V2 sobre fita carbono, que é uma cola feita a base de carbono, de forma que a deposição seja homogênea. Fizemos medidas de PIXE em uma fita carbono

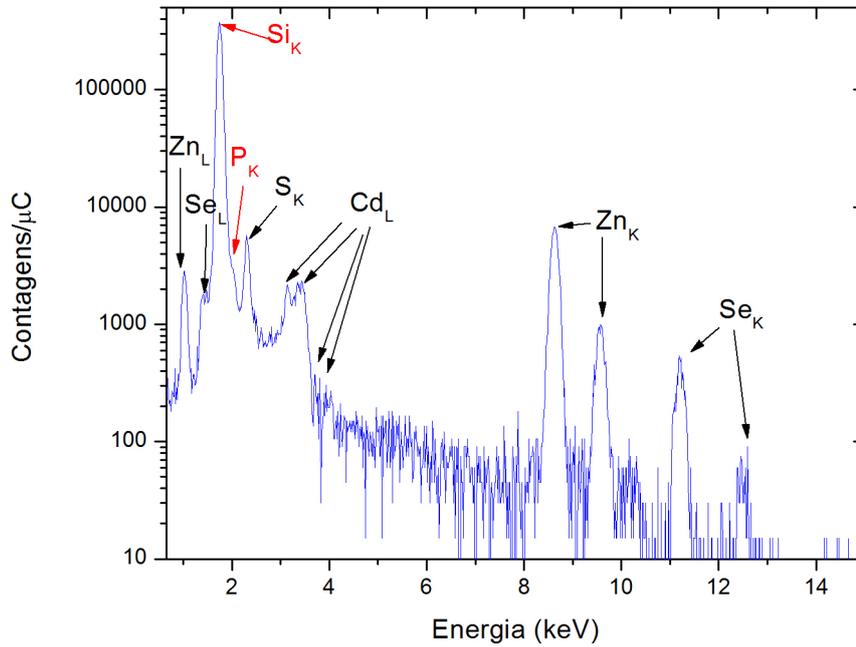


Figura 4.8: Espectro de PIXE da amostra 7.3, destacando os picos de Si e P. Pode-se ver que na presença do pico Si, o pico P não é distinguível, o que inviabiliza a análise da concentração de fósforo

pura, e nas amostras de fita carbono com os QDs depositados. O espectro de PIXE obtido de uma dessas amostras, juntamente com o espectro da fita, é mostrado na figura 4.9. Primeiro fizemos uma medida das concentrações elementares da fita carbono pura (espectro de cima na figura 4.9), para verificar que esta não contém os elementos presentes nos QDs. Podemos observar que, exceto por uma pequena concentração de ferro, não existem elementos pesados presentes nesse material. Em seguida medimos o espectro dos QDs depositados na fita carbono para determinar as concentrações dos elementos. A análise dos espectros de PIXE foi feita com o uso do software GUPIXWIN [57, 58, 59, 60]. Nessa análise, obtivemos a razão  $\frac{n_P}{n_S} = 0,104577$  entre a concentração de fósforo e a de enxofre. Como esses elementos estão presentes apenas nos QDs, utilizaremos esse valor na análise de RBS da amostra 7.3. Desse modo, a concentração relativa de enxofre na amostra 7.3 é dada por

$$\frac{n_S}{n_0} = \frac{A_{S+P}}{A_0} \frac{Z_0^2}{Z_S^2 + 0,104577Z_P^2} \quad (4.2)$$

As frações atômicas de todos os elementos, obtidas por RBS e PIXE, é mostrada na tabela 4.3.

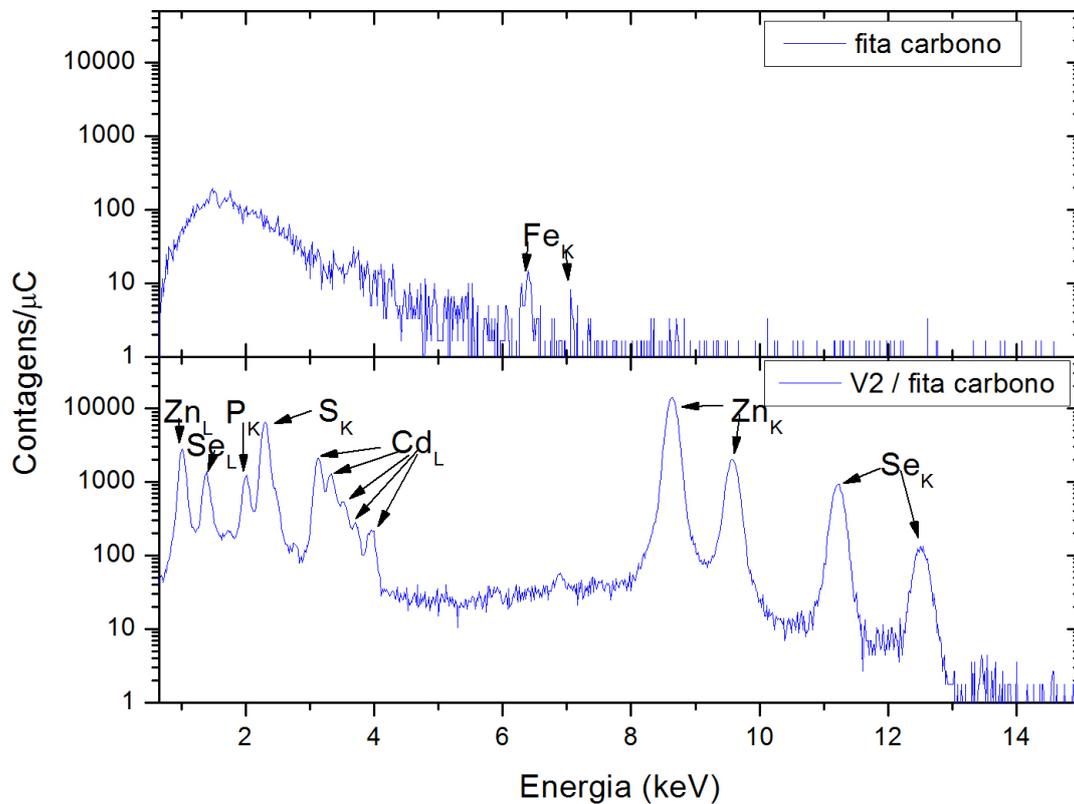


Figura 4.9: Espectro de PIXE de uma fita carbono, usada como substrato, e de uma deposição da solução V2 sobre fita carbono

Elemento	fração atômica
Cd	$0,1879 \pm 0,0194$
Se	$0,0841 \pm 0,0066$
Zn	$0,3129 \pm 0,0150$
S	$0,3758 \pm 0,0216$
P	$0,0393 \pm 0,0031$

Tabela 4.3: Fração atômica dos elementos presentes nos QDs

#### 4.2.4 Análise da estrutura núcleo-casca

Utilizando a técnica MEIS, estudamos a estrutura núcleo-casca dos *quantum dots*. Os experimentos de MEIS foram feitos com um feixe de  $\text{He}^+$  com 200 keV de energia, incidentes na direção normal à superfície da amostra. O espectro de MEIS da amostra 7.3 é mostrado na figura 4.10 (a). A partir desse espectro 2d, de contagens por ângulo e energia, se obtém o perfil de contagens por energia para o ângulo desejado. Para isso, é feita uma soma dos espectros de uma pequena região de canais em ângulo ao redor do ângulo desejado para se obter uma boa estatística. A soma é feita em 11 canais de

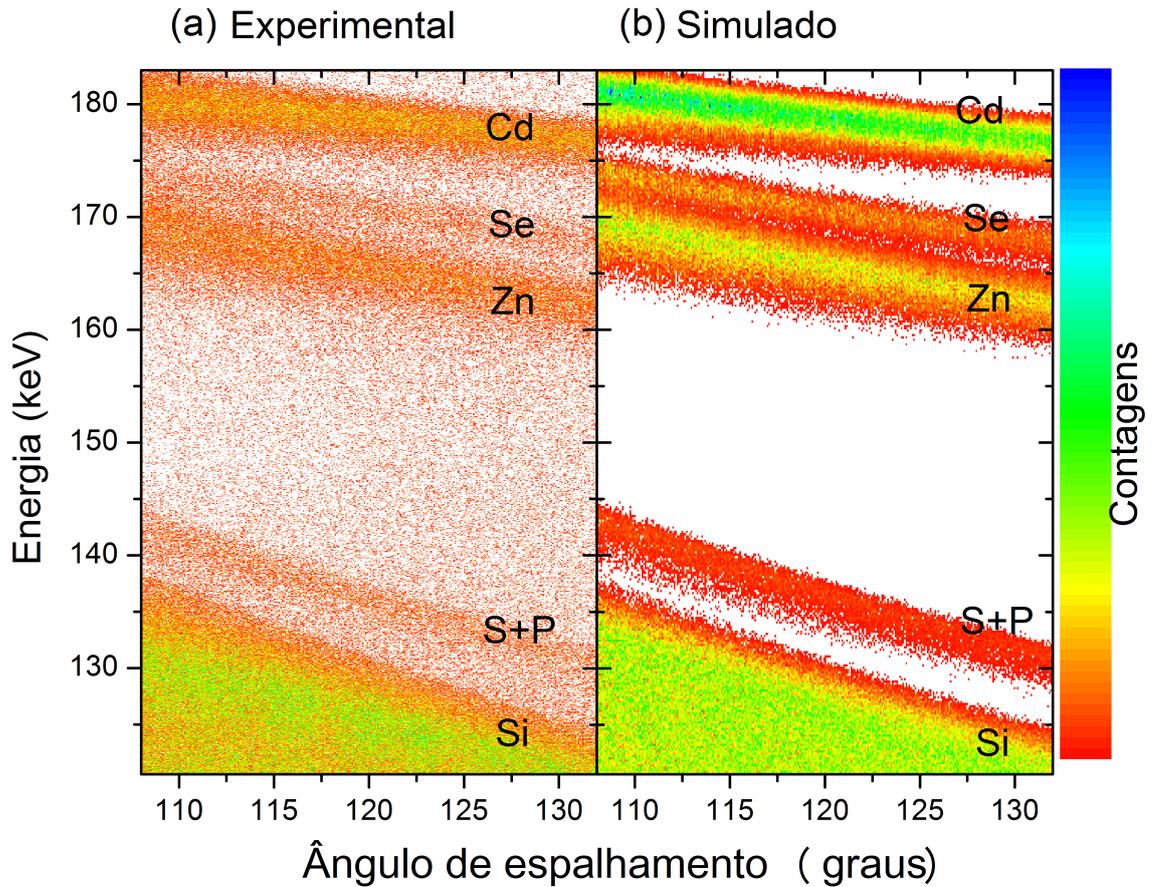


Figura 4.10: (a) Espectro de MEIS da amostra 7.3, com feixe de 200 keV  $\text{He}^+$  incidente na direção normal à superfície. (b) Simulação do espectro de MEIS, feita com o programa PowerMeis

ângulo, o que corresponde a um intervalo de 0,8 graus. O intervalo angular escolhido é pequeno, porque o fator cinemático (equação 2.2) depende do ângulo de espalhamento, motivo pelo qual os picos dos elementos aparecem inclinados no espectro da figura 4.10. Além disso, a perda de energia devido à penetração dos íons dentro do material depende da distância percorrida pelo íon, que por sua vez depende do ângulo de espalhamento. Para filmes, essas diferenças podem ser facilmente calculadas e o espectro de cada canal de ângulo, pode ser corrigido para o ângulo que se quer analisar, antes de fazer uma soma de canais [61]. Para nanoestruturas apenas o fator cinemático pode ser corrigido. Como o fator cinemático depende das massas, a correção teria que ser feita para cada elemento separadamente. Portanto escolhemos agrupar uma região pequena de ângulos e fazer a soma sem correções. Usamos dois perfis na nossa análise, para espalhamento a 120 e 128 graus, como mostrado na figura 4.11. Para obter informações a partir do espectro de MEIS, criamos um modelo da amostra, utilizando as informações já obtidas pelas outras técnicas, e simulamos o espectro no PowerMeis, buscando os parâmetros da estrutura interna dos QDs que melhor ajustam o espectro experimental. O ajuste verdadeiro deve

