

CBPF

**Centro Brasileiro de
Pesquisas Físicas**

CBPF - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Dissertação de mestrado

FÁBIO ALVES ZUIM

FABRICAÇÃO DE LAMELA NO MICROSCÓPIO DE ÍONS FOCALIZADOS:
ARTEFATOS E MEDIDAS DE ESPESSURA

Rio de Janeiro, RJ

2017



CBPF - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

FABRICAÇÃO DE LAMELA NO MICROSCÓPIO DE ÍONS FOCALIZADOS:
ARTEFATOS E MEDIDAS DE ESPESSURA

Fábio Alves Zuim

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física com ênfase em instrumentação científica.

Orientador: André Linhares Rossi

Rio de Janeiro, RJ

2017

Agradecimentos

Ao fim deste longo curso que se completou agora é necessário que eu agradeça muitas pessoas que foram importantes nestes últimos anos, que me deram apoio nos momentos difíceis, àqueles que tiveram muita paciência até o dado momento.

Gostaria de agradecer em primeiro lugar ao orientador e mentor deste trabalho, Andre Rossi, pelos puxões de orelhas e empurrões necessários para o termino do mesmo. Sem este as ideia contidas neste trabalho provavelmente estariam ainda na cabeça deste aluno.

Agradeço ao LABNANO\CBPF e sua equipe pelo uso dos microscópios e aprendizado no período em que estive no mestrado.

Quero dedicar esse sucesso a minha família especialmente meus Pais, Luiz e Maria da Conceição, pelo carinho e apoio nos momentos difíceis desse curso. Não posso esquecer-me do meu querido irmão, Flavio e recentemente minha sobrinha Fernanda pois sem o incentivo deste não terminaria o mestrado no CBPF e teria abandonado no meio do curso.

Devo muito a minha namorada e sua princesa pela paciência e proporcionar momentos de prazer e escape nos últimos períodos do mestrado, criando momentos sublimes e me dando força para continuar a batalhar.

Nestes últimos períodos tenho recebido apoio de grandes amigos e incentivadores não posso deixar de agradecer a eles: Artur, Alexandre, Vivian Lisboa, Giselle Rodrigues e a todos os outros grandes amigos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação.

Tenho muito que agradecer ao corpo docente do mestrado profissional, os membros da banca e a equipe de coordenação pela paciência e conhecimento adquirido ao longo do curso.

“Eu posso não ter ido para onde eu pretendia ir, mas eu acho que acabei terminando onde eu pretendia estar.” -Douglas Adams

Resumo

O FIB ou *Dual-Beam* com feixes de gálio e elétrons é um equipamento versátil com muitas possibilidades de caracterização e fabricação de materiais da escala micrométrica à nanométrica. Contudo, artefatos produzidos durante os processos de caracterização e fabricação podem ocorrer, e consequentemente, modificar a estrutura e as propriedades dos materiais. Neste sentido, faz-se necessário investigar as propriedades do feixe de íons e sua interação com a matéria. O presente trabalho foi dividido em duas partes, a primeira teve como objetivo analisar diferentes parâmetros do feixe de íons, como energia, corrente e ângulo de convergência do feixe no microscópio Tescan-Lyra 3 e seus efeitos na amostra. O formato do feixe e a interação com a amostra foi avaliado usando experimentos de desfocalização e tomografia de elétrons de regiões previamente expostas ao feixe. A segunda parte da dissertação teve como objetivo caracterizar no Microscópio Eletrônico de Transmissão lamelas fabricadas no FIB. Artefatos, contaminação e espessura de três amostras de filmes finos de fosfato de cálcio foram investigadas. Os resultados da primeira parte mostraram que o feixe de menor energia apresentou maior variação de tamanho em função da desfocalização. A contaminação de gálio e platina (utilizados durante a preparação da amostra) foi avaliada após polimento das amostras realizado com o feixe de íons. Os resultados mostraram que feixes de íons gálio com a mesma energia porém com correntes menores geram menor contaminação. Os resultados da segunda parte da dissertação revelaram que as lamelas possuíam diferentes espessuras. A espessura final assim como os detalhes estruturais das lamelas tiveram relação com as etapas de preparação. As lamelas apresentaram uma maior quantidade de gálio próximo à platina. A platina presente na parte superior da lamela não foi detectada no filme ou no substrato, apenas na parte inferior da lamela. Os dados adquiridos nesta dissertação foram discutidos e relacionados com as técnicas de preparação de amostras disponíveis no equipamento e serão utilizados para adaptar os protocolos de preparação existentes de modo a minimizar os problemas nas preparações.

Palavras-chave: Microscopia de íons focalizados, Microscopia eletrônica, artefatos na preparação de amostras, íons gálio, Tomografia de elétrons.

Abstract

FIB or Dual-Beam with gallium and electron beams is a versatile equipment with many possibilities of characterization and fabrication of materials from the micrometric to the nanometric scale. However, artifacts produced during characterization and manufacturing processes may occur, and consequently, modify the structure and properties of materials. In this sense, it is necessary to investigate the ion beam properties and its interaction with matter. The present work was divided into two parts, the objective of first part was to analyze different parameters of the ion beam, such as energy, current and beam convergence angle of the Tescan-Lyra 3 microscope and its effects in the sample. The beam shape and interaction with sample were evaluated using beam defocalization and tomography experiments from regions previously exposed to the beam. The second part of the dissertation had the objective of characterizing in the Transmission Electron Microscope lamellas manufactured in the FIB. Artifacts, contamination and thickness of three samples of calcium phosphate thin films were investigated. The results of the first part showed that the beam with lower energy presented greater size variation after defocalization. The gallium and platinum contamination (used during sample preparation) was evaluated after polishing the samples with the ion beam. The results showed that beams of gallium ions with the same energy but smaller currents generate less contamination. The results of the second part of the dissertation revealed different thicknesses in the lamellae studied. The final thickness as well as the structural details of the lamellae was related to the preparation parameters. The lamellae presented a greater amount of gallium near the platinum. The platinum present on the top of the them was not detected on the film or on the substrate, only on the bottom. The data acquired in this work were discussed and related to the techniques available in the equipment and will be used to adapt the existing preparation protocols in order to minimize the problems and artifacts during sample preparations.

Keywords: Focused ions beam, Electron microscopy, sample preparation artifacts, gallium ions, Electron tomography.

Lista de ilustrações

Capítulo 1

Figura 1.1: Modelo de trincheira para a técnica de Tomografia de Elétrons com feixe de íons.....	6
Figura 1.2: Imagens do furo gerado pela interação do feixe de íons 30 keV/0,2 nA com a amostra de Si.....	8
Figura 1.3: Diâmetro médio (nm), eixos maior e eixo menor do furo gerado pela interação do feixe de íons em diferentes desfocalizações (Δf), energia e corrente.....	9
Figura 1.4: Tomografia de Elétrons da interação do feixe de íons com a amostra.....	10
Figura 1.5: Imagem da face transversal construída na amostra de Si.....	11
Figura 1.6: Face transversal à superfície da amostra.....	12
Figura 1.7 : Porcentagem em massa de Ga na face em função da profundidade após polimento com o feixe de íons de 30 keV à 0,2 nA.....	13
Figura 1.8 : Porcentagem em massa de Pt na face em função da profundidade após polimento com feixe de íons 30 keV/1,1 nA.....	14
Figura 1.9 Porcentagem em massa de Pt na face em função da profundidade após polimento com feixe de íons 30 keV/0,2 nA.....	14
Figura 1.10: Visão lateral de duas faces preparada lado a lado no FIB.....	16

Capítulo 2

Figura 2.1: Sinais produzidos pela interação do feixe de elétron com a amostra.....	21
Figura 2.2: Esquema das partes de um espectrômetro EELS.....	23
Figura 2.3: Esquema da convergência do feixe elétrons, abertura do espectrômetro e spots de difração para o cálculo dos valores dos semi-ângulos.....	26
Figura 2.4: Imagem de MEV com detector de elétrons secundários da platina depositada sobre a superfície da amostra.....	29
Figura 2.5: Imagem de MEV com detector de eletrons secundários.....	30
Figura 2.6: Imagem de MEV com detector de eletrons secundarios mostrando o corte na lateral da lamela.....	30
Figura 2.7: Imagem de MEV com detector de eletrons secundarios da lamela presa ao nanomanipulador.....	31

Figura 2.8: Imagem de MEV com detector de elétrons secundários da lamela aderida ao nanomanipulador e a grade.....	32
Figura 2.9: Mapa de cores que correspondem a uma espessura relativa da amostra.....	37
Figura 2.10: Processo de fabricação da lamela de titânio.....	38
Figura 2.11: Imagens da lamela de titânio durante os polimentos finais.....	39
Figura 2.12: Imagens de MET das lamelas de fosfato de cálcio.....	40
Figura 2.13: Imagens de MET da amostra A3.....	41
Figura 2.14: STEM-DF da amostra A3.....	42
Figura 2.15: Padrão de difração de área selecionada da região do substrato de silício.....	43
Figura 2.16: Padrão de difração capturado no modo STEM com a câmera CCD do GIF em diferentes <i>Spots Sizes</i> e comprimento de câmara.....	44
Figura 2.17: Padrão de difração capturado no modo STEM com a câmera CCD do GIF em diferentes comprimento de câmara e abertura do espectrômetro de 1 e 2 mm.....	46
Figura 2.18: Espectro EELS da amostra A2.....	48
Figura 2.19: Medida de espessura da amostra A1.....	49
Figura 2.20: Medida de espessura da amostra A1.....	50
Figura 2.21: Medida de espessura da amostra A1.....	51
Figura 2.22: Medida de espessura da amostra A1.....	52
Figura 2.23: Medida de espessura da amostra A1.....	53
Figura 2.24: Medida de espessura da amostra A2.....	54
Figura 2.25: Gráficos em linha da espessura (nm) da amostra A2.....	55
Figura 2.26: Medida de espessura da amostra A3.....	56
Figura 2.27: Medida de espessura da amostra A3 na região do substrato.....	57
Figura 2.28: Mapas de composição da amostra A1 de fosfato de cálcio.....	58
Figura 2.29: Soma dos espectros de raio-x obtidos da Figura 2.28.....	59
Figura 2.30: Mapas de composição da amostra A1 de fosfato de cálcio.....	60
Figura 2.31: Espectros de raio-x da região inferior da lamela A1 de fosfato de cálcio.....	61

Lista de tabelas

Capítulo 1

Tabela 1.1: Corrente e energia do feixe de íons para determinados procedimentos.....	4
Tabela 1.2: Tamanho do feixe (<i>Spot Size</i>) de íons em diferentes condições de energia e corrente.....	10

Capítulo 2

Tabela 2.1: Corrente e energia do feixe de íons usadas nos procedimentos.....	28
Tabela 2.2: Parâmetros do feixe de íons usados no polimento das lamelas.....	33
Tabela 2.3: Condições usadas no modo STEM-EELS.....	35
Tabela 2.4: Semi-ângulo de convergência do feixe no modo STEM.....	45
Tabela 2.5: Semi-ângulo da abertura do EELS.....	47

Sumário

Capítulo 1: Artefatos causados pelo feixe de íons Ga durante o preparo de amostras de silício no microscópio de íons focalizados (FIB).....	1
1.1 Introdução.....	1
1.1.1 FIB.....	2
1.1.2 Danos e Artefatos.....	3
1.3	
Objetivos.....	3
1.3 Metodologia.....	3
1.3.1 Efeito do feixe de íons na amostra.....	4
1.3.2 Desfocalização do feixe de íons.....	5
1.3.3 Tomografia de Elétrons da interação íon-amostra.....	5
1.3.4 Implantação de gálio.....	7
1.4	
Resultados.....	8
1.4.1 Formato do feixe de íons.....	8
1.4.1.1 Desfocalização do feixe de íons.....	8
1.4.1.2 Tomografia de Elétrons da interação do feixe de íons com a amostra.....	10
1.4.2 Contaminação de Gálio e Platina na amostra.....	11
1.5 Discussões.....	15
1.5.1 Interação do feixe de íons com a amostra.....	15
1.5.2 Contaminação de gálio e platina.....	17
Capítulo 2: Preparo de amostras de MET no FIB.....	18
2.1 Introdução.....	18
2.1.1 Interação elétron-matéria no MET.....	20
2.1.2 Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS).....	22
2.2 Objetivos.....	27
2.3 Metodologia.....	27
2.3.1 Procedimento para a fabricação de lamela.....	28
2.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	33
2.3.3 Análises elementares por EDX.....	36

2.4 Resultados.....	37
2.4.1 Preparação da lamela.....	37
2.4.2 Análise da espessura das lamelas de fosfato de cálcio.....	42
2.4.2 Estudo da composição elementar das amostras.....	58
2.5 Discussões.....	61
Referências.....	64

FABRICAÇÃO DE LAMELA NO MICROSCÓPIO DE ÍONS FOCALIZADOS: ARTEFATOS E MEDIDAS DE ESPESSURA

CAPÍTULO 1

ARTEFATOS CAUSADOS PELO FEIXE DE ÍONS GA DURANTE O PREPARO DE AMOSTRAS DE SILÍCIO NO MICROSCÓPIO DE ÍONS FOCALIZADOS (FIB)

1.1 Introdução

Estudos em nanociência e nanotecnologia têm crescido significativamente no mundo, impulsionados pelo desenvolvimento de técnicas de nanomanipulação e caracterização. Os temas estudados são cada vez mais interdisciplinares e incluem áreas da física, engenharia, química, biomedicina, dentre outras. No ano de 2009 foi inaugurado o LABNANO (Laboratório Multiusuário de Nanociências e Nanotecnologia) no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), que teve como objetivo impulsionar a pesquisa em nanociência e nanotecnologia no Brasil, em especial, no estado do Rio de Janeiro. Em 2015, o LABNANO adquiriu um microscópio de íons focalizados (*Focused ion beam* - FIB), também chamado de *Dual-Beam* (Duplo-Feixe), da marca Tescan-Lyra 3, com uma coluna de íons de Gálio (Ga^+) além da coluna de elétrons do tipo emissão de campo (Schottky). O *Dual-Beam* possui inúmeras utilidades, como por exemplo a edição de circuitos elétricos, a preparação de amostras para Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Tomografia de Elétrons. O feixe de íons, além de formar imagens de alta resolução ($\sim 2,5$ nm para o feixe de Ga) é usado frequentemente para depositar ou remover materiais da superfície das amostras conferindo uma grande versatilidade ao equipamento.

O presente trabalho busca compreender os diferentes parâmetros do feixe de íons como energia, corrente e ângulo de convergência no microscópio Tescan-Lyra 3 e seus efeitos na amostra (precisão para remover materiais e implantação de Gálio na amostra). Este estudo é fundamental para otimizar os processos de preparação de amostras para

MET, litografia de íons e Tomografia de Elétrons, no FIB recentemente instalado no LABNANO/CBPF.

1.1.1 FIB

Por mais de duas décadas o FIB vem sendo utilizado na indústria de semicondutores e em diversos campos da pesquisa em ciências de materiais. O primeiro relato de uso desta técnica, foi retratado no final da década de 1980 para reparo e edição de circuitos (Giannuzzi; Stevie, 2005; Volkert; Minor, 2007). O seu uso em outras áreas da ciência deslanchou quando o FIB passou a ser acoplado a um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (Giannuzzi; Stevie, 2005).

A arquitetura do FIB se assemelha à de um MEV, no entanto, enquanto o MEV utiliza um feixe de elétrons focalizado por lentes eletromagnéticas para obter imagens de superfícies, o FIB utiliza um feixe de íons focalizado, através de uma coluna com lentes eletrostáticas. A instrumentação do FIB pode ser incorporada a um MEV formando um microscópio com duas colunas (*Dual-Beam*), que permite a utilização simultânea de dois feixes. Além disso, estes equipamentos são geralmente equipados com nanomanipuladores e sistemas de injeção de gases para depósito de materiais (ex. platina e tungstênio) sobre a amostra, a partir de organometálicos precursores.

A capacidade do FIB de escavar amostras (remover material) com grande precisão, aquisição de imagens e deposição de materiais, depende fundamentalmente da interação íon-matéria. Quando um feixe de íons incide na amostra (geralmente espessa), inúmeros eventos ocorrem, desacelerando e espalhando os íons, até que toda sua energia seja perdida. Estes eventos podem ser subdivididos em duas categorias gerais: (i) interações do íon com o núcleo dos átomos da amostra correspondendo ao espalhamento elástico (sem perda de energia), (ii) interações com os elétrons das camadas eletrônicas dos átomos da amostra com perdas de energia, correspondendo às interações inelásticas. As interações inelásticas geram diferentes sinais secundários como elétrons secundários além de “plasmons” e “phonons”. Assim como no MEV, os elétrons secundários gerados pelo bombardeamento com íons podem ser utilizados para formação de imagens da superfície da amostra utilizando detectores de elétrons secundários.

O íon Ga^+ é muito maior do que o elétron, ou seja, a seção de choque do primeiro é muito superior, conferindo maior taxa de perda de energia por distância percorrida na amostra aumentando a taxa de *sputtering* na amostra. O *sputtering*, ou a capacidade de

ejeção de átomos da superfície da amostra, quando em grandes taxas, pode ser usado para realizar litografia, com grande resolução espacial. Diferente de outras técnicas como a litografia com feixe de elétrons, onde é necessário um resiste (após exposição ao feixe de elétrons o resiste deve ser processado para remover as regiões onde ocorreu interação), com o FIB é possível editar o material diretamente.

1.1.2 Danos e Artefatos

Além de realizar *sputtering*, retirando material da superfície da amostra, o feixe de íons causa inúmeros processos que podem alterar a estrutura da amostra, tais como o aquecimento local através da transferência de energia do íon à rede atômica, amorfização de estruturas cristalinas e implantação de íons. A implantação de íons será estudada neste trabalho utilizando diferentes condições do feixe de íons. Em escalas maiores, a redeposição de material ejetado durante o processo de *sputtering* pode ocorrer sobre a própria amostra. Outro aspecto determinante para o processo de litografia com alta resolução é o formato do feixe que interage com a amostra. Feixes com ângulos de convergência relativamente grandes podem gerar desenhos e superfícies (*cross-section*) irregulares. Com isso, estudaremos em detalhes a implantação de íons Ga^+ em amostras de silício e a interação feixe de íons com a amostra usando diferentes condições de corrente e energia do feixe. Em seguida, será discutido como as características do feixe influenciam nas técnicas de nanofabricação e preparação de amostras no FIB.

1.2 Objetivos

Os objetivos desta etapa do trabalho são determinar indiretamente o ângulo de convergência (profundidade de campo) do feixe de íons e a contaminação de gálio e platina em polimentos realizados com diferentes condições de corrente.

1.3 Metodologia

Nos microscópios *Dual-Beam*, a coluna de elétrons fica geralmente na posição vertical no equipamento enquanto que a coluna de íons fica inclinada em relação à primeira. No microscópio Tescan-Lyra 3 utilizado no presente trabalho, a inclinação é de 55° . Em geral, para trabalhar com o feixe de íons, a amostra é inclinada de 55° de modo que sua superfície fique a 90° do feixe de íons. Com esta disposição, o feixe de íons registra imagens, escava e deposita materiais em uma superfície normal ao feixe

enquanto que o feixe de elétrons registraria imagens de uma superfície inclinada de 35°. Para trabalhar com os dois feixes simultaneamente, ambos devem ser focalizados no mesmo ponto na amostra. Para que isso aconteça a amostra deve ser posicionada em uma altura precisa, determinada pelo fabricante, denominada “ponto de interseção”. No modelo Lyra 3 este ponto está localizado a uma distância de 9 mm da lente objetiva do canhão de elétrons e 12 mm da lente objetiva do canhão de íons.

A energia e a corrente do feixe de íons devem ser ajustadas para cada atividade a ser realizada. Por exemplo, para escavar a amostra, correntes altas devem ser utilizadas enquanto que correntes baixas são usadas para depositar organometálicos sobre a amostra. No presente trabalho utilizamos as seguintes configurações de feixe de íons, sugeridas pelo fabricante (Tabela 1.1).

Tabela 1.1: Corrente e energia do feixe de íons para determinados procedimentos.

Procedimento	Energia (keV)	Corrente (nA)	Abertura (μm)
Escavar a amostra	30	5,00	400
Polimento bruto	30	1,10	200
Deposição de organometálicos	30	0,10	90
Polimento fino	10	0,10	50
Polimento fino	5	0,01	50
Polimento final	3	0,01	50

Antes de realizar os experimentos, ambos os canhões foram devidamente alinhados. As seguintes partes do equipamento foram ajustadas: canhões, aberturas (no canhão de elétrons a abertura é virtual), altura da amostra (distância de trabalho), e astigmatismo.

1.3.1 Efeito do feixe de íons na amostra

Para avaliar o efeito do feixe de íons do microscópio Tescan-Lyra 3 no material, em função das condições de trabalho utilizadas, foram utilizadas duas abordagens: (1) Alteração da altura da amostra sem modificação do foco do feixe e (2) reconstrução 3D da amostra após a interação do feixe estacionário com a amostra.

Para a primeira parte do experimento do efeito do feixe (1), o foco do feixe de íons foi fixado no ponto de interseção e o porta-amostras foi movido propositalmente

para gerar uma condição de desfocalização do feixe de íons. Com isso foi possível verificar o efeito causado na amostra pelo feixe de íons, em função das condições físicas escolhidas para produzi-lo (condição *underfocus* e *overfocus*). Isto foi obtido medindo o tamanho de cada furo produzido na superfície da amostra.

