UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

CONSTRUÇÃO DE NANOESTRUTURAS E
CARACTERIZAÇÃO POR SEM E RBS

Adriana Rocha Lima

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Física para a obtenção
do título de mestre em Ciências

Orientador
Prof. Dr. Manfredo Harri Tabacniks

São Paulo
2008

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos:

Ao meu orientador Prof. Manfredo H. Tabacniks, por seus inúmeros ensinamentos, por me mostrar idéias e possibilidades, por instigar minha curiosidade e interesse pela Física e por sempre acreditar em mim;

Ao meu amigo e conselheiro Marcel D. L. Barbosa, por me ensinar que, no laboratório e em outras circunstâncias, é possível alcançar um objetivo “por aproximações sucessivas”;

Aos professores Nemitala Added e Márcia de A. Rizzutto pelo acompanhamento, dicas e comentários enriquecedores desde a época da Iniciação Científica;

Ao incomparável Marco A. P. Carmignotto pelo apoio em todas as etapas desse trabalho, e principalmente, por me ajudar a esclarecer grande parte das minhas dúvidas;

À Adriana de O. Delgado, pelo pronto atendimento sempre que recorri em seu auxílio;

À Universidade de São Paulo, ao Instituto de Física e à todos os funcionários que contribuíram para que esse trabalho ficasse melhor: Rita T. dos Santos (LQ-IF) e Ana Lucia M. Loureiro (LFA-IF), Simone P. de Toledo (LME-IF), Jorge de J. G. Leandro e Wanda G. P. Engel (LAN-IF), Adir J. Moreira (LSI-EPUSP), Marcel D. L. Barbosa, Marcos R. Antonio e Marcus Vinícios de S. Lima (LAMFI - IF);

À empresa SurTec pela doação dos produtos químicos;

Às agências de fomento CAPES e CNPq.

Finalmente, agradecimentos especiais a Deus e à minha família: meu pai, por me ensinar a ser paciente e me estimular desde criança a fazer contas rápidas de cabeça; minha mãe, por me ensinar a agir com persistência e responsabilidade em todos os momentos; minhas irmãs, Alessandra e Angélica, pela amizade e companhia.

Resumo

Nanoestruturas apresentam algumas propriedades que as diferem dos materiais em escalas maiores, o que abre uma série de possibilidades no campo de aplicação. Um ponto importante em nanotecnologia é o desenvolvimento de métodos adequados para a análise e caracterização de nanoestruturas. Este trabalho estuda o uso de Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford (RBS) para a análise e caracterização de micro e nanoestruturas de Cu fabricadas utilizando membranas poliméricas Nuclepore® como moldes. As estruturas foram obtidas através do preenchimento dos poros dessas membranas com Cu por eletrodeposição, crescidas sobre um filme fino de Au com espessuras entre 5nm e 500nm depositado em um lado das membranas por Deposição Física em vácuo (PVD) e reforçado por um substrato espesso de Cu com cerca de $10\mu m$, depositado sobre o filme de Au. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) foram usadas para caracterizar as amostras. Analisando as amostras com micro e nanocilindros, a mudança do espectro RBS como uma função do ângulo de inclinação da amostra foi estudada usando a abordagem de Metzner et al (2007) generalizada para estruturas 3D em simulações numéricas. O diâmetro das micro e nanoestruturas variam entre 50 e 400nm, enquanto seus comprimentos variam entre 1 e $5\mu m$. As análises por SEM forneceram o perfil morfológico local dessas estruturas e estimativas para suas dimensões geométricas. As análises RBS forneceram informações sobre o perfil médio das estruturas provenientes de uma região mais extensa da amostra .

Abstract

Nanostructured materials have properties that make these materials different from their counterpart in higher scale that opens many novel possibilities and technical applications. One of the main issues in nanotechnology is to develop suitable methods for the analysis and characterization of nanostructures. This work studies the use of Rutherford Backscattering Spectrometry for the analysis of micro and nano copper structures, grown in polycarbonate Nuclepore® membrane templates. The test structures were made by filling the pores of the membranes with copper by electrodeposition grown on top of a thin, 5nm to 500nm gold film, deposited on one side of the membrane by Physical Vapor Deposition (PVD) reinforced by a $10\mu m$ thick copper substrate deposited on top of the gold film. Scanning Electronic Microscopy (SEM) and Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) were used to characterize the samples. Analyzing the samples with micro and nano cylinders, the change of the RBS spectra as a function of the sample tilt angle, was studied using the approach of Metzner et al (1997) generalized to 3D structures by numerical simulations. Cylinder diameters varied from 50nm to 400nm, while their length varied from 1 to $5\mu m$. SEM analysis gives local morphological profile and an estimate for geometrical dimensions. RBS analysis provides large areal information about average geometric parameters of the analyzed structures.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Sumário	iv
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	x
Apresentação	xi
1 Introdução	1
1.1 Nanoestruturas	1
1.2 Processos de síntese de nanoestruturas	2
1.3 Propriedades e aplicações	7
2 Teorias e Fundamentos Teóricos	11
2.1 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)	11
2.1.1 Estudo do efeito da inclinação da amostra no rendimento do espectro RBS	17
2.2 A formulação de Metzner	20
2.2.1 O conceito do $P(h)$	21
2.2.2 Obtenção do espectro RBS a partir da distribuição de altura de uma amostra	21
3 Simulação	25
3.1 A parametrização de um sólido ideal	25
3.2 Programa para gerar cilindros	26
3.3 Programa para calcular a distribuição de alturas de um cilindro	28
3.4 O perfil de altura	30
3.5 A distribuição de altura $P(h)$	36
3.6 Espectro RBS teórico e normalizado para estruturas ideais	38

4	Materiais e Métodos	41
4.1	Preparação das amostras	41
4.1.1	As membranas	43
4.1.2	PVD	43
4.1.3	Eletrodeposição	45
4.1.4	Preenchimento dos poros	49
4.1.5	Dissolução da membrana	51
4.2	Caracterização	52
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	52
4.2.2	Acelerador Eletrostático Pelletron-Tanden	52
5	Análise dos Resultados	58
5.1	Resultados	58
5.1.1	Lote 1 (L1)	59
5.1.2	Lote 2 (L2)	66
5.1.3	Lote 3 (L3)	70
5.1.4	Lote 4 (L4)	76
6	Discussão e Conclusão final	82
6.1	Da construção das estruturas	82
6.2	Do processo de caracterização por SEM	84
6.3	Do processo de caracterização por RBS	85
6.4	Em relação à formulação de Metzner e ao cálculo do Espectro RBS teórico de estruturas cilíndricas	88
A	Programa para gerar cilindros	90
B	Cálculo do perfil de altura de cilindros	93
C	Microscópio Eletrônico de Varredura	100
D	Acelerador Eletrostático Pelletron-Tandem	103
	Referências Bibliográficas	105

Lista de Figuras

1.1	Imagens por SEM de estruturas micro e nanométricas. À esquerda: Escavação micrométrica em um material com multicamadas (Cobre, Silício e óxido de Silício), 10x20x14 μm ; À direita: Ponta padrão de um Microscópio Eletrônico de Tunelamento (STM) com cerca de 10nm [8]	2
1.2	Microfibras de celulose encontradas na natureza. [12]	3
1.3	Processos que utilizam o relevo de um substrato como moldes para a construção de nanoestruturas [7].	4
1.4	Esquema da formação de nanofios a partir de moléculas surfactantes. A: Formação de um micela de moléculas cilíndricas, B: Formação do nanofio no interior da micela, C: remoção das moléculas surfactantes. D-F: Similar ao processo A-C, exceto que a micela está invertida, originando um nanotubo [7].	6
1.5	Imagem de nanotubos silício. Nanofios de AgSiO ₂ foram transformados em nanotubos de prata com dimensões controladas e parede de espessura uniforme. [7].	6
1.6	Acima: Um tubo com estruturas micrométricas (à esquerda) e um tubo liso (à direita) foram gotejados com acetona nas mesmas condições. Durante o processo de gotejamento foi medida a diminuição da temperatura da água no interior dos tubos. Abaixo: O gráfico da variação da temperatura da água, para o tubo com superfície lisa (pontos) e para o tubo com as microestruturas (cruzes) [25].	8
1.7	A: Nanoestruturas cilíndricas de óxido de zinco - escala 300nm. B: A ponta de um microscópio de força atômica comprime os fios até dobrá-los, pelo efeito piezoelétrico há uma separação de cargas entre os dois lados do nanofio.[28]	9
2.1	Massas M_1 e M_2 do projétil e do alvo e ângulo de retroespalhamento θ no referencial do laboratório.	12
2.2	Análise RBS próxima à superfície [39].	13
2.3	Desenho esquemático da escala em profundidade da análise RBS: Em A) um filme com número atômico Z_2 (na superfície da amostra) e o espectro RBS esperado à direita. Em B) o filme está invertido com o filme de menor número atômico Z_1 na superfície, no espectro RBS os sinais aparecem deslocados.	14
2.4	Gráfico do Rendimento RBS normalizado em função do ângulo θ_1 e θ_2	16
2.5	Gráfico do Rendimento RBS normalizado para a condição de $\theta_1 + \theta_2 = 10^\circ$ e $\theta_1 + \theta_2 = 50^\circ$	17
2.6	Desenho esquemático das trajetórias dos feixes para diferentes inclinações S_1 , S_2 e S_3 para uma amostra infinita.	18
2.7	Desenho esquemático das trajetórias dos feixes para diferentes inclinações S_1 e S_3 para uma amostra fina.	19

2.8	Desenho esquemático de duas amostras com perfis morfológicos diferentes, mas indistinguíveis para o espectro RBS: Em A) estruturas com número atômico Z_2 e o espectro RBS esperado à direita. Em B) uma única estrutura com número atômico Z_2 e o mesmo sinal no espectro RBS.	20
2.9	Desenho esquemático do perfil de altura de uma amostra e da respectiva distribuição de alturas $P(h)$	21
2.10	As áreas de cores diferentes representam as regiões da amostra que são consideradas quando a distribuição de alturas $P(h)$ é integrada em diferentes intervalos.	24
3.1	Representação de objetos tridimensionais: à esquerda o objeto, à direita o plano de cotas [49].	26
3.2	Cilindro reto representado no Sistema de Coordenadas Cartesianas.	27
3.3	Representação de duas secções do cilindro paralelas ao eixo x.	27
3.4	Segmentos de retas que serão utilizados para descrever a superfície do cilindro e seu entorno.	28
3.5	Desenho esquemático das retas que representam a incidência do feixe ao longo do sólido.	29
3.6	A distância h corresponde ao comprimento da intersecção da r_{feixe} com o cilindro. Nos casos a) $h = 0$, b) $h =$ distância de M até N ou O até P e em c) $h =$ distância de Q até R.	30
3.7	Perfis de alturas para a secção principal do cilindro para diferentes ângulos de incidência do feixe.	31
3.8	Intervalo de incidências que geram os patamares: 45° (em azul), 30° (em verde) e 65° (em amarelo).	33
3.9	Distribuição de alturas do cilindro para diferentes ângulos de incidência do feixe: a) incidência normal à amostra 0° , b) 10° e c) 45°	33
3.10	Desenho esquemático do feixe varrendo a superfície: As partes em vermelho deverão ser somadas no cálculo de h - <i>Efeito de Sombreamento</i>	34
3.11	Perfis de altura para a secção principal de vários cilindros para diferentes ângulos de incidência do feixe.	34
3.12	Perfis de altura para um conjunto de cilindros para diferentes ângulos de incidência do feixe.	35
3.13	Curva sendo descrita por uma sequência de retas infinitesimais.	36
3.14	Histogramas da distribuição de altura $P(h)$ para dois ângulos diferentes.	37
3.15	Espectros RBS teórico e normalizado para diferentes alturas H do cilindro.	38
3.16	Espectros RBS teórico e normalizado para cilindros de diferentes raios R	39
3.17	Espectros RBS teórico e normalizado para cilindros de diferentes inclinações.	40
4.1	Desenho esquemático das etapas da fabricação das micro e nanoestruturas utilizando membranas poliméricas porosas.	42
4.2	“ <i>Physical Vapor Deposition</i> ”: Desenho esquemático da evaporadora Edwards [58].	44
4.3	Porta-amostras: membranas recobertos por Au pelo processo de PVD. No detalhe, o lado do porta-amostras que recebeu a deposição de Au.	45
4.4	Desenho esquemática da <i>Célula de Hull</i> : unidade que permite fazer testes sobre a qualidade da eletrodeposição dentro de um determinado intervalo de densidade de corrente utilizada [59].	46

4.5	Preparação das amostras para a etapa de eletrodeposição de uma camada de Cu sobre o filme de Au.	47
4.6	Arranjo experimental para a realização da eletrodeposição. À esquerda: esquema da Célula Elérolítica, À direita: aparato real utilizado no experimento.	48
4.7	Esquema da etapa de eletrodeposição para o preenchimento dos poros: apenas o lado da membrana com poros foi exposto.	49
4.8	Preparação das amostras para a etapa de eletrodeposição para preenchimento dos poros.	50
4.9	Área efetiva da amostra: a eletrodeposição foi realizada em apenas uma parcela da membrana.	51
4.10	Dissolução das membranas plásticas em Diclorometano CH_2Cl_2	51
4.11	Acima: Desenho esquemático da posição do detector e do sentido de inclinação do porta-amostras com indicação da medida dos ângulos e respectivas orientações conforme definido na <i>geometria IBM</i> no programa RUMP [60]. Abaixo: Imagem da câmara RBS [42].	53
4.12	Desenho esquemático sem escala, da faixa angular de detecção na câmara de análise RBS.	54
4.13	Valor da <i>variança</i> para a espessura $t = 1000\text{\AA}$ para a energia de “ <i>Straggling</i> ” de acordo com a teoria clássica de Bohr para a perda de energia eletrônica em função do número atômico dos átomos do alvo[4].	55
4.14	Simulação do efeito da resolução do detector no sinal de um filme de Cu de 500nm. Tem-se um sinal produzido por um detector ideal(em verde), um detector com resolução de 10keV (em vermelho) e com um detector de 20keV(em preto).	56
5.1	MEV: Amostra L1A4 - Aumento de 5000x à esquerda e 15000x à direita.	60
5.2	MEV: Amostra L1A10 - Aumento de 5000x à esquerda e 15000x à direita	60
5.3	Espectros RBS da amostra L1A4 com feixe He^+ com 2,2 MeV para diferentes ângulos de inclinação da amostra.	61
5.4	Espectro RBS da amostra L1A10 com feixe de He^+ com 2,2 MeV para diferentes ângulos de inclinação da amostra.	62
5.5	Simulação da dependência do rendimento do espectro RBS com o ângulo de inclinação da amostra: 0° em preto, 30° em vermelho, 40° em verde e 50° em azul.	63
5.6	Simulação da dependência do rendimento do espectro RBS com a inclinação da amostra e com a homogeneidade do material em relação ao ângulo de incidência: 0° em preto, 30° em vermelho, 40° em verde e 50° em azul.	64
5.7	Em a) Amostra; b) Simplificação da amostra (para incidência normal e retroespalhamento à 180° ; e c) <i>Modelo de Quatro Camadas</i> : descreve a amostra no referencial do feixe, x é a proporção da superfície do Au que contém estruturas de Cu.	65
5.8	Simulação A(à esquerda) e Simulação B (à direita) de acordo com a Tabela 5.4, utilizando feixe de prótons de 2,4 MeV, incidência normal e ângulo de retroespalhamento de 180° . Camada 1 (vermelho), Camada 2 (verde), Camada 3 (azul) e Camada 4 (rosa).	66
5.9	MEV: Amostra L2A2- Aumento de 3000x à esquerda e 12000x à direita	67
5.10	MEV: Amostra L2A7 - Aumento de 3000x à esquerda e 12000x à direita	67
5.11	Espectro RBS da amostra L2A2 com feixe de prótons de 2,4 MeV para diferentes ângulos de inclinação da amostra.	68
5.12	Espectro RBS da amostra L2A7 com feixe de prótons de 2,4 MeV para diferentes ângulos de inclinação da amostra.	70

5.13	MEV: Amostra L3A4 - Aumento de 20000x à esquerda e 40000x à direita.	71
5.14	MEV: Amostra L3A9 - Aumento de 15000x à esquerda e 50000x à direita.	72
5.15	MEV: Amostra L3A14 - Aumento de 15000x.	72
5.16	Espectro RBS da amostra L3A4 com feixe de prótons para pequenos ângulos de inclinação da amostra.	73
5.17	Simulação realizada no programa RUMP sobreposta aos dados experimentais (linha preta) da amostra L3A4. Em verde: Sinal da camada de Au. Em azul: o sinal do Cu das estruturas separado do Cu do substrato.	74
5.18	Espectros RBS para as amostras L3A9 e L3A14 com feixe de prótons e para pequenos ângulos de inclinação da amostra.	74
5.19	Sobreposição dos espectros das amostras L3A9 e L3A14 para incidência normal, com feixe de prótons e retroespalhamento à 170°.	75
5.20	MEV: Amostra L4A2 - Aumento de 90000x.	76
5.21	MEV: Amostra L4A5 - Aumento de 30000x.	77
5.22	Espectro RBS com feixe de He^+ de 2,2 MeV e incidência normal para a amostra L4A2 (preto); Simulação de um filme de Au 550nm sobre substrato de Cu infinito (vermelha); Simulação considerando o efeito da rugosidade (verde).	77
5.23	Espectro RBS com feixe de He de 2,4 MeV e incidência normal para a amostra L4A5.	78
5.24	Simulação RBS com feixe de He para o <i>Modelo de Quatro Camadas</i> : Sinal gerado pelo Au (em vermelho) e sinal gerado pelo Cu (em verde) Camada 1 = Au:Cu (9:1)-5500Å; Camada 2 = Cu - 700Å; Camada 3 = Au:Cu (1:9)- 5500Å; Camada 4 = Cu - 10 μ	79
5.25	Simulação RBS com várias camadas: feixe de He de 2,4 MeV e incidência normal para a amostra L4A5. A curva em preto corresponde ao espectro experimental. A curva em vermelho é o resultado da simulação superpondo o resultado de 32 camadas.	80
5.26	Concentração relativa de Au em Cu em função do número da camada. No total são construídas 32 camadas com 500 Å de espessura.	80
6.1	Imagens de microscopia eletrônica de membranas da mesma marca, mas de dois lotes e séries diferentes.	83
6.2	Imagem microscópica com aumento de 12000x com estruturas cônicas que se desprenderam da base.	85
6.3	Gráfico da porcentagem relativa entre a posição z (cálculo utilizando as aproximações de Metzner) e z^* , posição corrigida para incidência e retroespalhamento na condição $\theta = \pi - (\theta_1 + \theta_2)$, com $\theta_1 + \theta_2 = 10^\circ$	88
C.1	Resolução: Em a) os pontos estão a uma distância que podem ser distinguidos. Em b) a distância está abaixo da resolução. [61].	100
C.2	Desenho esquemático da coluna de um Microscópio Eletrônico de Varredura [62].	102
D.1	Desenho esquemático do Acelerador Eletrostático Pelletron-tandem.	103

Lista de Tabelas

4.1	Especificações nominais das membranas de polycarbonato da Nuclepore®.	43
4.2	Espessura do filme de Au depositada por PVD para cada Lote de amostras produzido.	44
4.3	Valores para o tempo e corrente elétrica utilizados na etapa eletrodeposição para preenchimento dos poros e formação das estruturas.	50
4.4	Especificações sobre os microscópios utilizados em cada lote.	52
4.5	Fontes de incertezas da análise RBS e estimativas para as variações máximas na energia.	57
5.1	Resumo da descrição das espessuras das camadas de cada amostra.	59
5.2	Condições de análise SEM e resultados obtidos a partir das imagens microscópicas para as amostras do Lote 1.	59
5.3	Áreas integradas a partir dos picos de Au para cada ângulo de inclinação das amostras L1A4 e L1A10.	62
5.4	Espessuras das camadas das amostras utilizadas nas simulações dos espectro RBS de acordo com o <i>Modelo de Quatro Camadas</i>	65
5.5	Condições de análise SEM e resultados obtidos a partir das imagens microscópicas para as amostras do Lote 2.	67
5.6	Condições de análise SEM e resultados obtidos a partir das imagens microscópicas para as amostras do Lote 3.	71
5.7	Condições de análise SEM e resultados obtidos a partir das imagens microscópicas para as amostras do Lote 4.	76

Apresentação

O estudo de objetos em escala nanométrica tem crescido largamente ao longo das últimas décadas em vários campos de pesquisa. Na biologia, na medicina ou na microeletrônica, por exemplo, o número de aplicações possíveis para materiais nanoestruturados parece não ter fim.