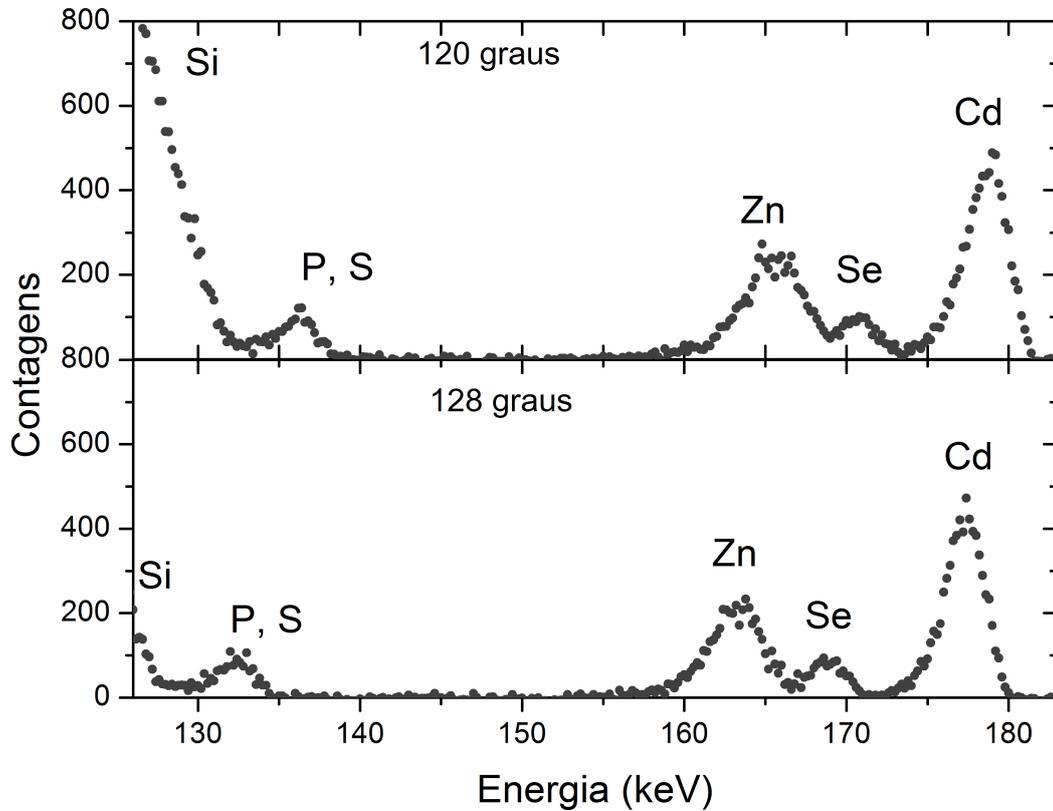


Figura 4.11: Perfis de contagem por energia do espectro de MEIS para os ângulos de espalhamento de 120 e 128 graus 7.3.

ser bom em todo o intervalo de ângulos, por isso, esse melhor ajuste deve ser testado em pelo menos dois ângulos de espalhamento [Anexo B.2]. A partir da qualidade desse ajuste em um amplo intervalo angular, verifica-se a necessidade de criar um novo modelo.

Inicialmente comparamos 2 modelos de QDs: um onde o QD é uma esfera homogênea, contendo todos os elementos químicos igualmente distribuídos - **Modelo 1**, e outro onde o QD é uma esfera núcleo-casca, com um núcleo esférico contendo todo o selênio e todo o cádmio, recoberto por uma casca esférica contendo todo o zinco e todo o enxofre - **Modelo 2**. O TOPO é representado por uma camada de O e P por fora da casca. Esses modelos são ilustrados nas figuras 4.12 (a) e (b).

A partir das concentrações da tabela 4.3, obtemos a configuração para os dois modelos conforme a tabela 4.4. Os fatores de perda de energia foram obtidos da tabela SRIM 2011 [53] e os valores de straggling foram obtidos da correção de Yang e O'Connor da fórmula de Chu [36]. Fizemos os ajustes, variando o raio da nanopartícula nos modelos de QDs. O resultado dessas simulações é mostrado na figura 4.13. O diâmetro obtido para a esfera

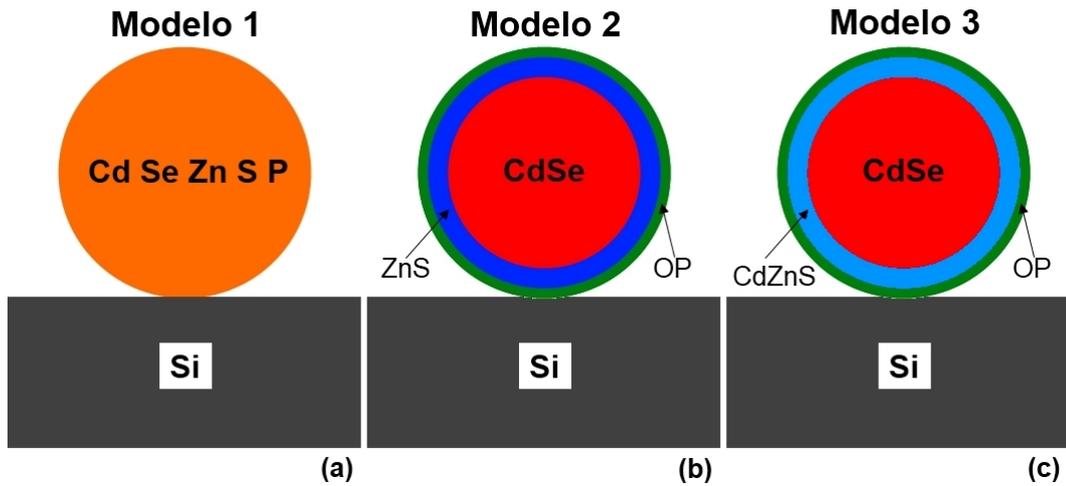


Figura 4.12: Modelagem dos quantum dots na simulação do espectro de MEIS. (a) nano esfera contendo todos os elementos químicos homogeneamente distribuídos. (b) Estrutura núcleo-casca com núcleo de CdSe e casca de ZnS. (c) Estrutura núcleo-casca, com núcleo estequiométrico de CdSe e casca de CdZnS.

no Modelo 1 é de 7,0 nm. Para o Modelo 2, o diâmetro do núcleo é de 5,8 nm com uma casca esférica de 1,5 nm de espessura. Podemos observar nesses espectros, que o pico correspondente ao cádmio não fica bem ajustado em nenhum dos dois modelos, o que

<b>Modelo 1</b>			
Composição	Densidade $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$	$\frac{dE}{dx} \left(\frac{eV}{\text{Å}}\right)$	$\frac{dW^2}{dx} \left(\frac{eV^2}{\text{Å}}\right)$
CdSeZnSP	5,6572	28,45	1862
elemento		fração (%)	
Cd		18,79	
Se		8,41	
Zn		31,29	
S		37,58	
P		3,93	
<b>Modelo 2</b>			
Composição	Densidade $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$	$\frac{dE}{dx} \left(\frac{eV}{\text{Å}}\right)$	$\frac{dW^2}{dx} \left(\frac{eV^2}{\text{Å}}\right)$
CdSe	6,1980	27,68	1546
elemento		fração (%)	
Cd		69,08	
Se		30,92	
ZnS	3,9629	32,98	1826
Zn		45,43	
S		54,57	
TOPO	3,5832	15,59	2000
O		50,00	
P		50,00	

Tabela 4.4: Parâmetros usados nas primeiras simulações dos QDs

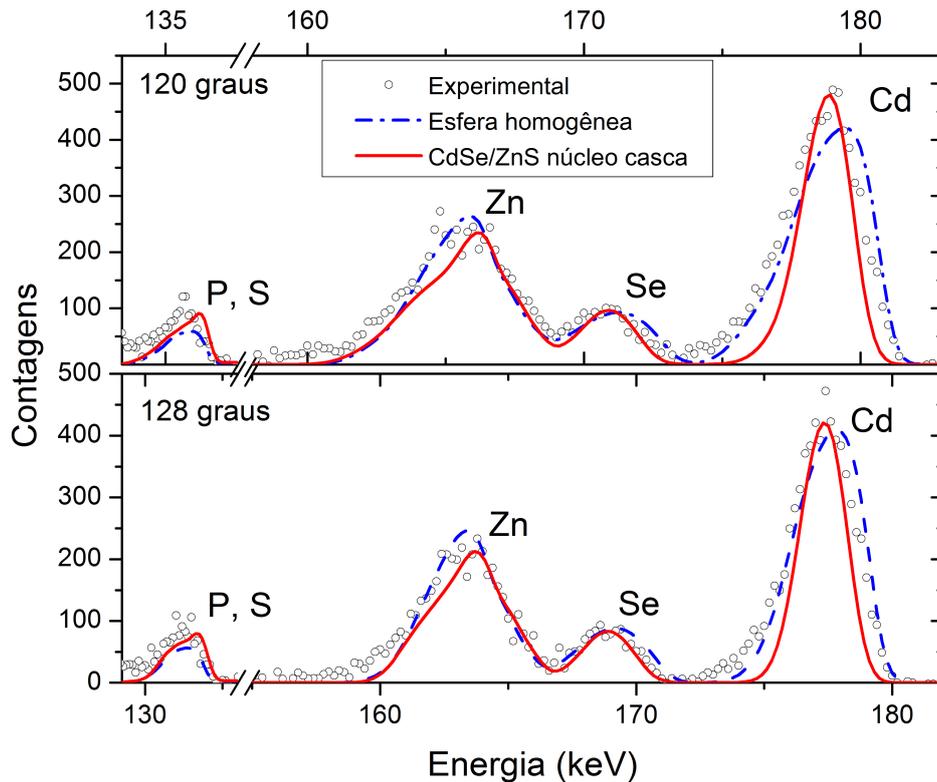


Figura 4.13: Ajuste do espectro de MEIS da amostra 7.3 usando os modelos 1 e 2 para os QDs

mostra que o cádmio não está homogeneamente distribuído no volume esférico nem todo contido no núcleo. O pico do selênio parece ajustar bem no modelo 2. No Modelo 1, a região de maior energia desse pico aparece deslocada em relação ao pico experimental. Isso indica que o selênio não está presente na superfície do QD, mas a perda de energia sofrida pelos íons para atingir a região contendo selênio deve ser menor do que a obtida no ajuste do Modelo 2. Isso é uma evidência de que o selênio está realmente contido no núcleo, mas a composição e espessura da casca não corresponde ao Modelo 2. Não há um bom ajuste nos picos de zinco e enxofre. No espectro de 128 graus de espalhamento, podemos ver que o ajuste para o zinco parece melhor no modelo 2, mas o pico do enxofre com fósforo apresenta poucas diferenças entre os dois modelos. Baseado na análise desse modelo núcleo-casca inicial, partimos para um modelo com núcleo estequiométrico de CdSe e casca de CdZnS contendo o cádmio excedente - **Modelo 3** (figura 4.12 (c)). Na tabela 4.5, estão os parâmetros usados para esse modelo. O melhor ajuste desse modelo é mostrado na figura 4.10 (b) e 4.14, para um núcleo com diâmetro de 5,2 nm e uma casca com espessura de 1,5 nm. Usando esse modelo conseguimos ajustar o espectro de MEIS, assim podemos concluir que o núcleo é estequiométrico, sendo que o cádmio excedente está distribuído na casca externa, que é portanto composta de CdZnS (Anexo B.1). Essa

Modelo 3			
Composição	Densidade ( $\frac{g}{cm^3}$ )	$\frac{dE}{dx}$ ( $\frac{eV}{\text{Å}}$ )	$\frac{dW^2}{dx}$ ( $\frac{eV^2}{\text{Å}}$ )
CdSe	5,8104	26,84	1528
elemento		fração atômica (%)	
Cd		50,00	
Se		50,00	
CdZnS	4,6797	33,91	1872
Cd		13,10	
Zn		39,48	
S		47,42	
TOPO	0,9340	11,67	2000
O		50,00	
P		50,00	

Tabela 4.5: Parâmetros usados para a simulação dos QDs no modelo 3

distribuição de cádmio fora do núcleo foi recentemente observada pela combinação da técnica de estrutura fina de absorção de raios X estendidos (EXAFS) com a técnica de