1.3.2 Desfocalização do feixe de íons

Uma amostra plana de silício (substrato de Si) foi colocada a $Z=9$ mm do canhão de elétrons (ponto de interseção entre as colunas) e os feixes de íons e elétrons foram devidamente focalizados em sua superfície. A amostra foi exposta ao feixe de íons por um segundo (1s) criando um pequeno furo no substrato. As imagens foram registradas com o feixe de elétrons (10 keV e 13,5 A) para análises das dimensões dos furos. Em seguida, a distância da amostra ao canhão de íons foi alterada em 25 μm sem variar o foco do feixe de íons causando assim uma desfocalização do feixe sobre a amostra (Δf) de 25 μm . Uma nova exposição de 1s do feixe de íons (agora desfocalizado de 25 μm) foi realizada sobre outra região da amostra e registrada com o feixe de elétrons. O objetivo dessa análise era determinar o diâmetro aproximado do feixe no foco e em diferentes distâncias acima e abaixo do foco e com isso estimar a geometria do contorno do feixe em diferentes planos transversais e os efeitos da desfocalização sobre a amostra. O experimento foi repetido usando diferentes condições do feixe de íons (Tabela 1.1) e desfocalizações (Δf) de 0, ± 25 , ± 50 , ± 75 e ± 100 μm .

As imagens obtidas com diferentes Δf foram analisada com o software ImageJ/Fiji para medida do diâmetro médio dos furos. As imagens obtidas com o feixe de elétrons foram corrigidas geometricamente no software do microscópio para anular na imagem o efeito da inclinação do porta-amostras (55°) em relação a coluna de elétrons (Figura 1.1). Um total de 15 medidas de cada amostra foram realizadas para obter uma média confiável. A barra de calibração foi utilizada como referência para a conversão das mediadas de pixel para nanômetros.

1.3.3 Tomografia de Elétrons da interação íon-amostra

Uma Tomografia de Elétrons usando a técnica de "*Slice and View*" (cortar e visualizar) foi realizada em uma região da amostra onde ocorreu previamente uma interação do feixe de íons com a superfície da amostra, de modo a determinar a área de *sputtering* e indiretamente a geometria do contorno do furo causado pelo feixe de íons. Um feixe de íons de 30 keV e 0,2 nA foi exposto por 1s sobre o substrato de Si. O furo

foi, em seguida, parcialmente preenchido e recoberto por uma camada de platina. Trincheiras foram cavadas na frente e nas laterais conforme apresentado na Figura 1.1 (plano normal ao feixe de íons) guardando as devidas proporções de tamanho.

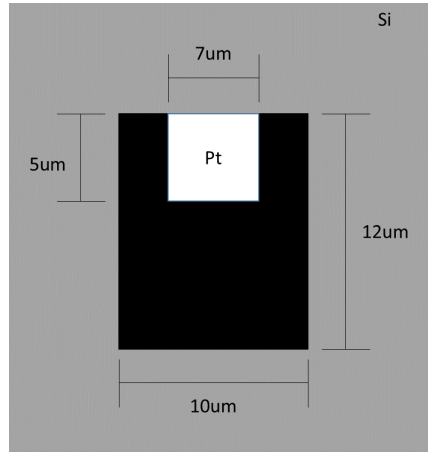


Figura 1.1: Modelo de trincheira para a técnica de Tomografia de Elétrons com feixe de íons. Cinza: superfície da amostra de silício. Preto: trincheira. Branco: depósito de platina.

As trincheiras devem ser feitas para permitir a visualização do plano transversal à superfície da amostra (*cross-section*) pelo feixe de elétrons e para que não ocorra redeposição de material sobre a face revelada durante o processo de cortar e visualizar (*Slice and View*). O feixe de íons de 30 keV e 0,2 nA foi usado para "fatiar" (cortar e polir) a amostra e o feixe de elétrons (10 keV e 13,5 A) para visualizar e registrar a face revelada. O ângulo entre o feixe de elétrons e a face revelada (*cross-section*) era de 35°. Correções geométricas controladas pelo software do microscópio foram feitas para corrigir a inclinação da face ou superfície da amostra em relação ao feixe de elétrons nas imagens. A correção geométrica para inclinação modifica a varredura do feixe de elétrons de modo que a imagem seja alongada no eixo Y e preserve as medidas corretas entre as distâncias na direção x e y quando a amostra é inclinada. O eixo de inclinação deve ser paralelo ao eixo x da varredura. Imagens da superfície da amostra inclinada a 55° devem ser corrigidas em 55° enquanto imagens da face *cross-section* (plano perpendicular a superfície) da amostra inclinada a 55° deve ser corrigidas de 35°. Os cortes com o feixe de íons foram feitos a cada 10 nm quando uma imagem com o feixe de elétrons era registrada. Um total de 127 imagens foram registradas com detectores de elétrons secundários e retro-espalhados simultaneamente.

As imagens foram gravadas e processadas no software ImageJ/Fiji. A sequência de 127 imagens foi compilada em um único arquivo (*stack*) onde o brilho e o contraste foram ajustados para evidenciar a estrutura do furo (causado pela interação do feixe com a amostra). Em seguida, as imagens do *stack* foram alinhadas utilizando um processo de translação geométrica (SCHINDELIN et al., 2012). Este método utiliza pontos de referência das imagens e realiza translações para alinhá-los. Após o alinhamento, as imagens foram cortadas digitalmente para evidenciar somente a região do furo e registradas no formato TIFF. O arquivo foi em seguida analisado no programa 3D-Slicer (FEDOROV et al., 2012) onde as imagens foram segmentadas e um modelo 3D do furo foi construído.

A segmentação das intensidades das imagens digitais do furo foi realizada em duas etapas: (1) selecionando a área da Pt através da diferença do contraste e brilho em relação ao substrato de silício e (2) trabalho manual de completar as áreas não selecionadas automaticamente e que correspondiam ao furo. O volume e a geometria do furo foram determinados no mesmo programa a partir da área segmentada e do modelo correspondente gerado pelo software.

1.3.4 Implantação de gálio

Um dos artefatos mais críticos do FIB é a implantação de íons gálio na amostra. Neste experimento foi avaliado a concentração de íons de gálio em amostras de silício (substratos planos de Si) com diferentes condições de feixe de íons.

As amostras de silício foram recobertas por uma camada de platina de 1 μm e uma trincheira foi cavada conforme descrito anteriormente (Figura 1.1) e uma face transversal à superfície da amostra (*cross-section*) de 1 μm de largura e 5 μm de profundidade foi revelada. A face transversal foi em seguida polida usando o feixe de íons de 30 keV/1,1 nA e 30 keV/0,2 nA e diferentes números de passagens. As condições escolhidas são geralmente utilizadas no processo de preparo de amostra para MET e tomografia com feixe de íons (*Slice and View*). A concentração relativa de gálio na amostra foi determinada usando o detector de raio-x Silicon Drift Detector (SDD) (Oxford). O processamento dos espectros e a determinação da proporção Ga/(Ga+Si) e Pt/(Pt+Si) em % de massa foi realizada no programa AZTEC (Oxford). Para cada polimento um mapa de raio-x da face polida foi coletado. A proporção de gálio também foi avaliada em função da profundidade da face exposta. As linhas utilizadas para determinar o percentual de massa, foram a M da Pt (2,048 keV), L do Ga (1,098 keV) e

K do Si (1,739 keV). Todas as análises foram realizadas no centro da face e sempre considerando a interface platina-silício como a profundidade 0.

1.4 Resultados

1.4.1 Formato do feixe de íons

A interação do feixe de íons com diferentes condições de energia e corrente com a amostra foi avaliado usando os experimentos de desfocalização do feixe de íons e reconstrução 3D.

1.4.1.1 Desfocalização do feixe de íons

Para cada condição de energia do feixe de íons (30 keV/0,2 nA; 30 keV/1,1 nA; 10 keV/0,1 nA) foi obtida uma imagem do furo gerado pela interação do feixe de íons com a amostra em diferentes distâncias (Δf) (Figura 1.2).

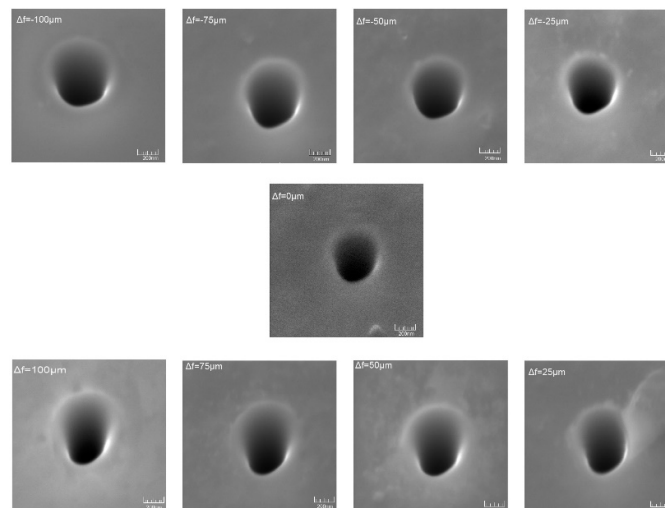


Figura 1.2: Imagens do furo gerado pela interação do feixe de íons 30 keV/0,2 nA com a amostra de Si. As imagens foram obtidas com o feixe de elétrons (10 keV), magnificação de 90 kx e detector de elétrons secundários (Everhart Thornley).

A Figura 1.3 mostra um gráfico com os diâmetros médios dos furos em cada condição de feixe e Δf assim como os eixos maiores e menores dos furos que foram utilizados para realizar as médias. As condições 30 keV/0,2 nA e 30 keV/1,1 nA apresentaram pequena variação de tamanhos do furo em função de Δf enquanto que o

feixe de 10 keV/0,1 nA apresentou grande variação do tamanho médio em função de Δf . Após Δf de -25 μm o feixe 10 keV/0,1 nA teve um diâmetro médio maior que o feixe 30 keV/1 nA e após Δf de -75 μm o mesmo feixe apresentou um diâmetro médio de 1 μm superando o tamanho médio do feixe 30 keV/1,1 nA. Para desfocalizações positivas a variação do tamanho médio do feixe 10 keV/0,1 nA não foi tão acentuada e não ultrapassou 400 nm. Os feixes de 30 keV não variaram significativamente seu tamanho ao longo das desfocalizações indicando um pequeno ângulo de convergência.

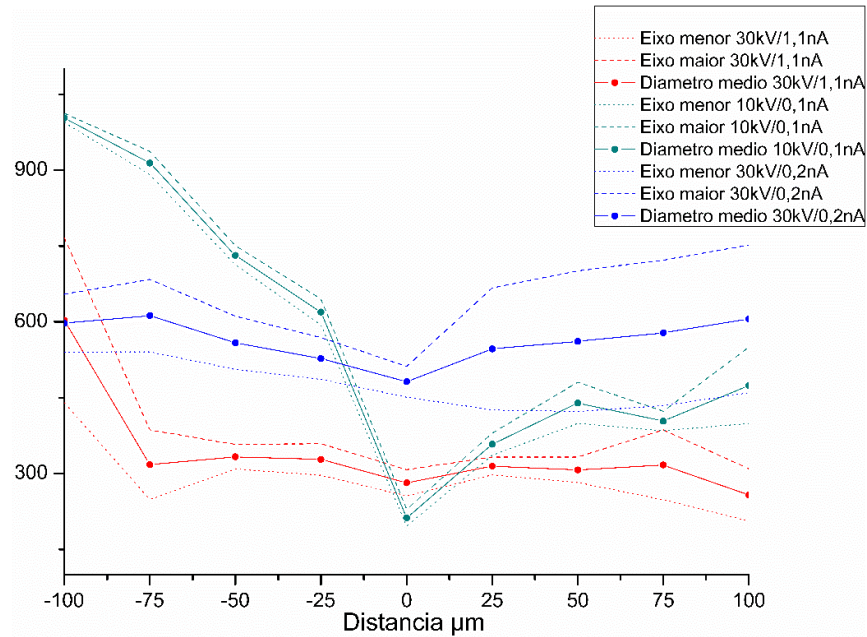


Figura 1.3: Diâmetro médio (nm), eixos maior e eixo menor do furo gerado pela interação do feixe de íons em diferentes desfocalizações (Δf), energia e corrente.

O tamanho do furo no foco ($\Delta f=0$) não era similar ao tamanho do feixe (*Spot Size*) indicado pelo software como podemos ver na Tabela 1.2. A partir dos resultados apresentados na Figura 1.3 foi calculado um ângulo de convergência médio dos feixes: 30 keV/0,2 nA (4°), 30 keV/1,1 nA (5°) e 10 keV/0,1 nA (10°). Este valor não representa o ângulo de convergência real do feixe de íons, conforme descrito na seção 1.3.1.2.

Tabela 1.2: Tamanho do feixe (*Spot Size*) de íons em diferentes condições de energia e corrente.

Energia/Corrente	Tamanho médio do furo em $\Delta f = 0$	<i>Spot Size</i> (indicado pelo software do microscópio)
30 keV/0,2 nA	481,3 nm	144,90 nm
30 keV/1,1 nA	281,7 nm	150,80 nm
10 keV/0,1 nA	212,2 nm	46,48 nm

1.4.1.2 Tomografia de Elétrons da interação do feixe de íons com a amostra

A interação do feixe de íons de 30 keV/1,1 nA com a amostra de Si foi estudada por Tomografia de Elétrons usando a técnica de *Slice and View*. O feixe foi exposto por 1s na superfície da amostra gerando *sputtering*. A geometria do furo foi determinada após a reconstrução 3D de sua estrutura e processamento das imagens (Figura 1.4). Como observado no experimento de desfocalização, o formato do furo não foi de um cone com diâmetro regular. Na base do cone de interação (superfície do substrato de Si) por exemplo, os diâmetros máximo e mínimo foram de 780 e 775 nm, respectivamente. A profundidade total foi de 1,7 μm e o ângulo de convergência foi de 13°.

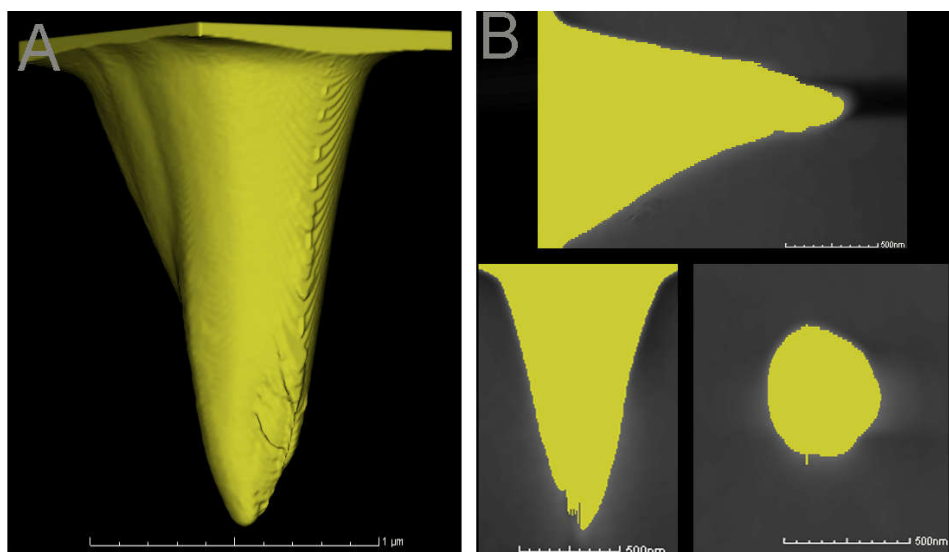


Figura 1.4: Tomografia de Elétrons da interação do feixe de íons com a amostra. A) Recontrução 3D da interação do feixe de ions 30 keV/2 nA com o substrato de Si B) Cortes do volume 3D em diferentes orientações.

1.4.2 Contaminação de Gálio e Platina na amostra

A contaminação de Ga e Pt na amostra de Si preparada pela técnica de *Slice and View* foi estudada usando um detector de raio-x característico e duas condições de feixe de íons. Uma face transversal de 6 x 6 μm na amostra de silício (face perpendicular a superfície) contornada por trincheiras e protegida por uma camada de 1 μm de platina foi construída e em seguida polida com um feixe de íons de 30 keV/1,1 nA e 30 keV/0,2 nA. A Figura 1.5 mostra uma imagem obtida com o feixe de elétrons (detector de elétrons retro-espalhados) de uma face transversal. A região clara é a platina depositada na superfície da amostra e as regiões mais escuras são a trincheira. Cada etapa de polimento removia 250 nm de espessura da face exposta. Espectros de raio-x da face foram obtidos no modo imagem (*spectral image*) (Figura 1.6A, o retângulo sobre a face indica a região onde foi capturado o mapa de raio-x. Em seguida, a concentração relativa dos elementos foi determinada no centro da face (linha na Figura 1.6A).

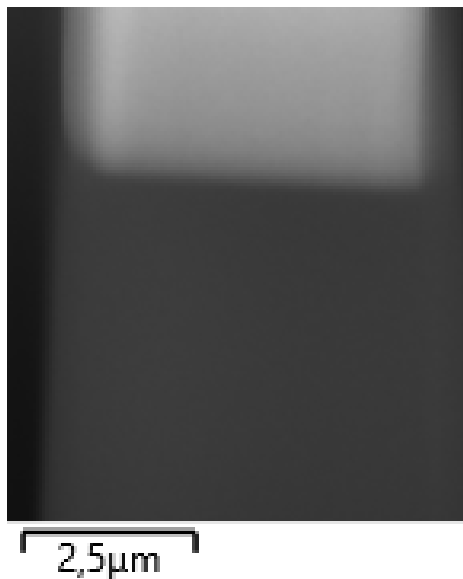


Figura 1.5: Imagem da face transversal (perpendicular à superfície da amostra) construída na amostra de Si obtida com feixe de elétrons (30 keV) e detector de elétrons retro-espalhados. A região superior clara é a Pt. Regiões laterais escuras são a trincheira.

Depois de cada polimento com feixe de íons na face exposta, um mapa de raio-x (onde cada pixel contém um espectro) foi capturado para determinar as concentrações relativas de contaminantes de Ga e Pt. Análises em linha (linescan) foram obtidas no software da oxford (AZtec) a partir dos mapas de raio-x. Antes de iniciar os polimentos

com o feixe de 30 keV/1,1 nA, um mapa de raio-x (Figura 1.6) foi realizado para evidenciar o efeito do feixe 30 keV/5 nA utilizado para construir as trincheiras. A porcentagem em massa do gálio ($\text{Ga}/(\text{Si}+\text{Ga})$) foi de 1,75 % próximo à platina e 1,20 % a 5 μm da superfície. Após 500 nm de polimento com o feixe 30 keV/1,1 nA, a proporção de Ga na face diminuiu para 1,00 % próximo à platina e 0,75 % a 5 μm da superfície. Após 1000 μm de polimento a concentração de Ga estagnou próximo de 0,5% e não mais variou ao longo da profundidade da face.

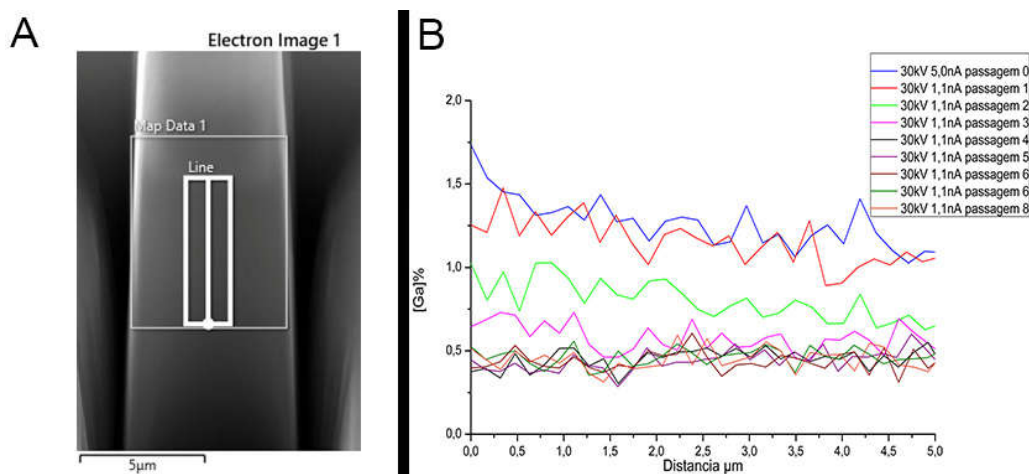


Figura 1.6: A) Face transversal à superfície da amostra. O retângulo branco indica a área onde os espectros foram capturados. As concentrações relativas de Ga e Pt foram determinadas ao longo da linha situada no centro da face. A imagem foi obtida com o detector de elétrons retro-espalhados e com feixe de elétrons de 30 keV; B) porcentagem em massa de Ga ($\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{Si})$) na face em função da profundidade após polimento com o feixe de íons de 30 keV/1,1 nA e 30 keV/5,0 nA.

A Figura 1.7 mostra a implantação de gálio quando a mesma face passou a ser polida com um feixe de corrente mais baixa e mesma energia (30 keV/0,2 nA). O gráfico mostra 5 polimentos de 250 nm. A proporção de Ga foi de aproximadamente 0,5% em todos os polimentos e não diminuiu em relação ao feixe anterior.

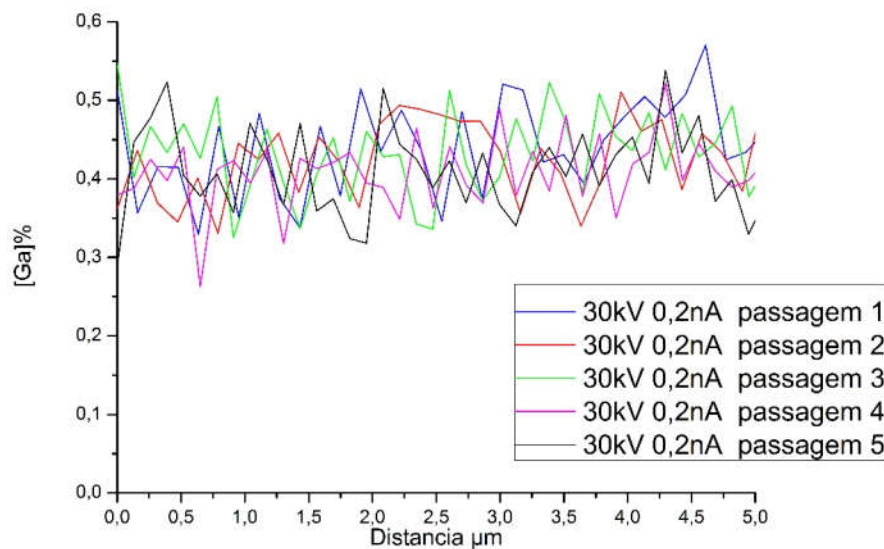


Figura 1.7: Porcentagem em massa de Ga ($\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{Si})$) na face em função da profundidade após polimento como feixe de ions de 30 keV à 0,2 nA.