Junto com a diminuição da escala de trabalho surge a necessidade de desenvolver ferramentas capazes de analisar e caracterizar essas estruturas.

Atualmente, objetos nanométricos são visualizados e caracterizados morfolologicamente graças aos modernos e potentes microscópios: Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM), Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) e Microscópio de Força Atômica (AFM), apenas para citar alguns deles.¹ A capacidade de resolução desses microscópios vem acompanhando o desenvolvimento da nanotecnologia. Os microscópios mais potentes chegam a ter resolução inferior a 0,1nm para o TEM [1] e para o AFM [2]. O mais moderno SEM, disponível no mercado hoje, pode alcançar uma resolução de 0,4nm [3].

Porém, como qualquer outra técnica de análise, as técnicas microscópicas citadas acima também apresentam restrições, o que faz com que esses limites de resolução só possam ser alcançados em condições específicas. Em geral, as amostras analisadas devem adequar-se às exigências da técnica. Na análise por TEM exige-se amostras extremamente delgadas, o que significa que se a amostra de interesse for, por exemplo, parte de um dispositivo eletrônico, será necessário o fatiamento desse dispositivo. Um problema similar aparece quando se utiliza um SEM ou AFM, a imagem obtida por essas técnicas contém informações que provêm apenas da superfície da amostra. Isso significa que se as nanoestruturas estiverem imersas em uma

¹Síglas e acrônimos de uso internacional foram mantidos em inglês.

matriz, as técnicas atuais não são capazes de obter informações de suas dimensões, a menos que esse material seja fatiado ou exposto de alguma forma.

Desde sua origem, a técnica de *Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford* (RBS) mostra que seu poder analítico está principalmente na habilidade de gerar uma escala em profundidade dos elementos analisados [4]. Isso significa que essa técnica é capaz de detectar e quantificar os elementos presentes em um dado material, mesmo estes estando em camadas profundas.

O poder analítico da técnica RBS aliado à Formulação de Metzner [5, 6], que prevê a descrição do espectro RBS a partir de um perfil de altura de uma amostra rugosa, foi o ponto de partida desse trabalho. A diferença é que aqui estamos interessados na descrição do perfil de altura das nanoestruturas e das potencialidades da descrição morfológica espacial dessas nanoestruturas pela técnica RBS.

Este trabalho foi dividido em seis capítulos, sendo que:

No *Capítulo 1* são descritos alguns métodos empregados na síntese de nanoestruturas, algumas das suas principais características, além de alguns avanços e aplicações possíveis nessa área.

No *Capítulo 2* são retomados alguns conceitos da *Teoria de Retroespalhamento Rutherford* e o efeito da inclinação da amostra numa análise RBS é analisado; a *Formulação de Metzner* é apresentada, tendo-se em vista o entendimento da relação entre o espectro RBS e o perfil de altura das amostras analisadas.

No *Capítulo 3* é mostrado o desenvolvimento de um programa em linguagem *C* para obter o perfil de altura de uma estrutura idealizada em função do ângulo de incidência do feixe. O espectro RBS teórico é calculado a partir desses perfis para estruturas com formato cilíndrico, semelhante ao das micro e nanoestruturas construídas.

No *Capítulo 4* descreve-se a metodologia empregada na síntese e caracterização de micro e nanoestruturas. São apresentadas as principais características das ferramentas de análise empregadas e os erros e incertezas associados.

No *Capítulo 5* são apresentados os resultados de SEM das estruturas construídas e análises

RBS para diferentes ângulos de inclinação da amostra em relação ao ângulo de incidência do feixe.

Finalmente, no *Capítulo 6* são discutidos alguns resultados e é apresentada a conclusão final para esse trabalho.

Capítulo 1

Introdução

Este capítulo apresenta resumidamente alguns dos principais métodos químicos de síntese de nanoestruturas unidimensionais (1D). São citadas algumas propriedades que diferenciam os materiais em escala nanométrica de materiais de escalas maiores. E por fim, são descritas algumas implicações do uso dessas propriedades no desenvolvimento da nanotecnologia.

1.1 Nanoestruturas

Estruturas que possuem pelo menos uma das suas dimensões entre 1 e 100 nanômetros são denominadas nanoestruturas. Essas nanoestruturas estão classificadas em uma escala intermediária entre o nível atômico e o nível microscópico. Este nível intermediário é assunto de estudo da Física Mesoscópica [7].

Estruturas com duas dimensões (2D) em escala nanométrica são chamadas de *poços quânticos*. Nanoestruturas com dimensão zero (0D) são chamadas de *pontos quânticos*. Estes são largamente utilizados na construção de dispositivos em nanoescala e se acredita que eles possam ser o limite da miniaturização dos dispositivos existentes [7]. Finalmente, existem as nanoestruturas unidimensionais (1D) que abrangem nanoestruturas com formatos de fios, hastes, tubos e fitas. Esta categoria tornou-se o foco da pesquisa nos últimos anos, principalmente pelas suas potencialidades de aplicações. As seções seguintes irão tratar apenas de

nanoestruturas classificadas nesta categoria.

Figura 1.1: Imagens por SEM de estruturas micro e nanométricas. À esquerda: Escavação micrométrica em um material com multicamadas (Cobre, Silício e óxido de Silício), $10 \times 20 \times 14 \mu m$; À direita: Ponta padrão de um Microscópio Eletrônico de Tunelamento (STM) com cerca de 10nm [8]

1.2 Processos de síntese de nanoestruturas

A construção de objetos na escala nanométrica é feita por meio de dois processos principais: os *nanolitográficos* e os de *síntese química*.

Dentre os processos nanolitográficos destacam-se os métodos por feixe de elétrons (e-beam), feixe de íons focalizado (FIB) e litografia por raio-X ou UV [9, 10]. Embora o desenvolvimento destes métodos tenha avançado muito ao longo das últimas décadas, os processos que envolvem síntese química revelaram-se uma alternativa que permite alcançar uma maior diversidade de materiais, um menor custo e, principalmente, uma produção em maior volume.

Em um processo de síntese química, a junção de pequenos blocos de material na formação de uma nanoestrutura precisa ser feita com controle simultâneo sobre as dimensões, a morfologia e a uniformidade das estruturas produzidas [7].

A seguir são apresentados alguns dos principais processos de síntese química de nanoestruturas unidimensionais (1D).

Crescimento de nanoestruturas em materiais com alta anisotropia

Nanoestruturas podem crescer naturalmente em materiais com estrutura cristalina altamente anisotrópica, como por exemplo o polímero inorgânico, “*poly(sulfur nitride) (SN)_x*” [11]. Estruturas com 20nm de diâmetro e centenas de microns de comprimento são observadas nesse material facilmente a partir de sua fase de vapor. Alguns minerais inorgânicos, polímeros e sistemas biológicos, como a celulose e o colágeno, também apresentam crescimentos espontâneos de estruturas com dimensões micro e nanométricas.

Figura 1.2: Microfibras de celulose encontradas na natureza. [12]

Crescimentos de nanoestruturas por *Fase Vapor*

O crescimento de nanoestruturas por *Fase Vapor* é um dos métodos mais empregados na construção de nanoestruturas (1D). Pelo método *Fase Vapor-Direto* o material de interesse é evaporado, e em seguida, condensado na superfície de um substrato com temperatura mais baixa. O crescimento das nanoestruturas é baseado no controle da supersaturação do sistema e dos processos catalizadores envolvidos. Uma das vantagens desse método é que ele pode ser empregado com a grande maioria dos materiais [13].

Crescimento de nanoestruturas a partir de moldes

Este método representa um importante passo no sentido da criação de nanoestruturas em grande quantidade e em locais pré-definidos. A nanoestrutura formada tem uma morfologia

complementar àquela do molde. Geralmente é necessário remover o molde quimicamente para obter as nanoestruturas.

Dentro desta categoria há pelo menos quatro métodos bastante empregados que serão descritos simplificadaamente a seguir:

1. *Utilização do relevo natural da superfície de um substrato* [14]: A superfície de um sólido pode ser utilizada como molde para criação de nanoestruturas. A Figura 1.3-A mostra esquematicamente a superfície de Si(100) corroído, com fios metálicos de 15nm depositados nas bordas da superfície do material, através de *Sputtering* com sombreamento [15].

Figura 1.3: Processos que utilizam o relevo de um substrato como moldes para a construção de nanoestruturas [7].

Na Figura 1.3-B é possível depositar por processos eletroquímicos ou por evaporação, um grande número de materiais entre os sulcos em forma de V na superfície de Si(100) e de alguns cristais, como NaCl [16]. Na Figura 1.3-C a secção de um filme em multicamadas construído por *Epitaxia por feixe molecular* (MBE)¹, serve como uma superfície que permite o crescimento de nanoestruturas em regiões específicas deste material “*Cleaved-edge Overgrowth*” (CEO). Esta técnica permite o crescimento de estruturas com controle de espessura no nível atômico [17]. Em 1.3-D processos de eletrodeposição são empregados

¹MBE é um método de deposição que permite crescer controladamente monocristais.

no crescimento de nanoestruturas nos degraus da superfície de grafite [18].

2. *Utilização de materiais porosos*¹: membranas poliméricas e filmes de Al anodizado são os dois principais materiais empregados desse método. As nanoestruturas são obtidas através do preenchimento dos poros desses materiais. Esse preenchimento pode ser conseguido através de diferentes técnicas: *Sputtering de fase vapor*, *injeção de fase líquida*, *eletroless* e *deposição eletroquímica* [7]. As duas últimas técnicas são as mais comumente empregadas na deposição de metais como Cu, Pt, Au, Ag e Ni. Nos processos eletroquímicos, um dos lados da membrana porosa deve ser previamente recoberto com um filme metálico para servir como cátodo no processo de eletrodeposição. O tamanho das nanoestruturas é controlado pela quantidade de material depositado. Neste processo é possível formar nanofios e nanotubos. A formação dos nanofios resulta do preenchimento completo do poro, enquanto nanotubos são formados quando há um preenchimento incompleto com deposição preferencial nas paredes dos poros através de prévias ativações químicas [19, 20].
3. *Utilização de estruturas moleculares auto-organizáveis*: Moléculas de surfactantes² são utilizadas como uma técnica versátil para a geração de nanoestruturas (1D) em grande quantidade. O princípio baseia-se no fato que moléculas de surfactantes, a partir de um valor crítico, organizam-se na forma de micelas, ou micelas invertidas, como ilustrado na Figura 1.4.

¹Este foi o método empregado neste trabalho para a fabricação nanoestruturas. Detalhes da metodologia desse processo são mostrados na Seção 4 - Materiais e Métodos

²As moléculas de surfactantes possuem duas regiões distintas: uma delas apolar e outra polar ou iônica.

Figura 1.4: Esquema da formação de nanofios a partir de moléculas surfactantes. A: Formação de um micela de moléculas cilíndricas, B: Formação do nanofio no interior da micela, C: remoção das moléculas surfactantes. D-F: Similar ao processo A-C, exceto que a micela está invertida, originando um nanotubo [7].

Essa configuração em micelas juntamente com reações químicas apropriadas servem como moldes para a formação de nanofios e nanotubos.

4. *Utilização de nanoestruturas como moldes:* Através de corrosões químicas nanofios podem ser transformados em nanotubos. Também é possível preencher nanotubos para gerar nanoestruturas ainda menores, ou ainda depositar algum material na superfície de outros nanotubos gerando nanoestruturas coaxiais. Esses processos no entanto, exigem reagentes apropriados e precisam ser realizados em condições controladas. Na Figura 1.5, nanofios de AgSiO_2 foram transformados em nanotubos de Si, após remoção da prata em solução de amônia [21].

Figura 1.5: Imagem de nanotubos silício. Nanofios de AgSiO_2 foram transformados em nanotubos de prata com dimensões controladas e parede de espessura uniforme. [7].

1.3 Propriedades e aplicações

Nanomateriais apresentam características e propriedades diferentes em contrapartida ao mesmo material em uma escala maior. Algumas das características que podem ser encontradas em nanomateriais devem-se à grande área de superfície quando comparada ao volume de material, efeitos de confinamento quântico e propriedades elétricas, ópticas, químicas e térmicas distintas.

1. *Propriedades térmicas:*

Estudos de estabilidade térmica de nanoestruturas [22, 23] mostram que o ponto de fusão de um material sólido é reduzido quando ele está na forma de nanoestruturas. Um estudo de investigação *in situ* realizado em alta temperatura através de um TEM, mostrou que a diminuição do ponto de fusão é inversamente proporcional ao diâmetro do nanofio [24].

A grande área de superfície efetiva de estruturas nanométricas quando comparada com superfícies lisas gera um aumento na capilaridade capaz de afetar o mecanismo de transferência de calor. Em trabalho [25] resumido na Figura 1.6, dois tubos de Cu, com o mesmo tamanho, foram preenchidos com água à temperatura ambiente. Foi gotejado acetona simultaneamente em ambos os tubos e foi medida a temperatura da água no interior dos tubos.

Figura 1.6: Acima: Um tubo com estruturas micrométricas (à esquerda) e um tubo liso (à direita) foram gotejados com acetona nas mesmas condições. Durante o processo de gotejamento foi medida a diminuição da temperatura da água no interior dos tubos. Abaixo: O gráfico da variação da temperatura da água, para o tubo com superfície lisa (pontos) e para o tubo com as microestruturas (cruzes) [25].

A temperatura da água no tubo com superfície microestruturada teve um resfriamento maior em comparação à variação que ocorreu no tubo com superfície lisa. Isso ocorreu porque a presença das microestruturas aumenta a força de capilaridade fazendo com que o líquido espalhe muito mais rapidamente na superfície com microestruturas aumentando a taxa de evaporação e por consequência a perda de calor.

2. *Propriedades mecânicas:*

Estudos mostram que a dureza e a resistência de um material policristalino tipicamente aumenta com a diminuição do tamanho do grão na escala micrométrica [26]. Por outro lado, na escala nanométrica o efeito é contrário, a diminuição do tamanho dos grãos faz com que o material torne-se menos duro. Isto significa que há um comprimento característico entre a escala micro e nanométrica no qual o material tem uma resistência

máxima. Para o Cu, por exemplo, este comprimento característico é de 19,3nm [27].

Noutro exemplo a rigidez efetiva de uma nanoestrutura tem forte dependência com o contato entre essa estrutura e a base. Diferentes materiais podem levar a diferentes tensões entre o substrato e as nanoestruturas, causando envergaduras e por consequência o fraturamento em vários segmentos. Nesse sentido, estão sendo desenvolvidos nanogeradores de energia elétrica que utilizam o poder de flexibilidade das nanoestruturas. Esses nanogeradores utilizam o efeito piezoelétrico para converter energia mecânica em energia elétrica, através do movimento de nanofios de óxido de zinco, ver Figura 1.7.

Figura 1.7: A: Nanoestruturas cilíndricas de óxido de zinco - escala 300nm. B: A ponta de um microscópio de força atômica comprime os fios até dobrá-los, pelo efeito piezoelétrico há uma separação de cargas entre os dois lados do nanofio.[28]

Mais recentemente, o fenômeno acima foi aplicado na construção geradores biomecânicos que permitem captar a energia gerada durante uma caminhada a partir do movimento dos joelhos. O dispositivo criado é capaz de produzir de 5 a 13 watts de eletricidade dependendo do ritmo da caminhada [29].

3. *Propriedades de transporte de elétrons:*

Na escala nanométrica são observadas mudanças no transporte de elétrons em materiais. A diminuição do diâmetro de nanofios metálicos de Bi levam a uma transição para fios semicondutores [30, 31]. Nanofios de Au tornam-se magnéticos com a incorporação de átomos de oxigênio e a partir de um certo comprimento tornam-se isolantes [32]. Uma

consequência desta propriedade é o desenvolvimento de uma arquitetura de dispositivos. As diferenças de comportamento apresentadas por estes materiais podem ser aplicadas em circuitos elétricos contendo junções diodo, transistores, portas lógicas entre outros.

4. *Propriedades ópticas*: A luz emitida por nanofios é altamente polarizada ao longo do seu eixo longitudinal de acordo com estudos realizados em nanofios isolados de Fosfato de Índio (InP). Esta alta polarização foi utilizada para fabricar um fotodetector nanométrico com alta sensibilidade [33].
5. *Nanofios semicondutores como Lasers*: Foram observados que nanofios de ZnO e GaN apresentam comportamentos semelhantes a lasers. Essa propriedade se deve a formação natural de junções p-n individualmente em cada nanofio. Esta propriedade aliada às características de flexibilidade destas estruturas fazem esses dispositivos candidatos à fontes de luz miniaturizadas [7].
6. *Aplicações como sensores*: Outra grande aplicação para nanoestruturas é a detecção de moléculas para fins médicos e ambientais. A grande superfície das nanoestruturas aliada às suas propriedades elétricas tornam-as altamente sensíveis à absorbância de elementos em sua superfície. Nanoestruturas de Pd em um filme polimérico são utilizadas como sensores de Hidrogênio [34]. Nanoestruturas de óxido de estanho (SnO_2) são utilizados como sensores de NO_2 . O NO_2 gerado pela combustão pode ser armadilhado na superfície de SnO_2 e a quantidade presente é inferida pela medida da condutância elétrica do material [35]. A aplicação de nanosensores na medicina é extensa. Um desenvolvimento recente foi a criação *biochips* capazes de medir em tempo real quantidades infinitesimais de insulina que estão sendo produzidas em uma célula viva [36].

Neste trabalho pretende-se contribuir para a caracterização física de nanoestruturas pela espectrometria de retroespalhamento Rutherford através da caracterização coletiva das grandezas morfológicas, em contraste às técnicas que geram imagens locais.

Capítulo 2

Teorias e Fundamentos Teóricos

São mostrados neste capítulo alguns conceitos da teoria de retroespalhamento Rutherford. São discutidos os efeitos da inclinação da amostra no rendimento do espectro RBS e por fim, é mostrada a Formulação de Metzner que permite obter um espectro RBS teórico a partir de um perfil de altura da amostra.

2.1 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

Há aproximadamente cem anos foi desenvolvida a descrição da teoria de retroespalhamento por Ernest Rutherford baseada nos experimentos de Hans Geiger e Ernest Marsden (1911-1913) [37].

A espectrometria por retroespalhamento Rutherford é um método de análise no qual se mede o retroespalhamento de um feixe de íons incidente sobre o material que se deseja analisar. É importante que o feixe seja intenso porque apenas uma pequena parcela das partículas é retroespalhada. Para evitar reações nucleares, a energia do feixe incidente não deve ser muito alta (tipicamente entre 0,5 e 3MeV/u). Nessa condição, a interação é principalmente devido à força Coulombiana, que resulta em espalhamentos essencialmente elásticos, cujas equações podem ser calculadas classicamente impondo a conservação do momento e da energia durante a colisão.

Numa colisão clássica binária entre uma partícula incidente com energia E_0 e um átomo estacionário, a razão E_1/E_0 da energia E_1 das partículas do feixe espalhadas pelos átomos do alvo, depende da razão das massas do projétil e do núcleo do alvo. Este fato aliado à perda contínua de energia do íon incidente ao longo do seu percurso no interior da amostra, permite que a análise RBS determine a composição atômica do alvo e também estabeleça uma escala em profundidade dos elementos detectados [4, 38].

Fator cinemático

O fator cinemático K é definido como a razão das energias após e antes da colisão dos átomos do projétil com átomos do alvo. A expressão do fator cinemático calculada impondo a conservação da energia e do momento é mostrada na Equação 2.1:

$$K \equiv E_1/E_0 = \left(\frac{\left\{ M_1 \cos\theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta} \right\}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (2.1)$$

onde M_1 e M_2 são as massas atômicas do projétil e dos átomos do alvo, θ é o ângulo de espalhamento no referencial do laboratório, θ_1 e θ_2 são os ângulos de incidência e de detecção em relação à normal da amostra de acordo com o esquema ilustrado na Figura 2.1.

Figura 2.1: Massas M_1 e M_2 do projétil e do alvo e ângulo de retroespalhamento θ no referencial do laboratório.

Seção de choque diferencial

A probabilidade que a colisão resulte em uma partícula detectada em uma dada direção é proporcional à seção de choque diferencial do espalhamento. A expressão para a seção de choque de espalhamento no referencial do laboratório, calculada a partir dos princípios do espalhamento Rutherford [39], é mostrada na Equação 2.2:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E} \frac{1}{\sin^2(\theta)} \right)^2 \left(\frac{\cos(\theta) + \sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin^2(\theta) \right)^2}}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin^2(\theta) \right)^2}} \right)^2 \quad (2.2)$$

onde Z_1 e Z_2 são os números atômicos do projétil e do alvo respectivamente, e é a carga do elétron, e E é a energia do projétil imediatamente antes do espalhamento.