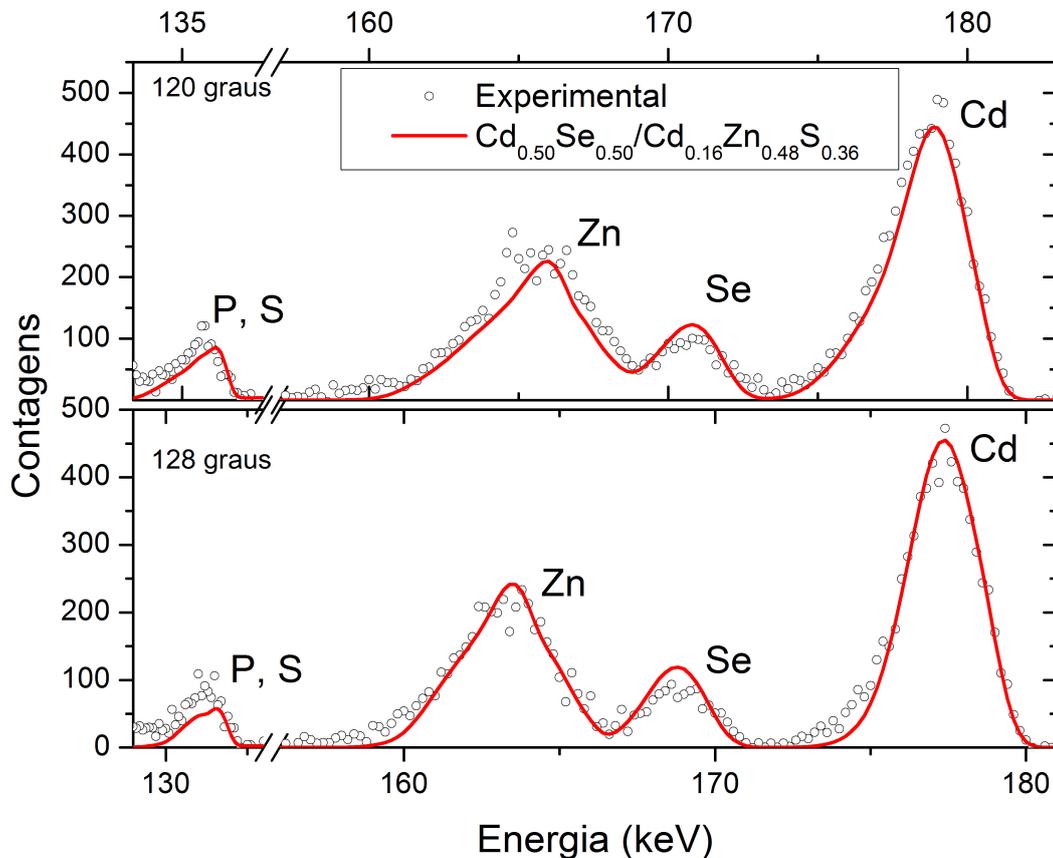


Figura 4.14: Detalhe dos picos de Zn, Se e CD no ajuste do espectro de MEIS da amostra 7.3 usando o modelo 3 para os QDs

estrutura fina de difração anômala (DAFS)[62].

## 4.3 Tratamento térmico

Nessa etapa do trabalho, estudamos a modificação da estrutura dos nanocristais, caracterizada na seção 4.2, quando estes são submetidos a altas temperaturas. Estudos semelhantes encontrados na literatura, focam na eficiência e estabilidade da fotoluminescência mediante tratamento térmico [63, 64].

### 4.3.1 Procedimento experimental

Preparamos um novo conjunto de amostras, usando a mesma técnica descrita anteriormente. Os tratamentos térmicos foram feitos no Laboratório de Implantação Iônica, com a amostra em vácuo, em um forno elétrico da Quimis, modelo Q-318M24, de 3720 W de potência. A amostra é colocada em um tubo de quartzo, acoplada a um sistema de vácuo. A pressão utilizada é de  $3 \times 10^{-6}$  mbar. Com o forno já estabilizado na temperatura de interesse, o tubo é inserido e mantido no interior do forno durante o tempo desejado. Após, o tubo é retirado e deixado esfriar à temperatura ambiente. Com a amostra à temperatura ambiente, o sistema de vácuo é desligado e a amostra é retirada do tubo. O sistema é mostrado na figura 4.15.



Figura 4.15: Foto do forno e do sistema de vácuo utilizados para tratamento térmico dos nanocristais. À direita, uma ilustração da amostra dentro do forno.

Inicialmente testamos 3 amostras, tratadas por 5 minutos com diferentes temperaturas. Os espectros de RBS dessas amostras, juntamente com uma amostra não tratada,

são mostrados na figura 4.16.

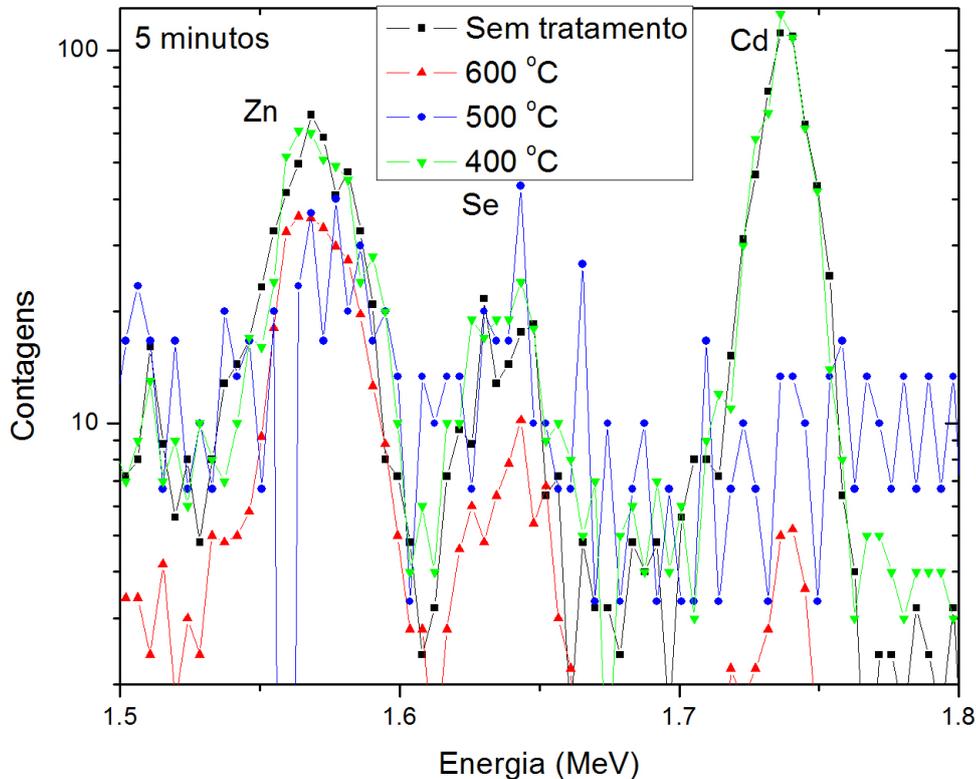


Figura 4.16: Espectro de RBS, mostrando o efeito de 5 minutos de tratamento térmico, sobre os picos de zinco, selênio e cádmio, para temperaturas de 400 °C, 500 °C e 600 °C

Os espectros de RBS foram normalizados pela carga na amostra. Podemos observar nesse espectro que a uma temperatura de 600 °C, em 5 minutos já há uma grande perda de material das nanopartículas, especialmente de cádmio. O mesmo acontece para a temperatura de 500 °C. Na amostra tratada a 400 °C, aparentemente não há alteração nas concentrações elementares. Preparamos um novo conjunto de amostra e tratamos a 450 °C por diferentes tempos, conforme o espectro de RBS da figura 4.17.

Podemos ver que em 5 minutos de tratamento térmico, já há uma perda de material, especialmente no cádmio, ocorrendo uma mudança na estequiometria da amostra, de  $\text{Cd}_{0,68}\text{Se}_{0,32}$  para  $\text{Cd}_{0,57}\text{Se}_{0,43}$ . Na figura 4.18 temos as frações elementares da amostra por tempo de tratamento térmico, determinadas por RBS. A incerteza na fração atômica do enxofre, leva em conta o fato de que pode existir uma quantidade desconhecida de fósforo presente no respectivo pico no espectro. Notamos que a composição da amostra varia nos 10 primeiros minutos de tratamento térmico, se mantém estável até 15 minutos

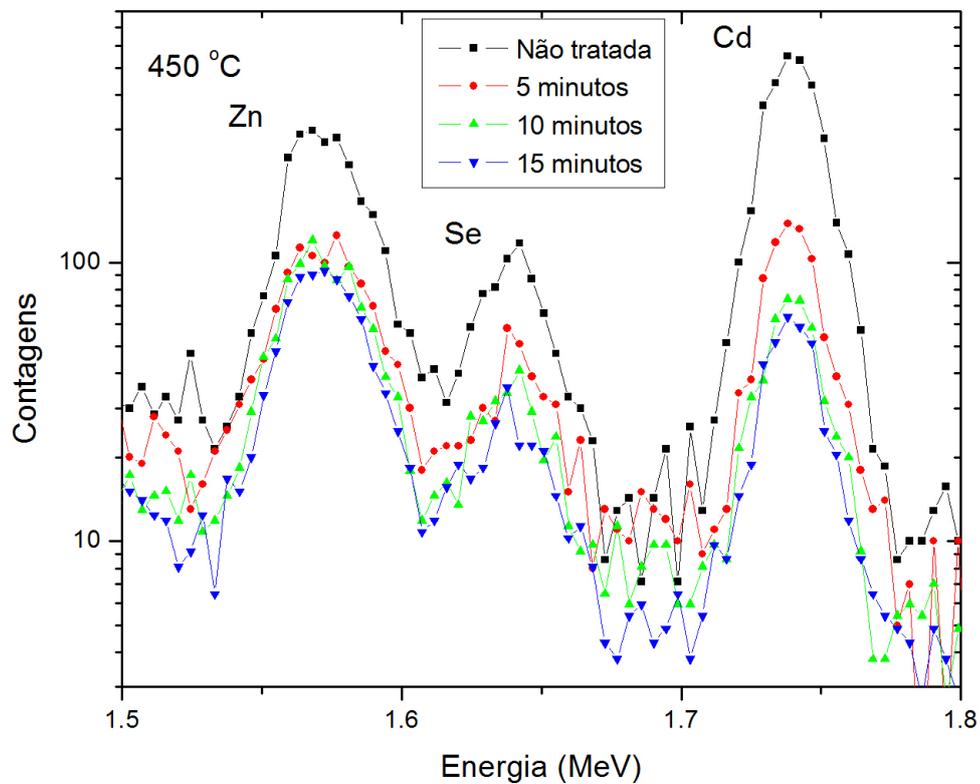


Figura 4.17: Espectro de RBS, mostrando o efeito sobre os picos de zinco, selênio e cádmio, do tratamento térmico a 450 °C, por 5, 10 e 15 minutos

e depois começa a variar novamente. Inicialmente há uma diminuição na fração atômica de cádmio e enxofre, em 10 minutos a razão Cd:Se é 49:51, o que indica que no início do tratamento térmico a amostra tende a perder o cádmio excedente, enquanto a razão entre zinco e enxofre fica em 68:32. Em 30 minutos de tratamento a amostra é composta por 92% zinco e enxofre e 8% cádmio e selênio.