Os mapas de raio-x utilizados para as análises de Ga (Figuras 1.6B e 1.7) foram usados para as análises da platina. Durante o polimento de amostras como no caso das técnicas de *Slice and View* e preparação de amostras para MET, a platina que fica na superfície da amostra pode "escorrer" para a face contaminando a amostra. A Figura 1.8 mostra uma diminuição de 3 para 1,8% de Pt ($\text{Pt}/(\text{Si}+\text{Pt})$) próximo a superfície da amostra ao longo dos 8 polimentos de 250 nm (total de 2 μm). A região mais profunda apresentou uma proporção de platina menor que a superfície em todos os polimentos. Os polimentos com corrente menor (30 keV/0,2 nA) seguiu a mesma tendência: diminuição da proporção de platina e variação entre a região próxima à superfície e mais profunda da face (Figura 1.9).

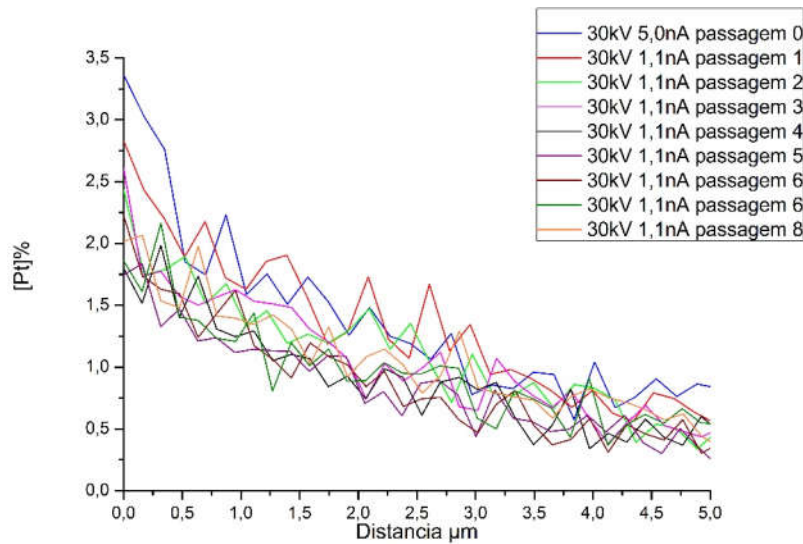


Figura 1.8: Porcentagem em massa de Pt ($Pt/(Pt+Si)$) na face em função da profundidade após polimento com feixe de íons 30 keV/1,1 nA. Os raio-x característicos foram gerados pela interação do feixe de elétrons (30 keV) com a face exposta e detectados com um detector SDD.

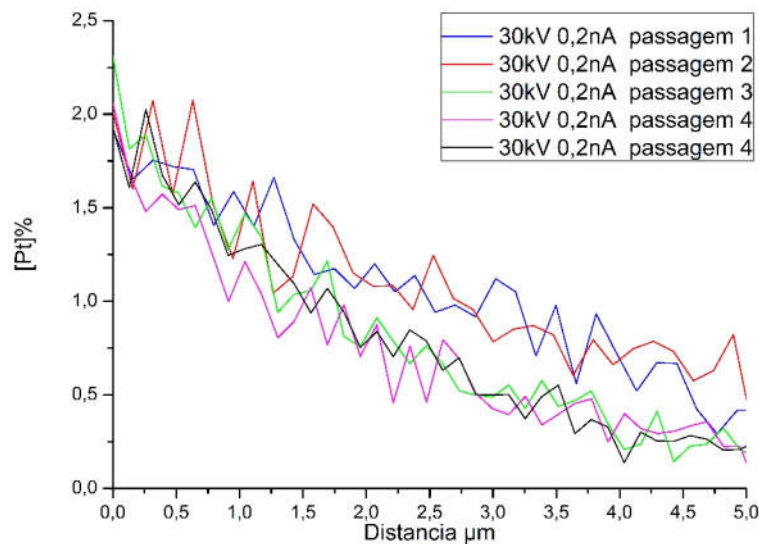


Figura 1.9: Porcentagem em massa de Pt ($Pt/(Pt+Si)$) na face em função da profundidade após polimento com feixe de íons 30 keV/0,2 nA.

Espectros em linha da Pt (% massa) obtidos do mapa de raio-x com feixe de íons de 30 keV e 0,2 nA de diferentes profundidades de polimentos.

1.5 Discussões

O FIB, ou *Dual-Beam*, é um equipamento versátil com muitas possibilidades de caracterização e fabricação de materiais. Contudo, um grande período de formação é necessário aos usuários para operar o equipamento adequadamente. No processo de preparação de amostras para MET, muitas são danificadas ou contaminadas durante o aprendizado e mesmo com aprendizes em treinamento avançado. Neste sentido, faz-se necessário compreender as propriedades do feixe de íons e a sua interação com a amostra. As escolhas da energia e corrente são fundamentais para cada aplicação e para o sucesso da preparação. Neste trabalho, mostramos que o gálio e a platina contaminaram as amostras, mesmo que em baixas concentrações. Desta forma ao entender as propriedades do feixe e a interação do mesmo com a amostra, será possível adaptar os protocolos existentes para minimizar os problemas nas preparações.

1.5.1 Interação do feixe de íons com a amostra

O ângulo de convergência do feixe de íons é determinado pelo tamanho da abertura da lente objetiva e a distância entre a lente e a amostra que no caso do microscópio utilizado é de 12 mm (distância de trabalho). Quanto menor a abertura, menor será o ângulo de convergência. Pequenos ângulos de convergência aumentam a profundidade de campo, ou seja, uma grande profundidade da amostra será observada em foco considerando uma determinada resolução. A profundidade de campo é um importante parâmetro para fabricar uma face transversal (normal a superfície da amostra), conforme indicado na Figura 1.5. O feixe focalizado na superfície da amostra atinge a parte inferior da face, que pode ter 10 μm de profundidade, com uma condição desfocalizada (ex. Δf de 10 μm). O resultado é um face irregular onde a parte superior da face foi mais atingida pelos íons que a parte inferior (Figura 1.10).

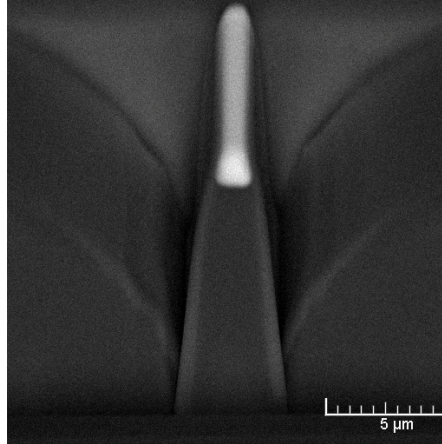


Figura 1.10: Visão lateral de duas faces preparada lado a lado no FIB. A amostra foi girada de 90° em relação ao feixe de íons para visualizar a inclinação da face. As faces estão voltadas para as direções perpendicular à direção de observação. A região clara é a platina depositada sobre a superfície da amostra.

Como esperado, houve uma discrepância entre o valor do diâmetro do feixe informado pelo microscópio e as medidas do furo causado pela interação do feixes de íons com a amostra (Tabela 1.2). Os experimentos de desfocalização não dão uma medida direta do tamanho do diâmetro do feixe mas permitem avaliar indiretamente seu formato e compreender as consequências da desfocalização para certas preparações. Preparações de amostras de MET utilizam os feixes de 30 keV/0,2 nA e 10 keV/0,2 nA para diminuir a espessura e realizar o polimento da amostra, respectivamente. Os íons retiram material da amostra formando um buraco no formato de um cone como mostrado na Tomografia de Elétrons (Figura 1.4). O furo observado na superfície da amostra (Figura 1.2) corresponde a base do cone. Quanto maior é a desfocalização, maior é o tamanho do feixe e menor é a densidade de corrente.

Os resultados desse trabalho mostraram que o efeito da desfocalização é mais importante na condição 10 keV/0,1 nA. O feixe ficou duas vezes maior após a primeira desfocalização de $\Delta f = 25 \mu\text{m}$. Muitas amostras são danificadas durante o polimento de amostra para MET usando essa energia possivelmente devido a grande convergência do feixe. Os feixes de 30 keV não variaram consideravelmente o tamanho em função da desfocalização. Outro aspecto importante observado no gráfico da Figura 1.3 foi o astigmatismo do feixe: diferenças entre o eixo menor e maior do furo indicam astigmatismo. O feixe 10 keV/0,2 nA apresentou um pequeno astigmatismo em $\Delta f=0$.

Em outras desfocalizações, principalmente positivas, o astigmatismo aumentou. Nos feixes de 30 keV o astigmatismo foi mais acentuado nas desfocalizações positivas (Figura 1.3). A Tomografia de Elétrons da Figura 1.4 também evidenciou a presença de astigmatismo do feixe no cone formado pela interação do feixe com a amostra.

1.5.2 Contaminação de gálio e platina

A contaminação de gálio e platina nas amostras pode amorfizar materiais cristalinos assim como modificar propriedades de materiais condutores. No presente trabalho, foi avaliada a presença destes elementos em faces perpendiculares à superfície (Figura 1.5) após polimento com feixe de íons. A direção do feixe de íons era aproximadamente paralela à face. As análises dos elementos foram feitas em linha na parte central da face para diminuir a absorção de raio-x pela amostra (Figura 1.6A). A avaliação dos elementos foi feita de forma relativa utilizando o método de correção XPP (*Exponential model of Pouchou and Pichoir Matrix Correction*) no software da Oxford. Os experimentos foram realizados com feixes de íons com a mesma energia (30 keV) e com correntes diferentes (5 nA, 2 nA e 1,1 nA). Cada passagem do feixe mostrado nos gráficos das Figuras 1.6B, 1.7, 1.8 e 1.9 removia 250 nm de espessura da face. Os resultados mostraram que houve maior implantação de Ga com o feixe com uma maior corrente. O feixe de 30 keV/5 nA implantou aproximadamente 1,5% de Ga na superfície da face. Três passagens de 250 nm (total de 750 nm) do feixe 1,1 nA foram necessários para reduzir a proporção de Ga para 0,5%. A proporção de Ga não variou entre os feixes de 1,1 e 0,2 nA. A proporção de Ga não variou com a profundidade da amostra.

As concentrações relativas de platina foram maiores próximo à superfície da amostra que em regiões mais profundas. O recobrimento de platina é usualmente utilizado para proteger a superfície da amostra dos íons de gálio durante o polimento. A platina removida da superfície pelo feixe de íons foi redepositada, preferencialmente na região superior da face próximo à superfície da amostra (Figuras 1.8 e 1.9), apresentando uma proporção de platina 2 x maior se comparada com a região inferior.

CAPÍTULO 2

PREPARO DE AMOSTRAS DE MET NO FIB

2.1 Introdução

Este capítulo da dissertação será dedicado à técnica de preparação de amostras finas (lamela) para MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) utilizando o FIB. Amostras de filmes finos de fosfato de cálcio foram preparadas no FIB e caracterizadas no MET. Medidas de espessura das lamelas foram realizadas no MET através da técnica de EELS (Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons). As amostras analisadas no MET devem ser finas (< 100 nm) para que a maior parte dos elétrons do feixe ($\sim 90\%$) atravessem a amostra sem interagir (Williams; Carter, 2011). Uma pequena parte do feixe interage com a amostra gerando sinais que formam imagens, padrões de difração e espectros. Amostras grossas causam aumento da aberração cromática nas imagens e espalhamentos múltiplos inviabilizando a Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons, visualização de imagens e a difração de elétrons.

Além do FIB, existem diversas técnicas de preparação de amostra para MET como a ultramicrotomia, polimento mecânico, polimento com íons, polimento eletroquímico... A escolha do método de preparação das amostras é crítico e determinante para a obtenção de bons resultados. Cada técnica apresenta vantagens e desvantagens e são adaptadas a certos tipos de amostras. O ultramicrotomo é bastante utilizado em amostras moles embutidas em resina epoxi. Ligas metálicas podem ser polidas mecanicamente e com métodos eletroquímicos. A técnica de lamela no FIB apresenta muitas vantagens sendo bastante utilizada em pesquisas de materiais.

Técnicas convencionais de preparo de amostras dispensam um tempo relativamente grande que pode chegar a semanas, já a preparação de amostras com o FIB, o tempo é reduzido para algumas horas. Um outro fator importante é a possibilidade no FIB, em comparação com outras técnicas, de visualizar e escolher uma região específica da amostra permitindo estudos locais de uma estrutura específica de interesse, uma vez que a amostra pode ser observada com auxílio do feixe de elétrons, no caso de FIB *Dual-Beam* (coluna de elétron e íons). A técnica de preparação de lamela por FIB não requer nenhum tratamento prévio da amostra, os únicos requisitos exigidos é que a amostra caiba na câmara do microscópio e caso não seja condutora, seja recoberta por um filme fino condutor. A maior desvantagem do FIB para a

preparação de lamela é a implantação de íons na amostra. Além de dopar a amostra com o íon (como demonstrado no capítulo 1), existe a possibilidade de alterar a estrutura original das amostras, como por exemplo, amorfizar amostras cristalinas. Trabalhos da literatura mostram que durante a preparação de amostras com o FIB, artefatos podem surgir tais como o efeito cortina (diferença de número atômico dos elementos), amortização de estruturas cristalinas, aquecimento do material, carregamento e contaminação por gálio (Bassim; Scott; Giannuzzi, 2014; Giannuzzi; Stevie, 2005).

Existem duas técnicas principais de preparo de lamela no FIB: *Ex-Situ Lift-Out* (EXLO) e *In-Situ Lift-Out* (INLO). Na técnica de EXLO, a amostra afinada no FIB é retirada do microscópio e transferida para uma grade de MET com o auxílio de um micromanipulador e um microscópio/estereoscópio ótico fora do FIB (*Ex-Situ*). Esta técnica permite que várias seções possam ser cortadas de um material possibilitando a reconstrução 3D do mesmo. Já a técnica INLO apesar de ser bastante similar a anterior, a lamela é retirada da amostra com o auxílio de um nanomanipulador e transferida para uma grade de MET dentro do FIB (*In-Situ*). Uma das vantagens dessa técnica é a possibilidade da amostra voltar ao microscópio em caso da necessidade de um novo polimento ou ajuste de algum artefato de preparação.

Giannuzzi, I. A.; Stevie, 1999; Giannuzzi, Lucille a *et al.*, 2002 apontam que uma das grandes vantagens da técnica de preparo de amostra por *lift-Out* é que esta precisa de pouco preparo inicial da amostra, tornando-a bastante útil na análise de defeitos e fraturas, uma vez que, o substrato da amostra (caso de filmes finos) ou o wafer (para semicondutores) não são destruídos durante o processo de preparação da lamela.

Giannuzzi, Lucille a.; Stevie, 2005 mostram que técnica de *lift-out*, ou seja, de retirar uma amostra fina de um *bulk* utilizando o FIB, é do início da década de 90, com os trabalhos de dos grupos de Overwijk e Leslie com a utilização do feixe de íons para desbastar uma região da amostra e deixar uma camada fina de material para a observação no MET. Ambos os grupos descrevem a transferência do material do *bulk* de amostra para uma grade de MET com um nanomanipulador.

Uma outra técnica de preparação de lamela para no FIB bem difundida é técnica chamada de *H-bar* (Giannuzzi; Stevie, 1999, 2005), onde um pedaço da amostra previamente polido mecanicamente à mão é cortado em uma estrutura com forma de “H” e este pedaço de amostra é colocado diretamente em uma grade de cobre. O FIB é utilizado somente para afinar o material, porém, diferentemente das técnicas de *Lift-out* uma grande quantidade de amostra é destruída no processo de polimento manual.

A seguir serão descritas em detalhe as etapas de preparação de lamelas no FIB Tescan-Lyra 3. A técnica de *In-Situ Lift-Out* (INLO) na qual todas as operações foram realizadas dentro da câmara do FIB foi utilizada.

A amostra é inserida na câmara do microscópio junto com o porta-grade de microscopia de transmissão que consiste em um suporte de cobre em formato de "u" onde a lamela foi fixada. A superfície da amostra foi posicionada a 9mm do canhão de elétrons (distância de trabalho) e 55° de inclinação. Desta forma, o feixe de Ga fica a 90° em relação à superfície da amostra maximizando a interação do feixe com a amostra durante os processos de escavação e polimento. A distância de 9mm em relação ao canhão de elétrons é onde ocorre a intercessão do feixe de íons com o de elétrons, como visto no Capítulo 1. Uma vez a amostra posicionada, uma série de procedimentos pré-estabelecidos no programa de fabricação de lamela são realizados.

O primeiro passo é depositar uma camada protetora de platina na área onde a lamela será retirada, em seguida a amostra foi escavada em torno desta área produzindo duas trincheiras em lados opostos da lateral da camada protetora de platina. A amostra é afinada no interior da trincheira para que esta fique com aproximadamente 1µm de espessura.

O processo de separação da amostra do substrato ocorre em 3 etapas: primeiro a parte inferior e a lateral esquerda (do lado do nanomanipulador) foram removidas da lamela. Em seguida, o nanomanipulador é soldado na lamela com a deposição de platina. Por fim, a lateral oposta da lamela é cortada liberando a lamela do substrato. Após esta etapa, a lamela se mantém presa ao nanomanipulador.

A grade de MET é reposicionada no ponto de interseção a 9 mm e 55° de inclinação. Com a grade posicionada a lamela é soldada na grade usando deposição de platina. Em seguida, com a lamela presa na grade, a lamela é polida com vários feixes de íons entre 30 - 3 keV até a espessura de 100nm.

2.1.1 Interação elétron-matéria no MET

A interação elétron-matéria gera diferentes tipos de sinais que podem ser capturados por detectores específicos e utilizados para formar imagens, padrões de difração e espectros no MEV e no MET. O microscópio eletrônico é um instrumento que gera e detecta sinais. Diferente do MEV onde ocorre múltiplas interações do elétron com a matéria e total absorção do feixe pela amostra, no MET, poucas interações ocorrem (<20), e a maior parte do feixe atravessa a amostra. As interações podem ser

divididas em elástica sem perda de energia e inelásticas com perda de energia (Figura 2.1).

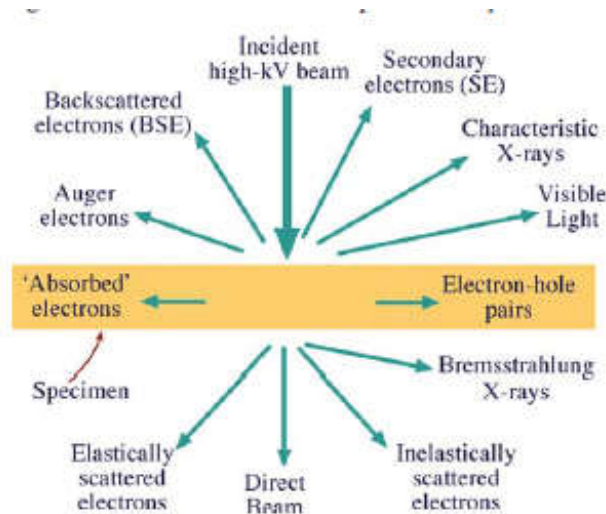


Figura 2.1 Sinais produzidos pela interação do feixe de elétron com a amostra. Fonte: (WILLIAMS; CARTER, 2011).

Elétrons elásticos espalham com ângulos intermediários ($0,5 - 1$) e grandes (>1). Elétrons elásticos espalhados com ângulos intermediários preservam uma relação de fase e são chamados de coerentes. Os elétrons elásticos coerentes são usados para formar contrastes em imagens de materiais amorfos, imagens de fase de alta resolução (HRTEM) e padrões de difração. Elétrons espalhados com ângulos maiores são incoerentes (não preservam a relação de fase). Esse tipo de sinal não inclui o contraste de difração e trazem informação sobre número atômico, densidade e espessura da amostra (chamado de massa-espessura).

No processo de interação inelástica ocorre uma perda de energia do elétron do feixe e ocorre um espalhamento de ângulos pequenos ($<0,5^\circ$). Os elétrons inelásticos geram aberração cromática nas imagens mas podem carrear informações sobre a composição química da amostra. A perda de energia do feixe para a amostra gera sinais secundários como por exemplo raio-x, elétrons Auger, fonons, plasmons e luz (Figura 2.1). A energia que o elétron perdeu em uma interação inelástica pode ser medida com a técnica de Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS).

A probabilidade de ocorrer espalhamentos elásticos e inelásticos está relacionada com uma seção de choque. A seção de choque total (interação elástica + inelástica) pode ser representado pela equação abaixo:

$$\sigma_{total} = \frac{N_0 \sigma_{\text{átomo}}(\rho t)}{At}$$

Onde t é a espessura da amostra, N_0 é a constante de Avogadro, ρ é a densidade do material da amostra, $\sigma_{\text{átomo}}$ é a seção de choque de um único átomo e A massa atômica.

A seção de choque total multiplicada pela espessura da amostra corresponde a probabilidade de espalhamento e o inverso da seção de choque total corresponde ao caminho médio livre dos elétrons no material. Quanto maior o caminho médio livre maior a distância percorrida pelo elétron no material sem ocorrer interação. Um fator importante para determinar o caminho percorrido pelo elétron dentro da amostra é a energia com que ele chega na amostra, quanto maior a energia, menor será a seção de choque do elétron, diminuindo a possibilidade dele interagir no interior da amostra e aumentando seu livre caminho médio.

Observando esta relação é possível notar que quanto maior a espessura da amostra, maior a probabilidade de interação do feixe com o material. Se os espalhamentos forem de ângulos “grandes” são provenientes de interações elásticas. Quando sofrem pequenos desvios estes perderam energia interagindo com as camadas eletrônicas dos átomos.