A probabilidade final é obtida multiplicando a seção de choque diferencial do espalhamento pelo ângulo sólido Ω do detector.

Escala em profundidade

Na Figura 2.2 os átomos do feixe retroespalhados na superfície da amostra adquirem uma energia KE_0 . Átomos do feixe retroespalhados à uma profundidade t da amostra perdem energia no trajeto de entrada e de saída e chegam a superfície com uma energia igual a E_1 .

Figura 2.2: Análise RBS próxima à superfície [39].

É possível definir a diferença de energia ΔE em função de t através de um fator de pro-

porcionalidade $[S]$ que reflete a perda de energia do projétil dentro do material do alvo, como mostrado na Equação 2.3.

$$\Delta E = KE_0 - E_1 = \left(\frac{K}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\cos\theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0} \right) t = [S]t \quad (2.3)$$

onde o termo da perda de energia $[S]$ é denominado fator de freamento, e pode ser calculado utilizando a *aproximação de energia de superfície*, válida para filmes finos [39].

A Equação 2.3 pode ser interpretada como uma escala que relaciona a profundidade da amostra onde ocorreu o retroespalhamento com a variação de energia envolvida neste processo. Uma implicação importante relacionada à obtenção do perfil em profundidade da amostra, é que a diferença do sinal no espectro RBS de um filme analisado na superfície e um filme idêntico em uma camada mais profunda é apenas um deslocamento horizontal do sinal. O esquema da Figura 2.3 exemplifica este conceito para a condição de incidência retroespalhamento normal.

Figura 2.3: Desenho esquemático da escala em profundidade da análise RBS: Em A) um filme com número atômico Z_2 (na superfície da amostra) e o espectro RBS esperado à direita. Em B) o filme está invertido com o filme de menor número atômico Z_1 na superfície, no espectro RBS os sinais aparecem deslocados.

O sinais dos dois filmes são deslocados horizontalmente. Em B) o filme de número atômico Z_2 é deslocado para à esquerda, devido à perda de energia do íon ao atravessar o material de número atômico Z_1 , já o sinal do filme de número atômico menor é deslocado para à direita, pois neste caso ele está na superfície. A perda de energia pelos íons do feixe no material é

responsável por esses deslocamentos, fora isso o sinal de cada elemento não é afetado pela presença de outros elementos com números atômicos diferentes.¹.

Rendimento RBS

A altura do espectro RBS é chamada de *rendimento*. Este valor reflete o número de contagens obtidas em cada canal. A expressão para o rendimento RBS é mostrada na Equação 2.4.

$$Y = Q\sigma(E)\Omega N \frac{\delta t}{\cos\theta_1} \quad (2.4)$$

onde Q é o número total de projéteis incidentes no alvo, $\sigma(E)$ é a média da seção de choque de espalhamento, Ω é o ângulo sólido do detector, N é a densidade atômica do alvo, δt é um elemento de espessura infinitesimal da amostra e θ_1 é o ângulo de incidência do feixe em relação à normal da amostra.

O rendimento Y pode ser reescrito em termos da largura δE do canal, escrevendo δt na Equação 2.4 em termos de δE e da perda de energia $[S]$ de acordo com a Equação 2.5.

$$Y = C \frac{\delta E}{\cos\theta_1[S]} = \frac{C\delta E}{\left(K \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0}\right)} \quad (2.5)$$

onde C é uma constante que vale $Q\sigma(E_0)\Omega N$. A substituição do termo da perda de energia $[S]$, mostrado em 2.3, revela a dependência da equação do rendimento com os ângulos θ_1 e θ_2 . Supondo a perda de energia na trajetória de entrada $\frac{dE}{dx} \Big|_{E_0}$, igual à perda de energia na trajetória de saída $\frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0}$, a equação do rendimento 2.5 pode ser aproximada para a Equação 2.6.

$$Y \approx \frac{C^*\delta E}{\left(K + \frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_2}\right)} \quad (2.6)$$

¹O rendimento do sinal será alterado devido à dependência da seção de choque com a energia de retroespalhamento 2.2

O rendimento Y da Equação 2.6 normalizado pelo fator $C^*\delta E$, (onde C^* contém agora o termo da perda de energia) e para um fator cinemático $K=1$ em função dos ângulos θ_1 e θ_2 é mostrado na Equação 2.7 que aparece plotado na Figura 2.4.

$$Y(\theta)_{NORM} = \frac{Y}{C^*\delta E} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_2}\right)} \quad (2.7)$$

Figura 2.4: Gráfico do Rendimento RBS normalizado em função do ângulo θ_1 e θ_2 .

A Figura 2.4 mostra que o rendimento normalizado do espectro RBS tem uma função sela com θ_1 e θ_2 . Na condição de realização das experiências, o ângulo entre o detector e o feixe é fixo, o que significa que a relação $\theta = \pi - (\theta_1 + \theta_2)$, ver Figura 2.1, é uma constante. Nessa condição o rendimento será uma diagonal da função sela. Os valores dessa diagonal para a condição $\theta_1 + \theta_2 = 10^\circ$ e $\theta_1 + \theta_2 = 50^\circ$ são mostrados na Figura 2.5.

Figura 2.5: Gráfico do Rendimento RBS normalizado para a condição de $\theta_1 + \theta_2 = 10^\circ$ e $\theta_1 + \theta_2 = 50^\circ$.

Note que a condição de incidência do feixe em um ângulo θ_1 é equivalente à inclinar a amostra em θ_1 desde que se mantenha o ângulo entre o detector e o feixe constante, este fato garante que o ângulo de retroespalhamento e por consequência, o fator cinemático e a seção de choque seja a mesma nos dois casos. Porém, manter esta relação constante ao inclinar a amostra significa variar o ângulo θ_2 (ângulo da normal da amostra em relação ao detector) o que implica que a trajetória e a perda de energia do feixe na saída da amostra é diferente para cada caso.

2.1.1 Estudo do efeito da inclinação da amostra no rendimento do espectro RBS

Para entender o rendimento do espectro RBS em função do ângulo de inclinação da amostra, serão analisados os esquemas das Figuras 2.6 e 2.7. Como hipótese, será suposto constante o poder de freamento do feixe na amostra.

Na Figura 2.6 as superfícies S_1 , S_2 e S_3 de uma amostra infinita tem o mesmo ponto de incidência do feixe. A energia do feixe espalhado que emerge da superfície em direção ao detector depende do comprimento da trajetória dentro da amostra. Supondo constante o

poder de freamento e fator cinemático $K = 1$, o comprimento dos vários caminhos $\ell_1 + \ell_1'$, $\ell_2 + \ell_2'$, $\ell_3 + \ell_3'$ devem ser iguais para que o sinal seja registrado num mesmo canal do espectro RBS.

Figura 2.6: Desenho esquemático das trajetórias dos feixes para diferentes inclinações S_1 , S_2 e S_3 para uma amostra infinita.

Assim, para manter a perda de energia constante, o comprimento do segmento de entrada depende do ângulo de inclinação da amostra e, quanto maior esse segmento, maior a probabilidade de colisões no trajeto entre a superfície e o ponto de espalhamento, aumentando consequentemente o rendimento (número de contagens) nos canais correspondentes. Assim, no exemplo a amostra S_1 tem o menor rendimento e S_3 o maior. O efeito pode ser verificado analisando o gráfico do rendimento normalizado na Figura 2.5 onde se verifica o aumento do rendimento à medida que se aumenta o ângulo de incidência do feixe θ_1 ou inclina-se a amostra pelo mesmo ângulo no sentido horário como mostrado na Figura 2.6.

Na Figura 2.7, inclinando um filme fino a situação é similar à anterior mas com argumentos diferentes.

Figura 2.7: Desenho esquemático das trajetórias dos feixes para diferentes inclinações S_1 e S_3 para uma amostra fina.

Se considerarmos os átomos que estão sendo retroespalhados no ponto C da amostra eles percorreram o mesmo comprimento de trajetória de entrada para a condição S_3 e S_1 , mas chegarão à superfície com energias distintas visto que as trajetórias de saída possuem comprimentos diferentes. Como o número de retroespalhamentos possíveis (número de contagens) é proporcional apenas ao percurso de entrada, o mesmo sinal será distribuído em um número de canais diferentes. Para a amostra na condição S_1 , a perda de energia é maior, o que significa mais canais no espectro RBS com um número menor de contagens, para a amostra na condição S_3 temos o contrário, menos canais com um maior número de contagens em cada um deles.

Inclinação da amostra para análise do perfil morfológico

Um procedimento comum em análises RBS é inclinar as amostras em 7° para evitar efeitos de *Channeling*. Uma outra razão importante ainda pouco explorada, para realizar análises RBS em diferentes ângulos, é a sua potencialidade de obter características morfológicas do filme estudado. Uma análise RBS da amostra em diferentes ângulos de inclinação permite

em princípio, diferenciar amostras que são indistinguíveis numa análise RBS com incidência e retroespalhamento normal.

Na Figura 2.8, as amostras A e B possuem a mesma quantidade de átomos com número atômico Z_2 e um substrato suficientemente espesso para não ser atravessado pelo feixe com número atômico $Z_1 < Z_2$. Na condição de incidência normal e retroespalhamento à 180° estas amostras são indistinguíveis, pois geram o mesmo sinal no espectro RBS. Porém, se as amostras forem inclinadas, o *perfil da amostra* no referencial do feixe será diferente em cada caso, e isso resultará em espectros RBS diferentes.

Figura 2.8: Desenho esquemático de duas amostras com perfis morfológicos diferentes, mas indistinguíveis para o espectro RBS: Em A) estruturas com número atômico Z_2 e o espectro RBS esperado à direita. Em B) uma única estrutura com número atômico Z_2 e o mesmo sinal no espectro RBS.

O efeito no espectro RBS da mudança do perfil da amostra com o ângulo de inclinação é estudada no Capítulo 3 com base na *Formulação de Metzner*.

2.2 A formulação de Metzner

Metzner et al. nos trabalhos [5, 6] obtém o espectro RBS teórico a partir de uma função de distribuição de alturas $P(h)$ que descreve a rugosidade de uma superfície. Neste trabalho, essa formulação é aplicada para estudar as distribuições de alturas de estruturas cilíndricas,

com formato semelhante às nanoestruturas produzidas.

2.2.1 O conceito do $P(h)$

A distribuição de alturas $P(h)$ é um histograma de frequência de alturas ponderado pela fração da área de ocorrência de uma determinada altura em relação à todas as outras presentes na amostra. Na Figura 2.9 tem-se o perfil de uma amostra que possui regiões com três alturas diferentes z_1 , z_2 e z_3 . A fração de ocorrência de cada altura é dada por A_1 , A_2 e A_3 .

Figura 2.9: Desenho esquemático do perfil de altura de uma amostra e da respectiva distribuição de alturas $P(h)$.

A função $P(h)$ desta amostra é mostrada à direita. Ela apresenta contagens nos canais z_1 , z_2 e z_3 iguais a fração das áreas A_1 , A_2 e A_3 , de forma que a integral da função $P(h)$ é igual a 1.

2.2.2 Obtenção do espectro RBS a partir da distribuição de altura de uma amostra

A formulação da obtenção espectro RBS a partir da distribuição de alturas de uma amostra supõe algumas hipóteses para simplificar os cálculos envolvidos. Apesar das hipóteses a seguir parecerem bastante restritivas, elas apenas alteram detalhes da formulação quantitativa exata.

Considera-se um feixe com incidência e emergência normal e perda de energia $(dE/dx) = g_{s,f}$ (onde s e f são índices que referem-se ao substrato e ao filme respectivamente) constante

e igual na trajetória de entrada e de saída, portanto aplicável apenas para filmes finos e na condição em que o fator cinemático é próximo de 1. Também são negligenciados espalhamentos múltiplos e efeitos na energia devido ao “*Straggling*”.

Nessa formulação, define-se um rendimento normalizado Y_0 , reescrevendo o termo da seção de choque da Equação 2.4 em função da energia inicial E_0 do feixe, como mostrado na Equação 2.8.

$$Y_0 = Q\sigma(E_0)\Omega N \frac{t}{\cos\theta_1} \quad (2.8)$$

De maneira que o rendimento normalizado para o filme Y_f e para o substrato Y_s podem ser escritos em função de Y_0 da seguinte forma:

$$Y_f = Y_0(E_0/E_z)^2 = Y_0 F(E_z) \quad (2.9)$$

$$Y_s = Y_0(Z_s/Z_f)^2(N_s/N_f)(g_f/g_s)(E_0/E_z)^2 = Y_0 f_s F(E_z) \quad (2.10)$$

onde foi definida a função $F(E_z) = (E_0/E_z)^2$ na equação do filme e do substrato que corresponde a razão quadrática da energia inicial do projétil e da energia da partícula imediatamente antes da colisão na posição z onde ocorre o retroespalhamento, medida a partir da superfície. Quando a partícula é retroespalhada na superfície temos $E_z = E_0$ o que significa que a função $F(E_z) = 1$. No caso do filme a função $F(E_z)$ é definida como o rendimento RBS normalizado pela constante Y_0 . No caso do substrato, normalizado pelo fator $Y_0 f_s$.

A dependência da função $F(E_z)$ com a energia E_z não é interessante pois a energia E_z não é conhecida. Este fato pode ser contornado na Equação 2.9 utilizando as equações da energia na trajetória de entrada, Equação 2.11, e na trajetória de saída do feixe, Equação 2.12, supondo-se perdas de energia constantes e iguais g_f nos dois trajetos.

$$E_z = E_0 - g_f z \quad (2.11)$$

$$E_1 = K_f E_z - g_f z \quad (2.12)$$

Das Equações 2.11 e 2.12 é possível eliminar a dependência de E_z na função $F(E_z)$ escrevendo-a em termos de fatores conhecidos, K_f (fator cinemático para átomos do filme) e $u \equiv E_1/E_0$, reescrita na Equação 2.13 em função da energia detectada, $F(E_1)$.

$$F_f(E_1) = \frac{(K_f + 1)^2}{(u + 1)^2} \quad (2.13)$$

As mesmas equações permitem relacionar a coordenada z da profundidade com a energia detectada E_1

$$z = \frac{K_f - u}{(K_f + 1)(g/E_0)} \quad (2.14)$$

Equações similares podem ser desenvolvidos para calcular o retroespalhamento do alvo em átomos do substrato. Nesse caso, deve se levar em conta a perda de energia perdida no filme e no substrato antes e após o retroespalhamento ¹.

A Função 2.13 é, a menos de uma constante, o rendimento RBS gerado por átomos em uma dada profundidade z . O número de átomos em uma profundidade z é uma informação que está contida na função de distribuição de alturas $P(h)$. Portanto, podemos definir a função $F_{RBS}(u)$ como uma superposição linear da função $F_f(E_1)$ ponderada pelo número de átomos presentes em cada profundidade z da amostra, de acordo com a Equação 2.15

$$F_{RBS}(u) = \left(\frac{K + 1}{u + 1} \right)^2 \cdot \left[1 - \int_0^z P(h) dh \right] \quad (2.15)$$

A Equação 2.15 pode ser entendida analisando o resultado da integração da função $P(h)$ na situação da Figura 2.10.

¹Como os cálculos e estudos realizados nesse trabalho detêm-se apenas nos efeitos do retroespalhamento gerados por alvos do filme, os cálculos relativos ao substrato foram suprimidos, podendo ser encontrados em [5].

Figura 2.10: As áreas de cores diferentes representam as regiões da amostra que são consideradas quando a distribuição de alturas $P(h)$ é integrada em diferentes intervalos.

No exemplo da Figura 2.10, a integral de $P(h)$ é nula para z menor que z_1 , então o termo $(\frac{K+1}{u+1})^2$ da Equação 2.15 é multiplicado por 1. Isso significa que z_1 é a altura mínima da amostra, abaixo da qual, ela está 100% preenchida com átomos (região mais escura). Quando a função $P(h)$ é integrada no intervalo de $[0, z_2]$, a integral é igual a A_1 , o que significa que teremos um fator de ponderação igual a $1 - A_1 = A_2 + A_3$, para a região em tom intermediário da amostra. A integral de $P(h)$ integrada no intervalo $[0, z_3]$, é igual $A_1 + A_2$ o que implica um fator de ponderação $1 - (A_1 + A_2) = A_3$. Com o mesmo raciocínio percebe-se que uma integração para z maior que z_3 resultará em um fator de ponderação nulo, indicando que essa é a profundidade máxima da amostra, abaixo da qual não há retroespalhamento possíveis.

Capítulo 3

Simulação

O cálculo do espectro RBS a partir do perfil de altura de uma amostra ideal é mostrado neste capítulo. Para obter o perfil de altura foi desenvolvido um programa em linguagem C, capaz de parametrizar um sólido ideal, em formato cilíndrico, e obter iterativamente o espectro de frequências $f(h)$ e de distribuição de alturas $P(h)$ desse sólido, que representa um modelo para o formato das nanoestruturas contruídas. Também são mostrados os cálculos para obtenção do espectro RBS teórico a partir dessas distribuições de altura.

3.1 A parametrização de um sólido ideal

Na seção 2.2 foi visto como o espectro RBS está relacionado com o perfil de altura. Com o perfil de altura de uma dada amostra, é possível, em princípio, calcular o espectro RBS teórico, dentro de certas aproximações já mencionadas. As amostras com as micro e nanoestruturas a serem analisadas possuem um perfil de altura bastante peculiar, como será visto no capítulo a seguir. Mas em primeira aproximação, cada estrutura possui um formato aproximadamente cilíndrico e, por isso, o perfil de altura foi calculado para uma estrutura idealizada com esse formato.

Uma das formas mais comuns de representar objetos tridimensionais é através de um plano de cotas. Este método consiste numa grade quadrangular numerada, onde cada quadrado

representa uma secção (um cubo) do objeto a ser representado e os números indicam quantos cubos estão sobrepostos [49].

Figura 3.1: Representação de objetos tridimensionais: à esquerda o objeto, à direita o plano de cotas [49].

Embora o plano de cotas seja um método relativamente simples, tornar-se-ia muito complicado representar por este método figuras tridimensionais inclinadas. O método de representação desenvolvido neste trabalho tentou contornar essa dificuldade. Nesse novo método a descrição do sólido geométrico é feita a partir de equações de retas que descrevem o contorno de suas secções. Outra vantagem desse método em relação à representação em um plano de cotas, é que torna-se possível encontrar distâncias entre retas e pontos resolvendo a equação algebricamente.

3.2 Programa para gerar cilindros

Tendo definido a forma geométrica que representa a amostra a ser analisada, foi definido um sistema cartesiano, em que a base de um cilindro reto encontra-se no plano xy (experimentalmente é a superfície onde foram crescidas as estruturas) e seu eixo é perpendicular ao plano da base, como mostra a Figura 3.2.

As informações necessárias para parametrizar o cilindro foram o raio da base R , a altura H e a coordenada C do centro da base. Inicialmente, os cálculos foram feitos sem considerar os tamanhos absolutos das estruturas. O importante nesse ponto foi considerar as proporções

relativas entre cada um dos parâmetros. No exemplo mostrado a seguir, têm-se o diâmetro da base igual a altura.

Figura 3.2: Cilindro reto representado no Sistema de Coordenadas Cartesianas.

Após definir a posição do cilindro no plano cartesiano, a superfície do sólido foi descrita através do fatiamento do cilindro em várias secções. Cada secção do cilindro, exemplificada, na figura 3.3, foi descrita encontrando as coordenadas dos seis pontos (A, B, C, D, E e F).

Figura 3.3: Representação de duas secções do cilindro paralelas ao eixo x.

A partir das coordenadas de A, B, C, D, E e F foram obtidos as equações das cinco retas

$(r_1, r_2, r_3, r_4 \text{ e } r_5)$ que parametrizam a secção do cilindro, ver Figura 3.4.

Figura 3.4: Segmentos de retas que serão utilizados para descrever a superfície do cilindro e seu entorno.

Outro parâmetro de entrada do programa é o número total de cortes ou secções para descrever o cilindro. Esse número define o espaçamento entre dois cortes no eixo y .

O programa (ver Apêndice A) descrito acima fornece um arquivo de saída, com as coordenadas e as equações das retas para cada uma das fatias, descrevendo completamente o sólido e o seu entorno.