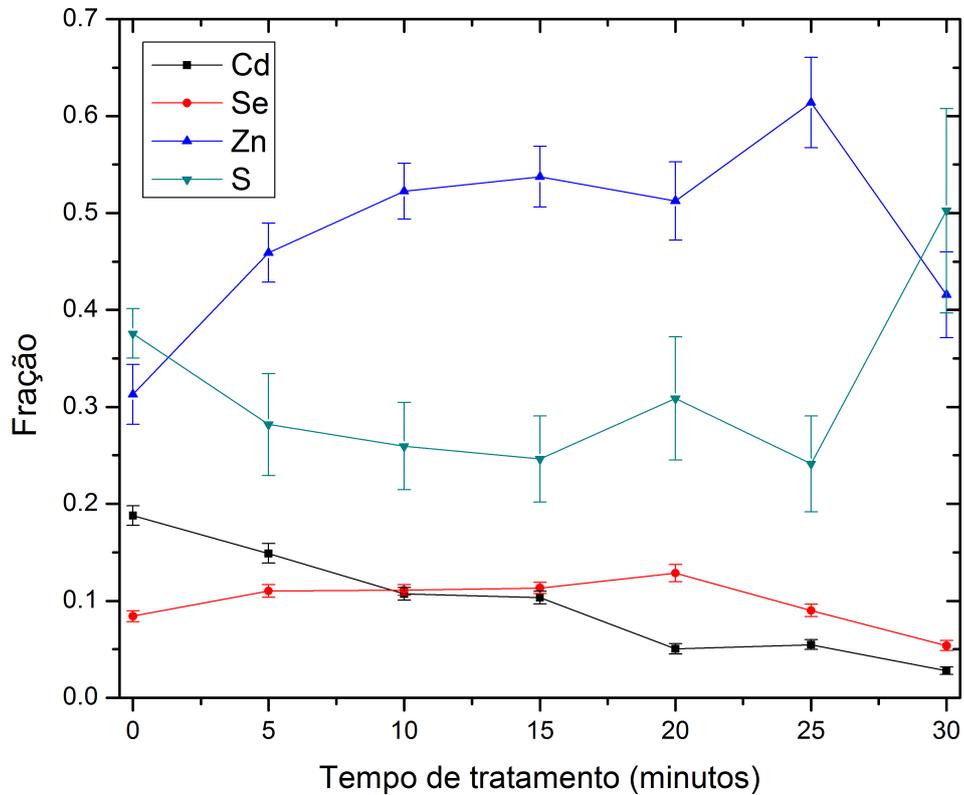


Figura 4.18: Variação nas frações atômicas da amostra, com o tempo de tratamento térmico a 450 °C.

Na figura 4.19, temos o espectro de PL dessas amostras. Em cinco minutos de tratamento térmico, o espectro apresenta emissão no intervalo de 420 a 430 nm, com um pico mais intenso centrado em 587 nm. Uma possível causa para essa mudança no espectro é a diminuição no diâmetro dos núcleos de CdSe, mudando a energia de confinamento quântico. Como essas emissões acontecem no espectro da luz visível, é possível ver a olho a cor emitida pela amostra ao incidir o feixe de laser sobre ela, como ilustrado na figura 4.20. Na amostra original, vemos a coloração avermelhada, enquanto na amostra tratada por 5 minutos, vemos uma coloração laranja amarelada, bem menos intensa. Na amostra tratada por 10 minutos há um pico largo e pouco intenso, centrado em 527 nm.

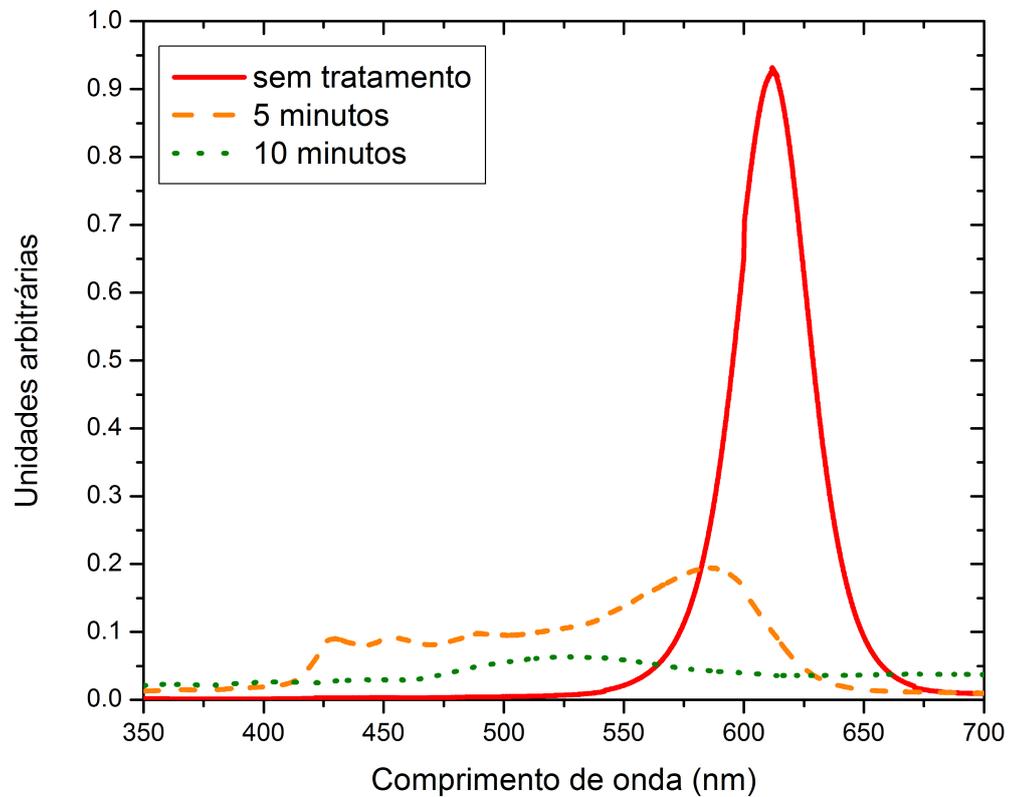


Figura 4.19: Espectro de fotoluminescência das amostras tratadas a 450 °C.

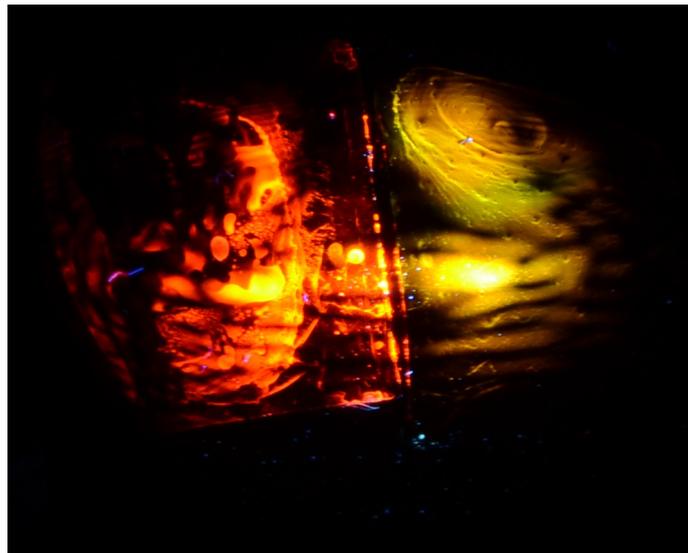


Figura 4.20: Emissão de fotoluminescência em uma amostra de QDs CdSe/ZnS sobre Si, antes e depois de tratadas por 5 minutos a 450 °C.

Para as medidas de PIXE e TEM, não temos mais a alternativa de preparar as amostras como fizemos na seção 4.1.1, pois a amostra não está em solução líquida. O tratamento

térmico foi feito na amostra de silício contendo os QDs em sua superfície.

Para TEM utilizamos um método de preparação de amostras normalmente utilizado, que consiste em afinar a amostra por desbaste mecânico e iônico, para obter uma região suficientemente fina da amostra, com espessura menor do que 100 nm, para que haja transmissão de elétrons. Preparamos amostras para fazer imagem da seção transversal, de forma que o feixe incida paralelamente à superfície. Esse método está sendo otimizado para esse tipo de amostra.

No espectro de PIXE, foi possível observar apenas o pico de zinco, devido à baixa densidade de QDs na superfície da amostra. Adicionalmente, tentamos fazer medidas de PIXE na linha de microfeixe, focalizando o feixe na região fina da amostra preparada para TEM, a fim de reduzir a intensidade do pico de silício, mas devido à baixa quantidade de QDs presentes na amostra, ao contrário da técnica MEIS, nas medidas de PIXE os picos não eram suficientemente intensos para poder determinar as concentrações elementares.

Em projetos em andamento no IF-UFRGS, novos métodos de preparação de amostras para TEM e PIXE vem sendo desenvolvidos, utilizando uma densidade maior de QDs na superfície e utilizando filmes de carbono depositados sobre silício, como substrato para a deposição dos QDs, a fim de reduzir a intensidade do pico de silício nos espectros de PIXE.

### 4.3.2 Análise das nanoestruturas

Para analisar a estrutura dos QDs após tratamento térmico a 450 °C, usaremos a mesma metodologia descrita na seção 4.2.4. As concentrações obtidas por RBS para a amostra tratada por 5 minutos, estão na tabela 4.6.

Elemento	fração atômica
Cd	0,15 ± 0,01
Se	0,11 ± 0,01
Zn	0,46 ± 0,03
S	0,28 ± 0,05

Tabela 4.6: Fração atômica dos elementos na amostra tratada por 5 minutos a 450 °C

Como não conseguimos fazer a análise de PIXE, não foi possível determinar a concentração de fósforo nas amostras tratadas termicamente. Inicialmente, desconsideramos a presença do fósforo e tentamos ajustar o espectro, como se o quarto pico fosse apenas de enxofre. Utilizamos as concentrações da tabela 4.6.

Inicialmente, ajustamos o espectro de MEIS utilizando o modelo 3 da figura 4.12(c) e a partir do melhor ajuste para esse modelo, fizemos modificações nele até conseguirmos um que dê o melhor ajuste, baseado na distribuição de  $\chi^2$  [65]. O modelo a partir do qual conseguimos o melhor ajuste, após várias simulações, foi denominado **Modelo 4** e é ilustrado na figura 4.22. A comparação entre os melhores ajustes utilizando os modelos 3 e 4 é mostrada na figura 4.21. No modelo 3 não há um bom ajuste nos picos de zinco

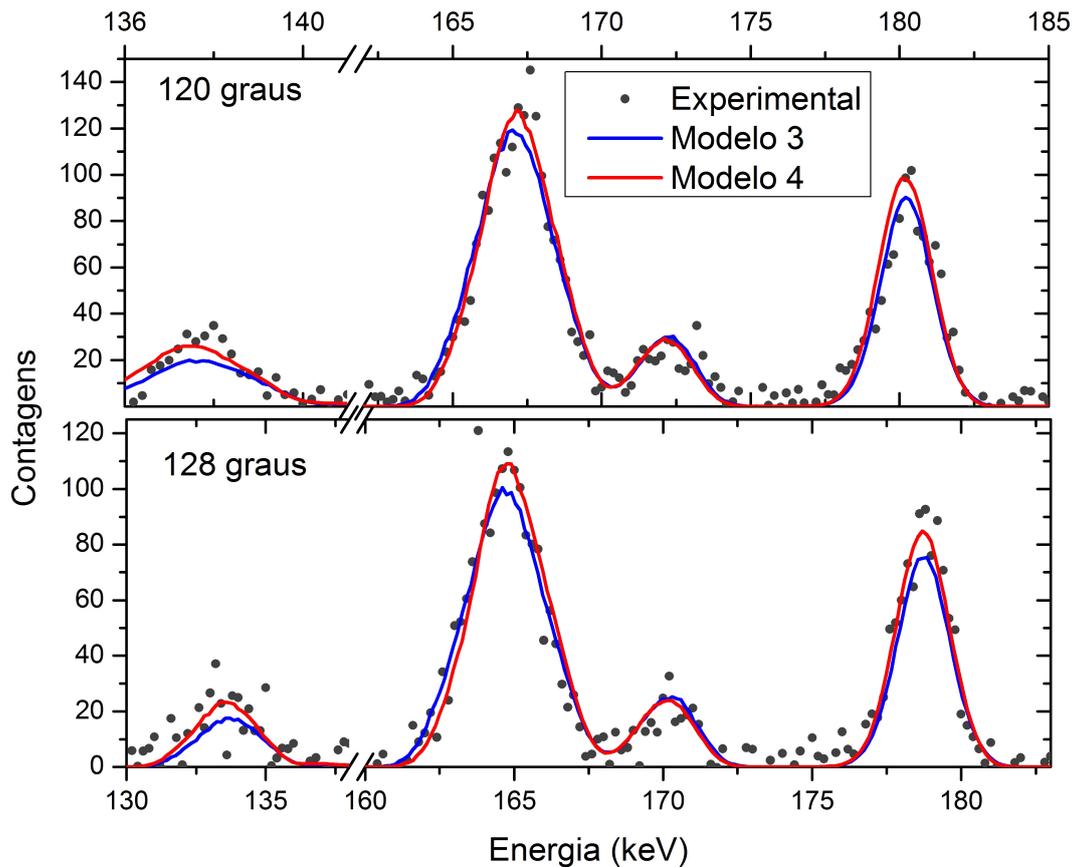


Figura 4.21: Melhor ajuste do espectro de MEIS para a amostra tratada por 5 minutos a 450 °C

e enxofre. Mudando as espessuras e estequiometrias nesse modelo para tentar melhorar o ajuste desses picos, há uma piora no ajuste do pico de cádmio devido à presença de cádmio na casca. Novos modelos foram propostos, onde foi alterada a forma da casca de CdZnS e do núcleo de CdSe. Ao variar os parâmetros, como geometrias, espessuras, e concentrações elementares nas diferentes partes da estrutura, para criar um novo modelo, observam-se os seguintes ítems:

1. a forma de um pico no espectro depende da energia que os íons perdem na amostra, quando sofrem espalhamento no elemento correspondente a esse pico. Ou seja,

depende do caminho médio percorrido pelos íons na amostra antes e depois desse espalhamento e portanto da distribuição espacial do elemento na amostra. Para tentar modificar a forma do pico, deve-se pensar em como aumentar ou diminuir o caminho percorrido, em média, pelos íons, considerando a direção de entrada e as direções de saída do feixe em relação à superfície da amostra, de forma a redistribuir o número de contagens nos canais de energia que formam o pico;

2. se a posição do pico simulado está deslocado para energias mais altas em relação ao experimental, significa que os íons perdem energia antes de chegar na região onde o respectivo elemento está localizado. Isso indica que esse elemento está localizado em uma camada mais interna da estrutura;
3. se o ajuste de um pico começa a melhorar em um ângulo e piorar no outro, significa que a distribuição espacial do respectivo elemento na estrutura está incorreta;
4. o feixe ilumina uma área contendo um grande número de nanoestruturas e estas, a princípio, não têm todas a mesma forma geométrica e distribuição elementar. Portanto o modelo simulado representa uma média estatística da distribuição espacial dos elementos nas nanoestruturas, o que significa que existe uma incerteza na forma espacial, ou seja pode haver um stragglings de forma adicional no espectro.

Observando o item 2, identificamos que o cádmio, o zinco e o enxofre estão presentes na parte mais externa da nanoestrutura, enquanto o selênio não. Na suposição de que o selênio está todo contido em um núcleo, esse efeito também serve para determinar a espessura da casca. Modificando a forma da casca, para que ela seja mais fina no topo e tenha uma forma cilíndrica na base, foi possível melhorar a forma do pico de cádmio sem piorar o ajuste no zinco. Observando o item 3, foi descartada a presença de selênio fora do núcleo esférico e foi verificada a maior concentração de zinco na base da estrutura. Os picos de zinco e de enxofre foram ajustados com a camada de ZnS em torno da base e com uma fina camada de Si+Cd+S abaixo da nanoestrutura, resultando no modelo 4, da figura 4.22. Os parâmetros utilizados estão na tabela 4.7. Esse modelo consiste em um núcleo esférico estequiométrico de CdSe, com uma casca deformada de CdZnS. Ao redor dessa estrutura, existe uma região cilíndrica contendo zinco e enxofre e abaixo de tudo, dentro do substrato, uma camada de cádmio e enxofre. A casca é composta por  $\text{Cd}_{0,06}\text{Zn}_{0,55}\text{S}_{0,39}$ , a região ao redor da estrutura contém  $\text{Zn}_{0,78}\text{S}_{0,22}$  e a camada enterrada é de  $\text{Si}_{0,06}\text{Cd}_{0,06}\text{S}_{0,88}$ . O núcleo possui um diâmetro de 4,0 nm, consistente com o pico de 587 nm do espectro de PL, correspondente a um diâmetro de 4,06 nm. A casca, supondo que

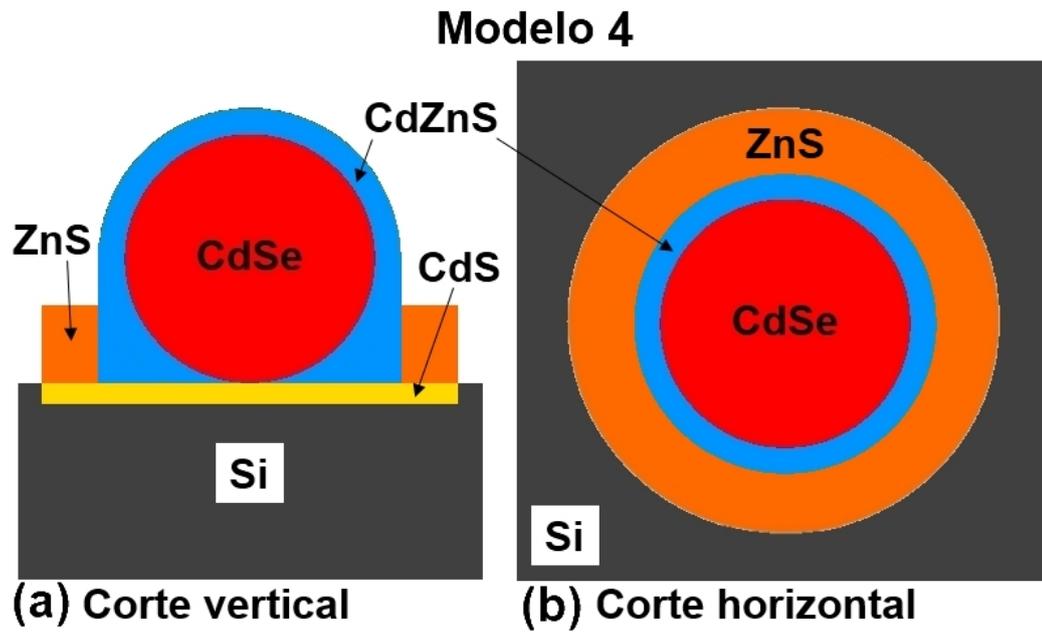


Figura 4.22: Cortes da seção transversal, (a) vista frontal e (b) vista superior, do melhor modelo de quantum dot na simulação do espectro de MEIS, para a amostra tratada por 5 minutos a 450 °C.

Modelo 4			
Composição	Densidade ( $\frac{g}{cm^3}$ )	$\frac{dE}{dx}$ ( $\frac{eV}{\text{Å}}$ )	$\frac{dW^2}{dx}$ ( $\frac{eV^2}{\text{Å}}$ )
CdSe	5,8104	26,84	1528
<b>elemento</b>		<b>fração (%)</b>	
Cd		50,00	
Se		50,00	
CdZnS	4,6354	31,97	1825
Cd		6,00	
Zn		55,00	
S		39,00	
ZnS	4,8670	29,21	1769
Zn		77,78	
S		22,22	
SiCdS	2,2195	27,56	1587
Si		5,55	
Cd		5,55	
S		88,88	

Tabela 4.7: Parâmetros usados para a simulação dos QDs tratados termicamente por 5 minutos a 450 °C

tenha a mesma densidade atômica do CdZnS da amostra não tratada, tem uma espessura de 1,3 nm na parte mais fina. O acúmulo de zinco e enxofre ao redor da estrutura núcleo casca é rica em zinco e, para uma densidade atômica de ZnS, tem um diâmetro médio de 9 nm e uma altura de 1,6 nm. Na interface, abaixo da nanoestrutura, temos uma alta concentração de enxofre, com algum traço de silício e cádmio, numa espessura de 0,4 nm

supondo a densidade do enxofre.

Na análise de MEIS da amostra tratada por 5 minutos a 450 °C, podemos determinar que ainda existe um núcleo de CdSe, com diâmetro menor do que o da amostra original, e que o zinco tem maior concentração na base da nanoestrutura. O diâmetro desse núcleo é consistente com o pico mais intenso do espectro de PL. O melhor ajuste obtido, indica que existe uma casca contendo cádmio, zinco e enxofre. Entretanto, a análise da estrutura interna das nanoestruturas por MEIS depende da combinação com outras técnicas. Nosso modelo mostra que existe uma concentração maior de enxofre abaixo da nanoestrutura, na interface com o substrato de silício, o que é verdade caso a quantidade de fósforo presente na amostra seja muito menor do que a quantidade de enxofre. Para validar esse resultado é necessário medir a concentração de fósforo na amostra. Além disso, é necessário obter imagens de microscopia para determinar a existência ou não de estruturas de menor diâmetro, o que só pode ser possível de determinar por MEIS caso a quantidade de estruturas de menor diâmetro seja bem maior do que a quantidade de estruturas de maior diâmetro [25].

## 5 Conclusões

Nesse trabalho, exploramos o potencial único da técnica analítica MEIS, de fazer perfilometria com feixes de íons com resolução de poucos angstroms, para determinar espessuras e concentrações elementares na estrutura núcleo-casca de *quantum dots*, com diâmetro nominal de 5,2 nm. Para isso combinamos a técnica MEIS, utilizando o programa PowerMeis, com TEM, RBS e PIXE. Além disso, empregamos a mesma metodologia para investigar a modificação dessa estrutura núcleo-casca, após tratamento térmico.

O primeiro cuidado que se deve ter, é a preparação de amostras sólidas para análise por feixes de íons. Para uma máxima sensibilidade da técnica MEIS à estrutura núcleo-casca dos *quantum dots*, precisamos reduzir o *stragglng* devido a outras propriedades da amostra. A amostra ideal para a análise da estrutura interna dos nanocristais, seria tal que qualquer íon espalhado em um particular nanocristal perdesse energia apenas nesse nanocristal. Para isso, usamos a superfície de um cristal de silício, que é uma superfície suficientemente plana, para depositar os *quantum dots*. Para conseguir uma boa deposição de *quantum dots* nessa superfície, de forma a minimizar a formação de aglomerados mas mantendo uma densidade de partículas razoável, fizemos um estudo da diluição da solução de *quantum dots* e testamos diferentes métodos de deposição dessa solução sobre o substrato. Como resultado desse estudo, fizemos a deposição da solução com os QDs diluídos em tolueno, na concentração de  $3,82 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ , depositamos uma gota sobre a superfície de um cristal de silício (1 0 0) e deixamos a amostra secar em um *spinner*.

O próximo desafio foi a determinação das propriedades da amostra, que não se referem à estrutura interna dos QDs. Muitos fatores afetam a formação do espectro de MEIS. Nosso objetivo é fixar todos os parâmetros possíveis para as simulações deixando como propriedades variáveis apenas as que queremos determinar. Para isso fizemos imagens de TEM para obter a distribuição de tamanhos dos QDs, RBS e PIXE para a determinação das concentrações relativas dos elementos na amostra e PL para determinar as propriedades ópticas dos QDs.

As de imagens de TEM, obtidas com os QDs depositados em uma grade para micros-

copias, mostram o cristal de CdSe, com diâmetro médio de 5,3 nm, mas não possibilitam identificar a estrutura núcleo-casca. O motivo para isso é a falta de contraste entre o carbono da grade e a casca do QD. O diâmetro medido nas imagens de TEM é consistente com o espectro de PL. As frações elementares, obtidas por RBS e PIXE, mostram um excesso de cádmio e enxofre na amostra, sugerindo um núcleo de  $\text{Cd}_{0,69}\text{Se}_{0,31}$  com uma casca de  $\text{Zn}_{0,45}\text{S}_{0,55}$ .

Através da técnica MEIS e a análise dos espectros com o PowerMeis, identificamos que o cádmio também está presente na parte mais externa do QD, e que o núcleo é um cristal de CdSe estequiométrico com uma casca de  $\text{Cd}_{0,13}\text{Zn}_{0,40}\text{S}_{0,47}$ . O melhor ajuste de espectro foi obtido para um núcleo com diâmetro de 5,2 nm, em acordo com a análise de TEM e uma casca com espessura de 1,5 nm. Esse resultado mostra que a técnica MEIS, combinada com outras técnicas experimentais, é capaz de determinar o perfil de concentração elementar em QDs e determinar as dimensões da estrutura núcleo-casca. A presença de cádmio na casca também foi observada por estrutura fina de absorção de raio X (EXAFS) e estrutura fina de difração anômala (DAFS) [62]. A vantagem da técnica MEIS sobre EXAFS/DAFS é a maior simplicidade na análise de dados, desde que se tenha algoritmos para modelar a amostra desejada para as simulações no PowerMeis.