2.1.2 Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS)

A técnica EELS realiza um espectro de perda de energia do feixe de elétrons que passou pela amostra e perdeu energia. Se a amostra for fina suficiente, com a espessura equivalente ao caminho livre do elétron, os elétrons do feixe interagiriam apenas uma vez em média ocorrendo apenas uma perda de energia do elétron para a amostra. Com isso, a energia observada no espectro poderia ser relacionada com a composição química da amostra. A energia perdida por uma única interação pode ser relacionada com a energia necessária para fazer um elétron de uma camada eletrônica do átomo ser ejetado ou saltar de nível. Desta forma é possível identificar a composição elementar, estrutura eletrônica e ligações químicas da amostra através da perda de energia do feixe.

Poderíamos analisar a perda de energia com diferentes técnicas como a espectrometria de raio-x ou elétrons Auger, porém estas resultam em uma medição indireta da perda de energia. Diferentemente das técnicas que detectam raio-x e Auger a técnica de EELS é capaz de retirar informações através de eventos primários o que fornece dados independentemente dos fótons ou elétrons provenientes dos mecanismos de excitação e retorno ao estado fundamental do átomo.

Um espectrômetro magnético separa o feixe de elétrons por energia. A força de Lorentz é a força que atua nos elétrons que passam pelo espectrômetro e é dependente da velocidade do elétron que atravessa o campo magnético. A diferença de velocidade e consequentemente sua energia gera diferentes trajetórias. As trajetórias são amplificadas por um conjunto de lentes multipolares e capturadas por uma CCD que fica em um plano conjugado ao plano de dispersão (Figura 2.2). A intensidade dos elétrons no plano de dispersão corresponde ao espectro de perda de energia de elétrons.

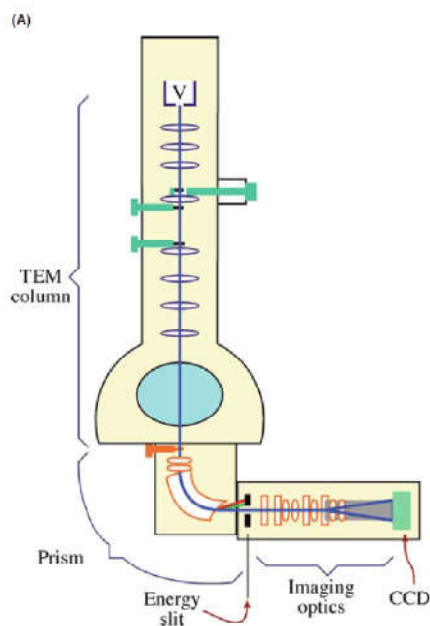


Figura 2.2: Esquema das partes de um espectrômetro EELS. Fonte: (WILLIAMS; CARTER, 2011).

O espectro de perda de energia obtido por esta técnica pode ser separado em 3 regiões distintas: (1) zero perda de energia, (2) baixa perda de energia (menores que aproximadamente 50eV) e (3) grandes perdas (acima de 50 eV). Cada região traz informações diferentes sobre a estrutura eletrônica da amostra estudada. A primeira

região do espectro está relacionada com os elétrons que não perderam energia, a segunda região está relacionada com interações fracas dos átomos da amostra (como as camadas de valência e condução) e na produção de plasmons e fonons. Plasmons (Williams; Carter, 2011), são oscilações longitudinais de curto período na rede eletrônica causada pela interação com camadas de valência ou condução. A região de grandes perdas de energia fornece dados das camadas mais internas dos átomos que fornecem a identificação elementar e ligações químicas da amostra.

A medida de espessura usando EELS é calculada segundo a relação abaixo.

$$t = \lambda_p \frac{I_p}{I_{zl}}$$

A fórmula relaciona a intensidade dos picos de *Zero Loss* (I_{zl}) que não sofreram interação com a mostra e o dos plasmons (I_p) multiplicado pelo caminho médio livre.

Existem outros modelos para determinação de espessura por EELS como por exemplo a soma de Kramers-Kronig e a media logarítmica (Furuya 2008). Ambos levam em consideração da intensidade do feixe que perdeu energia com o que teve nenhuma perda. O primeiro método (soma de Kramers-Kronig) analisa a distribuição de energia ($S(E)$) que é obtida com a subtração do pico de perda zero de energia do espectro total($J(E)$). A espessura é dada pela seguinte relação:

$$t = \frac{4\alpha_0 F E_0}{(1 - 1/n^2) I_0} \int \frac{S(E) dE}{E \ln(1 + \beta^2 / \theta_E^2)}$$

Onde t é a espessura do material, α_0 corresponde ao raio de Bohr, I_0 a intensidade do feixe sem perda de energia, θ_0 representa o ângulo de espalhamento característico, E a perda de energia, F correção relativística da energia (equação abaixo) e E_0 a energia do feixe expressa em quilovolts (keV).

$$F = \frac{(1 + E_0/1022)}{(1 + E_0/512)^2}$$

O segundo método (IAKOUBOVSKII et al., 2008) utiliza uma relação mais simples entre a espessura e o livre caminho médio, tornando este método amplamente

utilizado para determinar a espessura por EELS de maneira relativa ou absoluta, levando em conta o valor do caminho médio livre para choque inelásticos:

$$t = \lambda \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = \lambda \int \frac{J(E)dE}{I_0}$$

Os espectrômetros EELS apresentam uma abertura para limitar o ângulo ou semi-ângulo de coleta do feixe. O semi-ângulo de coleta do espectrômetro define a resolução do espectro EELS (Williams; Carter, 2011). Quanto menor for a abertura melhor será a resolução em energia do espectro de perda de energia e quanto maior o ângulo de espalhamento maior é a aberração no espectrômetro. Por outro lado, aberturas maiores proporcionam mais sinal no espectro. Além disso, elétrons que perderam mais energia tendem a apresentar ângulos de espalhamento maiores que os elétrons que perderam menos energia. Com isso, para realizar quantificações e medidas de espessura precisas da amostra usando EELS, é preciso conhecer o ângulo de coleta do espectrômetro que varia em função da abertura utilizada e o ângulo de convergência do feixe para avaliar a quantidade de elétrons que deixaram de ser capturados pelo espectrômetro.

Com uma amostra cristalina, é possível determinar o ângulo de abertura das aberturas do espectrômetro comparando o tamanho da abertura com a distância de um spot de difração com distância interplanar conhecida (Figura 2.3).

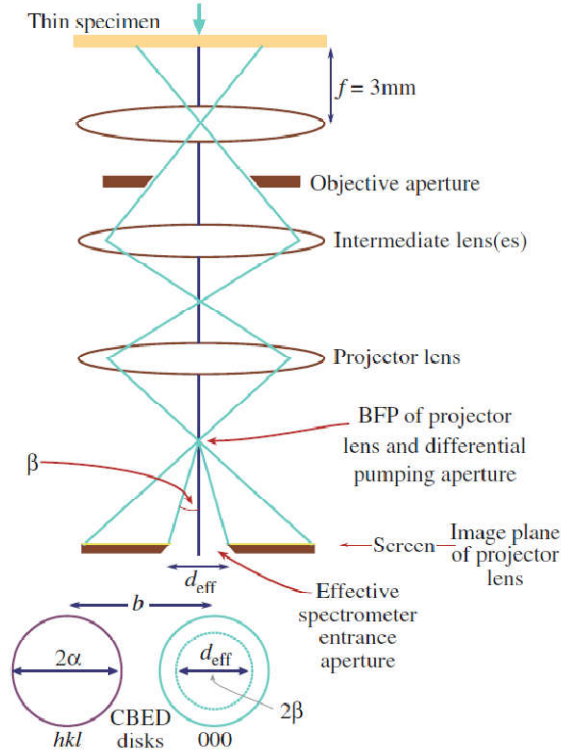


Figura 2.3: Esquema da convergência do feixe elétrons, abertura do espectrômetro e spots de difração para o cálculo dos valores dos semi-ângulos. Fonte (Williams; Carter, 2011).

Conhecendo a distância interplanar é possível determinar o ângulo a partir da equação de Bragg. As aberturas do espectrômetro ficam no mesmo plano que o padrão de difração quando o modo STEM ou difração é usado.

O semi-ângulo de abertura do espectrômetro é determinado da seguinte forma:

$$\beta = \frac{d_{\text{spectrometro}}}{2} \frac{2\theta_B}{b}$$

O ângulo ou semi-ângulo de convergência do feixe é determinado de forma similar comparando o diâmetro do feixe convergente com a distância de um spot de difração conhecido.

2.2 Objetivo

Os objetivos deste capítulo são de medir a espessura de lamelas de fosfato de cálcio no MET usando a técnica de EELS, determinar a contaminação de platina e gálio nas lamelas e avaliar o potencial de análises de MET em filmes finos de fosfato de cálcio.

2.3 Metodologia

Filmes finos de fosfato de cálcio de até 500 nm foram depositados no *Magnetron Sputtering* num substrato de silício de 10x10 mm. Detalhes sobre a preparação e processo de deposição no *Magnetron Sputtering* podem ser encontrados em artigos recentes publicados por pesquisadores do CBPF (ELVIS et al., 2013, 2015). Para o estudo da nanoestrutura dos filmes finos por MET, uma amostra fina de até 100 nm da sua seção transversal do filme deve ser preparada. Neste trabalho, foi usado o FIB para preparar as seções transversais finas (lamelas) dos filmes produzido com diferentes condições e cristalinidades. Os resultados da estrutura do filme e sua relação com os parâmetros de síntese no *Magnetron Sputtering* serão apresentados em outro trabalho. O presente trabalho teve como objetivos: (1) otimizar a técnica de preparação de amostras por FIB e (2) avaliar as técnicas de caracterização por MET das lamelas de fosfato de cálcio. Os fosfato de cálcios são amostras não condutoras e sensíveis ao feixe de elétrons. Grandes exposições ao feixe de elétrons ou íons podem provocar alterações na estrutura do material. Antes da preparação no FIB, as amostras foram recobertas com carbono para aumentar a condutividade elétrica e térmica em sua superfície e reduzir danos.

O FIB utilizado para a fabricação das lamelas foi o Tescan-Lyra 3 com íons de gálio, o mesmo utilizado na primeira parte da dissertação. A amostra foi posicionada no FIB inclinada de 55° à 9 mm de distância da lente objetiva da coluna de elétrons. Nesta inclinação a superfície da amostra fica a 90° da direção do feixe de íons. A distância de 9 mm é o ponto de interseção entre o feixe de íons e elétrons. Em outras distâncias, não é possível focalizar simultaneamente os feixes de elétrons e íons na mesma posição da amostra. Ambos os feixes devem ser alinhados em todas as correntes e energias antes do processo de fabricação (Tabela 2.1).

Tabela 2.1: Corrente e energia do feixe de íons usadas nos procedimentos.

<i>Procedimento</i>	Energia (keV)	Corrente (nA)
<i>Escavar a amostra</i>	30	5,00
<i>Polimento bruto</i>	30	1,00
<i>Deposição de organometálicos</i>	30	0,20
<i>Polimento fino</i>	10	0,10
<i>Polimento fino</i>	5	0,01
<i>Polimento final</i>	3	0,01

2.3.1 Procedimento para a fabricação de lamela.

A amostra (substrato com o filme fino) foi fixada em um porta-amostra (*stub*) contendo um pino específico para o estágio do FIB. Fitas de carbono foram coladas nas extremidades para ajudar na dissipação das cargas geradas durante a visualização e nos processos que envolvem o feixe de íons (escavar, polir e depositar material na amostra). Além da amostra, uma grade especial de microscopia eletrônica de transmissão em formato de meia lua deve ser colocada dentro do FIB. Esta grade é usada para prender a lamela de modo que a mesma possa ser observada no MET. A grade também foi colocada em um suporte especial dentro do FIB. Os suportes contendo a amostra e grade devem ser colocados em posições específicas no microscópio para evitar colisões ao longo do processo. Para inserir a grade e a amostra no FIB, a pressão na câmara do equipamento deve ser colocada na pressão atmosférica, para isto desligamos o sistema de vácuo (com exceção das colunas de íons e elétrons que ficam isoladas por uma válvula) e ao mesmo tempo a câmara é enchida com um gás nitrogênio. Uma vez que a amostra foi colocada dentro do microscópio eletrônico o sistema de vácuo era restabelecido pelas bombas mecânicas e turbomoleculares.

Com a pressão interna já estabelecida, o sistema de injeção de gás (GIS) de platina (Pt) foi aquecido e um procedimento de purga do gás era realizado para limpeza do sistema. O GIS é responsável pela deposição de materiais sobre a superfície da amostra. Depois da purga do gás do GIS o canhão de elétrons foi ligado e alinhado.

O *stub* contendo a amostra foi posicionado sobre o eixo óptico do microscópio e o feixe de elétrons focalizado na superfície da amostra. Em uma distância segura (~30 mm da lente objetiva) a amostra foi inclinada à 55° em relação ao canhão de elétrons.

Em seguida a amostra foi elevada gradualmente até a distância de 9 mm da lente objetiva (distância de trabalho) sempre refocalizando para determinar com precisão a altura da amostra. Neste momento o canhão de íons Ga foi ligado. Uma área da amostra foi selecionada para os alinhamentos do feixe de gálio de 30 keV/ 5 nA , 30 keV/ 1 nA e 30 keV/0,2 nA.

Com os feixes devidamente alinhados uma camada de proteção de platina (Figura 2.4) foi depositada na região onde será retirado a amostra de MET. O depósito de platina foi realizado com um feixe de íons de 30 keV e 0,2 nA. O processo de deposição de platina foi visualizado com o feixe de elétrons e detector de elétrons retro-espalhados.

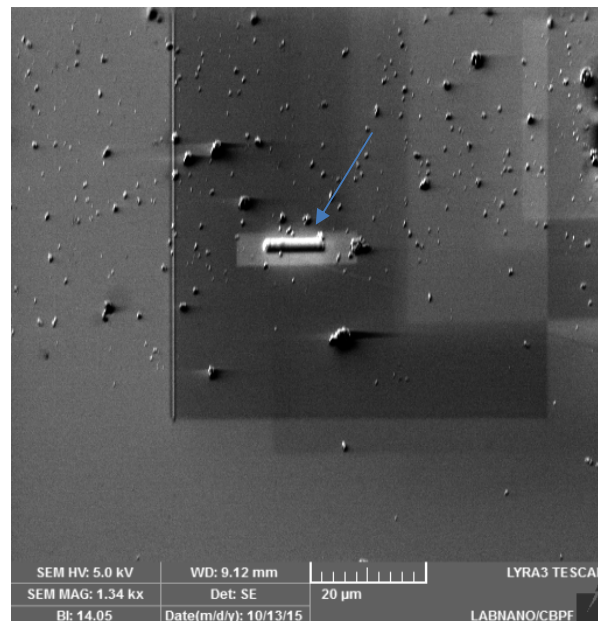


Figura 2.4: Imagem de MEV com detector de elétrons secundários da platina depositada sobre a superfície da amostra (seta). A deposição foi realizada com feixe de íons de 30 keV 0,2 nA por 2 minutos.

Em seguida, trincheiras são escavadas em torno da platina com um feixe de íons de 30 keV e corrente de 5 nA (Figura 2.5A). Depois de escavar as trincheiras, a lamela abaixo da platina foi afinada para uma espessura de $\sim 1\mu\text{m}$ utilizando um feixe com energia 30 keV e corrente de 1 nA (Figura 2.5B).

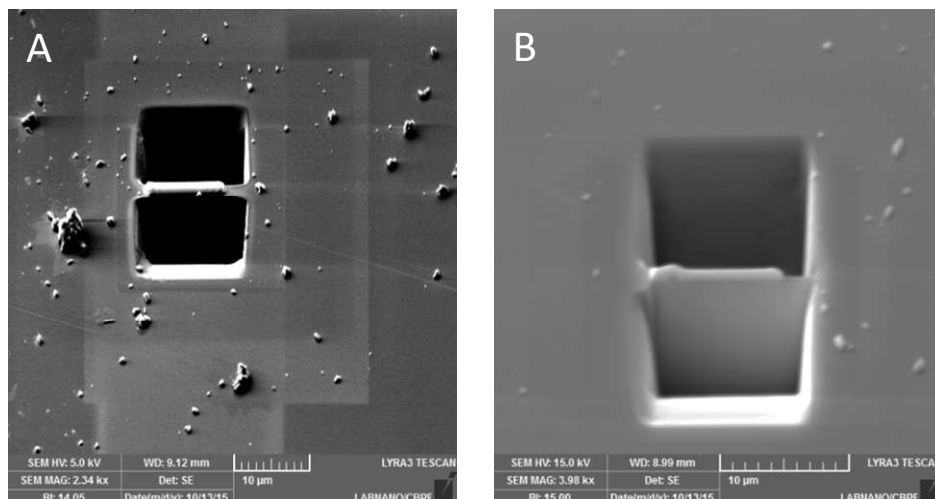


Figura 2.5: Imagem de MEV com detector de eletrons secundários. A) trincheira posicionadas em lados opostos da platina. B) resultado do primeiro afinamento.

Depois de pré-afinada a lamela precisa ser destacada do substrato. Para isso, o porta-amostras que estava a 55° foi reposicionado a 0° e 9mm. Utilizando as mesmas condições do feixe de Ga, um corte da lateral e fundo da lamela foi realizado (Figura 2.6).

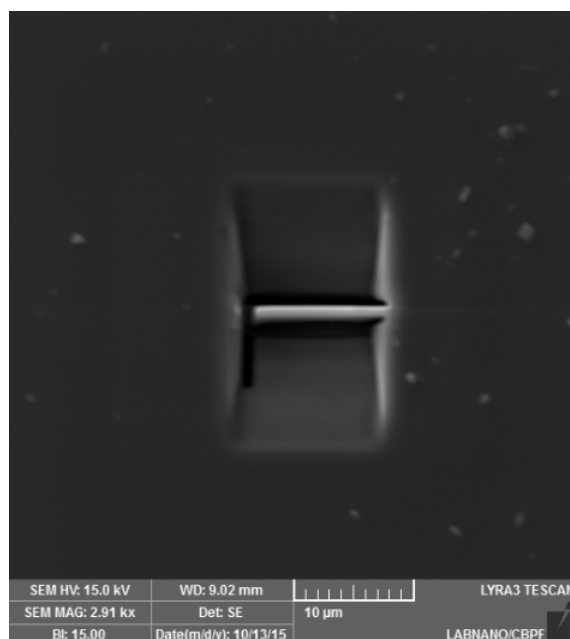


Figura 2.6: Imagem de MEV com detector de eletrons secundarios mostrando o corte na lateral da lamela. Nesta imagem a amostra não está inclinada (compare com a Figura 2.5) e não é possível observar o corte inferior neste ângulo.

Em seguida, a amostra foi inclinada novamente para 55° e 9 mm. Nesta etapa um nanomanipulador foi inserido para a retirada da lamela. Para evitar colisão entre o nanomanipulador e a amostra, o porta-amostras foi posicionado a 15 mm de distância da lente objetiva. Imagens com o feixe de elétrons foram usadas para determinar a posição (x, y e z) da ponta do nanomanipulador que deve ser colocado no centro da imagem a aproximadamente 7,6 mm da lente objetiva.

A amostra foi focalizada e cuidadosamente elevada à posição de 9 mm novamente e centralizada no centro da imagem de elétrons e de Ga (30 keV/0,2 nA). O nanomanipulador é gradualmente trazido, em direção à borda da lamela. O GIS é inserido e a platina é depositada entre o nanomanipulador e a lamela. A platina depositada fixou as duas partes.

Depois que a amostra é presa ao nanomanipulador um corte com feixe de íons de 30 keV/1 nA no outro lado da lamela é realizado (Figura 2.7) para soltá-la da amostra. Se o procedimento de “soldagem” estiver correto, ao elevar o nanomanipulador, a lamela será retirada da amostra.

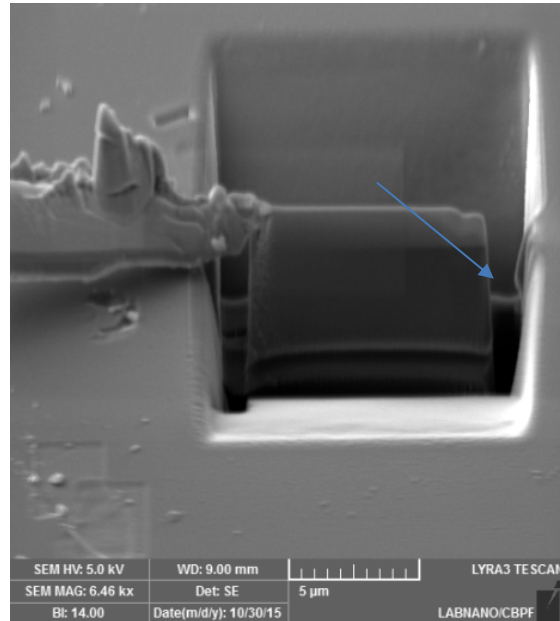


Figura 2.7: Imagem de MEV com detector de eletrons secundarios da lamela presa ao nanomanipulador. A seta indica o corte lateral que solta a lamela do substrato. Neste ângulo (55°) é possível visualizar o corte inferior.

Com a lamela separada da amostra o porta-amostra é afastado (30 mm) e o nanomanipulador aproximado da lente objetiva (7,6mm). O suporte contendo a grade de MET é posicionado no eixo óptico do microscópio a 9 mm da lente objetiva e a 55° (etapa de fixação da lamela na grade).

Com a grade em posição, aproximamos novamente o nanomanipulador. O GIS é inserido e a platina é depositada usando um feixe de íons de 30 keV/0,2 nA entre a grade e a lamela (Figura 2.8).