3.3 Programa para calcular a distribuição de alturas de um cilindro

Um segundo programa (ver Apêndice B) lê e guarda o número de retas que descrevem cada secção do cilindro (no exemplo mostrado na Figura 3.4 esse número é cinco), as coordenadas inicial e final que limitam o espaço a ser analisado x_{base}^{min} e x_{base}^{max} e, finalmente, o passo da varredura que será feito no eixo x .

Note que se o ângulo de incidência do feixe não for normal à superfície do cilindro, existem vários comprimentos possíveis de trajetórias que o feixe pode realizar ao atravessá-lo. Essa

distribuição de comprimentos deve ser entendida nesse trabalho como distribuições de alturas desse cilindro em diferentes ângulos de inclinação.

Nesse programa, o feixe de íons é descrito por meio de equações de retas paralelas, cada uma delas incidindo pontualmente em uma região da amostra. A equação da reta r_{feixe} é definida a partir de um ponto da linha base da amostra e do ângulo de inclinação do feixe em relação à normal da amostra, conforme pode ser visto na Figura 3.5.

A idéia do programa é que o feixe varra todo o sólido, da superfície até a linha base, bem como todo o seu entorno. O número de passos para a varredura em x também é um parâmetro definido no programa.

Figura 3.5: Desenho esquemático das retas que representam a incidência do feixe ao longo do sólido.

Inicialmente, na Figura 3.5, é verificado se a reta r_{feixe} se intersecciona com os segmentos de retas que definem a superfície do cilindro (r_1 , r_2 , r_3 , r_4 e r_5) definidas na Figura 3.4. Como a região ao redor do sólido também está sendo considerada, é possível que não haja nenhuma intersecção, como na situação a) da Figura 3.6. Quando ocorre uma intersecção, as coordenadas são armazenadas e, em seguida, calcula-se a distância desse do ponto de intersecção até a linha base ao longo da reta r_{feixe} , ou seja, até a coordenada de $z = 0$, casos b) da Figura 3.6.

Figura 3.6: A distância h corresponde ao comprimento da intersecção da r_{feixe} com o cilindro. Nos casos a) $h = 0$, b) $h =$ distância de M até N ou O até P e em c) $h =$ distância de Q até R.

A verificação deve continuar para certificar-se de que não haverá mais intersecções, pois se a reta do feixe interseccionar com mais de um segmento de reta, antes de chegar na linha de base, deverá ser calculada a distância entre os pontos correspondentes às duas intersecções (caso c). Terminados os passos em x é dado um passo em y e se reinicializam os valores de x , ou seja, inicia-se a varredura de outra fatia do cilindro, e assim sucessivamente até obter-se o mapeamento completo da superfície. O arquivo de saída desse programa fornece os dados das novas alturas h (distâncias entre as intersecções), em função das coordenadas x e y .

3.4 O perfil de altura

A figura a seguir mostra o gráfico do perfil de altura obtido para apenas uma das secções do cilindro, considerando diferentes ângulos de incidência do feixe. Para cada gráfico há um desenho esquemático da incidência do feixe.

Figura 3.7: Perfis de alturas para a secção principal do cilindro para diferentes ângulos de incidência do feixe.

Como é possível observar, a linha preta que corresponde à incidência normal tem apenas um valor possível de h , e este valor é igual à altura H definida para o cilindro. Para outros ângulos obtêm-se vários valores possíveis de h . Para 10° e 30° , os valores aumentam até atingir um patamar que corresponde àquelas incidências nas quais ocorreram intersecções no segmento de reta superior e num ponto da linha de base interna ao cilindro, como aquela mostrada no caso b) da Figura 3.6. Para 45° , vê-se que há um único x em que h é máximo; isso ocorre porque o cilindro caracterizado possui o diâmetro da base igual a sua altura, e por essa razão, um feixe incidindo a 45° terá como altura máxima sua diagonal principal. Ângulos maiores que 45° também apresentam um patamar com valores máximos de h , mas estes se devem a um intervalo de incidências que atravessam a secção do cilindro passando por duas geratrizes, como mostrado na Figura 3.8

Figura 3.8: Intervalo de incidências que geram os patamares: 45° (em azul), 30° (em verde) e 65° (em amarelo).

Nota-se que acima de determinado ângulo as curvas não estão completas, isso ocorre porque o intervalo de varredura foi limitado entre x_{base}^{min} e x_{base}^{max} . Para obter a curva completa é suficiente aumentar esse intervalo.

Para obter o perfil de altura tridimensional do cilindro foram considerados os perfis de alturas de todas as secções. A seguir são mostrados os gráficos obtidos para diferentes ângulos de incidência.

Figura 3.9: Distribuição de alturas do cilindro para diferentes ângulos de incidência do feixe: a) incidência normal à amostra 0°, b) 10° e c) 45°.

Na Figura 3.9 o cilindro foi parametrizado através de 100 fatias paralelas ao eixo y . Cada fatia foi “varrida pelo feixe” com 1000 passos em x , determinando a distância h da superfície até a linha base ou até o ponto da próxima intersecção.

O programa pode ser estendido para obter o perfil de altura de uma superfície com mais de um cilindro. O interessante desse problema é que se for colocado uma vizinhança de cilindros, em torno do primeiro cilindro, surgirão efeitos de sombreamento acima de um determinado ângulo. Assim, para o feixe chegar até a linha base, ele passará através de mais de um cilindro e, nesse caso, para obter o perfil de altura, será necessário somar a contribuição de cada cilindro. Um desenho esquemático dessa situação pode ser vista na Figura 3.10.

Figura 3.10: Desenho esquemático do feixe varrendo a superfície: As partes em vermelho deverão ser somadas no cálculo de h - *Efeito de Sombreamento*.

Na Figura 3.11 são mostrados os perfis de altura para a secção principal de um conjunto de cilindros alinhados, igualmente distanciados e com centros contidos no mesmo plano para diferentes ângulos de incidência do feixe.

Figura 3.11: Perfis de altura para a secção principal de vários cilindros para diferentes ângulos de incidência do feixe.

Nos exemplos mostrados na Figura 3.11, onde h é igual ao diâmetro da base, para ângulos maiores que 45° não é mais possível o feixe atingir a linha base sem passar pelos cilindros, o que fica evidenciado pelos sucessivos degraus que aparecem após cada patamar. Os patamares, observados no gráfico da figura 3.4, são intervalos nos quais a distância h não varia ao passar pelas laterais do cilindro. É interessante notar que, independente do número de vizinhos, o número de patamares deverá convergir para um número que representa a quantidade de secções ou cilindros contidos num intervalo $x = h \cdot tg\theta$. O aparente crescimento do perfil de h para uma incidência de 80° pode ser entendido como um efeito de borda, como será visto a seguir.

Na Figura 3.12 são mostrados os gráficos do perfil de altura para o conjunto de cilindros, considerando todas as secções para diferentes ângulos de incidência do feixe.

Figura 3.12: Perfis de altura para um conjunto de cilindros para diferentes ângulos de incidência do feixe.

Para ângulos maiores que 45° , nos quais ocorrem efeitos de sombreamento, o perfil de h fica cada vez mais complexo, com alternâncias de patamares altos e baixos. É interessante lembrar que esses perfis são de cilindros com o mesmo tamanho e igualmente espaçados. Nas

amostras reais, as estruturas não estão organizadas desta forma. Conforme veremos adiante, estão distribuídas aleatoriamente.

Poderia-se, em princípio, criar um mecanismo capaz de gerar uma distribuição aleatória de cilindros dentro do primeiro programa, pois o Programa 2¹ está preparado para traçar o perfil de altura para qualquer sólido que possa ter sua superfície descrita por retas: pirâmides, cones e retângulos. Na verdade, é possível estender o programa também para superfícies curvas, ver Figura 3.13, desde que a superfície seja aproximada por uma sequência de retas infinitesimais. Isto é possível porque o segundo programa lê coordenadas no arquivo de entrada e, a partir delas, obtém as equações das retas ligando dois pontos sucessivos.

Figura 3.13: Curva sendo descrita por uma sequência de retas infinitesimais.

Nesse caso, poderia se simular o perfil de altura aproximado, de semi-esferas, superfícies côncavas e convexas.

3.5 A distribuição de altura $P(h)$

Após simular os perfis de alturas mostrados na seção anterior 3.4, é necessário obter a distribuição de alturas $P(h)$, que corresponde ao histograma normalizado de frequências de h . A normalização é feita dividindo a frequência de h , $f(h)$, de cada canal, pelo número total de eventos (no caso o número total de pontos varridos na simulação pelo feixe), e dividindo também pela largura do canal. Exemplos típicos do histograma da distribuição de altura $P(h)$

¹Ver Apêndice B

são mostrados a seguir para dois ângulos de incidência do feixe.

Figura 3.14: Histogramas da distribuição de altura $P(h)$ para dois ângulos diferentes.

Na Formulação de Metzner, como foi mostrado na Seção 2.2 supondo poder de freamento constante, é possível relacionar a coordenada z (que está associada à profundidade onde ocorreu o retroespalhamento a partir da superfície) com a energia da partícula retroespalhada e detectada E_1 , através da função descrita na Equação 3.1:

$$z(u) = \frac{K - u}{(K + 1)(g/E_0)} \quad (3.1)$$

onde K é o fator cinemático do elemento do alvo, g é a perda de energia dentro do material, E_0 é a energia inicial do feixe incidente e u é a razão E_1/E_0 .

Dado que K , g e E_0 são constantes, pois são características dos elementos do alvo, do feixe e de condições experimentais, os valores positivos de $z(u)$ delimitam o intervalo em espaço (profundidade da amostra) e em energia das partículas retroespalhadas possíveis de serem detectadas. Isso, define também os limites de integração da função $F(u, z)$, que representa o espectro RBS normalizado

$$F_{RBS}(u) = \left(\frac{K + 1}{u + 1} \right)^2 \cdot \left[1 - \sum_{s=0}^t (P_s(h)_{NORM} \cdot \Delta h) \right] \quad (3.2)$$

A equação 3.2 equivale à equação 2.15, na qual o termo da integral foi substituído pela

somatória para a realização do cálculo numérico, já que temos uma sequência discreta de valores a serem somados. Os espectros RBS normalizados para diferentes distribuições de alturas foram calculados utilizando a fórmula da Equação 3.2 e serão mostrados a seguir.

3.6 Espectro RBS teórico e normalizado para estruturas ideais

A função F_{RBS} foi calculada integrando as distribuições de alturas $P(h)$, obtidas para um cilindro ideal. Foi observado como a variação de cada um dos parâmetros que descrevem a geometria do cilindro (raio, altura e inclinação) interfere no espectro RBS.

Todas as simulações foram feitas utilizando o fator cinemático $K=1$, perda de energia de feixe $g=0.01ua$ e energia inicial $E_0=2,4ua$.

Figura 3.15: Espectros RBS teórico e normalizado para diferentes alturas H do cilindro.

No gráfico da figura 3.15, a variável é a altura H do cilindro. Cada valor de altura H gera uma correspondente distribuição de alturas $P(h)$. Como o ângulo de incidência foi mantido

constante, apenas o domínio da função $P(h)$ varia. Por consequência, a integral de $P(h)$ refletirá essa variação. Quanto maior a altura H , maior o intervalo em profundidade que o feixe pode penetrar e ser retroespalhado; com isso, o espectro se estende até energias mais baixas, ver figura 3.15.

Outro parâmetro que pode ser variado é o raio R do cilindro. Neste caso, manteve-se fixa a altura H e o ângulo de incidência do feixe θ , da mesma forma que no caso anterior, normal à base do cilindro. A figura 3.16 mostra os espectros RBS para este caso.

Figura 3.16: Espectros RBS teórico e normalizado para cilindros de diferentes raios R .

De acordo com a Figura 3.16, aumentar o raio do cilindro, causa um efeito de elevar a altura do espectro RBS. Isso ocorre porque aumenta-se a frequência com que o feixe encontra a altura H durante a varredura, o que altera apenas o contradomínio da função $P(h)$.

Um outro efeito que pode ser estudado é a variação do ângulo de incidência do feixe no espectro RBS. Alterar o ângulo de incidência do feixe equivale a manter o feixe em uma mesma direção e variar a inclinação da amostra (desde que se considere um retroespalhamento a 180°). Assim, afirmar que a incidência foi a 10° graus, pode ser interpretado como o cilindro sofrendo uma inclinação de 10° . Experimentalmente este é o procedimento mais adotado, visto ser mais

prático inclinar a amostra ao invés do feixe.

A seguir são apresentados os espectros RBS para três inclinações diferentes do cilindro: 0° , 5° e 10° .

Figura 3.17: Espectros RBS teórico e normalizado para cilindros de diferentes inclinações.

Dado que a secção de choque de espalhamento é inversamente proporcional ao quadrado da energia do feixe, a curva deve crescer para energias mais baixas como foi observado para as Figuras 3.16 e 3.15. Observa-se na Figura 3.17 que a inclinação do cilindro altera a inclinação da curva do patamar que representa o “filme” analisado. Inclinar a amostra altera radicalmente $P(h)$ e consequentemente o espectro resultante, uma vez que a amostra deixa de ser cilindros, conforme visto nas Figuras 3.9 e 3.12.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

Na primeira parte deste capítulo são detalhadas as etapas da construção das amostras, os materiais utilizados e os processos físicos e químicos envolvidos. Na segunda parte são descritos os equipamentos de análise utilizados na caracterização das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS).

4.1 Preparação das amostras

Como já foi descrito no Capítulo 1, a construção de micro e nanoestruturas pode ser feita através de vários processos. Dentre todos os processos mostrados, utilizou-se nesse trabalho o de síntese de nanoestruturas a partir de processos de eletrodeposição em membranas porosas.

A construção de micro e nanoestruturas utilizando membranas como moldes foi primeiramente descrita nos trabalhos de Possim [50].

Dois tipos principais de membranas são utilizadas: produzidas a partir da anodização de placas metálicas de Al ou a partir de um material polimérico “*track-etched membranes*”.

As membranas de óxido de Alumínio são produzidas a partir de processos que envolvem a anodização do Al em uma solução eletrolítica ácida. Nesse processo, forma-se uma camada de óxido de Alumínio com poros uniformes e paralelos, que podem posteriormente ser preenchidos com algum material [51, 52].

Já membranas do tipo “track-etched” são geralmente de algum material polimérico. Membranas poliméricas tornam-se porosas, irradiando-as com determinados íons ou submetendo-as a fragmentos de fissão nuclear [55] e em seguida corroendo-as quimicamente. Em ambos os casos, a passagem dos íons energéticos dentro do material, cria uma região ionizada, chamada rasto iônico. A membrana contendo os rastos iônicos, ao ser submetida a uma solução de corrosão, será corroída com maior intensidade na região que sofreu o dano, com isso cada rasto iônico dará origem a um poro na membrana.

Os poros produzidos nessas membranas podem ser preenchidos com algum material resultando na formação de estruturas com tamanho e formato desses poros [53, 54].

De maneira simplificada, os processos encontrados na literatura para obtenção das estruturas, a partir de uma membrana polimérica porosa, seguem o esquema da Figura 4.1 a seguir:

Figura 4.1: Desenho esquemático das etapas da fabricação das micro e nanoestruturas utilizando membranas poliméricas porosas.

Na Figura 4.1, a etapa a) do processo tem como principal finalidade a criação de um contato elétrico em um dos lados da membrana. Geralmente o filme metálico é depositado por evaporação em alto vácuo (PVD) ou “Sputtering”. No processo seguinte b) uma segunda

camada metálica, mais espessa, é eletrodepositada sobre o filme fino, criando uma base com melhor sustentação. Em c) os poros são preenchidos por eletrodeposição e em d) a dissolução do material polimérico expõe as estruturas formadas.

Nesse trabalho, a metodologia apresentada acima foi aplicada para a obtenção de micro e nanoestruturas de Cu. A descrição de cada uma dessas etapas é mostrada nas seções seguintes.

4.1.1 As membranas

Foram utilizadas membranas Nuclepore® disponíveis comercialmente. As especificações dessas membranas estão listadas na Tabela 4.1. Os valores mostrados foram fornecidos pelo fabricante [56, 63].

Tabela 4.1: Especificações nominais das membranas de polycarbonato da Nuclepore®.

Código do produto	Diâmetro do poro ¹ (μm)	Densidade de poros (poros/cm^2)	Fração da área com poros	Espessura (μm)
110607	0,4	1×10^8	0,126	10
110606	0,2	3×10^8	0,094	10
110603	0,05	6×10^8	0,012	6

Utilizou-se membranas com poros de diâmetro de 50nm, 200nm e 400nm. A precisão nominal do diâmetro do poro é +0% até -20% e da densidade de poros é $\pm 15\%$ de acordo com a literatura [57]. Como as espessuras das membranas são da ordem de micrometros, elas foram coladas em anéis plásticos com 25mm de diâmetro para facilitar o manuseio e adequá-las à todas as etapas mostradas no esquema da Figura 4.1.

4.1.2 PVD

O contato elétrico em um dos lados da membrana porosa foi feito através da deposição de um filme fino de Au. A evaporação do Au foi realizada por *Physical Vapor Deposition*

¹Esses dados referem-se as membranas utilizadas na confecção das amostras dos Lotes 2, 3 e 4. As amostras do Lote 1 foram produzidas a partir de membranas similares (com valor nominal de $0,4\mu\text{m}$ para o diâmetro dos poros), porém, de dois lotes de membranas mais antigos, cujas especificações nominais não foram encontradas.

(PVD), na *Evaporadora Edwards* do Laboratório de Alvos do IFUSP. Nesta técnica, um filme fino é depositado em uma superfície pela condensação do vapor desse material, gerado por aquecimento e evaporação em alto vácuo. Os anéis com as membranas eram dispostos em um porta-amostras colocado dentro da campânula da evaporadora, como mostrado nas figuras 4.2 e 4.3.

Figura 4.2: “Physical Vapor Deposition”: Desenho esquemático da evaporadora Edwards [58].

A espessura do filme de Au evaporado sobre um dos lados da membrana variou para cada lote de amostras produzido.

Tabela 4.2: Espessura do filme de Au depositada por PVD para cada Lote de amostras produzido.

	Espessura (μm)
Lote 1	0,0050(10)
Lote 2	0,430(10)
Lote 3	0,510(10)
Lote 4	0,550(10)

As espessuras e incertezas mostradas na Tabela 4.2 foram estimadas posteriormente a

partir da análise RBS, ver Capítulo 5.

Excetuando-se o *Lote 1 (L1)*, o valor da espessura do filme de Au depositado é quase cem vezes maior que aquele empregado na literatura. Esta modificação, além de criar o contato elétrico, teve em vista a formação de um filme que fosse suficientemente espesso para cobrir os poros da membrana e ao mesmo tempo gerar um sinal detectável no espectro RBS, como será visto no Capítulo 5. Embora outros metais pudessem ter sido usados para essa finalidade, optou-se pelo Au devido à sua alta condutividade elétrica e resistência à corrosão.

Figura 4.3: Porta-amostras: membranas recobertas por Au pelo processo de PVD. No detalhe, o lado do porta-amostras que recebeu a deposição de Au.

4.1.3 Eletrodeposição

Estudos preliminares sobre eletrodeposição

Após a evaporação do filme de Au, uma espessa camada de Cu foi depositada sobre o Au por eletrodeposição.

A qualidade da eletrodeposição está relacionada principalmente ao brilho, à aderência e à rugosidade do material depositado. O brilho adequado é conseguido através da utilização de aditivos que auxiliam no refinamento e na orientação dos cristais iônicos. A aderência à superfície é melhorada a partir de processos químicos que atacam e preparam a superfície que irá receber o depósito. Enquanto que a rugosidade está relacionada diretamente ao tamanho dos grãos depositados. Essencialmente, o tamanho do grão produzido, é tanto menor quanto

menor for a velocidade de deposição. Velocidades de deposição muito altas dão origem a depósitos disformes e com baixa aderência [65].

De fato processos eletroquímicos são bastante complexos. Temperatura, concentração da solução e geometria dos eletrodos são fatores importantes que devem ser considerados no entendimento deste processo.

A *Célula de Hull* é um recipiente (geralmente de acrílico ou porcelana), com volume e forma específicos que permitem obter a corrente elétrica apropriada para a obtenção de uma eletrodeposição satisfatória, ver Figura 4.4.

Figura 4.4: Desenho esquemática da *Célula de Hull*: unidade que permite fazer testes sobre a qualidade da eletrodeposição dentro de um determinado intervalo de densidade de corrente utilizada [59].