Finalmente, aplicamos nosso método para caracterização dos *quantum dots* após serem submetidos a um tratamento térmico. Por RBS, observamos que para temperaturas a partir de 400 °C, a estrutura se modifica em poucos minutos de tratamento, havendo perda de elementos da sua composição. Analisando diferentes tempos de tratamento, a uma temperatura de 450 °C, observamos que para tempos de tratamento até 15 minutos há uma perda mais acentuada de cádmio selênio e enxofre, e a razão entre cádmio e selênio tende a 1. Fizemos medidas de PL nessas amostras. Para a amostra tratada por 5 minutos, observamos que há um deslocamento no pico de emissão para 580 nm e o surgimento de emissões menos intensas no intervalo de 420 a 550 nm. Isso indica que houve alteração na estrutura do núcleo e caso ainda existam um cristais de CdSe, estes têm diâmetros médios em torno de 4,1 nm. As emissões no espectro de PL podem ser devido à defeitos no substrato de silício ou formação de estruturas menores devido à modificação na estrutura dos QDs.

Não conseguimos obter imagens de microscopia nessas amostras. Novas amostras, com maior densidade de QDs na superfície do silício, estão sendo preparadas para TEM. Além disso, um novo equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi adquirido pelo instituto de física e já está em funcionamento. A vantagem do MEV é

que, por não necessitar transmissão de elétrons, não requer que a amostra seja fina, o que simplifica o processo de preparação de amostras. Além disso, não conseguimos determinar a fração de fósforo na amostra, pois não é possível separar o fósforo do silício no espectro de PIXE, nem separar o fósforo do enxofre no espectro de RBS. Tentaremos medir essas concentrações por EDS no microscópio eletrônico de transmissão.

Fizemos a análise de MEIS na amostra tratada por 5 minutos à temperatura de 450 °C, partindo do modelo de QD utilizado na análise da amostra não tratada, utilizando as frações de Cd, Se, Zn e S obtidas por RBS. Conseguimos um bom ajuste nos picos de selênio e cádmio, mas não conseguimos ajustar os picos de zinco e enxofre. Isso indica que ainda existe um núcleo com selênio e cádmio mas a casca sofreu modificações. O melhor ajuste obtido contém um núcleo esférico de CdSe, com uma casca de CdZnS cilíndrica embaixo com a parte de cima acompanhando a forma esférica do núcleo e um disco de ZnS ao redor da base, conforme a figura 4.22. Essa análise indica que há uma diminuição no diâmetro do núcleo, para 4,0 nm, e há uma migração de zinco para a base da nanoestrutura. O melhor ajuste obtido para o pico de enxofre, foi considerando uma fina camada rica em enxofre, dentro do silício, abaixo da nanoestrutura. Entretanto, se a fração de fósforo da amostra for próxima da fração de enxofre, a forma do pico dependerá da distribuição de fósforo na amostra.

Nessa análise, mostramos que, para conseguir a caracterização da estrutura interna de nanoestruturas, é muito importante associar a técnica MEIS com outras técnicas. Nesse caso, mesmo não tendo todas as informações disponíveis quando caracterizamos os QDs sem tratamento térmico, ainda foi possível obter informações da distribuição elementar nos QDs, indicando uma redução no tamanho do núcleo que é compatível com o espectro de PL, porém nesse caso, a análise dos espectros se tornou bem mais complicada. Apesar da alta resolução e da possibilidade de fazer perfilometria em nanoestruturas com resolução subnanométrica, a técnica MEIS tem suas limitações. Se existirem estruturas menores, da ordem de 2 nm de tamanho, presentes nessa amostra, a influência delas no espectro será pouco significativa frente às estruturas descritas pelo modelo 4, e não será possível caracterizá-las por MEIS. Além disso, para determinar espessuras por MEIS, é necessário saber a densidade atômica do material. Os diâmetros e espessuras apresentados aqui se referem às densidades apresentadas nas tabelas 4.5 e 4.7, que supõem que os materiais têm a densidade atômica do *bulk*. E a principal limitação é que para uma completa caracterização das estruturas internas de nanomateriais, é necessário que seus elementos químicos possuam picos bem separados no espectro de MEIS e sejam mais pesados que os elementos que compõem o substrato. Portanto a técnica não é aplicável a qualquer

sistema nanoestruturado.

## 5.1 Perspectivas

O método de caracterização apresentado aqui é algo novo e muito promissor, por isso abre muitas possibilidades de pesquisa.

Alguns trabalhos já estão em andamento no Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. Um deles é o estudo da evolução da estrutura dos Qds CdSe/ZnS como função do tempo de tratamento térmico, para amostras tratadas a 400 °C. Para isso estamos aprimorando a preparação das amostras e realizando medidas de TEM e PIXE. Outro trabalho em andamento é a modificação da estrutura desses mesmos QDs quando irradiados com feixes de prótons. Isso permite entender a estabilidade de dispositivos que empregam esses QDs, quando expostos por exemplo a radiações cósmicas, já que eles são muito utilizados em sensores e dispositivos ópticos.

O estudo da estabilidade desse tipo de QDs em sistemas biológicos também é muito importante, devido à toxicidade do cádmio. Para isso, deve-se utilizar QDs em solução aquosa, normalmente utilizados para aplicações biológicas.

Assim como estudamos a modificação de QDs submetidos a tratamentos térmicos e irradiações iônicas, pode-se estudar a formação de nanoestruturas compostas por implantação iônica e tratamento térmico. Com a técnica apresentada nesse trabalho, é possível estudar como os elementos se aglomeram para formar determinadas estruturas, como função das doses e do tempo de *annealing*, desde que se consiga afinar a amostra de forma que a região contendo as nanoestruturas fique próxima à superfície.

A metodologia utilizada nesse trabalho, para obter perfil de distribuição elementar em nanoestruturas compostas com a técnica MEIS, será estendida para a técnica de perfilometria por reação nuclear ressonante (NRP), que é uma técnica de alta resolução utilizada para obter perfil de concentrações de um dado isótopo em função da profundidade na amostra. Nesse caso a reação nuclear ocorre somente para um íon específico com uma energia bem específica, portanto a profundidade onde ocorre a reação é determinada pela energia perdida pelo íon na trajetória de entrada. O íon somente terá a energia necessária para ocorrer a reação após percorrer uma certa distância dentro do material, perdendo energia. Combinando o tratamento de amostras nanoestruturadas feito no PowerMeis com o algoritmo utilizado para simulação de curvas de excitação de NRP, podemos fazer estudos de traçagem isotópica em nanoestruturas ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ , por exemplo).

## *APÊNDICE A -- Programa PowerMeis*

Baseado no algoritmo para simulação de MEIS para nanoestruturas discutido no capítulo 3, desenvolvemos o software PowerMeis. Nas simulações existentes para nanoestruturas estas têm geometrias cujas superfícies possam ser descritas analiticamente como esferas parciais e discos [25, 66]. O PowerMeis foi desenvolvido para simular espectros para qualquer material nanoestruturado, inclusive multicamadas, gerando o espectro 2D (contagens por ângulo e energia).

A simulação é feita por um programa executável, PowerMeisK.exe, para sistema DOS/Windows, que roda em linha de comando. O comando para fazer uma simulação é:

```
PowerMeisK <config.cpm> [output.dat]
```

onde o parâmetro <config.cpm> é o arquivo contendo os parâmetros da simulação e a descrição da amostra. O parâmetro [output.dat] é o nome do arquivo de saída, onde é gravado o espectro simulado. O arquivo de configuração (.cpm) é um arquivo texto que deve ter o formato descrito a seguir, na seção A.3. O programa também pode ser executado através de uma interface gráfica para windows, PowerMeis.exe. Na interface gráfica, os parâmetros do arquivo de configuração podem ser editados na tela. Essa interface então, pode ser usada para criar ou alterar o arquivo de configuração e executar a simulação da última configuração salva.

### **A.1 Descrição das Amostras**

No programa PowerMeis, as amostras são descritas por camadas, começando da camada mais interna e indo até a camada mais superficial. Cada camada é identificada como filme ou nanoestruturada. Essa estrutura é ilustrada no exemplo da figura A.1. Nesse exemplo temos nanopartículas na superfície e na interface entre dois materiais.

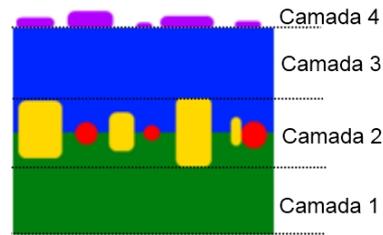


Figura A.1: Exemplo de amostra com interface e superfície nanoestruturada, contendo 3 tipos de nanoestruturas

Representa-se a amostra em 4 camadas, sendo que duas delas contém as nanoestruturas, e as demais regiões são divididas em filmes, nesse caso as camadas 1 e 3. Para uma camada do tipo filme, só é preciso informar a espessura e a composição química. Uma camada nanoestruturada pode ser representada por uma coleção de matrizes. Cada matriz representam uma certa região espacial dentro da camada, contendo uma determinada nanoestrutura. Essa matriz tem um peso estatístico associado à probabilidade de uma região da camada conter aquela nanoestrutura. Cada elemento dessa matriz pode ser visto como um pixel representando uma posição espacial  $(x, y, z)$  dentro da região representada pela matriz, com um volume  $dV$  (onde  $dV$  é o tamanho da discretização espacial usada na simulação). Cada pixel contém a informação da composição química presente na respectiva coordenada espacial. Dessa forma podemos desenhar cada nanoestrutura com seu peso estatístico em uma matriz. O programa sorteia a matriz que representará a posição de espalhamento e as regiões adjacentes percorridas pelo íon na sua trajetória de entrada ou saída.

## A.2 Arquivo de matriz

A matriz onde a nanoestrutura está representada é armazenado em um arquivo de matriz `<matrix.mtx>`, que contém uma representação compactada da matriz. A matriz descreve uma região espacial que contém a nanoestrutura. Cada elemento da matriz representa uma posição desse espaço, com volume  $dV$ , e contém um índice que indica a composição química presente nesse volume. Assim a nanoestrutura pode ser construída nessa matriz pixel por pixel, como ilustrado na figura A.2.

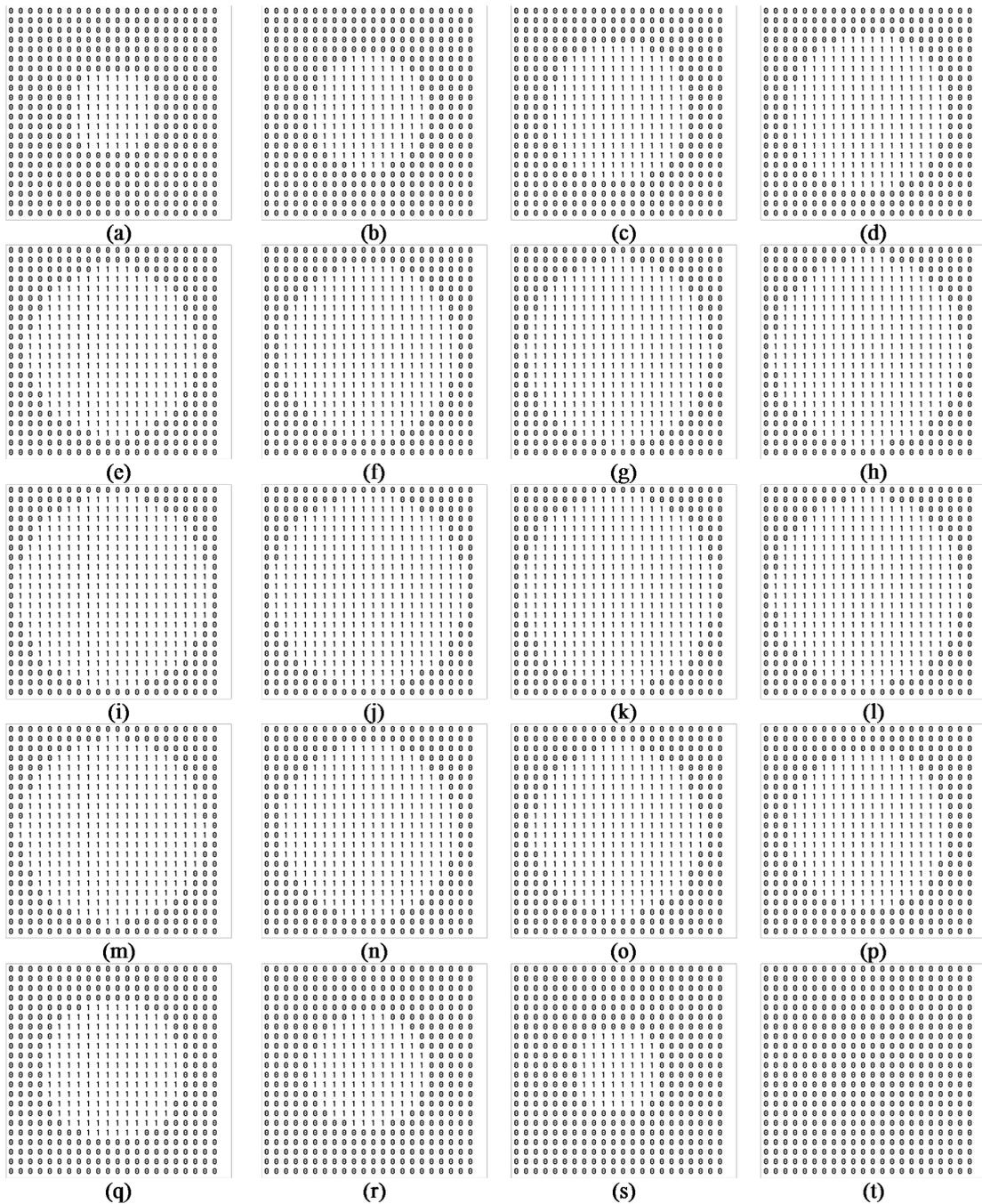


Figura A.2: Exemplo de como construir uma matriz que representa uma nanopartícula esférica de uma certa composição química.