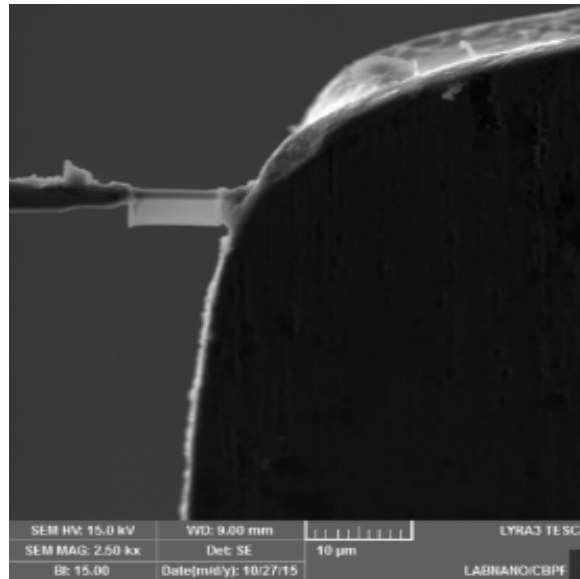


Figura 2.8: Imagem de MEV com detector de eletrons secundarios da lamela aderida ao nanomanipulador e a grade.

Com a lamela fixada na grade, o nanomanipulador é solto com o auxílio do feixe de íons de 30 keV com corrente de 1 nA. Em seguida, GIS e nanomanipuladores são retirados.

A etapa seguinte consiste em afinar a lamela à uma espessura menor que 100 nm usando diferentes condições de feixe de íons. A Tabela 2.2 mostra as energias e as correntes usadas e as espessuras atingidas. Os alinhamentos finos do feixe de íons foram realizados sobre a grade de MET e não sobre a lamela para evitar danos.

Tabela 2.2: Parâmetros do feixe de íons usados no polimentos das lamelas

Polimentos	Energia (keV)	Corrente (nA)	Espessura final (nm)
Polimento bruto	30	0,2	500
Polimento fino	10	0,1	250
Polimento fino	5	0,01	100
Polimento final	3	0,01	100

Com os feixes alinhados o primeiro polimento (30 keV/2 nA) foi realizado em uma das faces da lamela. O polimento foi acompanhado em tempo real com o feixe de elétrons e detectores de elétrons retro-espalhados e elétrons secundários *inbeam*. Durante o polimento, muitos elétrons SE são produzidos pela interação íon-amostra. Este sinais interferem com os sinais produzidos pelo feixe de elétrons. Os detectores dentro da lente (*inbeam*) são menos afetados por essa interferência. Para cada condição do feixe de íons, as duas faces da amostra foram polidas. A amostra pode ser girada 180° para visualizar a face oposta ou o polimento era feito sem girar a lamela. No último caso o processo de polimento não era visualizado em tempo real.

Durante o polimento a espessura da camada de platina não deve diminuir significativamente. Caso ocorra um consumo excessivo da camada protetora de platina, a posição do feixe de íons deve ser ajustada. No segundo polimento (10 keV/0,1 nA), a lamela que estava a 55° foi inclinada a 58°, para evitar consumo excessivo de platina e formar uma lamela em forma de cunha (mais fina na parte inferior). Para a condição 5 keV/0,01 nA a lamela foi inclinada a 60°. O feixe com a configuração de 3 keV/0,01 nA foi utilizado para um polimento final da superfície da amostra. A lamela foi inclinada entre 65° a 69° e o feixe Ga interagia com toda área da lamela (exceto a camada de platina).

2.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Lamelas fabricadas no FIB foram analisadas no MET JEOL 2100F do LABNANO/CBPF. As amostras foram analisadas pelas técnicas de HRTEM (TEM de alta resolução), STEM (MET por varredura), EDX (espectroscopia de energia dispersiva de raio-x) e EELS (Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons).

As grades com amostras preparadas no FIB foram transferidas para um porta-amostra e inserida no MET. Alinhamentos do feixe de elétrons, foco, astigmatismo,

aberturas e altura da amostra foram realizados. As imagens de HRTEM foram realizadas para avaliar a possibilidade do uso dessa modalidade nas lamelas.

Medidas de espessura no MEV são imprecisas e não podem ser avaliadas ao longo do comprimento da lamela. Com isso, a técnica de EELS no MET foi utilizada para avaliar a espessura das lamelas.

A espessura por EELS pôde ser determinada avaliando a quantidade de elétrons que não perderam energia (*Zero Loss*) e não foram espalhados, pela quantidade de elétrons que perderam energia para amostra (elétrons inelásticos). Maior parte dos elétrons que perderam energia são o plasmon do espectro de perda de energia. A espessura da amostra é calculada a partir da relação da intensidade do pico de *Zero Loss* e a intensidade dos picos que perderam energia. Como a técnica de EELS lida diretamente com as interações dos elétrons com a amostra e que as interações inelásticas estão correlacionadas com uma seção de choque ou caminho médio livre, é possível calcular a espessura do material através da seguinte relação :

$$t = \lambda_p \frac{I_p}{I_{zl}}$$

No caso de um espectro com muitas interações (grande espessura) é adotado o uso de uma outra relação para determinar a espessura da amostra por EELS de maneira relativa ou absoluta, levando em conta a perda total de energia dos elétrons.

$$t = \lambda \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \lambda \int \frac{J(E)dE}{I_0}$$

Os elétrons inelásticos são desviados com pequenos ângulos (<0.5°) em comparação com os elétrons elásticos (>0,5°). A faixa angular dos elétrons inelástico que vão compor o espectro de perda de energia pode ser selecionada com uma abertura. No caso do EELS operado no modo MET a abertura que controla o ângulo dos elétrons inelásticos que vão compor o espectro é a abertura da objetiva. No modo STEM a abertura que controla a faixa angular dos elétrons inelásticos é a abertura do espectrômetro. Aberturas de 1, 2 e 5 mm estão disponíveis no espectrômetro do MET JEOL 2100F. Quanto menor for a abertura maior será a resolução em energia do espectro de perda de energia. Quanto maior o ângulo de espalhamento maior é a

aberração no espectrômetro. Por outro lado, aberturas maiores proporcionam mais sinal no espectro. Elétrons que perderam mais energia tendem a apresentar ângulos de espalhamento relativamente maiores que os elétrons que perderam menos energia. Com isso, para realizar quantificações e medidas de espessura da amostra usando EELS, é preciso conhecer o ângulo de coleta do espectrômetro que varia em função da abertura utilizada e o ângulo de convergência do feixe para avaliar a quantidade de elétrons não capturado pelo espectrômetro.

As medidas de espessura por EELS nesse trabalho foram realizadas no modo STEM. No modo STEM, a imagem projetada na tela de fósforo do MET é o padrão de difração. Quando o feixe focalizado é parado sobre um cristal é possível visualizar um padrão de difração na tela de fósforo ou na câmera CCD localizada dentro do espectrômetro. Colocando uma amostra conhecida e realizando a indexação do padrão de difração é possível relacionar a distância em nanômetros do spot indexado com o ângulo de espalhamento do spot difratado usando a lei de Bragg. Determinando o ângulo de um plano difratado é possível determinar o ângulo de convergência do feixe medindo o tamanho do spot central do padrão de difração assim como o ângulo de abertura do diafragma.

O substrato de Si foi usado para determinar o ângulo de convergência dos feixes de 1,5 nm, 0,7 nm e 0,5 nm (Tabela 2.3). O substrato de Si foi escolhido pois é um monocristal com planos conhecidos. Com as imagens obtidas neste modo foi possível determinar os ângulos de convergência do feixe e ângulo de abertura do espectrômetro.

Para determinar o ângulo das aberturas, imagens do padrão de difração foram obtidas com as aberturas inseridas. O tamanho da abertura na imagem foi convertida em ângulo usando o padrão de difração do silício como referência. O ângulo de coleta limitado pelas aberturas muda com o comprimento de câmera que determina o tamanho da projeção do padrão de difração na abertura. Dois comprimento de câmera foram medidos: 2 cm e EELS (nome indicado no microscópio) (Tabela 2.3).

Tabela 2.3: Condições usadas no modo STEM-EELS

Aberturas	1mm	2mm	5mm
Comprimento de câmara	EELS	2cm	
Tamanho do feixe	0,5nm	0,7nm	1nm

Os espectros de perda de energia de elétrons utilizados para a análise da espessura foram obtidos em mapa (*spectral images*). Os *spectral images* são mapas onde cada pixel corresponde a um espectro. Com isso, foi possível determinar a espessura da amostra em diferentes regiões da imagem. O espectrômetro de energia é controlado pelo software Digital Micrograph (GATAN) onde todo o processamento seguinte é realizado. Os mapas de espessura gerados pelo programa são imagens onde a intensidade de cada pixel corresponde a uma espessura (Figura 2.9). Pixels mais escuro, ou azul para o mapa colorido são regiões mais finas.

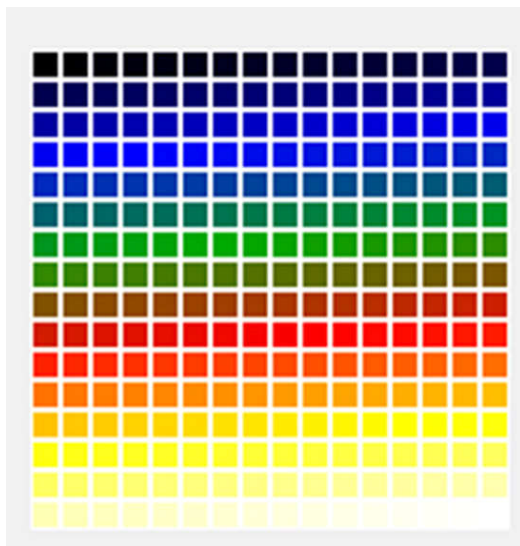


Figura 2.9: Mapa de cores que correspondem a uma espessura relativa da amostra.

2.3.3 Análises elementares por EDX

As lamelas preparadas no FIB foram submetidas a análise de EDX (espectroscopia de energia dispersiva de raio-x) que permite analisar a composição e proporção dos elementos na amostra. Como discutido anteriormente a preparação de lamelas no FIB pode causar contaminação da amostra com platina e gálio.

Quando o feixe de elétrons incide na amostra ele pode produzir uma série de sinais, como fótons de raio-x, elétrons Auger e elétrons secundários, por exemplo. A técnica de EDX analisa os fótons de raio-x característicos que carregam informação sobre o tipo de transição que causou a radiação. A energia do raio-x é discriminada pelo detector e usada para compor o espectro.

O detector usado foi o NORAN 7 (Thermo Fisher Scientific). As análises foram obtidas no modo STEM. *Spectral images* onde cada pixel corresponde a um espectro

foram capturados. A aquisição dos espectros e as análises dos mesmos foram realizadas pelo software do detector. As linhas espectrais utilizadas para determinar a distribuição e proporção foram a M da Pt (2,0 KeV), a L do Ga (1,1 keV), K do Ca (3.7 KeV) e K do Si (1,7 keV). Essas linhas foram escolhidas para evitar sobreposição de sinais assim como a necessidade de um processamento posterior dos dados obtidos (ex. deconvolução do espectro).

2.4 Resultados

2.4.1 Preparação da lamela

Durante o período de trabalho da dissertação foram realizadas preparações de lamelas com diversos materiais, tais como o Si para adequação do método de preparo das amostras (1ª parte da dissertação), três amostras de filmes de fosfato de cálcio (amostras A1, A2 e A3) e nanotubos de óxido de titânio. A última amostra foi fruto de uma colaboração científica. As amostras de óxidos de titânio foram peculiares em relação as outras amostras devido a espessura do filme e sua estrutura tubular. Não serão apresentadas as análises elementares e estruturais desta amostra neste trabalho, porém alguns aspectos interessantes para o processo de preparação das lamelas foram destacados. O óxido de titânio possui diversas aplicações na indústria de produção de painéis solares e implantes médicos. Devido a espessura do filme, as trincheiras escavadas tiveram que ser redimensionadas para que fosse possível a visualização de todo o filme e parte do substrato pelo feixe de elétrons. Para tanto, foi necessário medir a relação entre espessura da lamela e profundidade das trincheiras. O valor estimado é que a profundidade da trincheira deve ser 1,5 a 2 vezes a altura da lamela desejada. No caso de uma lamela de 10 μm de profundidade, a trincheira deve ter no mínimo 15 μm de altura como podemos ver na Figura 2.10A.

Esta mudança do tamanho da trincheira foi necessária para que a lamela final possuísse a interface filme/substrato indicada pelas setas na Figura 2.10. Caso a trincheira fosse menor que esta relação, seria impossível visualizar a interface na lamela. Podemos notar uma diferença significativa de tamanho em relação a lamela de fosfato de cálcio da Figura 2.5B.

Durante as etapas de polimento foi notado um forte contraste de “massa/espessura”, (Figura 2.10A e B) devido a estrutura tubular do filme na parte superior quando analisado como detector de elétrons retro-espalhados. A região com

nanotubos é menos densa e é composta por TiO_2 . A região do substrato é mais densa e composta por titânio puro. A imagem de retro-espalhados mostra maior quantidade de sinal no substrato.

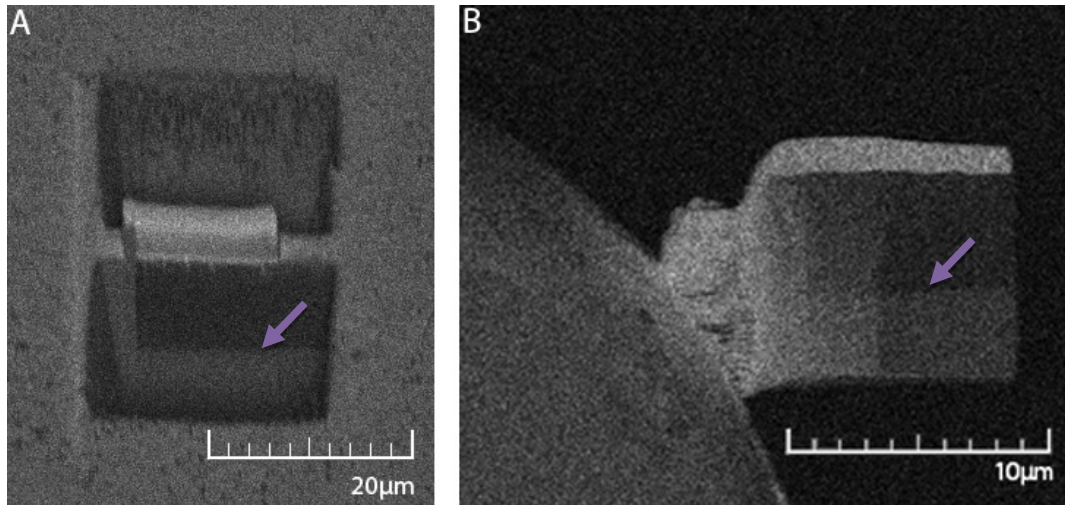


Figura 2.10A: Processo de fabricação da lamela de titânio. Imagens de MEV e detector de elétrons retro-espalhados. As setas indicam a interface entre o filme e o substrato. A) Etapa após a fabricação da trincheira. B) Etapa de polimento da lamela presa na grade de MET.

No processo de polimento da amostra a espessura da amostra foi acompanhada através da direção superior das lamelas (inclinação de 0°) como observado na Figura 2.11. Podemos observar na imagem de elétrons retro-espalhados a presença de franjas resultantes do polimento que afetam a medida da espessura final da amostra. O artefato é causado pela passagem dos íons nos nanotubos da amostra.

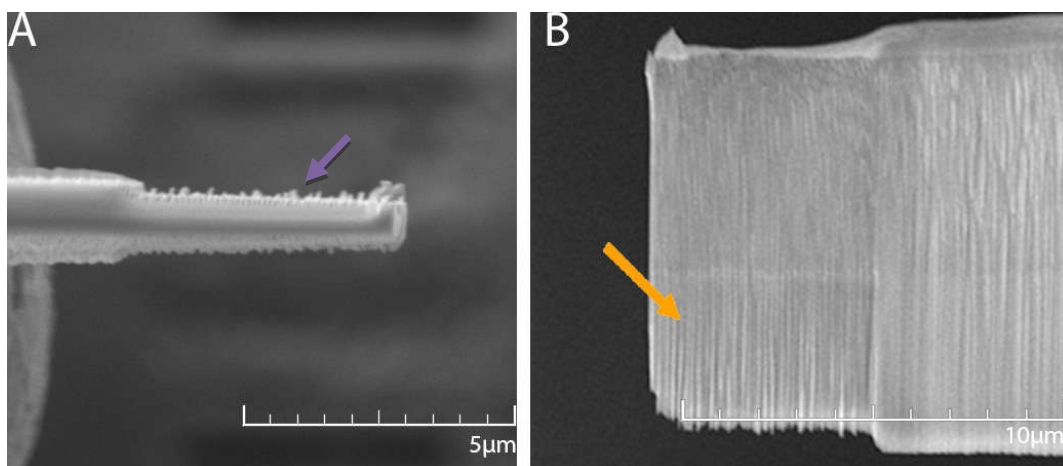


Figura 2.11: Imagens da lamela de titânio durante os polimentos finais. A) Vista superior. A seta indica as franjas formadas durante o polimento. B) Vista lateral da lamela. A seta aponta para as franjas.

Três amostras de filmes finos de fosfato de cálcio (A1, A2 e A3) foram preparadas no FIB e analisadas no MET. Filmes finos de fosfato de cálcio apresentam grande interesse na área de biomateriais e implantes médicos. Os filmes foram depositados sobre substratos de silício no laboratório de filmes finos do CBPF usando a técnica de *Magnetron Sputtering*. Mudanças nos parâmetros de deposição do filme como potência, distância do substrato e energia do plasma causam mudanças na estrutura do filme (López et al., 2013, 2015). As amostras A1 e A2 foram fabricadas nas mesmas condições e com diferentes distâncias entre o substrato (onde o filme é depositado) e o plasma (A1: 22mm e A2: 32 mm). A amostra A3 foi depositada com distância de 32 mm e em seguida aquecida a 400°C após a deposição dos filmes.

Diferentes técnicas de MET foram utilizadas para avaliar o potencial do FIB para preparação de amostras de filmes finos de fosfato de cálcio. A Figura 2.12 mostra imagens de MET (A e C) e STEM-DF (B e D) das amostras A1 e A2. Em todas as imagens foi possível identificar na região do filme de fosfato de cálcio dois tipos de contraste: contraste de massa/espessura (mais homogêneo) próximo à superfície do substrato e contraste de difração (não homogêneo) próximo à platina. O contraste homogêneo representa regiões amorfas enquanto as regiões de contraste não homogêneo regiões cristalinas. Na parte cristalina, domínios em condição de difração espalham o feixe com grande intensidade e ficam escuros nas imagens de MET e claros nas imagens de STEM-DF. As imagens no modo STEM-DF foram capturadas com detectores de

baixo ângulo para capturar propositalmente o sinal de elétrons elástico coerente (contraste de difração). O carbono, depositado sobre o filme fino de fosfato de cálcio antes da preparação da lamela no FIB pode ser observado entre o filme e a platina. A platina da amostra A2 (Figura 2.12C, seta) apresentou uma fissura paralela ao filme. Esse artefato está relacionado com uma nova deposição de platina depois que a lamela foi fixada na grade de MET. Ao longo do processo de fabricação da lamela a camada de platina que protege o filme diminui e uma nova deposição pode ser realizada. A fissura na platina não comprometeu o estudo do filme.

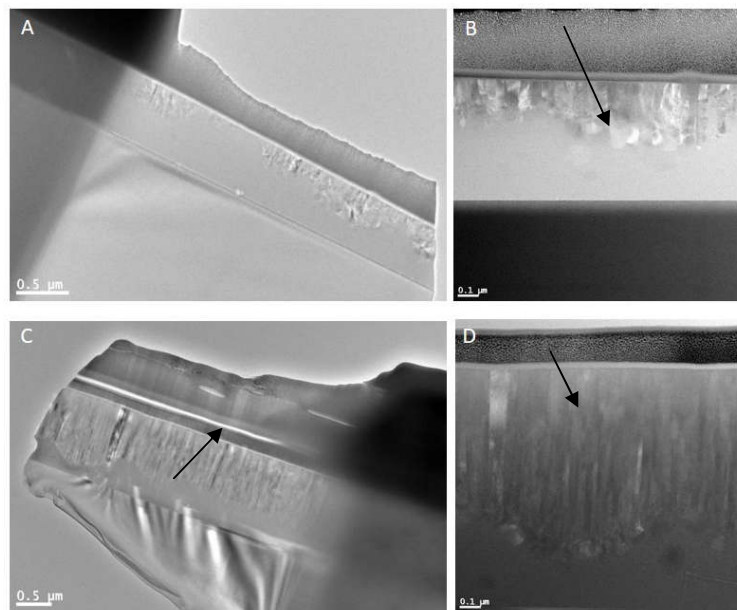


Figura 2.12: Imagens de MET das lamelas de fosfato de cálcio. A e B) Amostra A1. Região superior: platina; Camada intermediária: filme de fosfato de cálcio (seta); Camada inferior: substrato de silício. C e D) Amostra A2: a seta na Figura C indica uma fissura na camada de platina. A seta na Figura D indica a parte cristalina do filme de fosfato de cálcio. O substrato de silício pode ser observado na parte inferior da Figura C.

A amostra com menor distância entre o plasma e o substrato (A2) apresentou uma área de material cristalino maior que a amostra A1. Os cristais na amostra A2 formaram um padrão de colunas enquanto na amostra A1 as colunas ficaram menos definidas. O maior grau de cristalinidade observado na amostra A2 está relacionado com a energia

dos íons no plasma. Quanto mais próximo ao centro do plasma que fica confinado por um campo magnético maior é a energia dos íons/clusters de fósforo, cálcio e oxigênio.

A amostra A3, aquecida à 400C, apresentou uma grande proporção de áreas cristalinas e cristais alongados perpendicularmente à superfície. Em muitas amostras, a região inferior da lamela (substrato de Si) apresentou deformações (Figura 2.12C e 2.13A). Essas deformações não afetaram o estudo da região de interesse (o filme de fosfato de cálcio) e foram relacionadas com o processo de fabricação das lamelas no FIB (ver abaixo). A figura 2.13D mostra uma imagem de alta resolução (HRTEM) do substrato de silício próximo à superfície. Padrões de contraste de fase são obtidos no MET em condições de amostras finas e cristalinas.