O campo elétrico no interior da *Célula de Hull* possui uma configuração tal que as linhas irão se distribuir diferentemente ao longo da lateral inclinada da célula. De acordo com a *Lei de Ohm*, a deposição de material ao longo do cátodo que está posicionado nesta lateral, será tanto mais intensa onde o campo elétrico e consequentemente, a densidade de corrente forem mais intensas.

Baseado nos trabalhos [53, 54, 64] e em alguns testes realizados em uma *Célula de Hull*, obteve-se que uma densidade de corrente de $10\text{mA}/\text{cm}^2$ produz uma eletrodeposição satisfatória.

A quantidade de massa depositada em um processo de eletrodeposição é dada pela *Lei de Faraday* [65]. Conhecida a corrente elétrica que circula na célula eletrolítica e o estado de carga

do íon que será reduzido, é possível determinar a quantidade de massa do material depositada no eletrodo. Ou seja, para que um mol de Cu^{2+} seja reduzido no eletrodo tem-se uma carga elétrica correspondente a 2 mols de elétrons circulando através da célula eletrolítica.

Para depositar um filme de Cu com espessura de cerca de $10\ \mu\text{m}$, com uma densidade de corrente de $10\text{mA}/\text{cm}^2$, foi utilizada uma corrente de 10mA por 90 min. Neste cálculo foi considerado uma área efetiva de eletrodeposição de 2cm^2 .

Figura 4.5: Preparação das amostras para a etapa de eletrodeposição de uma camada de Cu sobre o filme de Au.

Antes da eletrodeposição, o lado não metalizado da membrana foi protegido para impedir o contato dos poros com a solução. Esta proteção foi feita utilizando fita adesiva e as laterais do anel foram vedadas com cola de silicone quente. Um pedaço de papel foi colocado entre a fita adesiva e a membrana e serviu de indicador caso ouvesse vazamento de líquido. Todos esses procedimentos anteriores a etapa de eletrodeposição são ilustrados na Figura 4.5.

Na eletrodeposição, o filme de Au serviu como cátodo e um tarugo de Cu serviu como ânodo da célula eletrolítica. A solução eletrolítica utilizada era composta por Sulfato de Cobre 200g/L, Ácido Sulfúrico 60g/L mais aditivos comerciais da SurTec¹.

Quimicamente, a eletrodeposição pode ser descrita resumidamente da seguinte forma: os cátions Cu^{2+} presentes na solução são atraídos para o cátodo (filme de Au), que é colocado em potencial negativo, onde são reduzidos e depositados na forma metálica sobre o filme de Au. Ao mesmo tempo, o equilíbrio químico é mantido com a oxidação do ânodo (tarugo de cobre), que passa a ceder cátions de Cu^{2+} para a solução.

Figura 4.6: Arranjo experimental para a realização da eletrodeposição. À esquerda: esquema da Célula Eletrolítica, À direita: aparato real utilizado no experimento.

Todo o processo de eletrodeposição foi realizado à temperatura ambiente e sob agitação constante através da injeção de gás argônio dentro da solução, conforme mostrado na Figura 4.6. Uma fonte de tensão estabilizada (Minipa MPL-3303) fornecia uma tensão constante ao

¹Esta solução é denominada *Cobre Ácida* e corresponde a uma das etapas do processo de Cromeação do Plástico ABS pela empresa SurTec[64].

circuito e um amperímetro (Minipa) foi usado para medir a corrente que circulava na célula eletrolítica.

4.1.4 Preenchimento dos poros

As micro e nanoestruturas foram obtidas através de uma segunda eletrodeposição realizada apenas dentro dos poros. Nesta etapa foi utilizada a mesma solução eletrolítica apresenta na etapa anterior, mas apenas o lado da membrana com os poros foi exposto. O outro lado contendo a camada de Cu previamente eletrodepositada foi protegido para evitar que ali houvesse mais eletrodeposição, garantindo-se que a corrente elétrica medida correspondesse apenas à eletrodeposição efetuada no interior dos poros.

Figura 4.7: Esquema da etapa de eletrodeposição para o preenchimento dos poros: apenas o lado da membrana com poros foi exposto.

A densidade de corrente foi determinada através da medida da corrente elétrica na célula eletrolítica e da área efetiva de metal exposta à solução. Nesse caso a área efetiva corresponde ao produto da área de cada poro multiplicada pelo número de poros da fração da membrana imersa durante a eletrodeposição. Os valores da corrente e do tempo de eletrodeposição dessa etapa são mostrados para cada amostra na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Valores para o tempo e corrente elétrica utilizados na etapa eletrodeposição para preenchimento dos poros e formação das estruturas.

Lote/Amostra	Diâmetro Nominal dos Poros (μm)	Tempo de Eletrodeposição utilizada (min)	Corrente de Au (mA)
L1A4	0,4	15	6,0(3)
L1A10	0,4	20	6,0(3)
L2A2	0,4	16	6,7(5)
L2A7	0,2	12	5,0(4)
L3A4	0,05	5	0,8(2)
L3A9	0,4	6	3,6(4)
L3A14	0,4	5	5,0(4)
L4A2	0,05	2	0,5(2)
L4A5	0,2	5	3,8(5)

Na Figura 4.8a) é mostrado o filme de Cu eletrodepositado sobre o Au, em b) e c) a proteção do Cu eletrodepositado e em d) a amostra já está com os poros preenchidos.

Figura 4.8: Preparação das amostras para a etapa de eletrodeposição para preenchimento dos poros.

Nota-se que em a) a área efetiva de eletrodeposição de Cu é pouco mais de 2/3 da área

total. Parte da amostra não foi cobreada porque as eletrodeposições foram realizadas com a amostra na posição vertical, paralelamente ao ânodo, com parte da amostra (onde era realizado o contato elétrico) externa à solução, ver Figura 4.9. Em c) é mostrado a região da amostra onde foi feito o contato elétrico,

Figura 4.9: Área efetiva da amostra: a eletrodeposição foi realizada em apenas uma parcela da membrana.

4.1.5 Dissolução da membrana

Terminado todas as etapas de eletrodeposição das nanoestruturas, as amostras foram colocadas em solução de Diclorometano CH_2Cl_2 . O Diclorometano é um solvente apolar capaz de dissolver o policarbonato (polímero que forma as membranas), quase que instantaneamente.

Todas as amostras foram imersas nesse solvente por 5 minutos. Em seguida, foram retiradas e receberam um jato de água destilada, para tirar o excesso da solução anterior, e de álcool etílico, para criar uma camada de proteção contra a oxidação.

Figura 4.10: Dissolução das membranas plásticas em Diclorometano CH_2Cl_2 .

Nessa etapa as amostras foram separadas do anel plástico para evitar que esse suporte também fosse dissolvido no Diclorometano.

4.2 Caracterização

Após a dissolução da membrana polimérica as nanoestruturas puderam ser caracterizadas. No Apêndice C são descritos em detalhes o princípio de funcionamento do microscópio eletrônica de varredura. Informações sobre o Acelerador Eletrostático Pelletron-Tanden usados nas análises RBS são apresentadas no Apêndice D.

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As análises por microscopia eletrônica foram realizadas em diferentes laboratórios. A Tabela 4.4 contém características dos microscópios utilizados e dos respectivos lotes de amostras analisados.

Tabela 4.4: Especificações sobre os microscópios utilizados em cada lote.

Microscópio	Laboratório	Condição de máxima resolução	Lotes
JEOL-840	LME-IFUSP	3,5nm - 30keV	1 e 2
LEO 440 I	IGc-USP	4nm - 40keV	3
FEI nanoSEM 400	LSI-IPUSP	2nm - 30keV	4

As imagens microscópicas foram obtidas através do sinal dos elétrons secundários provenientes de uma região próxima à superfície da amostra. As imagens mostram o perfil superior da amostra ou a amostra inclinada em 60°.

4.2.2 Acelerador Eletrostático Pelletron-Tanden

As medidas de Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford (RBS) foram realizadas no acelerador eletrostático Pelletron-tandem modelo 5SDH do Laboratório de Análise de Materiais (LAMFI) no IFUSP.

Na câmara de análise RBS, existem dois detectores de estado sólido Si-barreira de superfície posicionados à 170° e 120°. A Figura 4.11 mostra a imagem e um desenho esquemático da câmara RBS.

Figura 4.11: Acima: Desenho esquemático da posição do detector e do sentido de inclinação do porta-amostras com indicação da medida dos ângulos e respectivas orientações conforme definido na *geometria IBM* no programa RUMP [60]. Abaixo: Imagem da câmara RBS [42].

As análises RBS foram realizadas para diferentes ângulos de inclinação da amostra no sentido horário. Todos os espectros mostrados nesse trabalho são referentes ao detector posicionado em 170°.

Fontes de incertezas nas análises RBS

Existem basicamente quatro fontes principais de incertezas que limitam a resolução da técnica RBS. Estas incertezas têm origem: (1) na energia do feixe, (2) na detecção de um sinal

de retroespalhamento gerado em uma faixa angular da amostra, (3) na resolução do detector e (4) na variação da energia devido ao “*Straggling*”.

A *incerteza da energia do feixe de íons* aparece devido à variação do potencial no terminal de aceleração. A presença de colimadores antes da amostra tendem a diminuir esta variação na energia produzindo uma incerteza de aproximadamente $\Delta E_{\text{feixe}} = 300 \text{ eV}$ na energia do feixe com um intervalo de confiança de um desvio padrão.

A *incerteza angular* é resultado da não pontualidade do feixe e do detector. Como o feixe possui um diâmetro d , ver Figura 4.12, partículas podem ser retroespalhadas entre as posições A e B da amostra e serem detectadas entre os extremos C e D, devido à abertura do detector.

Figura 4.12: Desenho esquemático sem escala, da faixa angular de detecção na câmara de análise RBS.

Isso significa que partículas retroespalhadas num intervalo $\Delta\theta$ serão detectadas com energias num intervalo ΔE , de acordo com a Equação 2.1. Considerando que a espessura d do feixe é tipicamente de 2mm, que a distância do detector à amostra é de 10 cm e que o detector possui uma fenda de 2mm de largura, obtém-se uma diferença de aproximadamente $\Delta E_{\text{angular}} = 350 \text{ eV}$ na energia do íon detectado entre os dois extremos C e D do detector.

A terceira limitação na medida RBS é devida à *resolução do detector*. Os detectores do tipo barreira de superfície possuem uma resolução de 14 keV, mas com o uso e ruído da eletrônica, na prática raramente se obtém valores melhores que 20keV.

O quarto efeito, é a variação na energia devido ao “*Straggling*”, $\Delta E_{Straggling}$. As interações com elétrons do alvo geram uma mudança na energia do feixe ao longo da profundidade de penetração. A flutuação dessa energia devido a esse fenômeno, leva ao prolongamento somente na cauda da lateral esquerda do sinal. Esse efeito, quando sobreposto ao efeito da rugosidade e ao da resolução do detector, torna-se difícil de ser quantificado. De acordo com a teoria de Bohr [4], a energia do “*Straggling*” ao atravessar uma camada de espessura t não depende da energia inicial do feixe. Os valores da energia de “*Straggling*” para feixes de He^+ e H^+ em função do número atômico dos elementos são mostrados na Figura 4.13.

Figura 4.13: Valor da *variança* para a espessura $t = 1000\text{\AA}$ para a energia de “*Straggling*” de acordo com a teoria clássica de Bohr para a perda de energia eletrônica em função do número atômico dos átomos do alvo[4].

Pela Figura 4.13 é possível verificar que essa energia é de cerca de $25(\text{keV})^2 \approx 160\text{eV}/100\text{nm}$ para feixe de He^+ em Cu e de cerca de $5(\text{keV})^2 \approx 70\text{eV}/100\text{nm}$ para feixe de H^+ em Cu.

O efeito combinado das incertezas no pico do espectro RBS¹ é mostrado na Figura 4.14.

¹Todas as simulações e análises dos espectros RBS foram realizadas através do programa RUMP [60]. Devido ao seu uso consagrado, as informações nesses espectros serão mantidas sem tradução para facilitar a compreensão.

Figura 4.14: Simulação do efeito da resolução do detector no sinal de um filme de Cu de 500nm. Tem-se um sinal produzido por um detector ideal(em verde), um detector com resolução de 10keV (em vermelho) e com um detector de 20keV(em preto).

Quanto melhor a resolução do detector (menor largura à meia altura do sinal) menor é o prolongamento das caudas do sinal. Na prática, estas caudas estão sobrepostas a um ruído, de forma que a resolução só pode ser inferida através da inclinação das laterais desse sinal.

A inclinação da lateral direita do sinal é influenciada pela variação angular da energia, pela incerteza na energia do feixe e principalmente pela resolução do detector. A inclinação da lateral esquerda, além de ser influenciada pelas mesmas fontes de incerteza que afetam a inclinação da lateral direita, é afetada por pelo menos mais dois efeitos: a rugosidade da amostra e o “*Straggling*” na energia do feixe.

Análises de espectro RBS são realizadas ajustando um espectro simulado aos dados experimentais. Varia-se a resolução do detector até que a inclinação da lateral direita do sinal esteja bem próxima daquela do espectro real. Isso porque a resolução do detector é o principal efeito que influencia a inclinação da lateral direita do sinal.

Através do procedimento acima, é possível determinar essa resolução com cerca de $\Delta E_{detector} = 1keV$ de incerteza, o que dá à técnica RBS uma resolução da ordem de $100\text{\AA}$.

A Tabela 4.5 sumariza as principais fontes de incertezas da técnica de análise RBS.

Tabela 4.5: Fontes de incertezas da análise RBS e estimativas para as variações máximas na energia.

Fonte de incerteza	Estimativas para os valores das incertezas
ΔE_{feixe}	300eV
$\Delta E_{angular}$	350eV
$\Delta E_{detector}$	1keV
$\Delta E_{Straggling}$	160eV/100nm (Alvo:Cu - Feixe He^+)
	70eV/100nm (Alvo:Cu - Feixe H^+)

A incerteza da energia $\Delta E_{Straggling}$ será importante apenas para filmes muito espessos. A incerteza $\Delta E_{detector}$ devido à resolução do detector é a principal fonte de incertezas na análise RBS.

Capítulo 5

Análise dos Resultados

Este capítulo contém imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectros de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) das amostras construídas. São apresentados resultados de quatro lotes de amostras diferentes. Em cada lote, há amostras com micro ou nanoestruturas aproximadamente cilíndricas com alturas e diâmetros diferentes, analisadas com feixe de He^+ ou H^+ .

5.1 Resultados

Cada lote possui em comum a etapa de PVD, detalhada na Seção 4.1.2. Isso significa que, a menos das variações que podem ocorrer devido ao posicionamento mais central ou periférico no porta-amostras da evaporadora mostrado na Figura 4.3, todas as amostras de um mesmo lote possuem um filme de Au com a mesma espessura. As etapas de eletrodeposição foram realizadas separadamente para cada amostra. Na etapa de preenchimento dos poros, a quantidade de material depositado variou em cada amostra. A Tabela 5.1 resume as características de todas as amostras construídas: são apresentados o valor do diâmetro nominal dos poros das membranas utilizadas, uma estimativa a partir das imagens microscópicas para o comprimento das micro ou nanoestruturas, a espessura do filme de Au que está na base das estruturas obtida por análises RBS, e a espessura aproximada do substrato de Cu estimada

pela corrente elétrica empregada durante a etapa de eletrodeposição.

Tabela 5.1: Resumo da descrição das espessuras das camadas de cada amostra.

Lote/Amostra	Diâmetro Nominal dos Poros (μm)	Estimativa para o comprimento das estruturas (μm)	Espessura de Au (μm)	Espessura de Cu (μm)
L1A4	0,4	5	0,0050(10)	10
L1A10	0,4	5	0,0050(10)	10
L2A2	0,4	3-4	0,430(10)	10
L2A7	0,2	3-4	0,430(10)	10
L3A4	0,05	1	0,510(10)	10
L3A9	0,4	-	0,510(10)	10
L3A14	0,4	-	0,510(10)	10
L4A2	0,05	1	0,550(10)	10
L4A5	0,2	2-3	0,550(10)	10

As estimativas para o comprimento das estruturas das amostras L3A9 e L3A14 não foram realizadas porque as imagens microscópicas mostram apenas a visão superior dessas amostras.

5.1.1 Lote 1 (L1)

São mostradas a seguir duas amostras: L1A4 e L1A10. Informações sobre a análise microscópica dessas duas amostras são mostradas na Tabela 5.2.

MEV

Tabela 5.2: Condições de análise SEM e resultados obtidos a partir das imagens microscópicas para as amostras do Lote 1.

Amostra	Diâmetro Nominal dos poros (μm)	Microscopia Eletrônica			Densidade de Estruturas (10^8 cm^{-2})
		Microscópio	Aumento	Tensão (kV)	
L1A4	0,4	LME-IF	5000x 15000x	25	1,04(9)
L1A10	0,4	LME-IF	5000x 15000x	25	1,23(9)

A Tabela 5.2 mostra que o diâmetro dos poros da membrana polimérica utilizada possui o mesmo valor nominal, $0,4\mu\text{m}$, para as duas amostras. Este valor é compatível com o que se observa nas imagens microscópicas, Figuras 5.1 e 5.2. A densidade de estruturas apresentada na Tabela 5.2 foi estimada a partir da escala das imagens microscópicas e pela contagem do número de estruturas presentes em toda a área registrada nas micrografias de menor aumento, neste caso 5000 vezes. Esses valores são compatíveis com o valor nominal da densidade de poros das membranas mostrados na Tabela 4.1.

Figura 5.1: MEV: Amostra L1A4 - Aumento de 5000x à esquerda e 15000x à direita.

Figura 5.2: MEV: Amostra L1A10 - Aumento de 5000x à esquerda e 15000x à direita .

As microestruturas das imagens 5.1 e 5.2 possuem formato aproximadamente cilíndrico com cerca de $5\mu\text{m}$ de comprimento, estimados a partir da escala da amostra e considerando o ângulo de inclinação do porta-amostras em 60° . As densidades de estruturas presentes nas duas amostras são compatíveis entre si, mas é notável que a amostra da Figura 5.2 possui uma

maior aleatoriedade na inclinação das estruturas. Provavelmente, essa diferença teve origem pelo uso de moldes de lotes distintos.¹

RBS

As duas amostras apresentadas foram analisadas por RBS com feixe He^+ com 2,2 MeV no LAMFI- IFUSP. As análises foram realizadas em diferentes ângulos de inclinação da amostra, medidas em relação à direção do feixe incidente, conforme mostrado no esquema da Figura 4.11.

A seguir temos o espectro RBS da amostra L1A4 para diferentes ângulos de inclinação:

Figura 5.3: Espectros RBS da amostra L1A4 com feixe He^+ com 2,2 MeV para diferentes ângulos de inclinação da amostra.

A Figura 5.3 apresenta um pico próximo ao canal 400, que corresponde à energia dos átomos de He retroespalhados por átomos de Au da superfície da amostra. Em torno do canal 350 tem-se o sinal de retroespalhamentos por átomos de Cu.

Espectros semelhantes foram obtidos para a amostra L1A10, e são mostrados a seguir:

¹A amostra L1A4 foi construída a partir de um lote antigo de membranas de policarbonato da marca *Whatman*.

Figura 5.4: Espectro RBS da amostra L1A10 com feixe de He^+ com 2,2 MeV para diferentes ângulos de inclinação da amostra.

Os dois gráficos acima, Figuras 5.3 e 5.4, mostram que o número de contagens relativas ao substrato cresce com o aumento do ângulo de inclinação da amostra. Porém, este efeito é contrário para o pico de Au como pode ser visto na Tabela 5.3, a área dos picos relativos ao sinal de Au é menor quanto maior o ângulo de inclinação da amostra.

Tabela 5.3: Áreas integradas a partir dos picos de Au para cada ângulo de inclinação das amostras L1A4 e L1A10.

Amostra e ângulo de inclinação	Número de Contagens para o pico de Au ($\#/\mu\text{C}/\text{msr}$)
L1A4 0°	689
L1A4 30°	209
L1A4 40°	105
L1A4 50°	39
L1A10 0°	1741
L1A10 30°	1402
L1A10 40°	1113
L1A10 50°	1015

Na simulação apresentada na Figura 5.5, tem-se um filme fino de 50 Å de Au e Cu, na

proporção (1:1), homoganeamente distribuídos, sobre um substrato espesso de Cu. As curvas foram simuladas com os mesmos ângulos de inclinação das amostras reais.

A simulação mostra que a inclinação da amostra deveria gerar um efeito de aumentar o rendimento de todo o espectro, ou seja, tanto a altura do pico relativo ao filme de Au quanto a altura do sinal do substrato de Cu deveriam elevar-se na mesma proporção, pois o rendimento depende do ângulo de inclinação da amostra, como foi mostrado na Seção 2.1.1.