Para cada matriz, representada como na figura A.2, a compressão é feita pela contagem do número de repetições de composições adjacentes. Para a primeira composição, a combinação de <repetições índice> é armazenada e a composição seguinte é contada.

O formato do arquivo de matriz é

```
nx ny nz
r1 iCp1
r2 iCp2
:
```

- nx - tamanho da dimensão da matriz na coordenada x, em número de pixels
- ny - tamanho da dimensão da matriz na coordenada y, em número de pixels
- nz - tamanho da dimensão da matriz na coordenada z, em número de pixels
- r - número de repetições de uma composição
- iCp - índice da composição (0 = vácuo)

### A.3 O arquivo de configuração

Os parâmetros da simulação devem se informados ao programa PowerMeisK em um arquivo texto (ASCII) com a extensão “.cpm” (de Configuração do PowerMeis), de acordo com o formato descrito a seguir. Cada linha iniciada pelo caractere # é entendida como uma linha de comentário e será ignorada pelo programa PowerMeisK.

A primeira linha do arquivo cpm precisa ser

```
VERSION 2.00
```

- 2.00 é a versão do programa.

Essa linha é necessária para tratar da compatibilidade entre a versão do arquivo de configuração e a versão do programa. As linhas seguintes devem conter as informações da simulação, no seguinte formato: uma linha na forma

```
PALAVRA-CHAVE p1 p2 ... pn
```

ou um bloco

```
PALAVRA-CHAVE
```

```
p1 p2 ...
```

```
p3 p4 ...
```

```
:
```

```
PALAVRA-CHAVE_END
```

onde **PALAVRA-CHAVE** identifica quais parâmetros estão sendo informados e **pn** são os parâmetros correspondentes. Os parâmetros da simulação são descritos abaixo:

### 1. Parâmetros da simulação

**SIMULATION  $E_{min}$   $E_{max}$  nI LS  $\Gamma$  cs Ce  $\sigma_{Ce}$  dL**

- $E_{min}$  - início do intervalo de energia, em keV
- $E_{max}$  - final do intervalo de energias
- nI - número de iterações Monte Carlo (ex. 1e6 significa 1000000 iterações)
- LS - distribuição da perda de energia
  - 0 = EMG
  - 1 = gaussiana
- $\Gamma$  - FWHM da resolução experimental em eV
- cs - seção de choque de espalhamento:
  - 0 = modelo de potencial universal de Ziegler
  - 1 = modelo Rutherford
- Ce - fator de explosão de Coulomb, para feixe molecular (1 para feixes iônicos).
- $\sigma_{Ce}$  - a variância devido à explosão de Coulomb, para feixe molecular (0 para feixes iônicos)
- dL - largura do pixel usado para desenhar a amostra, em Å

### 2. Parâmetros do feixe

**BEAM  $Z_0$   $M_0$   $Q_0$   $E_0$   $\Theta_0$**

- $Z_0$  - número atômico do íon
- $M_0$  - massa do íon
- $Q_0$  - carga do íon
- $E_0$  - energia do feixe em keV
- $\Theta_0$  - ângulo do feixe incidente com a direção normal à superfície da amostra, em graus

### 3. Detector - parâmetros do detector

**DETECTOR det  $\alpha$   $d\alpha$   $\beta$   $d\beta$   $R_d$**

- det - tipo de detector

- 0 - não eletrostático
- 1 - eletrostático
- $\alpha$  - ângulo de espalhamento do centro do detector, em graus
- $d\alpha$  - largura do intervalo angular de detecção, centrado em  $\alpha$ , em graus
- $\beta$  - ângulo do centro da região de detecção em relação ao plano de espalhamento (para detectores largos, ex. TOF-MEIS)
- $d\beta$  - largura do intervalo angular em relação ao plano de espalhamento, centrado em  $\beta$ , em graus (para detectores largos, ex. TOF-MEIS)
- $R_d$  - raio do intervalo de ângulos centrado em  $\alpha$  e  $\beta$ , em graus (para detectores largos circulares, ex. TOF-MEIS)

#### 4. Espalhamento múltiplo

##### **MULTIPLE\_SCATTERING ms fp**

- ms - tratamento dos efeitos de espalhamento múltiplo
  - 0 - desligado
  - 1 - ligado
- fp - livre caminho médio, em Angstroms

##### **Elementos**

##### **ELEMENTS**

**Z(1) M(1)  $\sigma_0(1)$  1**

**Z(2) M(2)  $\sigma_0(2)$  2**

**⋮**

**Z(iEl) M(iEl)  $\sigma_0(iEl)$  iEl**

**⋮**

**Z(nEl) M(nEl)  $\sigma_0(nEl)$  nEl**

**ELEMENTS\_END**

- Z - número atômico
- M - massa em a.m.u.
- $\sigma_0$  - desvio padrão da perda de energia na colisão de espalhamento, para perda de energia EMG
- iEl - (opcional) número sequencial que identifica o elemento, de 1 a nEl

### Composições

COMPOUNDS Nome<sub>cp</sub>(1)

$\rho_{cp}(1) \frac{dE}{ds}_{in}(1) \frac{dW^2}{ds}_{in}(1) nE(1) 1$

iEl(1,1) fr(1,1)

...

iEl(1,iE) fr(1,iE)

...

iEl(1,nE) fr(1,nE)

...

Nome<sub>cp</sub>(iCp)

$\rho_{cp}(iCp) \frac{dE}{ds}_{in}(iCp) \frac{dW^2}{ds}_{in}(iCp) nE(iCp) iCp$

iEl(iCp,1) fr(iCp,1)

...

iEl(iCp,nE) fr(iCp,nE)

...

Nome<sub>cp</sub>(nCp)

$\rho_{cp}(nCp) \frac{dE}{ds}_{in}(nCp) \frac{dW^2}{ds}_{in}(nCp) nE(nCp) nCp$

iEl(nCp,1) fr(nCp,1)

...

iEl(nCp,nEc) fr(nCp,nEc)

COMPOUNDS\_END

- Nome<sub>cp</sub> - descrição da composição
- $\rho_{cp}$  - densidade atômica em  $\frac{g}{cm^3}$
- $\frac{dE}{ds}_{in}$  - perda de energia do íon no caminho na trajetória de antrada, em  $\frac{eV}{\text{Å}}$
- $\frac{dW^2}{ds}_{in}$  - straggling em  $\frac{eV^2}{\text{Å}}$
- nE - número de elementos da composição
- iEl - identifica o elemento conforme o índice definido na declaração dos elementos
- fr - fração do elemento na composição

**5. Perda de energia e straggling na saída** - para cada elemento alvo, onde ocorre o espalhamento, a energia do íon no caminho de saída será diferente. Os fatores de perda de energia e straggling dependem da energia do íon. Nessa seção do arquivo de configuração deve-se informar, para cada elemento alvo, a perda de energia e straggling do íon no caminho de saída para cada composição:

OUT\_ENERGY\_LOSS  $\frac{dE}{ds}_{out}(1,1)$   $\frac{dW^2}{ds}_{out}(1,1)$

⋮

$\frac{dE}{ds}_{out}(1,nCp)$   $\frac{dW^2}{ds}_{out}(1,nCp)$

$\frac{dE}{ds}_{out}(2,1)$   $\frac{dW^2}{ds}_{out}(2,1)$

⋮

$\frac{dE}{ds}_{out}(nEl,nCp)$   $\frac{dW^2}{ds}_{out}(nEl,nCp)$

OUT\_ENERGY\_LOSS\_END

- $\frac{dE}{ds}_{out}(iEl,iCp)$  - perda de energia na saída através da composição  $iCp$ , para um íon espalhado no elemento  $iEl$
- $\frac{dW^2}{ds}_{out}(iEl,iCp)$  - straggling na saída através da composição  $iCp$ , para um íon espalhado no elemento  $iEl$

**6. Descrição da amostra** - descreve cada camada, do substrato até a superfície. Uma camada pode ser um filme homogêneo de um certo composto, ou uma camada contendo nanoestruturas. Se a camada é nanoestruturada ela pode conter um conjunto de formas de nanoestrutura e cada forma pode ter uma distribuição de tamanhos. **#se a camada for filme: FILM t Cp # se a camada for nanoestruturada: NANO t p a o  $\Phi$  Cp**

SHAPE pG(1)

Pt(1,1) *matrx\_1\_1.mtx*

Pt(1,2) *matrx\_1\_2.mtx*

... SHAPE pG(2)

Pt(2,1) *matrx\_1\_1.mtx*

Pt(2,2) *matrx\_1\_2.mtx*

...

- t - espessura da camada
- p - camada é representada por um arranjo periódico de matrizes, ou apenas por uma matriz (= 0 para filmes):
  - 0 = camada é representada por uma matriz; nesse caso uma matriz é sorteada para a posição do espalhamento e não existe matriz adjacente a esta
  - 1 = camada é representada por um arranjo periódico de matrizes; nesse caso uma matriz é sorteada para a posição do espalhamento e as matri-

zes adjacentes atravessadas pelos íons na trajetória de entrada e de saída também são sorteadas

- a - alinhamento das matrizes adjacentes
  - 0 = periódico; matrizes adjacentes estão alinhadas
  - 1 = aleatório; matrizes adjacentes não estão alinhadas
- o - orientação azimutal da matriz em relação ao plano de espalhamento
  - 0 - fixa; todas as nanoestruturas têm a mesma orientação
  - 1 - aleatória; nanoestruturas são aleatoriamente orientadas
- $\Phi$  - ângulo azimutal entre o plano das coordenadas yz da matriz e o ângulo de espalhamento, em graus
- Cp - composição da camada
- pG - peso estatístico da forma geométrica
- pT - peso estatístico da matriz, baseado na distribuição de tamanhos

## A.4 Espectro simulado

Após a simulação, o espectro arquivo texto, com o nome informado pelo usuário no parâmetro **[output.dat]**. Se esse parâmetro for omitido, o arquivo de saída terá o nome **MeisOut.dat**. Cada linha desse arquivo contém a informação de contagem por ângulo de espalhamento e por energia. A primeira coluna é o ângulo de espalhamento, a segunda é a energia e a terceira é o número de contagens. Um segundo arquivo formato de arquivo 2d é gerado, com o nome **[output2d-2.dat]** (ou **MeisOut2d-2.dat**), onde cada linha é um canal de energia. Nesse formato a primeira coluna é a energia do canal e cada uma das colunas seguintes é um canal em ângulo. Cada célula, a partir da segunda coluna, contém o número de contagens por ângulo e energia.