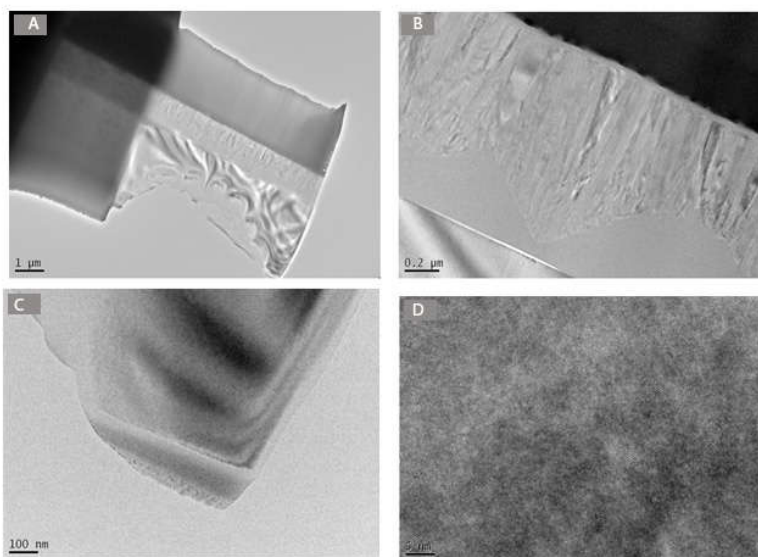


Figura 2.13: Imagens de MET da amostra A3. A) imagem de baixo aumento. Região superior: platina. Contraste intermediário: filme de fosfato de cálcio. Região inferior: substrato de silício. B) Filme de fosfato de cálcio. C) Região inferior da lamela. D) Imagem de alta resolução do substrato de Si.

Além das deformações na base das lamelas, na amostra A3 foi observado um defeito (furo) entre o filme e o substrato (Figura 2.14, setas). O furo na interface entre o Si e o filme de fosfato de cálcio pode estar relacionado com uma porosidade resultante do processo de fabricação do filme no *Magnetron Sputtering*.

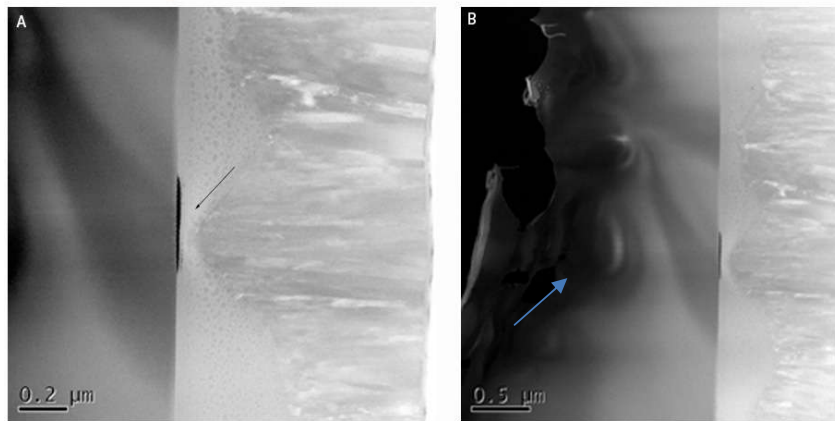


Figura 2.14: STEM-DF da amostra A3. A e B) as setas indicam uma porosidade entre o substrato e o filme de fosfato de cálcio.

2.4.2 Análise da espessura das lamelas de fosfato de cálcio

As características da lamela estudadas por MET mencionadas acima estão relacionadas com as etapas de fabricação no FIB e principalmente a espessura final do material. Medidas de espessura foram avaliadas pela técnica de EELS. Para o cálculo da espessura com mais precisão é necessário conhecer o ângulo de convergência do feixe focalizado (modo STEM) e o ângulo da abertura do espectrômetro EELS. Esses valores podem ser medidos no microscópio usando um padrão de difração de uma amostra conhecida. Neste trabalho usamos o substrato de silício das amostras que é um monocristal orientado próximo ao eixo de zona [0-11]. As Figuras 2.15 A e B mostram a difração de área selecionada obtida no modo MET convencional (feixe paralelo) com dois comprimentos de câmera diferentes. A Figura 2.15A mostra a rede de pontos no espaço recíproco posicionada de forma assimétrica em relação a esfera de Ewald indicando um pequeno desvio em relação o eixo de zona. A Figura 2.15B mostra o padrão mais ampliado (maior comprimento de câmera) e os índices de Miller indicando os planos cristalinos. O plano (111) o mais intenso (mais próximo da condição de Bragg) foi usado para a determinação dos ângulos. A distância interplanar do plano (111) é de 0,31 nm. O ângulo da reflexão (2 tetras) do spot 111 é de 0,46° (obtido da lei de Bragg). O comprimento de onda do feixe foi calculado usando a equação abaixo.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV(1+\frac{eV}{2mc^2})}}$$

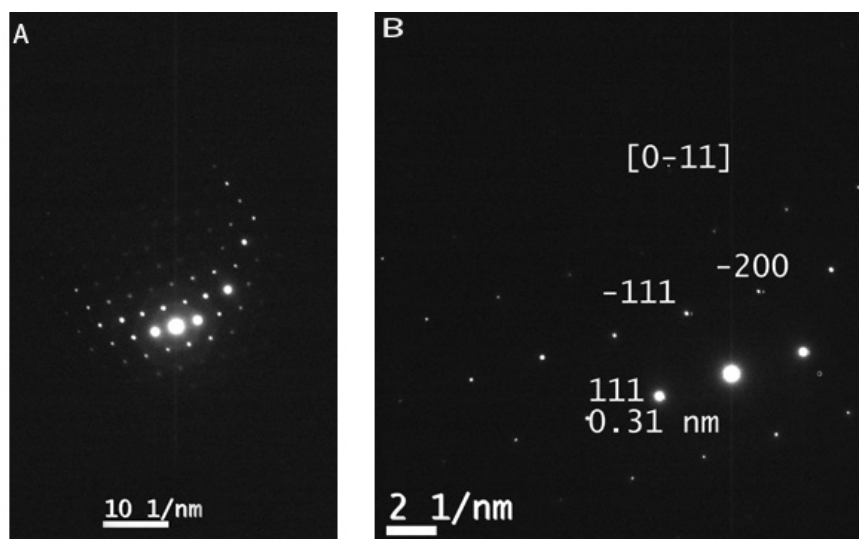


Figura 2.15: Padrão de difração de área selecionada da região do substrato de silício. A) padrão obtido com pequeno comprimento de câmera. Repare a esfera de Ewald assimetricamente posicionada. B) Padrão de difração ampliado orientado na direção $[0-11]$. Os índices de Miller estão indicados na figura. O plano (111) corresponde a distância de 0,31 nm.

As medidas de espessura foram realizadas por EELS no modo STEM. Com isso, as medidas de ângulo de convergência e abertura do espectrômetro EELS também foram conduzidas no mesmo modo. No STEM o feixe é focalizado e o microscópio funciona no modo difração: o padrão que se observa no plano da câmera CCD é um padrão de difração (correspondente a uma difração de feixe convergente). No JEOL 2100F, os *Spot Sizes* no modo STEM possíveis são 0,5; 0,7 e 1 nm. O *Spot Size* determina o tamanho do feixe focalizado e é modificado pela distância focal da condensadora C1. A distância entre o centro do spot 000 e o centro do spot 111 foi de 0,22 graus. Essa distância medida nas imagens (ex. Figura 2.15) foi usada para determinar o ângulo em graus do spot 000 a partir de seu diâmetro que corresponde ao ângulo de convergência do feixe. O ângulo de convergência do feixe foi avaliado para os *Spot Size* 0,5, 0,7 e 1 nm apenas com a abertura da primeira condensadora (C1) número 3. O tamanho da abertura da condensadora (C1) também influencia no ângulo de convergência do feixe. As imagens dos diferentes *Spot Sizes* apresentadas na Figura 2.15 foram capturadas por uma câmera localizada após a abertura do espectrômetro. A primeira linha da figura representa o *Spot Size* 0,5 nm, a segunda linha o *Spot Size* 0,7

nm e terceira linha o *Spot Size* 1 nm. A primeira coluna representa o comprimento de câmara 2cm e a segunda coluna o comprimento de câmara maior chamado no JEOL 2100F de "EELS".

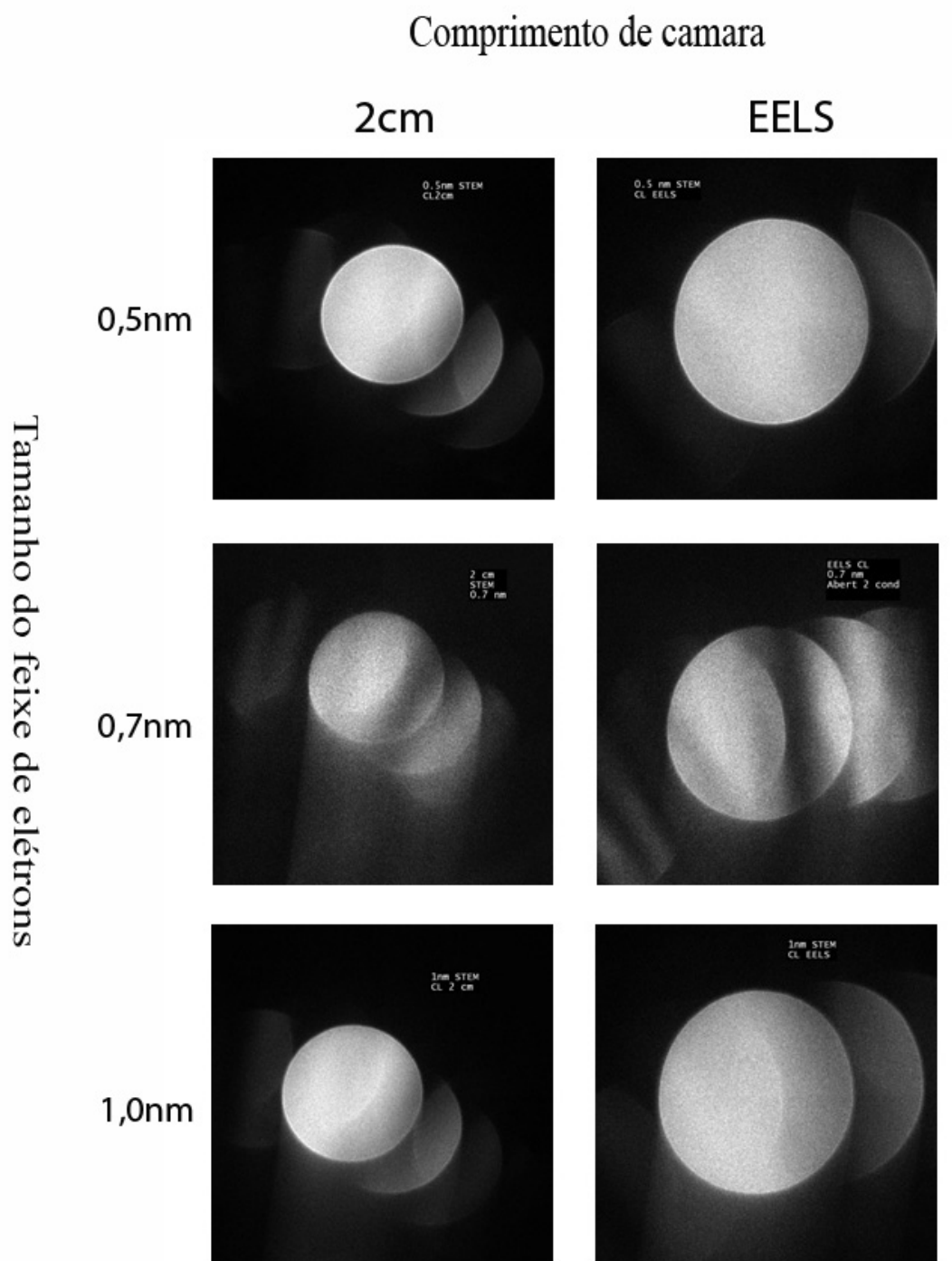


Figura 2.16: Padrão de difração capturado no modo STEM com a câmera CCD do GIF em diferentes *Spot Sizes* e comprimento de câmara.

O semi-ângulo de convergência do feixe variou muito pouco em função do *Spot Size*. A Tabela 2.4 mostra os semi-ângulos em mrad e graus dos *Spot Sizes* 1, 0,7 e 0,5 nm. As medidas foram feitas em 2 comprimentos de câmera: 2 cm e EELS. O semi-ângulo de convergência não deveria mudar com o comprimento de câmera. A diferença do ângulo de convergência do feixe em comprimentos de câmeras diferentes está relacionado com erros na medição nas imagens digitais (Tabela 2.4).

Tabela 2.4: Semi-ângulo de convergência do feixe no modo STEM

		Comprimento de Câmera / SS (<i>Spot Size</i>)				
semi- ângulo	2cm/1nm	EELS/1nm	2cm/0.7nm	EELS/0.7nm	2cm/0.5nm	EELS/0.5nm
mrad	10,98	11,69	10,55	13,10	11,74	12,10
Grau	0,63	0,67	0,60	0,75	0,67	0,69

O ângulo de coleta das aberturas 1 e 2 mm foram medidas de forma similar. As aberturas foram inseridas, seus diâmetros foram medidos nas imagens e em seguida convertidos em ângulo. A abertura de 5 mm não pôde ser visualizada na CCD porque seu tamanho é maior que o quadro da imagem. O ângulo de coleta dessa abertura foi extrapolado a partir dos resultados das aberturas 1 e 2 mm. A Figura 2.17 mostra as aberturas 1 e 2 mm nos comprimentos de câmera EELS e 2 cm.

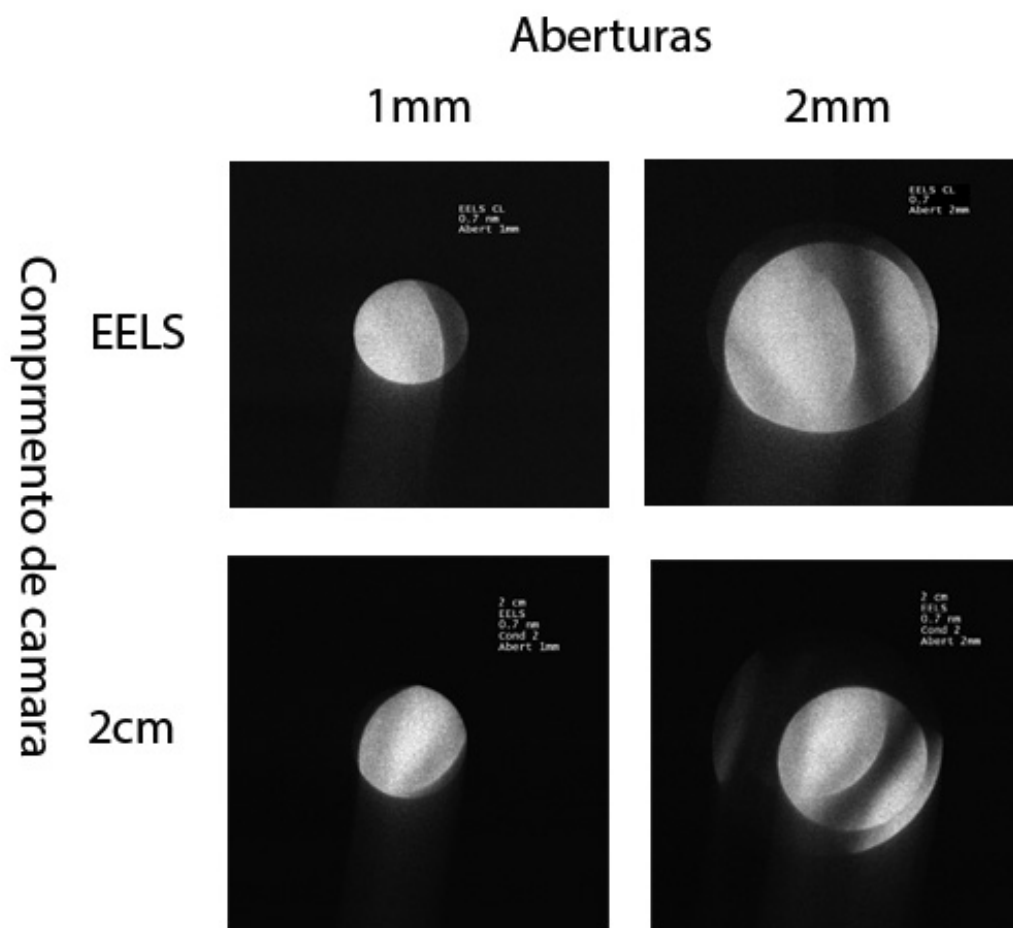


Figura 2.17: Padrão de difração capturado no modo STEM com a câmera CCD do GIF em diferentes comprimento de câmara e abertura do espectrômetro de 1 e 2 mm.

A Tabela 2.5 mostra todos os valores medidos (semi-ângulo de coleta). O *Spot Size* não influencia no ângulo de coleta. Quanto maior o comprimento de câmara menor o ângulo de coleta da abertura. O ângulo de coleta variou de 0,41 a 2,1 graus (Tabela 2.5).

Tabela 2.5: Semi-ângulo da abertura do EELS

Aberturas	Comprimento de Câmera	
	2cm	EELS
1mm (mrad)	8,05	6,17
2mm (mrad)	16,47	12,62
5mm (mrad)	41,17	31,55
1mm (grau)	0,46	0,35
2mm (grau)	0,94	0,72
5mm (grau)	2,36	1,81

As medidas de ângulo de convergência e coleta do espectrômetro foram usadas para os cálculos de espessura a partir dos espectros de perda de energia. Os espectros foram obtidos no modo STEM *spectral image* (imagem de espectros) onde cada pixel da imagem corresponde a um espectro. A espessura é avaliada em cada pixel da imagem pela relação entre o pico de zero perda de energia (*Zero Loss*) e o sinal inelástico (principalmente os plasmons) indicado pelas setas azul e amarela, respectivamente, no espectro da Figura 2.18. A espessura das lamelas foi representada nos mapas por cores como mostrado na Figura 2.9 do material e métodos. Regiões mais finas foram representadas pelas cores azuis e preto e as regiões mais espessas por amarelo e branco. Valores absolutos também foram apresentados.

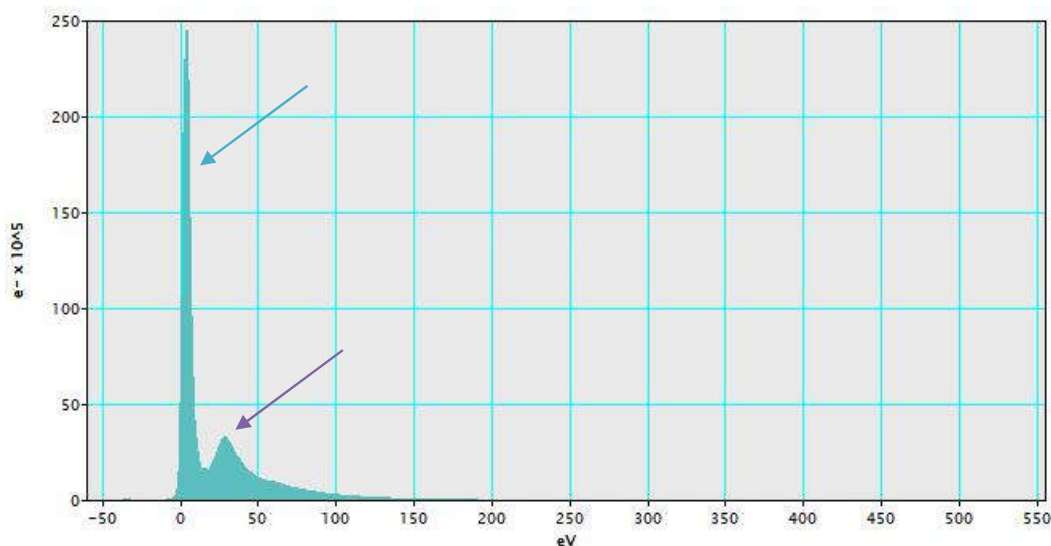


Figura 2.18: Espectro EELS da amostra A2. A seta azul indica o pico de zero perda de energia. A seta amarela indica a região do espectro que perdeu energia para os plasmons.

A Figura 2.19 mostra a análise de espessura da amostra A1. A primeira figura é uma imagem de STEM-DF com comprimento de câmera EELS e *Spot Size* 0,7 nm. O quadrado verde representa a região selecionada onde os espectros foram capturados. O tempo de exposição do feixe em cada ponto (pixel) foi de 0,5s e o tamanho do pixel 10x10 nm. As cores na imagem 2.19B mostram a variação de espessura da lamela. A região da platina e filme apresentaram uma espessura menor (cor azul) que a região do silício (verde). A Figura 2.19C mostra uma medida em linha com valores absolutos de espessura. A espessura da platina na linha indicada na figura foi de 40 nm. A espessura do filme de fosfato de cálcio variou de 75 a 105 nm e a espessura do substrato de Si de 105 até 140 nm na linha indicada.