Figura 5.5: Simulação da dependência do rendimento do espectro RBS com o ângulo de inclinação da amostra: 0° em preto, 30° em vermelho, 40° em verde e 50° em azul.

Os gráficos experimentais, Figuras 5.3 e 5.4, mostram que há um outro efeito mais importante agindo sobre o pico de Au, que se sobressai ao aumento do rendimento devido à inclinação. Este novo efeito é resultado da não homogeneidade das amostras reais, e faz o rendimento para o pico de Au diminuir com essa inclinação. No filme de Au e Cu da simulação, Figura 5.5, os átomos desses dois elementos foram homoganeamente distribuídos, e isso não se altera quando a amostra é inclinada. Já no filme real, tem-se estruturas de Cu sobre Au. Essas estruturas, à medida que a amostra é inclinada, escondem o Au que está na

superfície, gerando diferentes concentrações de Au e Cu ao longo do filme. Quanto maior a inclinação, menor é a quantidade de Au que o feixe pode encontrar próximo à superfície.

Este fato experimental pode ser simulado através da diluição do filme de Au no filme de Cu, ou seja, para cada ângulo a concentração relativa de Au e Cu varia localmente devido às diferentes distribuições de alturas (ou trajetórias) do feixe dentro do material, ver Figura 5.6. A proporção Cu:Au em número de átomos utilizados nas simulações foram de 1:2 a 0° , 1:50 a 30° , 1:200 a 40° e 1:2000 a 50° graus.

Figura 5.6: Simulação da dependência do rendimento do espectro RBS com a inclinação da amostra e com a homogeneidade do material em relação ao ângulo de incidência: 0° em preto, 30° em vermelho, 40° em verde e 50° em azul.

Para que os átomos do feixe de He^+ com 2,2 MeV utilizados nesta experiência fossem detectáveis, eles deveriam ser retroespalhados no máximo a cerca de $2\mu\text{m}$ de profundidade do material. As estruturas mostradas nas Figuras 5.1 e 5.2 possuem cerca de $5\mu\text{m}$ e não podem ser atravessadas por esse feixe.

Foram simulados no programa RUMP espectros RBS com feixe de prótons de 2,4 MeV, incidência normal e ângulo de retroespalhamento de 180° . Nessas simulações as amostras L1A4

e L1A10 foram descritas através do *Modelo de Quatro Camadas*. Este modelo representa uma aproximação para o formato das amostras no referencial do feixe, na condição hipotética de incidência e retroespalhamento à 180° , conforme descrito na Figura 5.7.

Figura 5.7: Em a) Amostra; b) Simplificação da amostra (para incidência normal e retroespalhamento à 180° ; e c) *Modelo de Quatro Camadas*: descreve a amostra no referencial do feixe, x é a proporção da superfície do Au que contém estruturas de Cu.

A Tabela 5.4 descreve de acordo com o modelo *Modelo de Quatro Camadas* duas amostras (Simulação A e Simulação B) com espessuras diferentes. Os espectros RBS simulados para essas duas amostras são mostrados na Figura 5.8.

Tabela 5.4: Espessuras das camadas das amostras utilizadas nas simulações dos espectro RBS de acordo com o *Modelo de Quatro Camadas*.

Camada	Proporção Au:Cu (10-x)(x)	Espessura em (μm)	
		Simulação A	Simulação B
1	9:1	0,005	0,3
2	0:10	0,27	0,27
3	1:9	0,005	0,3
4	0:10	∞	∞

Figura 5.8: Simulação A (à esquerda) e Simulação B (à direita) de acordo com a Tabela 5.4, utilizando feixe de prótons de 2,4 MeV, incidência normal e ângulo de retroespalhamento de 180°. Camada 1 (vermelho), Camada 2 (verde), Camada 3 (azul) e Camada 4 (rosa).

De acordo com a Figura 5.8, feixe de prótons (H^+) de 2,4 MeV produz retroespalhamentos detectáveis a cerca de $10\mu m$ de profundidade em Cu. Isso permite atingir uma camada de material mais espessa que as estruturas, e até mesmo atravessar o filme de Au atrás da base das estruturas de Cu. Na Simulação A (à esquerda) o filme de Au de $0,005\mu m$ encontra-se nas Camadas 1 (vermelho) e 3 (azul), mas o sinal do Au da Camada 3 é muito baixo e está sobreposto ao sinal do Cu da Camada 2 (verde). Na Simulação B (à direita) as Camadas 1 (vermelho) e 3 (azul) possuem $0,3\mu m$ de espessura o que produz um sinal detectável para o Au da Camada 3. Neste caso, é possível quantificar a diferença de energia entre os átomos do feixe retroespalhados por átomos de Au da superfície (pico de Au - Camada 1) e por átomos de Au mais profundos (pico de Au - Camada 3). A diferença de energia entre esses dois sinais traz informações da segunda camada (em verde) e, por consequência, do tamanho das estruturas.

5.1.2 Lote 2 (L2)

Na etapa de PVD para a construção das amostras do Lote 2 foi depositado uma camada de aproximadamente $0,430(10)\mu m$ de Au. Informações sobre a análise microscópica destas amostras são apresentadas na Tabela 5.5.

MEV

Tabela 5.5: Condições de análise SEM e resultados obtidos a partir das imagens microscópicas para as amostras do Lote 2.

Amostra	Diâmetro dos poros (μm)	Microscopia Eletrônica			Densidade de Estruturas (10^8 cm^{-2})
		Microscópio	Aumento	Tensão (kV)	
L2A2	0,4	LME-IF	3000x 12000x	25	1,12(8)
L2A7	0,2	LME-IF	3000x 12000x	25	2,67(30)

As estruturas cilíndricas das amostra L2A2 e L2A7, Figuras 5.9 e 5.10 foram construídas a partir de membranas com poros de 400nm e 200nm respectivamente. A densidade de estruturas mostrada na Tabela 5.5 foi estimada a partir da contagem do número de estruturas presentes nas imagens microscópicas com aumento de 12000x.

Figura 5.9: MEV: Amostra L2A2- Aumento de 3000x à esquerda e 12000x à direita .

Figura 5.10: MEV: Amostra L2A7 - Aumento de 3000x à esquerda e 12000x à direita .

A densidade de estruturas na Amostra L2A7 é quase três vezes maior, o que é compatível com o valor esperado pela densidade de poros nominal da membrana com poros de $0,2\mu m$ de diâmetro, mostrado na Tabela 4.1. As estruturas cilíndricas de Cu possuem comprimentos de $3-4\mu m$, considerando um ângulo de inclinação de 60° em relação ao plano de incidência.

RBS

As amostras L1A2 e L1A7 foram irradiadas com feixe de prótons de 2,4 MeV. Os espectros RBS da amostra L1A2 para diferentes ângulos de incidência são mostrados na Figura 5.11.

Observa-se que o pico de Au em torno do canal 460 fica cada vez menos definido à medida que se aumenta a inclinação da amostra pois o sinal de Au fica cada vez mais difundido dentro do Cu. Na região entre os canais 400 e 440, maior é a quantidade de Cu devido às estruturas que o feixe encontra na superfície antes de atingir o filme de Au, como se observa pelo aumento de contagens próximo ao canal 440, relativo à energia do próton retroespalhado na superfície das estruturas de Cu.

Figura 5.11: Espectro RBS da amostra L2A2 com feixe de prótons de 2,4 MeV para diferentes ângulos de inclinação da amostra.

Para entender os espectros obtidos é interessante analisar primeiramente o caso em que

a incidência é normal (curva em preto), no qual o efeito da passagem do feixe por várias estruturas, *Efeito de Sombreamento*, ver Figura 3.10, é minimizado. Isso faz com que se esteja numa condição mais próxima da Simulação B mostrada na Figura 5.8.

O máximo observado na região do canal 430 representa o sinal do Au que está na base dos cilindros de Cu e de acordo com o modelo de *Modelo de Quatro Camadas*, estaria na Camada 3, ver Figura 5.7. O espectro real mostra que mesmo para um ângulo de incidência normal, o pico de Au não está bem definido. Isso é devido a dois motivos principais: (1) as estruturas não são perfeitamente verticais, o que gera perfis de alturas variados, fazendo o feixe atingir os átomos da superfície do filme de Au com uma maior distribuição de energia. (2) mesmo para incidência normal o modelo apresentado é apenas uma aproximação, visto que os limites entre as camadas do filme real não são perfeitamente definidos como na simulação, pois a perda de energia do feixe de H^+ em Cu é diferente daquela perdida em Au. Mesmo assim, a diferença de energia entre os dois picos de Au, traz informações sobre a distância entre o Au encontrado na superfície e o Au mais profundo. E esse dado traz uma informação sobre a camada de Cu intermediária, ou mais especificamente, o tamanho das estruturas.

Para a curva com incidência normal da Figura 5.11, a diferença de energia entre o átomo retroespalhado pelo Au da superfície e o pico do Au mais profundo foi estimada a partir do espectro e vale $\Delta E_{Au} = 0.17(5)$ MeV. Um átomo de H^+ perde essa mesma quantidade de energia percorrendo cerca de $2,7(8)\mu m$ em Cu. Neste cálculo foi considerado a aproximação de superfície. O valor do *Stopping Power* do H^+ de 2,4 MeV em Cu foi obtida pelo programa TRIM e é igual a 6,37 eV/A. Essa espessura percorrida pelo feixe de H^+ é uma estimativa para o comprimento das estruturas e também pode ser entendido como um tamanho médio da trajetória do feixe em Cu. As imagens por microscopia eletrônica da Figura 5.9 não permitem obter com precisão a alturas das estruturas. Mas, se a escala horizontal desta imagem for projetada na direção vertical e for levado em consideração a inclinação em que a amostra foi analisada, obtém-se um valor da mesma ordem de magnitude daquele estimado a partir do espectro RBS, ver Tabela 5.1.

O espectro RBS de prótons da amostra L2A7, Figura 5.12, mostra que a curva de incidência

normal assemelha-se ao formato da curva com inclinação de 30° graus do espectro da Figura 5.11.

Figura 5.12: Espectro RBS da amostra L2A7 com feixe de prótons de 2,4 MeV para diferentes ângulos de inclinação da amostra.

Este resultado pode ser entendido comparando as Figuras 5.9 e 5.10. Embora, a amostra L2A7 possua uma densidade de estruturas cerca de três vezes maior que a amostra L2A2, Tabela 5.5, a fração da área da superfície com poros é menor para a amostra L2A7, Tabela 4.1. A diminuição da altura do sinal de Au relativo ao retroespalhamento do feixe de prótons na superfície é um indicativo que as estruturas da amostra L2A7 são mais altas e inclinadas quando comparadas as estruturas da amostra L2A2, o que aumenta a chance do *Efeito de Sombreamento* entre diferentes estruturas. Observa-se que não é possível quantificar o sinal do Au da base das estruturas porque ele está sobreposto ao sinal das estruturas de Cu.

5.1.3 Lote 3 (L3)

Na etapa de PVD do Lote 3 depositou-se um filme de Au com aproximadamente $0,510(10)\mu\text{m}$. A seguir são mostradas quatro amostras. Detalhes da análise microscópica dessas amostras podem ser vistas na Tabela 5.6.

MEV

Tabela 5.6: Condições de análise SEM e resultados obtidos a partir das imagens microscópicas para as amostras do Lote 3.

Amostra	Diâmetro dos poros (μm)	Microscopia Eletrônica			Densidade de Estruturas (10^8 cm^{-2})
		Microscópio	Aumento	Tensão (kV)	
L3A4	0,05	IGc-USP	20000x 40000x	25	-
L3A9	0,4	IGc-USP	15000x 50000x	25	0,78(9)
L3A14	0,4	IGc-USP	15000x	25	0,92(9)

A amostra L3A4 foi produzida a partir de poros muito finos resultando em estruturas com 50nm de diâmetro de difícil visualização no SEM, razão pela qual não foi possível estimar a densidade de estruturas presentes, Figura 5.13. Observa-se um provável colapso dessas estruturas que se alinham ao plano do substrato em oposição as outras amostras L3A9 e L3A14, Figuras 5.14 e 5.15 respectivamente, em que os cilindros de cobre com 400nm de diâmetro estão fixados perpendicularmente ao substrato.

Figura 5.13: MEV: Amostra L3A4 - Aumento de 20000x à esquerda e 40000x à direita.

Figura 5.14: MEV: Amostra L3A9 - Aumento de 15000x à esquerda e 50000x à direita.

Figura 5.15: MEV: Amostra L3A14 - Aumento de 15000x.

As densidades de estruturas para as amostras L3A9 e L3A14 foram estimadas a partir das imagens de microscopia com aumento de 15000x, e são compatíveis entre si e com o valor nominal da densidade de poros das membranas utilizadas, ver Tabela 4.1. Embora as densidades de estruturas sejam compatíveis, a amostra L3A9 possui estruturas com comprimentos menores em relação a amostra L3A14. Essa informação é assegurada por dois fatos: (1) não é possível observar a inclinação das estruturas nessa amostra, (2) o diâmetro da base das estruturas dessa amostra é levemente menor.¹

RBS

As amostras deste lote foram analisados com feixe de H^+ de 2,4MeV em ângulos de inclinação menores que 10° , para evitar efeitos de sombreamento. A Figura 5.16 mostra o espectro

¹A dependência do diâmetro da base com o comprimento das estruturas vem do fato que as estruturas não são perfeitamente cilíndricas. Como será visto no Capítulo 6, as estruturas são ligeiramente cônicas.

RBS para a amostra L3A4.

Figura 5.16: Espectro RBS da amostra L3A4 com feixe de prótons para pequenos ângulos de inclinação da amostra.

Observa-se no gráfico da Figura 5.16 que o efeito da inclinação da amostra para pequenos ângulos causa pouca variação no espectro. As nanoestruturas com 50nm de diâmetro da amostra L3A4 colapsaram, e portanto, é esperado não haver mudanças significativas no espectro nem para ângulos maiores. Os prótons retroespalhados pelo Cu dessas estruturas deveriam ser detectados em torno do canal 450, porém, esse sinal está se sobrepondo ao sinal do Au da base. Uma evidência que este sinal foi detectado é a assimetria observada no sinal do pico do Au, pois a presença das estruturas diminui a quantidade de Au na superfície da amostra (indicado pela letra A no espectro), e ao mesmo tempo, aumenta o número de contagens por retroespalhamentos em Cu na altura do canal 450, elevando apenas o lado esquerdo do pico de Au (indicado pela letra B no espectro).

A Figura 5.17 mostra uma simulação sobreposta ao espectro de incidência normal para amostra L3A4.

Figura 5.17: Simulação realizada no programa RUMP sobreposta aos dados experimentais (linha preta) da amostra L3A4. Em verde: Sinal da camada de Au. Em azul: o sinal do Cu das estruturas separado do Cu do substrato.

De acordo com a simulação da Figura 5.17 o Cu relativo as estruturas está em uma camada na superfície da amostra, com cerca de 80nm de espessura, numa proporção de três átomos de Cu para cada átomo de Au.

Os espectros RBS das amostras L3A9 e L3A14 com estruturas de 400 nm de diâmetro estão apresentados na Figura 5.18.

Figura 5.18: Espectros RBS para as amostras L3A9 e L3A14 com feixe de prótons e para pequenos ângulos de inclinação da amostra.

Os dois gráficos mostrados correspondem as amostras com estruturas de Cu com diâmetros de 400 nm. Quando estes gráficos são comparados com o espectro da Figura 5.16, referente a uma amostra com estruturas com diâmetros de 50nm, não é observado o vale em torno do canal 440, pois o sinal produzido pelas estruturas e a difusão do Au dentro do Cu é muito maior nestes dois casos. Os espectros produzidos por essas duas amostras quando comparados com a simulação apresentada na Figura 5.8 mostram que há uma assimetria no pico de Au da superfície não prevista por este modelo. O sinal relativo ao Au na base das estruturas não pode ser determinado. Isto mostra que a relação Cu e Au dos espectros reais é mais complexa que aquela considerada nas simulações.

A comparação das duas amostras é feita na Figura 5.19 onde estão sobrepostos os espectros para as amostras L3A9 e L3A14 para incidência normal.

Figura 5.19: Sobreposição dos espectros das amostras L3A9 e L3A14 para incidência normal, com feixe de prótons e retroespalhamento à 170°.

Como pode ser observado na Figura 5.19, o pico de Au é menor para a amostra L3A14. Como esperado, a diminuição desse pico leva ao aumento no número de contagens do Cu, o que pode ser observado pela inversão dos sinais na altura do canal 450. Dado que as densidades de estruturas mostradas na Tabela 5.6 são compatíveis para as duas amostras, a diminuição

do pico de Au na amostra L3A14 é uma evidência de que as estruturas da amostra L3A14 são maiores e por consequência, há mais cobre na superfície.

5.1.4 Lote 4 (L4)

As estruturas do Lote 4 possuem uma base de Au com espessura de cerca de $0,550(10)\mu\text{m}$ e estruturas com comprimentos menores. As amostras foram analisadas com feixe de He^+ . Na Tabela 5.7 são mostradas os dados das análises microscópicas para as amostra L4A2 e L4A5.

MEV

Tabela 5.7: Condições de análise SEM e resultados obtidos a partir das imagens microscópicas para as amostras do Lote 4.

Amostra	Diâmetro dos poros (μm)	Microscopia Eletrônica			Densidade de Estruturas (10^8 cm^{-2})
		Microscópio	Aumento	Tensão (kV)	
L4A2	0,05	LSI-POLI	90000x	30	—
L4A5	0,2	LSI-POLI	30000x	30	2,3(5)

A amostra L4A2 possui estruturas com cerca de 50nm de diâmetro e $1\mu\text{m}$ de comprimento, ver Figura 5.20. Foram obtidas com um aumento de 90000 vezes, não sendo possível estimar a densidade de estruturas presentes na amostra.

Figura 5.20: MEV: Amostra L4A2 - Aumento de 90000x.

Figura 5.21: MEV: Amostra L4A5 - Aumento de 30000x.

A amostra L4A5 possui estruturas com $0,2\mu\text{m}$ de diâmetro e comprimento de cerca de $1-2\mu\text{m}$. A densidade de estruturas nessa amostra foi estimada contando o número de estruturas presentes nas imagens micrográficas com aumentos de 30000 vezes.

RBS

Na figura 5.22 estão as análise RBS com feixe de He^+ com 2,2 MeV da amostra L4A2 com estruturas nominais de 50 nm de diâmetro e aproximadamente $1\mu\text{m}$ de comprimento. A curva em preto corresponde aos dados experimentais para incidência do feixe normal à amostra.

Figura 5.22: Espectro RBS com feixe de He^+ de 2,2 MeV e incidência normal para a amostra L4A2 (preto); Simulação de um filme de Au 550nm sobre substrato de Cu infinito (vermelha); Simulação considerando o efeito da rugosidade (verde).

O canal do espectro indicando a posição do Cu é o local onde seria esperado o sinal devido ao retroespalhamento do feixe de He na superfície dessas estruturas. Conforme observado, não há indicação nesta posição do sinal devido às estruturas. A comparação destes resultados experimentais com uma simulação de uma amostra composta basicamente de um substrato de Cu ($10\mu\text{m}$) e um filme de Au de 550nm , com espessuras semelhantes ao da amostra experimental (curva vermelha), mostra que o espectro experimental difere em alguns aspectos do simulado. A primeira diferença é a presença da rugosidade que gera o alargamento da cauda esquerda do pico, para o filme de Au e da cauda direita para o patamar do substrato. A simulação em verde, mostra o efeito de uma rugosidade de 500Å no filme de Cu. Este efeito, embora ajuste melhor a região entre o substrato e o filme, não consegue explicar o arredondamento da borda direita do patamar do sinal relativo ao filme de Au. O menor número de contagens em torno do canal 400 é um indicativo da presença das nanoestruturas na superfície da amostra.

O espectro RBS da amostra L4A5 é mostrado na Figura 5.23.

Figura 5.23: Espectro RBS com feixe de He de $2,4\text{ MeV}$ e incidência normal para a amostra L4A5.

Observa-se o sinal de Cu e Au sobrepostos. A elevação do sinal no canal 340 corresponde a energia de átomos do feixe retroespalhados nas microestruturas de Cu.

A Figura 5.24 mostra o espectro RBS esperado para a amostra L4A5 pelo *Modelo de Quatro*

Camadas utilizando feixe de He^+ .