## *APÊNDICE B -- Publicações*

### **B.1 Structural characterization of CdSe/ZnS quantum dots using medium energy ion scattering**

M.A. Sortica, P.L. Grande, C. Radtke, L.G. Almeida, R. Debastiani, J.F. Dias, A. Hentz, Applied Physics Letters 101 (2012) 023110

### **B.2 Characterization of nanoparticles through medium-energy ion scattering**

M.A. Sortica, P.L. Grande, G. Machado, L. Miotti, Journal of Applied Physics 106 (2009) 114320

### **B.3 Structural control of gold nanoparticles self-assemblies by layer-by-layer process**

G. Machado, A.F. Feil, P. Migowski, L. Rossi, M. Giovanela, J.S. Crespo, L. Miotti, M.A. Sortica, P.L. Grande, M.B. Pereira, R.R.B. Correia, Nanoscale 3 (2011) 1717

### **B.4 Structural characterization of Pb nanoislands in SiO<sub>2</sub>/Si interface synthesized by ion implantation through MEIS analysis**

D.F. Sanchez, F.P. Luce, Z.E. Fabrim, M.A. Sortica, P.F.P. Fichtner, P.L. Grande, Surface Science 605 (2011) 654-658

## *Referências Bibliográficas*

- [1] CHANG, L.; ESAKI, L.; TSU, R. Resonant tunneling in semiconductor double barriers. *Applied Physics Letters*, v. 24, n. 12, p. 593–595, 1974.
- [2] PETROFF, P. M. et al. Toward quantum well wires: Fabrication and optical properties. *Applied Physics Letters*, v. 41, n. 635, 1982.
- [3] REED, M. A. et al. Spatial quantization in GaAs-AlGaAs multiple quantum dots. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, v. 4, n. 358, 1986.
- [4] ROSENTHAL, S. J. et al. Synthesis, surface studies, composition and structural characterization of CdSe, core/shell and biologically active nanocrystals. *Surface Science Reports*, 62, n. 4, p. 111–157, 2007.
- [5] GE, S. et al. Fluorescence resonance energy transfer sensor between quantum dot donors and neutral red acceptors and its detection of BSA in micelles. *Dyes and Pigments*, 91, n. 3, p. 304–308, 2011.
- [6] WU, G. et al. Transparent, Fluorescent, and Mechanical Enhanced Elastomeric Composites Formed with Poly (styrene-butadiene-styrene) and SiO<sub>2</sub>-Hybridized CdTe Quantum Dots. *Journal of Applied Polymer Science*, 122, n. 4, p. 2325–2330, 2011.
- [7] SHOJAEI-ZADEH, S. et al. Highly crosslinked poly(dimethylsiloxane) microbeads with uniformly dispersed quantum dot nanocrystals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363, n. 1, p. 25–33, 2011.
- [8] MA, Q.-F. et al. Photostability comparison of CdTe and CdSe/CdS/ZnS quantum dots in living cells under single and two-photon excitations. *Journal of Luminescence*, 131, n. 11, p. 2267–2272, 2011.
- [9] CAI, Z. et al. Determination of lysozyme at the nanogram level in chicken egg white using Resonance Rayleigh-scattering method with Cd-doped ZnSe quantum dots as probe. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 157, n. 2, p. 368–373, 2011.
- [10] SUGAYA, T. et al. Tunnel current through a miniband in InGaAs quantum dot superlattice solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, n. 10, p. 2920–2923, 2011.
- [11] DOMINGOS, R. F. et al. Bioaccumulation and Effects of CdTe/CdS Quantum Dots on *Chlamydomonas reinhardtii* - Nanoparticles or the Free Ions? *Environmental Science & Technology*, 45, n. 18, p. 7664–7669, 2011.
- [12] GHOSH, S. et al. A tunable colloidal quantum dot photo field-effect transistor. *Applied Physics Letters*, 99, n. 10, 2011.

- [13] NOWACK, K. C. et al. Single-Shot Correlations and Two-Qubit Gate of Solid-State Spins. *Science*, 333, n. 6047, p. 1269–1272, 2011.
- [14] JUNG, K. et al.  $(^{99}\text{mTc})$ -Hydrazinonicotinamide Epidermal Growth Factor-Polyethylene Glycol-Quantum Dot Imaging Allows Quantification of Breast Cancer Epidermal Growth Factor Receptor Expression and Monitors Receptor Downregulation in Response to Cetuximab Therapy. *Journal of Nuclear Medicine*, 52, n. 9, p. 1457–1464, 2011.
- [15] XU, X. et al. Synthesis and optical properties of cadmium selenide quantum dots for white light-emitting diode application. *Materials Research Bulletin*, v. 48, n. 3, p. 983–987, 2013.
- [16] BARCELO, I. et al. A solid-state cdse quantum dot sensitized solar cell based on a quaterthiophene as a hole transporting material. *Physical Chemistry Chemical Physics*, The Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 16, p. 5801–5807, 2012.
- [17] ESTEVE-TURRILLAS, F. A.; ABAD-FUENTES, A. Applications of quantum dots as probes in immunosensing of small-sized analytes. *Biosensors & Bioelectronics*, v. 41, p. 12–29, 2013.
- [18] ZHOU, J.; WANG, Q.-x.; ZHANG, C.-y. Liposome-quantum dot complexes enable multiplexed detection of attomolar dnas without target amplification. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 6, p. 2056–2059, 2013.
- [19] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M.-A. *Backscattering Spectrometry*. [S.l.]: Academic Press, 1978.
- [20] WOODRUFF, D. P. et al. Structure determination of surface adsorption and surface alloy phases using medium energy ion scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 183, p. 128–139, 2001.
- [21] WOODRUFF, D. P.; DELCHAR, T. A. *Modern Techniques of Surface Science*. [S.l.]: Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [22] PEZZI, R. P. et al. Advanced ion energy loss models: Applications to subnanometric resolution elemental depth profiling. *Surface Science*, v. 601, n. 23, p. 5559–5570, 2007.
- [23] PEZZI, R. P. et al. Analytical energy loss distribution for accurate high resolution depth profiling using medium energy ion scattering. *Applied Physics Letters*, v. 92, n. 16, 2008.
- [24] 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.
- [25] KONOMI, I.; HYODO, S.; MOTOHIRO, T. Simulation of MEIS spectra for quantitative understanding of average size, composition, and size distribution of Pt-Rh alloy nanoparticles. *Journal of Catalysis*, v. 192, p. 11–17, 2000.
- [26] OKAZAWA, T. et al. Growth mode and electronic structure of au nano-clusters on  $\text{NiO}(0\ 0\ 1)$  and  $\text{TiO}_2(1\ 1\ 0)$ . *Surface Science*, v. 600, n. 6, p. 1331 – 1338, 2006.

- [27] OKAZAWA, T.; KOHYAMA, M.; KIDO, Y. Electronic properties of Au nanoparticles supported on stoichiometric and reduced  $\text{TiO}_2$  (1 1 0) substrates. *Surface Science*, v. 600, n. 19, p. 4430 – 4437, 2006.
- [28] QUINN, P. D. et al. Composition profiles of InAs-GaAs quantum dots determined by medium-energy ion scattering. *Applied Physics Letters*, v. 87, n. 15, p. 153110–1 – 153110–3, 2005.
- [29] STOQUERT, J.; SZÖRÉNYI, T. Determination of the number and size of inhomogeneities in thin films by ion beam analysis. *Physical Review B*, v. 66, n. 144108, 2002.
- [30] MATSUMOTO, H. et al. Au(core)/Pd(shell) structures analyzed by high-resolution medium energy ion scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 268, n. 13, p. 2281–2284, 2010.
- [31] HAIRE, A. R. et al. Influence of preparation conditions on the depth-dependent composition of aupd nanoparticles grown on planar oxide surfaces. *Surface Science*, v. 605, p. 214–219, 2011.
- [32] GUSTAFSON, J.; HAIRE, A. R.; BADDELEY, C. J. Depth-profiling the composition of bimetallic nanoparticles using medium energy ion scattering. *Surface Science*, v. 605, p. 220–224, 2011.
- [33] GOLDSTEIN, H.; POOLE, C.; SAFKO, J. *Classical Mechanics*. 3rd. ed. [S.l.: s.n.], 2002.
- [34] ZIEGLER, J. F.; BIERSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. [S.l.]: Pergamon Press, 1985.
- [35] 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.
- [36] YANG, Q.; O'CONNOR, D. J.; WANG, Z. Empirical formulae for energy loss straggling of ions in matter. *Nuclear Instruments and Method in Physics Research B*, v. 61, p. 149–155, 1991.
- [37] SIGMUND, P. *Particle Penetration and Radiation Effects*. [S.l.]: Springer, 2006. (Springer Series in Solid-State Sciences, v. 151). ISBN: 978-3-540-31713-5.
- [38] DRIEMEIER, C. et al. The use of narrow nuclear resonances in the study of alternative metal-oxide-semiconductor structures. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, v. 249, p. 278–285, 2006.
- [39] SCHIWIETZ, 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.
- [40] GRANDE, P. L.; SCHIWIETZ, 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.

- [41] SCHIWIETZ, 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.
- [42] GRANDE, P. L.; SHIWIETZ, G. Nonperturbative stopping-power calculation for bare and neutral hydrogen incident on He. *Physical Review A*, v. 47, n. 2, p. 1119–1122, 1993.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] GRANDE, P. L.; SHIWIETZ, G. Impact-parameter dependence of the electronic energy loss of fast ions. *Physical Review A*, v. 58, n. 5, p. 3796–3801, 1998.
- [46] SCHIWIETZ, 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.
- [47] GRANDE, P. L.; SCHIWIETZ, G. *CASP - Convolution approximation for swift particles*. 2006. <http://www.hmi.de/people/schiwietz/casp.html>.
- [48] 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.
- [49] COPEL, M. Medium energy ion scattering for analysis of microelectronic materials. *IBM Journal of Research and Development*, v. 44, n. 4, 2000.
- [50] 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.
- [51] REIMER, L.; KOHL, H. *Spring Series in Optical Sciences 36, Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*. 5. ed. [S.l.]: Springer, 2008.
- [52] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science*. 2. ed. [S.l.]: Springer, 2009.
- [53] ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; ZIEGLER, M. D. *SRIM, The Stopping and Range of Ions in Matter*. [S.l.]: Chester, Maryland, 2008.
- [54] QUANTUM Dot Nanomaterials for Research Specification Sheet. [S.l.]: Evident Technologies, Inc., 2006. Disponível para download em [http://www.getters.kr/data/goodsImages/GOODS1\\_1273643228.pdf](http://www.getters.kr/data/goodsImages/GOODS1_1273643228.pdf).
- [55] KERN, W.; PUOTINEN, D. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Review*, v. 31, n. 2, p. 187, 1970.
- [56] YU, W. W. et al. Experimental determination of the extinction coefficient of cdte, cdse, and cds nanocrystals. *Chem. Mater.*, v. 15, p. 2854–2860, 2013.

- [57] MAXWELL, J. A.; CAMPBELL, J. L.; TEESDALE, W. L. The Guelph PIXE software package. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 43, p. 218–230, 1989.
- [58] MAXWELL, J. A.; CAMPBELL, J. L.; TEESDALE, W. L. The Guelph PIXE software package II. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 95, p. 407–421, 1995.
- [59] CAMPBELL, J. L. et al. The Guelph PIXE software package III: Alternative proton database. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 170, p. 193–204, 2000.
- [60] THE GUPIXWIN manual and user-guide, Version 2.1. Disponível para download em <http://pixe.physics.uoguelph.ca/gupix/about/>. GUPIXWIN\_Manual.pdf.
- [61] SANCHEZ, D. F. *Caracterização do arranjo estrutural de sistemas enterrados de nanopartículas pela técnica MEIS*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013. Disponível em <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/70403>.
- [62] PISKORSKA-HOMMEL, E. et al. Complementary information on cdse/zns quantum dot local structure from extended x-ray absorption fine structure and diffraction anomalous fine structure measurements. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 523, p. 155–160, 2012.
- [63] MORTATI, L. et al. Behaviour of fluorescence emission of cyanine dyes, cyanine based fluorescent nanoparticles and cdse/zns quantum dots in water solution upon specific thermal treatments. *Journal of Fluorescence*, v. 21, n. 3, p. 929–936, 2011.
- [64] CHUN, J.; YANG, W.; KIM, J. S. Thermal stability of cdse/zns quantum dot-based optical fiber temperature sensor. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 538, p. 333–340, 2011.
- [65] BEVINGTON, R.; ROBINSON, D. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. 3. ed. [S.l.]: Mc Graw Hill, 2003.
- [66] IWAMOTO, A. et al. Two and/or three dimensional Au nano-clusters on oxide supports analyzed by high-resolution ion scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 266, p. 965–971, 2008.