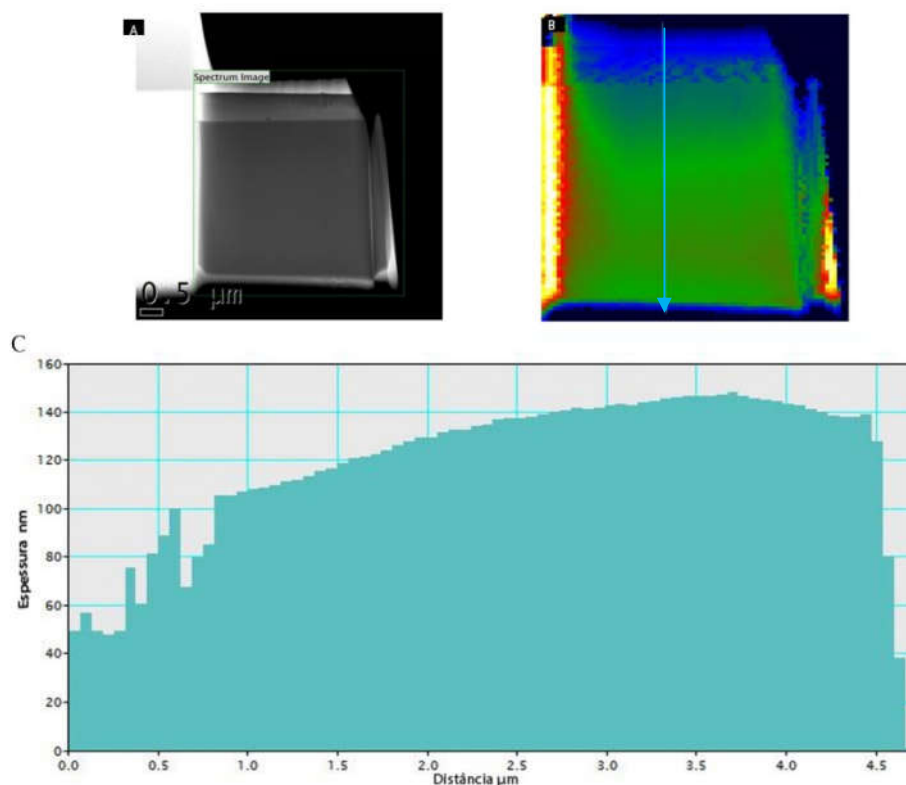


Figura 2.19: Medida de espessura da amostra A1. A) imagem STEM-DF da região analisada por EELS. B) Mapa de espessura. C) espessura absoluta (nm) dos pixels da linha indicada por uma seta na Figura B.

Medidas de espessura por EELS com maior resolução espacial foram obtidas na amostra A1. Foram escolhidas uma região próxima à platina e ao filme fino (Figura 2.20) que é a área de maior interesse e regiões sucessivamente abaixo (Figuras 2.21, 2.22, 2.23).

A região superior da amostra apresentou uma espessura crescente da platina para o substrato. A camada protetora de platina foi a região mais fina da lamela com uma espessura que variou entre 40 a 60 nm (Figura 2.20). O filme de fosfato de cálcio apresentou uma espessura entre 70 a 120 nm, espessura aceitável para análises desse material no MET. O substrato apresentou uma espessura entre 130 e 160 nm.

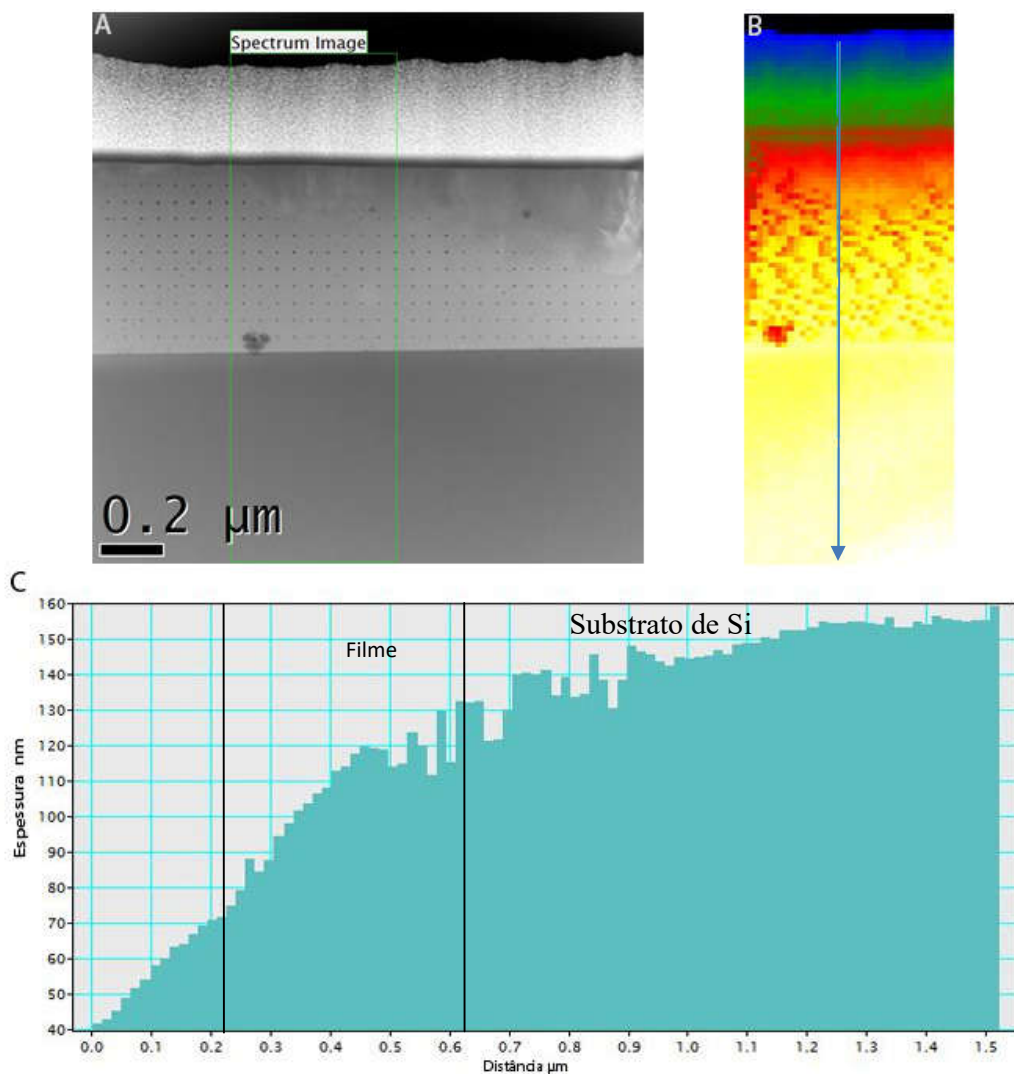


Figura 2.20: Medida de espessura da amostra A1. A) Imagem STEM-DF da região analisada por EELS. B) Mapa de espessura. C) Espessura absoluta (nm) dos pixels da linha indicada por uma seta na Figura B. As linhas verticais separam a região de platina (esquerda) do filme (meio) e do substrato de silício (direita).

Faixas mais internas da lamela foram avaliadas. A espessura continuou aumentando no mesmo sentido (Figura 2.21) de 140 a 170 nm. As faixas de espessuras não ficaram paralelas à platina. As linhas apresentaram inclinações da esquerda (mais baixo) para direita (mais alto) que pode estar relacionado com o movimento de varredura do feixe de íons que varre a amostra no sentido da esquerda para a direita.

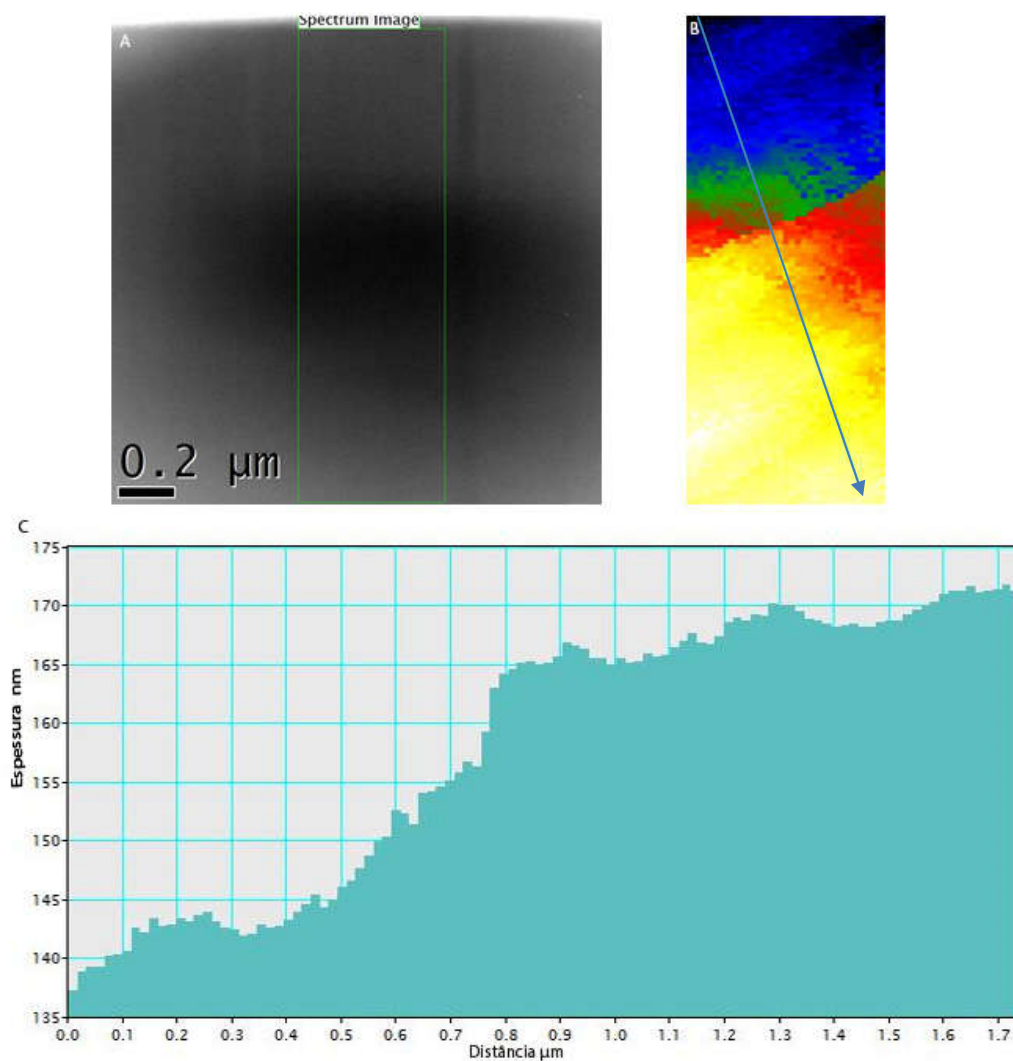


Figura 2.21: Medida de espessura da amostra A1. A) imagem STEM-DF. B) Mapa de espessura. C) espessura absoluta (nm) de cada pixel da linha indicada por uma seta na Figura B.

Realizamos também um mapeamento de EELS em uma região um pouco abaixo (Figura 2.22). Nessa região a amostra atingiu uma espessura máxima, cerca de 177 nm. O mapa de espessura desta região mostra que há um crescimento seguido de uma estabilização da espessura como pode ser observado na região amarela (Figura 2.22B).

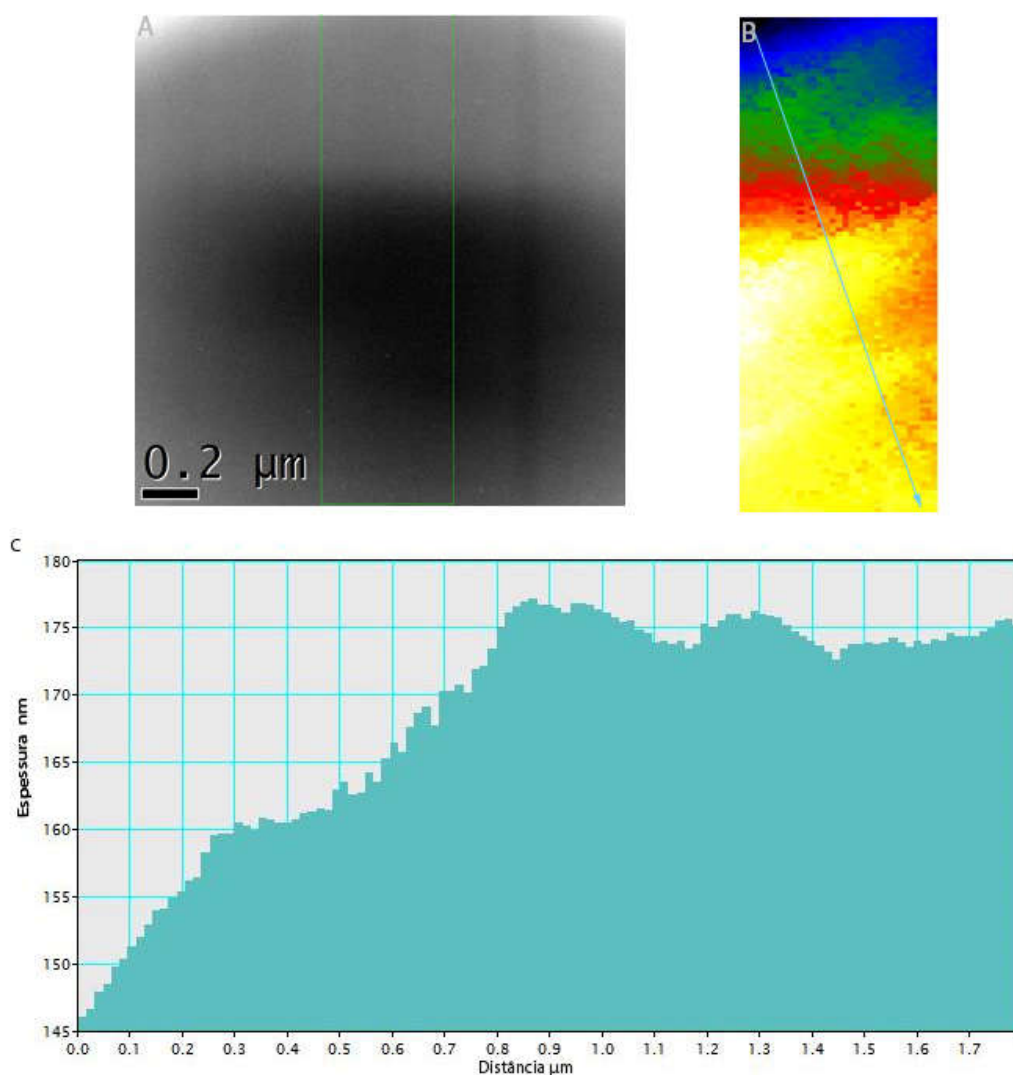


Figura 2.22 Medida de espessura da amostra A1. A) Imagem STEM-DF da região analisada por EELS. B) Mapa de espessura. C) Espessura absoluta (nm) dos pixels da linha indicada por uma seta na Figura B.

Na última área avaliada (Figura 2.23), na parte inferior da lamela, a espessura se manteve entre 176 e 183 nm até os últimos 300 nm, quando a espessura diminuiu para 170 nm. A parte inferior da lamela apresentou maior sinal de massa espessura e uma textura granulada (Figura 2.23A, indicado pela seta). Este padrão também foi observado em outras lamelas e está relacionado com o processo de redeposição de material na parte inferior (ver resultados de EDX).

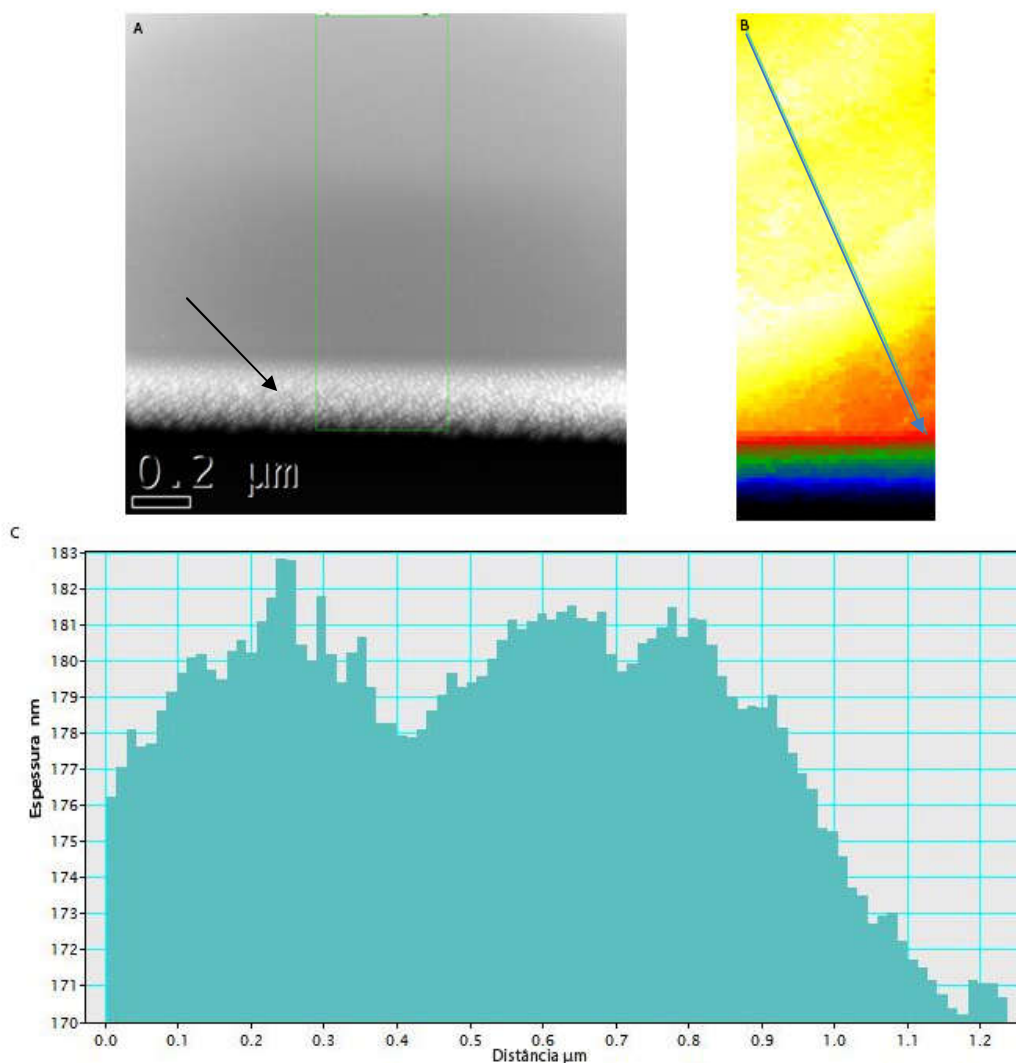


Figura 2.23 Medida de espessura da amostra A1. A) Imagem STEM-DF da região analisada por EELS. A seta indica uma região de redeposição de platina. B) Mapa de espessura. C) Espessura absoluta (nm) dos pixels da linha indicada por uma seta na Figura B.

Na amostra A2 houve uma mudança no método de polimento: duas inclinações foram aplicadas à lamela durante os polimentos finais. Além da inclinação convencional do porta-grades, a varredura do feixe de íons também foi inclinada de modo que a ponta da lamela (à direita da Figura 2.24) ficava mais próxima da linha onde o feixe de íons foi posicionado. Além disso, não foi utilizado um ângulo de inclinação fixo em relação ao canhão de íons (2, 5 e 7°). A cada passagem de polimento o ângulo era ajustado de modo que a platina não sofresse desgaste. A Figura 2.24 mostra a lamela A2 e o mapa de espessura .

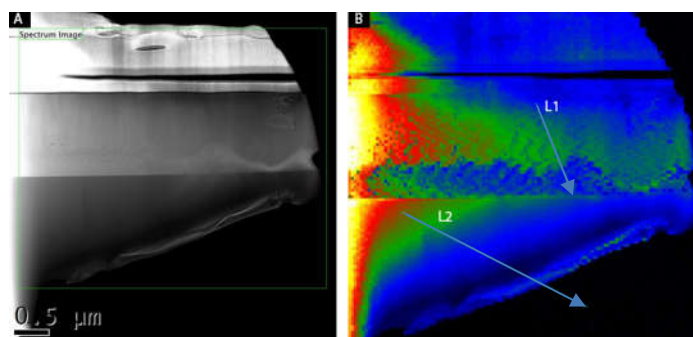


Figura 2.24: Medida de espessura da amostra A2. A) imagem STEM-DF da região analisada por EELS. B) Mapa de espessura. Valores absolutos de espessura das linhas L1 e L2 foram mostrados na Figura seguinte.

A região do filme apresentou uma espessura entre 35 e 60 nm (Figura 2.25A) enquanto a região do substrato uma espessura entre 90 e 10 nm (Figura 2.25B). As espessuras apresentadas nas Figuras 2.25 correspondem às linhas apresentadas na Figura 2.24. A variação de espessura observada no gráfico B está relacionado com uma dobra na parte inferior da lamela. Este artefato é muito comum e ocorre quando a lamela se torna muito fina. Utilizando o método de ajuste do ângulo durante a etapa de polimento a cada passagem do feixe obtivemos lamelas bem mais finas.