Figura 5.24: Simulação RBS com feixe de He para o *Modelo de Quatro Camadas*: Sinal gerado pelo Au (em vermelho) e sinal gerado pelo Cu (em verde) Camada 1 = Au:Cu (9:1)- 5500Å; Camada 2 = Cu - 700Å; Camada 3 = Au:Cu (1:9)- 5500Å; Camada 4 = Cu - 10 μ .

A simulação da Figura 5.24 mostra que há um vale em torno do canal 200-250 não observada no espectro real da Figura 5.23. Este resultado mostra que para feixe de He^+ a descrição das amostras se afasta mais ainda do *Modelo de Quatro Camadas*. O filme de Au e Cu é suficientemente espesso, o que faz o feixe atingir a Camada 2 com uma distribuição de energia muito alta. Além disso, as Camada 1 e 3 da simulação possuem átomos de Cu e Au homogeneamente distribuídos enquanto na amostra real a perda de energia do feixe ocorre em condições de elementos puros Au (no filme) e Cu (nas estruturas), não reproduzindo o efeito espacial das estruturas.

Para simular a concentração variável de Cu e Au ao longo da profundidade da amostra, uma simulação com 32 camadas muito finas (500Å) foi feita. Em cada camada a concentração de Au e Cu foi variada de forma a descrever o espectro RBS experimental conforme mostrado na Figura 5.25.

Figura 5.25: Simulação RBS com várias camadas: feixe de He de 2,4 MeV e incidência normal para a amostra L4A5. A curva em preto corresponde ao espectro experimental. A curva em vermelho é o resultado da simulação superpondo o resultado de 32 camadas.

Nessa simulação a concentração de Au aumenta até a altura do canal 260 e então começa a diminuir, o inverso acontece com a concentração de Cu. Os valores relativos da concentração Au e Cu utilizados nessa simulação aparecem plotadas em função do número de camadas iniciados desde a superfície.

Figura 5.26: Concentração relativa de Au em Cu em função do número da camada. No total são construídas 32 camadas com 500 Å de espessura.

O gráfico da Figura 5.26 mostra que a concentração de Au aumenta até a camada 12 ($6000\text{\AA}$), e a partir deste ponto começa a diminuir chegando em torno de 10% junto à camada 25 ($1,3\mu m$). Para camadas mais profundas o sinal de Cu não aparece mais no espectro, mas pela altura do sinal do Au foi possível inferir que entre as camadas 25 e 32 a quantidade de Cu permaneceu aproximadamente constante.

A inversão do sentido de crescimento da concentração relativa de Au e Cu por volta de $6000\text{\AA}$ de espessura é coerente com o fato que a camada de Au depositada tem essa ordem de grandeza. A concentração Au ter diminuído e alcançado um equilíbrio em torno de $1,3\mu m$ de profundidade é uma evidência que o feixe atingiu o substrato de Cu.

Capítulo 6

Discussão e Conclusão final

Neste capítulo são retomados e discutidos alguns dos principais resultados. São propostas alterações nas etapas do processo de construção visando obter maior e melhor controle das estruturas produzidas e menor interferência dos materiais do substrato na etapa de análise das micro e nanoestruturas. Os resultados obtidos a partir das técnicas de análise utilizadas são discutidos à luz do limite de detecção de cada técnica.

6.1 Da construção das estruturas

O processo de construção de nanoestruturas a partir de membranas poliméricas permitiu a construção de estruturas com formato aproximadamente cilíndrico com 50 - 400nm de diâmetro e 1-5 μm de comprimento, o que resulta em um fator de forma r_f (razão do comprimento pelo diâmetro) entre 5 e 20. Embora o fator de forma dessas estruturas possa ser controlado pela quantidade de material depositado durante a etapa eletroquímica, o formato e a distribuição dessas estruturas seguem o padrão e a qualidade dos poros das membranas utilizadas.

Na Figura 6.1 são apresentadas imagens microscópicas de dois lotes diferentes de membranas com poros nominais de 400nm de diâmetro.

Figura 6.1: Imagens de microscopia eletrônica de membranas da mesma marca, mas de dois lotes e séries diferentes.

A membrana à esquerda foi utilizada na construção das estruturas do Lote 1, a membrana à direita foi utilizada na construção das estruturas de 400 nm de diâmetro de todos os outros lotes. Foram observadas variações significativas na superfície das duas membranas, que certamente afetam a qualidade final das estruturas produzidas. Isso significa que o primeiro passo necessário para a construção de nanoestruturas é a obtenção de moldes com alta qualidade. Vários trabalhos foram desenvolvidos nesse sentido [20, 41], onde o estudo do tamanho e do formato dos poros são previstos e controlados desde a etapa do feixe, até as etapas de corrosão e obtenção dos poros. Conforme descrito na Seção 4.1, existem diferentes processos de produção de poros. Com fontes radioativas os poros são heterogêneos e pouco alinhados, devido à proximidade do filme com a fonte durante a produção. Usando feixe de íons ou neutrões os poros são muito mais homogêneos e alinhados.

Em relação a não verticalidade observada nas nanoestruturas, há pelo menos duas possibilidades que devem ser verificadas: (1) é necessário um estudo em perfil das membranas utilizadas, para entender se esse processo é inerente à membrana, ou seja, se o poro que transpassa a membrana é ou não perpendicular à sua superfície. (2) Na hipótese da verificação (1) ser confirmada as estruturas crescem verticalmente dentro dos poros, e após a dissolução do plástico, não possuem sustentabilidade suficiente em sua base para manter-se na posição vertical, causando as quebras e inclinações observadas. Neste caso, seria conveniente o estudo de um processo de dissolução menos agressivo às micro e nanoestruturas diminuindo a tensão

relativa entre o material da base e das estruturas.

A eletrodeposição como técnica de síntese de micro e nanoestruturas é um processo que requer equipamentos simples, envolve baixos custos e permite a construção de micro e nanoestruturas em grande quantidade. A qualidade da solução eletrolítica é particularmente um fator essencial na realização desse processo. Os aditivos presentes na solução comercial utilizada (Solução Cobre Ácida - Surtec) [64] exercem influência na aderência do material eletrodepositado e por consequência, na qualidade final das estruturas obtidas.

6.2 Do processo de caracterização por SEM

A microscopia eletrônica permitiu estimar o comprimento e a densidade das estruturas com diâmetros nominais de 200 e 400nm. As imagens das estruturas com 50nm de diâmetro são de difícil visualização. Mesmo utilizando microscópios eletrônicos com alta resolução não foi possível estimar a densidade de estruturas presentes nestas amostras.

Nas análises microscópicas foi observado que a focalização da imagem era prejudicada pela evaporação de material e carregamento elétrico da amostra. Esse fato é devido à presença de vestígios de policarbonato não dissolvidos que permaneceram entre as nanoestruturas. Nesse caso, é recomendável aumentar o tempo da etapa de dissolução da membrana polimérica e ao mesmo tempo, desenvolver uma etapa posterior à dissolução, capaz de eliminar materiais leves, (como vestígios de policarbonato dissolvidos).

A Figura 6.2 mostra estruturas com cerca de $6\mu m$ de comprimento e com diâmetro nominal de 400nm que se desprenderam do filme de Au. Observa-se que a base inferior (à esquerda) é menor que a base superior (à direita), o que nos leva concluir que as estruturas possuem um formato cônico com crescimento do diâmetro da base superior. Essa informação não é detectável em análises microscópicas do perfil superior e do perfil inclinado da amostra e dificilmente é notada para estruturas com baixo fator de forma.

Figura 6.2: Imagem microscópica com aumento de 12000x com estruturas cônicas que se desprenderam da base.

O crescimento cônico das estruturas confirma a diferença de diâmetro observada entre as estruturas da amostra L3A9 e L3A14, mostradas na seção 5.1.3, com o indicativo que a amostra L3A9 possui comprimentos menores.

Em suma, a caracterização completa por microscopia eletrônica exige análises com visão superior e lateral das estruturas produzidas e amostras isentas de impurezas, principalmente quando os aumentos são muito grandes.

6.3 Do processo de caracterização por RBS

A partir da análise RBS foi possível obter informações que refletem o perfil médio das estruturas. A principal dificuldade na interpretação do espectro das amostras, é a impossibilidade de separar completamente o sinal produzido por retroespalhamentos nas micro e nanoestruturas com o sinal proveniente de outras partes da amostra (filme de Au e substrato de Cu). A sobreposição desses sinais levou a formação de espectros bastante complexos.

As amostras L1A4 e L1A10 (400nm de diâmetro nominal e $5\mu m$ de comprimento) do Lote 1, ver Seção 5.1.1, foram analisadas com feixe de He^+ de 2,2 MeV. Foi observado no espectro RBS dessas amostras que inclinação da amostra produziu a diminuição do sinal do pico de Au, pois o *Efeito de Sombreamento* produzido pelas estruturas de Cu, faz com que o filme de Au da superfície passe a ocupar camadas mais profundas, gerando contagens em canais com energias mais baixas. Desse fato foi possível inferir que para cada ângulo de inclinação as

estruturas produzem um perfil de altura capaz de alterar completamente o espectro RBS. De fato, a diminuição do sinal do Au, em contraposição à elevação esperada pela inclinação da amostra, reflete o aumento da razão da concentração de Cu e Au na superfície da amostra.

As amostras L2A2 e L2A7 do Lote 2, ver Seção 5.1.2, foram analisadas com feixe de H^+ de 2,4 MeV. Nessas amostras, o feixe possui energia suficiente para gerar retroespalhamentos detectáveis até mesmo no substrato de Cu. Para a amostra L2A2 (400nm de diâmetro nominal e $3-4\mu m$ de comprimento), foi possível obter para a condição de incidência normal a diferença de energia entre os dois picos de Au, o de energia mais alta (referente ao Au da superfície) e outro de energia mais baixa (na base das estruturas). Considerando a perda de energia de átomos do feixe em Cu, foi possível estimar um comprimento da ordem de $3\mu m$ para as estruturas, da mesma ordem de grandeza daquele obtido a partir das imagens microscópicas. A amostra L2A7 (200nm de diâmetro nominal e $3-4\mu m$ de comprimento), apresentou para incidência normal um espectro semelhante ao da amostra L2A2 inclinada. O baixo sinal produzido por átomos de Au na superfície indicam que as estruturas de 200nm de diâmetro são maiores e mais inclinadas em relação a amostra L2A2 aumentando o efeito de sombreamento entre as estruturas desta amostra.

As amostras L3A4, L3A9 e L3A14 do Lote 3, ver Seção 5.1.3, foram analisadas com feixe de H^+ de 2,4 MeV. As nanoestruturas da amostra L3A4 (50nm de diâmetro nominal e $1\mu m$ de comprimento), produziram um sinal muito baixo sobreposto ao pico de Au. A assimetria no pico de Au permitiu inferir por simulações que o sinal do pico de Cu devido às nanoestruturas estava localizado desde a superfície em uma camada de cerca de 80nm de espessura, numa proporção de 3 átomos de Cu para cada átomo de Au. Nas amostras L3A9 e L3A14 (400nm de diâmetro nominal), o sinal gerado pelas estruturas foi suficientemente alto para sobrepor-se ao sinal do filme de Au e do filme do substrato.

As amostras do Lote 4, L4A2 (50nm de diâmetro nominal e $1\mu m$ de comprimento) e a amostra L4A5 (200nm de diâmetro nominal e $1\mu m$ de comprimento), ver Seção 5.1.4, foram analisadas com feixe de He^+ de 2,2 MeV. O sinal produzido pelas nanoestruturas da amostra L4A2 foi muito baixo e está sobreposto ao sinal do Au da superfície. O sinal detectado é

de difícil quantificação e só pode ser inferido com base na assimetria do pico do Au. As estruturas da amostra L4A5 produziram o sinal sobreposto ao filme de Au e ao substrato. Uma simulação de um filme de 32 camadas de 50nm de diâmetro foram ajustadas ao filme, sendo possível estudar a variação Au e Cu desde a superfície da amostra. Dessa análise foi inferido que a concentração de Au cai bruscamente a uma profundidade de 600nm, o que é um indicativo da espessura de Au depositada, a concentração de Cu ter ficado constante a cerca 1,3 μ m de profundidade é um indicativo que tenha se atingido o substrato a essa profundidade.

Foi possível inferir que a análise por SEM tem como principal vantagem a visualização rápida e direta das estruturas. Na técnica RBS a informação deve ser obtida a partir de um espectro, procedimento que nem sempre é fácil. A técnica SEM restringe-se à análise local da superfície da amostra, em oposição à técnica RBS que contém informações do perfil em profundidade e de uma extensão muito maior da amostra. Essas características aliada à praticidade da medida RBS tornam essa técnica um método promissor na análise global de micro e nanoestruturas.

O problema da sobreposição dos sinais não pode ser evitado na caracterização de estruturas de Cu sobre o Au devido aos números atômicos desses elementos e por consequência, proximidade dos seus sinais no espectro RBS. Outros elementos nobres exigidos pela etapa de eletrodeposição, como Ag e Pt poderiam substituir o Au nessa etapa mas, possuem números atômicos menores que o do Au e maiores que o do Cu, e isso significa que o sinal desses elementos no espectro RBS seria ainda mais próximo do sinal do Cu, e não ajudaria nessa análise. O substrato de Cu, atrás do filme de Au poderia ser substituído por outros elementos mais leves, como por exemplo C, nesse caso, teria-se o sinal do substrato totalmente separado do sinal do filme de Au e das estruturas de Cu.

Outras possibilidades, que permitiram estudar a potencialidade da técnica RBS na análise de nanoestruturas é a confecção de estruturas de diferentes materiais como, como Ag, Mn, Cr. Porém, para cada material empregado, as etapas deverão ser ajustadas para aquele elemento em particular, desde a solução de eletrodeposição, cátodos e ânodos adequados até a escolha dos elementos para a deposição da base ou do substrato capazes de gerar sinais no espectro

RBS não sobrepostos ao sinal devido às micro ou nanoestruturas.

6.4 Em relação à formulação de Metzner e ao cálculo do Espectro RBS teórico de estruturas cilíndricas

As hipóteses envolvidas na formulação de Metzner implicam em aproximações no cálculo da energia detectada E_1 e da posição z de ocorrência do retroespalhamento, particularizando esta formulação para a condição de incidência e retroespalhamento normal à superfície.

Esses cálculos podem ser refeitos corrigindo o comprimento da trajetória de entrada e de saída do feixe quando este incide em um ângulo θ_1 (em relação à normal à superfície) e é detectado em um ângulo θ_2 , como ilustrado na Figura 2.1. Na Equação 3.1 a posição z de ocorrência de retroespalhamentos pode ser reescrita como função dos ângulos θ_1 e θ_2 , de acordo com a Equação 6.1.

$$z^* = \frac{K_f - u}{(K_f + 1)(g/E_0)} \left(\frac{K_f \cos\theta_1 \cos\theta_2}{\cos\theta_1 + K_f \cos\theta_2} \right) \quad (6.1)$$

A porcentagem relativa entre a posição z e posição corrigida z^* é mostrada na Figura 6.3.

Figura 6.3: Gráfico da porcentagem relativa entre a posição z (cálculo utilizando as aproximações de Metzner) e z^* , posição corrigida para incidência e retroespalhamento na condição $\theta = \pi - (\theta_1 + \theta_2)$, com $\theta_1 + \theta_2 = 10^\circ$.

A Figura 6.3 mostra que para ângulos de inclinação menores que 10° a correção é inferior a 2%. Para ângulos maiores que 30° a aproximação pode ser importante, sendo necessário investir nos cálculos exatos.

Apêndice A

Programa para gerar cilindros

Programa que parametriza a superfície de um cilindro através das coordenadas das retas que delimitam as secções bi-dimensionais desse cilindro.

```
/* Programa para gerar as secções de N cilindros */

#include <stdio.h>
#include <math.h>

int main () {
double r = 0.25, /*raio da base superior do cilindro*/
      h = 0.50, /*altura do cilindro*/
      x0 = 0.50, /*centro x da circunferencia*/
      z0 = 0.50, /*centro z da circunferencia*/

      xlinha, xduaslinhas, /* limites da base do cilindro que interceptam
                           * o corte desejado
                           */

      teta, /* ângulo de incidência do feixe */

      xlinhabasemin = 0,      /* início do segmento de reta de referência
                           * para criação dos cilindros
                           */
      xlinhabasemax = 0.999, /* final do segmento de reta de referência
                           * para criação dos cilindros
                           */
      deltaxlinhabase = 0.001, /* Distância entre pontos de incidência do
                           * feixe (passo de análise).

```

```

        */

        cortes = 100, /* número de cortes = N (primeira saída do arquivo) */

        total; /* Limite do contador z, para os cortes */

total=xlinhabasemax+deltaxlinhabase;

int Ncilindro, /* Número de cilindros */
    i; /* contador */

char nome[50]; /* Nome do arquivo de saída */

/* Leitura de dados de entrada */
printf("Digite teta: ");
scanf("%lf", &teta);
printf("Arquivo de saída: ");
scanf("%s", &nome);
printf("Numero de cilindros: ");
scanf("%d", &Ncilindro);

/* Criando arquivo de saída */
FILE *arq;
arq = fopen (nome , "w");

/* Salvando informações no arquivo de saída.
 * Primeira linha:
 * N teta xlinhabasemin xlinhabasemax deltaxlinhabase
 */
fprintf(arq, "%d %lf %lf %lf %lf\n\n", ((int)(cortes)), teta,
        xlinhabasemin, Ncilindro*(xlinhabasemax+deltaxlinhabase)-
        deltaxlinhabase, deltaxlinhabase );

/* Iniciando cortes das estruturas */
for ( z = 0 ; z <= total ; z = z + total/cortes) {
    /* Se o corte passar pelos cilindros */
    if(z > z0-r && z < z0+r) {
        fprintf (arq, "%d\n" , 5*Ncilindro+1); /* 5 é o número de coordenadas
                                                * que definem um cilindro
                                                */

        xlinha = x0 - sqrt (pow(r,2)- pow(z-z0,2));
        xduaslinhas = x0 + sqrt (pow(r,2) - pow (z-z0,2));
        /* impressao dos cilindros */
        for(i=0; i<Ncilindro; i++) {

```

```
fprintf (arq, "%lf\t%lf\n%lf\t%lf\n", i*1.0, 0.0, i*1.0+xlinha, 0.0);
fprintf (arq, "%lf\t%lf\n%lf\t%lf\n", i*1.0+xlinha, h, i*1.0+xduaslinhas, h);
fprintf (arq, "%lf\t%lf\n", i*1.0+xduaslinhas, 0.0);
}
    fprintf(arq, "%lf\t%lf\n\n", i*1.0, 0.0);
}
else {
    /* Impressao de uma linha horizontal */
    fprintf (arq, "%d\n" , 2 );
    fprintf (arq, "%lf\t%lf\n%lf\t%lf\n\n", 0.0, 0.0, Ncilindro*1.0, 0.0);
}
}

fclose (arq);
return 0;
}
```

Apêndice B

Cálculo do perfil de altura de cilindros

Programa em linguagem C para obter o perfil de altura 3D de um cilindro gerado pelo Programa 2 (Apêndice A) em função do ângulo de inclinação do feixe em relação à normal do cilindro.

```
#include "stdio.h"
#include "math.h"

int main () {

/* Declarando variáveis do programa */

double vx1, vy1,

    teta, /* inclinação do feixe com relação à normal da amostra */

/* linhabase: Linha horizontal na base das estruturas,
 * com intersecção com o eixo y de coordenadas igual a "ylinhabase".
 * A variável "xlinhabase" representa o ponto de incidência do feixe
 * sobre essa linha base e pertence ao intervalo de existência dessa
 * linha: ["xlinhabasemin", "xlinhabasemax"]. Os passos de análise
 * do feixe incidindo sobre essa linha é definido por "deltaxlinhabase".
 */
    ylinhabase = 0,
    xlinhabase,
    xlinhabasemin,
    xlinhabasemax,
    deltaxlinhabase,
```

```

a, /* coeficiente angular da reta do feixe */
b, /* coeficiente linear da reta do feixe */

ar, br, /* coeficientes da reta que descrevem a superfície
        * da amostra.
        */

xcruza, ycruza, /* variáveis para o cálculo de uma eventual
                * intersecção do feixe com o
                * segmento de reta analisado.
                */

xr, yr, /* coordenadas x e y que define o ponto
        * de incidência do feixe na linhabase
        */
x2, y2, /* coordenadas x e y pra definir o próximo
        * ponto de incidência do feixe na linhabase
        */

min, max, /* variáveis para análise de duas coordenadas de
          * pontos em questão
          */

cruzou, /* controle - ocorrência da intersecção da reta-feixe
        * com uma reta da superfície do cilindro
        */

M[10000][2]; /* Matriz que guarda os pontos que
              * definem a superfície do cilindro
              */

int n,      /* Número de pontos que representa cada corte
            * da estrutura tri-dimensional */
N,         /* Número de cortes da estrutura tri-dimensional
            * (cada corte do cilindro representa uma secção
            * bi-dimensional a ser analisada por este código) */
nlinhas, /* Contador para análise dos segmentos de retas
          * resultantes da ligação dos n pontos que descrevem
          * cada perfil bi-dimensional */

i, j , k, /* Contadores auxiliares */

marcadorderetavertical = 0; /* Sinaliza se um segmento de reta é
                             * vertical (para evitar erro no
                             * cálculo da tangente)

```



```

*/

/* Variáveis para abertura dos arquivos de entrada e saída */
FILE *arq;
FILE *arq1;

/* Abrindo arquivos:
 * arq1: arquivo de saída
 * arq2: arquivo de entrada com dados calculados pelo programa 2
 */
arq1 = fopen ("saida.txt", "w");
arq = fopen("entrada.txt", "r");

/* Carregando informações de arq2.
 * Primeira linha de arq2:
 * N teta xlinhabasemin xlinhabasemax deltaxlinhabase
 */
fscanf(arq, "%d %lf %lf %lf %lf", &N, &teta, &xlinhabasemin,
      &xlinhabasemax, &deltaxlinhabase);

/* Cálculo do coeficiente angular das retas que representam
 * o feixe, de acordo com "teta".
 */
a = tan ((90 + teta) * M_PI/180);

/* Iniciando cálculos... */
/* Analisando cada corte da estrutura tri-dimensional
 * através da iteração de k
 */
for (k = 0; k < N; k = k+1) {
    /*---- Leitura do k-ésimo corte ----*/
    /* Primeira linha do arquivo de entrada, que contém
     * o número "n" de pontos. Cada secção do cilindro(s) possui
     * n pontos e (n - 1) retas.
     */
    fscanf (arq, "%d", &n);
    /* Leitura dos "n" pontos, armazenando-os na matriz "M" */
    for (i = 0; i<n; i++) {
        fscanf (arq, "%lf %lf", &M[i][0] , &M[i][1]);
    }

    /*---- Analisando incidência do feixe no k-ésimo corte ----*/
    /* A partir de "xlinhabasemin", analisando o percurso do feixe dentro
     * das estruturas a cada passo de "xlinhabase", até "xlinhabasemax",
     * variando-o em intervalos de "deltaxlinhabase"

```

```

*/
for (xlinhabase = xlinhabasemin; xlinhabase <= xlinhabasemax;
      xlinhabase += deltaxlinhabase) {
/* Coeficiente linear "b" da reta que representa a incidência do
 * feixe, com o ângulo "teta", que passa pelo primeiro ponto
 * que representa o corte.
 */
xr = M[0][0];
yr = M[0][1];
b = ylinhabase - a*xlinhabase;
/* Como não há estruturas à esquerda do primeiro ponto (e o feixe
 * incide pela esquerda), os cálculos não serão realizados para
 * esse ponto
 */

/* Inicializando variáveis...
 * - Sinalizador "cruzou" em zero, indicando que inicialmente o
 * feixe está fora das estruturas;
 * - Variável "h", que calcula o comprimento total percorrida pelo
 * feixe dentro das estruturas, inicializada como zero.
 */
cruzou = 0;
h = 0;
/* Varrendo todos os segmentos de retas do corte (através do cálculo
 * de retas entre dois pontos consecutivos) para analisar cruzamento
 * do feixe (reta com coeficientes "a" e "b") com a superfície da
 * estrutura (segmentos de retas com coeficientes "ar" e "br").
 */
for(nlinhas = 0; nlinhas < n-1; nlinhas++) {
/* Carregando o próximo ponto da lista que define o corte
 * para análise do próximo segmento de reta
 */
x2 = M[nlinhas+1][0];
y2 = M[nlinhas+1][1];
/* Se o segmento não for vertical, calcula-se a reta que o
 * representa conchendo dois pontos
 */
if (x2 != xr) {
    ar = -(yr - y2)/(x2 -xr);
    br = (-xr*y2 + x2*yr)/(x2 - xr);
    marcadorderetavertical = 0;
}
/* Caso contrário, se o segmento for vertical, sinaliza-se
 * com o "marcadorderetavertical"
 */
}

```

```

else {
    marcadorderetavertical = 1;
}

/* No caso de segmentos verticais */
if (marcadorderetavertical == 1) { // se for vertical
    /* Cálculo da coordenada y de intersecção do feixe com o
     * segmento, de acordo com a coordenada x da reta
     */
    ycruza = (a*xr) + b;
    /* A coordenada x de intersecção do feixe com o segmento,
     * caso exista, será igual à coordenada dos pontos, pois
     * o segmento é vertical.
     */
    xcruza = xr;
    /* Verificando limites do segmento que delimita a amostra */
    if (yr > y2) {
        min = y2;
        max = yr;
    }
    else {
        min = yr;
        max = y2;
    }
    /* Se houve intersecção e esta foi de fora para dentro da
     * amostra, atualiza o ponto de última intersecção para
     * calcular posteriormente o deslocamento de feixe dentro
     * da amostra
     */
    if (cruzou == 0 &&
        ((ycruza > min && ycruza < max)||
         (ycruza == yr && y2 > a*x2+b))) { //se cruzar no intervalo
        vx1 = xcruza;
        vy1 = ycruza;
        cruzou = 1;
    }
    /* Se houve intersecção e esta foi de dentro para
     * fora da amostra, deve-se levar em conta o
     * último ponto de intersecção, a distância percorrida
     * pelo feixe dentro da amostra e somá-lo à variável h
     */
    else if (cruzou == 1 &&
             ((ycruza > min && ycruza < max)||
              (ycruza == yr && y2 > a*x2+b))) {
        h = h + sqrt (pow(xcruza - vx1,2)+ pow(ycruza - vy1 , 2));
    }
}

```

```

        cruzou = 0;
    }
}
/* Se o segmento de reta não for vertical */
else {
    /* Cálculo do ponto de intersecção de ambas as retas */
    xcruza = (br - b) / (a - ar);
    ycruza = (a*xcruza + b);
    min = xr;
    max = x2;

    /* Se houve intersecção e esta foi de fora para dentro da
    * amostra, atualiza o ponto de última intersecção para
    * calcular posteriormente o deslocamento de feixe dentro
    * da amostra
    */
    if (cruzou == 0 &&
        ((xcruza > min && xcruza < max)||
         (xcruza == xr && y2 > a*x2+b)))
    { //se cruzar no intervalo
        vx1 = xcruza;
        vy1 = ycruza;
        cruzou = 1;
    }
    /* Se houve intersecção e esta foi de dentro para
    * fora da amostra, deve-se levar em conta o
    * último ponto de intersecção, a distância percorrida
    * pelo feixe dentro da amostra e somá-lo à variável h
    */
    else if (cruzou == 1 &&
             ((xcruza > min && xcruza < max)||
              (xcruza == xr && y2 > a*x2+b))) {
        h = h + sqrt (pow(xcruza - vx1,2)+ pow(ycruza - vy1 , 2));
        cruzou = 0;
    }
}

xr = x2;
yr = y2;

}
/* Término da comparação de intersecções do feixe analisado com os
* segmentos de retas que representam o cilindro.
*/

```

```
/* Caso o feixe tenha atingido a linha base dentro de uma estrutura,
 * calcula-se o trajeto percorrido pelo feixe desde o último ponto
 * de intersecção com o ponto que o feixe atinge a linhabase,
 * somando-o ao total percorrido (variável h).
 */
if (cruzou== 1)
    h = h + sqrt (pow(xlinhabase - vx1,2)+ pow(ylinhabase - vy1 , 2));
fprintf (arq1,"%d %lf %lf\n",k, xlinhabase , h );
}

/* Fechando os arquivos de dados e finalizando programa */
fclose(arq);
fclose(arq1);
return 0;
}
```

Apêndice C

Microscópio Eletrônico de Varredura

A análise por SEM surgiu mais expressivamente na segunda metade da década de 60. Embora SEM seja uma técnica que permite análises de superfície, ela mostra-se adequada na análise de objetos na escala nanométrica, visto que é possível atingir aumentos muito grandes. O microscópio FEI nanoSEM, por exemplo, apresentado na Tabela 4.4 pode atingir um aumento de 1450.000 vezes.

No entanto, é o poder de resolução desses microscópios que os tornam ferramentas poderosas na escala nanométrica. O poder de resolução é definido como a menor distância entre dois pontos do material em exame nitidamente distinguível. Esta limitação deve-se ao caráter ondulatório da luz e ao fenômeno da difração.

Figura C.1: Resolução: Em a) os pontos estão a uma distância que podem ser distinguidos. Em b) a distância está abaixo da resolução. [61].

Na Figura C.1 existe uma separação real entre os dois pontos, como mostrado em a), mas esses pontos não podem ser distinguidos e as imagens aparecem sobrepostas em b). Neste caso, diz-se que foi atingido o limite de resolução. O poder de resolução pode ser expresso matematicamente por:

$$d = \frac{k\lambda}{n \sin \alpha} \quad (\text{C.1})$$

onde k é uma constante de proporcionalidade que depende do brilho, λ é o comprimento de onda da radiação, n é o índice de refração do meio e α é o ângulo formado pelo eixo óptico e a reta que passa no bordo da lente e no ponto focal.

No SEM um feixe de elétrons é gerado do *canhão eletrônico*. Um filamento, geralmente de tungstênio, é aquecido dentro de um orifício metálico dotado de uma abertura inferior. Elétrons são liberados por emissão termiônica e são repelidos do filamento devido à aplicação de um potencial negativo elevado, cerca de 1 a 40KV. Isso gera um fluxo contínuo de elétrons que segue ao longo da coluna do instrumento. O feixe de elétrons é então condensado por duas *lentes eletrônicas*. O diâmetro do feixe neste estágio é bastante importante porque ele deve ser suficientemente pequeno para determinar uma boa resolução, mas, por outro lado, deve assegurar também, uma quantidade razoável de elétrons emitidos detectáveis.

Antes de atingir a amostra, o feixe de elétrons passa por um *sistema de varredura* com bobinas de campo magnético pulsátil, com isso, ao invés do feixe incidir fixamente na amostra ele faz uma varredura em ziguezague. A magnificação do trabalho é controlada pelas lentes objetivas. Na Figura C.2 é mostrado o desenho esquemático da coluna de um microscópio de varredura com suas partes principais.

Os elétrons secundários emitidos pela amostra, tendo energia mais baixa, são atraídos por um coletor e em seguida são direcionados a um cintilador. O sinal luminoso produzido é amplificado e convertido em um sinal eletrônico. É possível visualizar esses sinais através de um tubo de raios catódicos cuja tela é varrida com a mesma frequência em que é feita a varredura da amostra, permitindo um mapeamento fiel da superfície analisada.

Figura C.2: Desenho esquemático da coluna de um Microscópio Eletrônico de Varredura [62].

As imagens podem ser registradas acoplando uma câmera fotográfica a um segundo tubo de raios catódicos, ou pode ser transferida a um computador e capturada digitalmente.

Nota-se que os elétrons secundários que dão origem às imagens microscópicas, trazem informações da região mais próxima à superfície da amostra (30 a 50 Å). Os elétrons retroespalhados são resultantes de uma região cerca de quatro vezes maior em profundidade e lateralmente.

Apêndice D

Acelerador Eletrostático Pelletron-Tandem

O Laboratório de Análise de Materiais (LAMFI) no IFUSP possui um acelerador eletrostático Pelletron-tandem modelo 5SDH para análises de Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford(RBS).

Figura D.1: Desenho esquemático do Acelerador Eletrostático Pelletron-tandem.

O Acelerador possui uma fonte gasosa de rádio frequência *Alphasross* utilizada para gerar feixe de Hélio e uma fonte *SNICS* capaz de gerar feixes de quase todos os elementos, a partir de uma amostra sólida. O feixe gerado em qualquer uma das fontes é negativo e através de canalizações independentes sofre uma pré-aceleração de 20 keV antes de chegar ao seletor de

massa do primeiro ímã, em seguida, existe um *copo de Faraday* para medida da corrente de feixe, e uma lente eletrostática, para focalização.

O acelerador é alimentado por um sistema de correntes “pellets”. Um potencial positivo é aplicado no centro do acelerador, o que permite que o feixe seja acelerado por meio de dois estágios. No primeiro estágio, o feixe é atraído até a metade do tubo do acelerador. Nesse ponto, o feixe passa por um “stripper” gasoso, que consiste num meio com gás Nitrogênio à baixa pressão, com isso, íons negativos do feixe ao colidir com átomos do gás perdem elétrons tornando-se positivos. Esses íons positivos passam a ser repelidos pelo potencial positivo do tubo, o que corresponde ao segundo estágio de aceleração.

Ao sair do tubo do acelerador o feixe irá passar por um segundo quadrupolo e por um segundo seletor de energia, com a função de garantir o alinhamento e o ajuste fino da energia do íon antes de chegar à câmara RBS, ver Seção 4.2.2.

Referências Bibliográficas

- [1] <http://www.physorg.com/news108313701.html>, consultado em 07/04/2008.
- [2] http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*/61111/—/l=2, consultado em 07/04/2008.
- [3] http://www.hht-eu.com/pls/hht/wt_show.text_page?p_text_id=5149, consultado em 07/04/2008.
- [4] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet *Backscattering Spectrometry*, Ed. Academic Press (1978).
- [5] H. Metzner, M. Gossila, Th. Hahn *Nucl. Instr. and Meth. B*, 124, (1997), 567.
- [6] H. Metzner, M. Gossila, Th. Hahn *Nucl. Instr. and Meth. B*, 134, (1998), 249.
- [7] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers et al. *Adv. Mater.*, No.5, (2003), 15.
- [8] Lucia Covi, *Blow-up - Immagini del nanomundo*, Nanomol, Damiani, (2006).
- [9] S.H. Hong, J. Zhu, C.A. Mirkin, *Science*, 286,(1999), 523.
- [10] M.D. Levenson *Solid State Technol.*, September(1995), 81.
- [11] J.Stejny, R. W.Trinder, J. Dlugosz, *Mater. Sci*, 16, (1981), 3161.
- [12] http://www.ccvalg.pt/astronomia/noticias/2008/04/2_celulose_sal.htm, consultado em 26/04/08.

- [13] Y. Zhang, N. Wang, S. Gao, et. al, *Chem. Mater*, 14,(2002), 3564.
- [14] M. Madou, *Fundamentals of Microfabrication*, CRC Press, (1997), Boca Raton.
- [15] J.Jorritsma, M. A. M. Gijs, J. M. Kerkhof et. al. *Nanotechnology*, 7, (1996), 263.
- [16] E. Kapon, K. Kash, E. M. Clausen Jr, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 60, (1992), 477.
- [17] G. Fasol, *Science*, 280, (1998), 545.
- [18] R.M. Penner, *J. Phys. Chem. B*, 106, (2002) 3339.
- [19] B. Bercu, I. Enculescu, R. Spohr, *Nucl. Instr. and Meth. B*, 225, (2004), 497.
- [20] D. Fink, *Fundamentals of ion-irradiated polymers* Berlin, New York : Springer, (2004)
- [21] Y. Yin, Y. Lu, Y. Sun, Y. Xia, *Nano Letter*, 2, (2002), 427.
- [22] P. Buffat, J.-P. Borel, *Phys. Rev.*, 13, (1976), 2287.
- [23] S. Link, C. Burda, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht, M. A. El Sayed, *Phys. Rev.*, 61, (2000), 6086.
- [24] Y. Wu, P. Yang, *Adv. Mater.*, 13,(2001), 520.
- [25] G.N. Akapiev, S. N. Dmitriev, B. Erler, et al. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 208, (2003), 133.
- [26] E. O. Hall, *Proc. Phys. Soc. London B*, 64, (1951), 747.
- [27] J. Schiotz, F. D. Di Tolla, K.W. Jacobsen, *Nature*, 391, (1998), 561.
- [28] Z. L. Yang, J. Song, *Chemical Physics Letters*, 312, (2006), 5771.
- [29] *Revista Fapesp*, número 145, março de 2008.
- [30] Z. Zhang, X. Sun, M.S. Dresselhaus, J. Y. Ying, *Phys. Rev.*, 61, (2000), 4850.
- [31] S. H. Choi, K. L. Wang, M. S. Leung, et al, *J. Vac. Sci. Technol.*, 18, (2000), 1326.

- [32] J.S. Garitaonandia, M. Insausti, et al *Nano Letter*, 8, (2008), 661.
- [33] J. F. Hang, M.S. Gudiksen, X.F. Duan, Y. Cui, C.M. Lieber, *Science*, 295, (2002), 2425.
- [34] E. C. Walter, F. Faview, R.M. Penner, *Anal. Chem*, 74, (2002), 1546.
- [35] M. Law, H. Kind, F. Kim, B. Messer, P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, (2002), 2405.
- [36] R. M. Snidera, M. Ciobanua, A.E. Ruea, D. E, Cliffl, *Analytica Chimica Acta*, 609, (2007), 44.
- [37] D. Halliday, R. Resnick, W. Jearl, *Fundamentals of Physics - Extended*, Jonh Wiley & Sons, (1993).
- [38] M.H. Tabacniks, *Os elementos da Matéria*, Livre Docência IFUSP, São Paulo, (2005).
- [39] J.W. Mayer, E. Rimini, *Ion Beam Handbook for Material Analysis*, Academic Press Nova York, (1977).
- [40] S.Lurye, J. Xu, A. Zaslavsky, *Special Issue of Nature*, 406, (2000), 1021.
- [41] C.R.Martins *Science*, 266, (1994), 5193.
- [42] <http://www.if.usp.br/lamfi/>, consultado em 07/04/2008.
- [43] H. van Houten, c. Beenakker, *Phys. Today*, July, 22, (1996).
- [44] Z. W. Noll, *Anorg. Chem*, 261, (1950), 1.
- [45] J. Sun, W. Bolse, K.P. Lieb, A. Traverse, *Materials Science and Engeneering*, A196, (1995), 229.
- [46] V.S. Shorin, A. N. Sosnin, *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. B* 72, (1992), 452.
- [47] R.D. Edge, U. Bill, *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. B* 168, (1980), 157.
- [48] M. Wuest, P. Bochsler, *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. B* 71, (1992), 314.

- [49] <http://www.lec.ufrgs.br/dani/geo2/geo01.htm>, consultado em 28/11/2007.
- [50] G.E. Possim, *Rev. Sci. Instrum.*, 41, (1970), 772.
- [51] C.J. Brumlik, C.R. Martin, K. Tokuda, *Anal. Chem.*, 64, (1992), 1201.
- [52] C.A. Foss Jr., J.L. Hornyak, J.A. Stockert *J. Phys. Chem.*, 96, (1992), 7497.
- [53] G.N. Akapieiev, S.N. Dmitriev, B. Erler, V.V. Shirkova, A. Shulz, H. Pietsch, *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. B* 208, (2003), 133.
- [54] D. Dobrev, J. Vetter, N. Angert, *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. B* 149, (1999), 207.
- [55] L. D. Pra, E. Ferain, R. Legras, S. D. Champagne, *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. B* 196, (2002), 81.
- [56] <http://www.whatman.com/products/?pageID=7.57.291.22>, consultado em 31/10/2007.
- [57] *Product literature on Nuclepore polycarbonate membranes*, Nuclepore Corp., Pleasant, CA.
- [58] <http://www.dfn.if.usp.br/dfn/alvos/bomele.htm>, consultado em 17/12/2007.
- [59] G.P. Silva, N.S. Freire, D.E. Matos et al. *Quim. Nova*, 29, (2006), 15.
- [60] <http://www.genplot.com/>, consultado em 30/05/2008.
- [61] E.W. Kitajima, B. Leite, *Curso Introdutório de MEV*, NAP/MEPA, Esalq/USP, São Paulo, (1999)
- [62] <http://fap01.if.usp.br/lff/>, consultado em 31/10/2007.
- [63] R. M. Penner, C.R. Martin, *Anal. Chem.*, 59, (1987), 2625.
- [64] *Manual Técnico - Tratamento de superfícies*, Surtec do Brasil (2003).
- [65] *Galvanotécnica Prática*, Editora Polígono da USP (1973).

- [66] M. A. P. V. S. Santos, *Notas de Aula FGE 423*, Instituto de Física, USP, São Paulo, (2005).