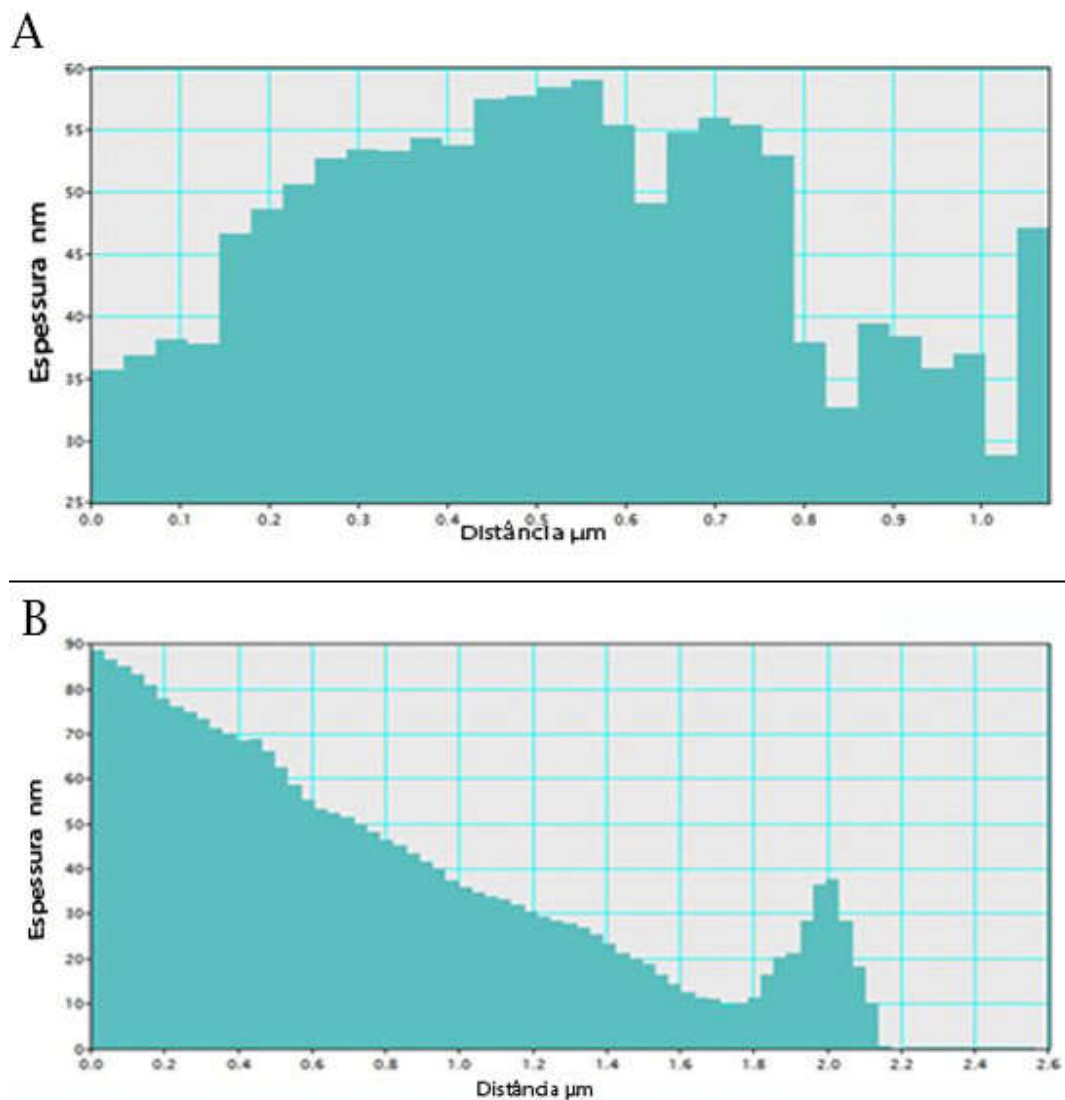


Figura 2.25: Medidas em linha da espessura (nm) da amostra A2. A) gráfico correspondente a linha L1 da Figura 2.24B. B) gráfico correspondente a linha L2 da Figura 2.24B.

A preparação da amostra A3 foi bastante satisfatória. O filme apresentou uma espessura aproximadamente constante de 60 nm enquanto o substrato uma espessura que variou de 24 a 8 nm (Figura 2.26). É possível ver no mapa de espessura do filme o limite entre a região amorfa e cristalina (seta). O mapa de espessura da região cristalina apresentou duas faixas de espessura (verde e azul). A mudança de espessura medida na região cristalina pode estar relacionada com a orientação dos cristais nessas regiões. A região amorfa apresentou uma textura de cores menos homogênea indicando regiões com diferentes espessuras.

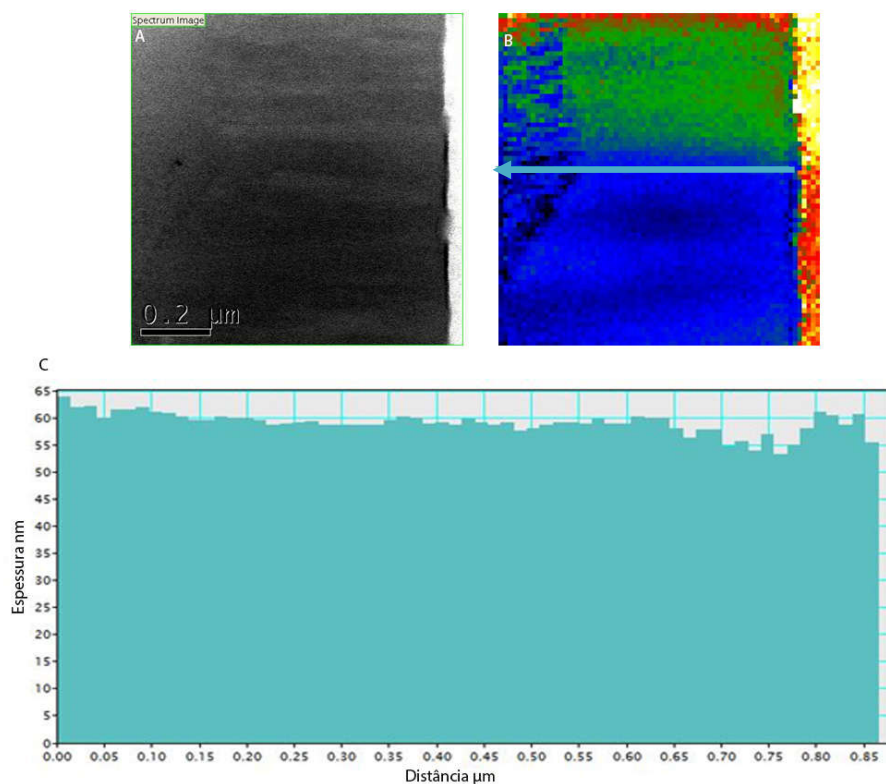


Figura 2.26: Medida de espessura da amostra A3. A) Imagem STEM-DF da região analisada por EELS. B) Mapa de espessura. A seta aponta para a interface entre a região amorfa e cristalina. C) Espessura absoluta (nm) dos pixels da linha indicada por uma seta na Figura B.

A Figura 2.27 mostra o mapa de espessura do substrato. A região inferior apresentou espessuras bem pequenas causando depressões ao longo da lamela, artefato similar a dobra observado na amostra A2.

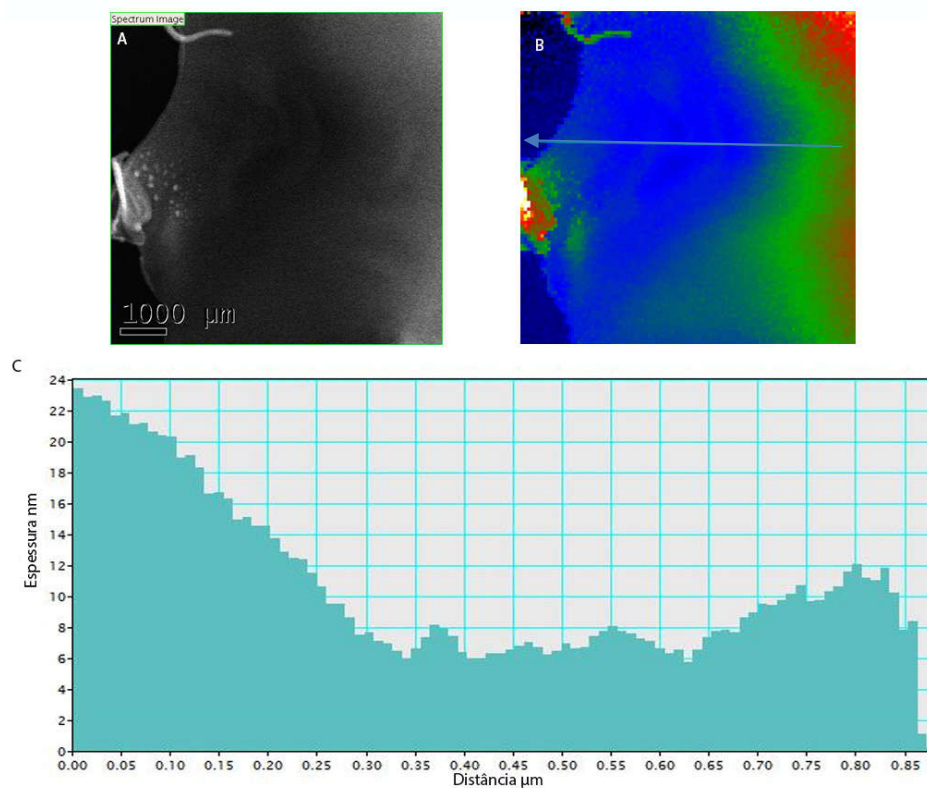


Figura 2.27: Medida de espessura da amostra A3 na região do substrato. A) Imagem STEM-DF da região analisada por EELS. B) Mapa de espessura. C) Espessura absoluta (nm) dos pixels da linha indicada por uma seta na Figura B.

A amostra A3 foi preparada da mesma forma que a amostra A1 (apenas um eixo de inclinação), porém o tempo de polimento nos feixes de energia menores de 10 keV foi maior resultando em uma espessura final menor principalmente na parte inferior da lamela.

2.4.3 Estudo da composição elementar das amostras

As lamelas preparadas no FIB assim como as preparações para a técnica de "*Slice and View*" estão sujeitas a contaminação pelo feixe de Ga e Pt como abordado na primeira parte da dissertação. Neste capítulo utilizamos a amostra A1 para análise no MET da contaminação durante o preparo da lamela. Mapas de composição foram obtidos com um detector de EDX (Thermo Noran 7) do MET. Nos mapas de composição, cada pixel corresponde a um espectro de raio-x. Intensidades de cor são relacionadas com a quantidade de raio-x característico capturados. As análises foram realizadas em duas áreas da amostra: no filme de fosfato de cálcio e no substrato de silício.

A Figura 2.28 mostra mapas dos elementos Si, Ca, Ga e Pt da amostra A1. Os mapas de Si e Ca correspondem ao substrato e o filme, respectivamente. Os mapas de Ga e Pt indicam a presença de ambos elementos no filme e substrato.

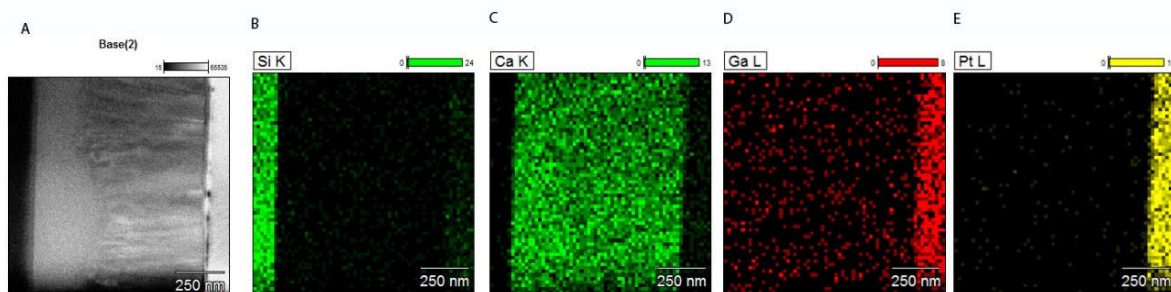


Figura 2.28: Mapas de composição da amostra A1 de fosfato de cálcio. Região próxima a platina. A) Imagem de STEM-DF onde o mapeamento foi realizado. B) Mapa do Si. C) Mapa do Ca. D) Mapa do Ga. E) Mapa da Pt.

Os espectros na imagem seguinte mostram a soma de todos os pixels no mapa (Figura 2.29 A e B). O espectro B é o espectro A com maior ampliação para destacar os picos de Ga. O Ga pode ser visto quando o mapa é ampliado indicando sua presença em pequenas concentrações. No entanto, a Pt não pôde ser identificada indicando que sua concentração estava abaixo do limite de detecção. O cobre identificado no espectro corresponde a uma contaminação da grade que suporta a lamela e não está presente na amostra.

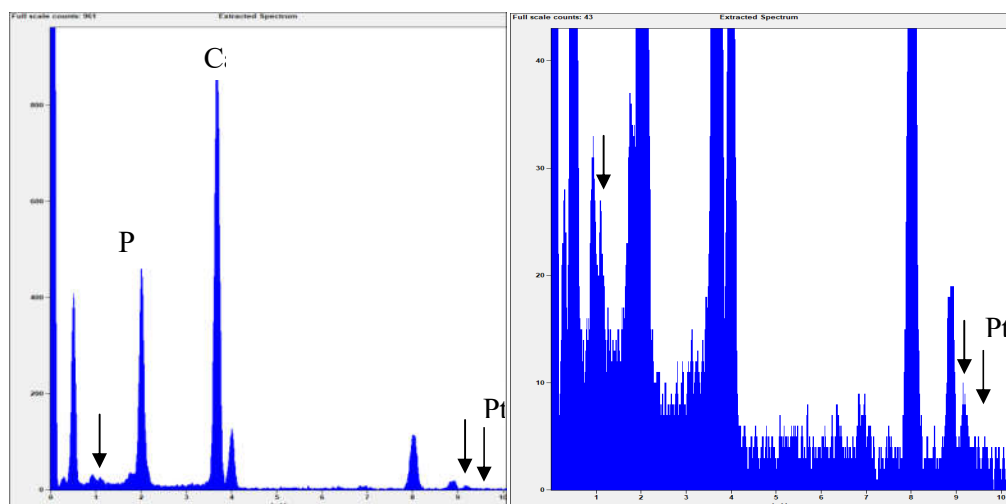


Figura 2.29: Espectros de raio-x obtidos da soma de todos os espectros do mapa da Figura 2.28.

Mapas elementares da região inferior da lamela foram realizados da mesma forma (Figura 2.30). Esta região é composta apenas de Si. Gálio e platina são contaminantes originados do feixe de íons e a camada protetora de platina que escorre e contamina a superfície da amostra. A soma de todos os espectros do mapa está na Figura 2.30E, gálio e platina estão identificados por setas. Neste caso, o pico M da platina pode ser utilizado visto que a linha K do fósforo que interfere com a linha M da platina não estava presente.

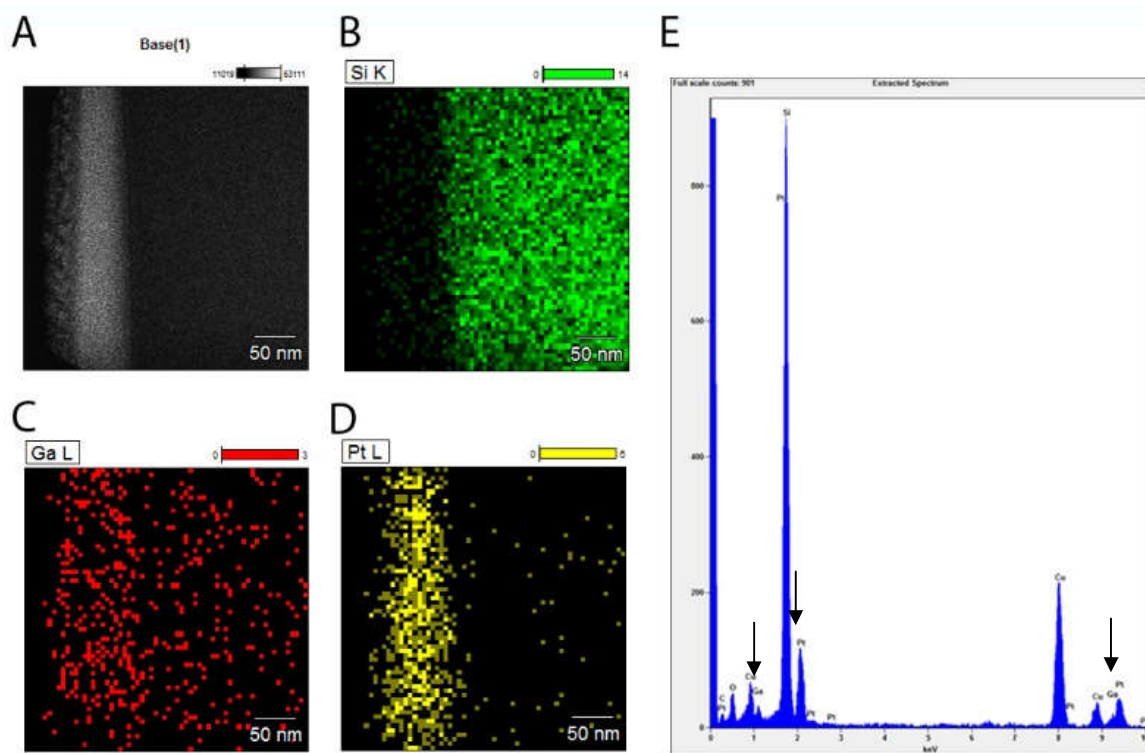


Figura 2.30: Mapas de composição da amostra A1 de fosfato de cálcio. Região inferior do substrato. A) Imagem de STEM-DF onde o mapeamento foi realizado. B) Mapa do Si. C) Mapa do Ga. D) Mapa da Pt. E) Espectro com a soma de todos os espectros do mapa. As setas indicam a posição da Pt e do Ga.

A região inferior da lamela apresentou um contraste muito superior ao substrato de silício (Figura 2.30A, veja também 2.19A e 2.23). A soma dos espectros correspondentes a esta região apresentam uma quantidade de Pt muito superior à região vizinha (Figura 2.31 A e B).

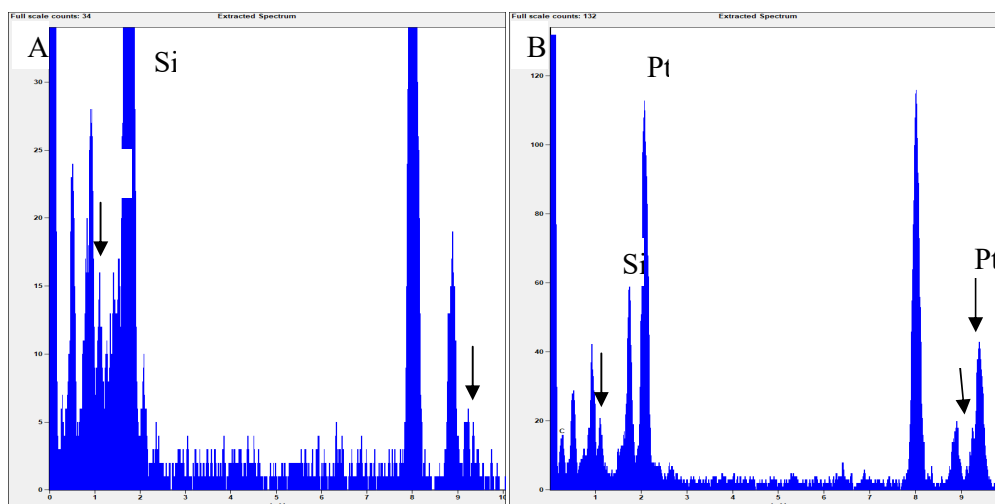


Figura 2.31: Espectros de raio-x da região inferior da lamela A1 de fosfato de cálcio. A) Soma dos espectros da região mais escura da Figura 2.30A mostrando a presença de Ga e ausência de Pt. B) Soma dos espectros da região clara da Figura 2.30A mostrando uma grande quantidade de platina e gálio.

2.5 Discussões

Neste capítulo da dissertação, lamelas foram preparadas no FIB e analisadas no MET. A preparação de lamelas no FIB tem muitas vantagens em relação a outros métodos de preparação de amostras para o MET (ver seção 2.1 Introdução), no entanto as etapas de preparação são muito delicadas, pouco reprodutíveis, podem gerar artefatos na amostra e exigem muita experiência do operador. O processo de polimento das lamelas foi muito particular para cada preparação. Em algumas preparações a platina era consumida rapidamente e em outras a lamela foi mais deformada na região inferior. A não reprodutibilidade das etapas exigiu que o operador adaptasse os procedimentos de preparação para cada caso. Ao longo do tempo, a ponta emissora de íons no canhão consome o gálio do seu reservatório e modifica. Após certo período de uso a ponta deve ser aquecida e recondicionada. Mudanças no feixe exigem novos alinhamentos e causam pequenas variações na corrente e possivelmente no tamanho do feixe sobre a amostra (Spot Size do feixe de íons). Além disso, o alinhamento do feixe com baixas energia (ex. 5 e 3 keV) são muito difíceis de serem realizados com precisão. Por conta disso, as lamelas fabricadas neste trabalho apresentaram grande variedade de espessura, espessura da camada de platina e deformações do substrato.

Alguns artefatos identificados neste trabalho foram: efeito de *Channeling*, fissuras na camada protetora de platina, dobras/deformações na região inferior da lamela e

contaminação por gálio. O efeito *Channeling* ocorre quando o feixe de elétrons ou íons passa por uma coluna da amostra com uma densidade de átomos menor. Amostras cristalinas apresentam algumas direções cristalográficas com menor densidade que outras causando maior penetração do feixe e consequentemente, variação do contraste. No presente trabalho o efeito de *Channeling* foi observado na amostra de titânio composta por um filme de nanotubos de TiO₂ e um substrato de Ti. Durante o polimento da amostra, o feixe de íons entrava nos nanotubos de TiO₂ (*Channeling*) acessando mais rapidamente o substrato em comparação ao feixe que passava pelas paredes dos nanotubos. Com isso, o substrato, apesar de denso, apresentou irregularidades como franjas (Figura 2.11C).

Deformações e dobras na parte inferior das lamelas foram observadas nas amostras A2 e A3 de fosfato de cálcio. Esses artefatos não afetaram as regiões de interesse da lamela que neste caso era o filme de fosfato de cálcio e a interface do filme com o substrato. Quando a amostra atinge uma espessura menor que ~ 50 nm (Figura 2.25) a lamela não se sustenta e começa a dobrar, amorfizar ou furar.

A espessura das lamelas é de grande importância para as análises no MET. Amostras espessas geram aberração cromática diminuindo a resolução espacial nas imagens. Grandes espessuras aumentam o coeficiente de espalhamento múltiplos e elétrons inelásticos (sinais incoerentes) diminuindo o contraste das difrações de elétrons e dificultando análises por EELS. Análises de alta resolução/contraste de fase (HRTEM) só ocorrem em amostras finas. Além disso, saber a espessura da amostra é importante para realizar reconstruções de série focais de HRTEM e correções para quantificações em análises elementares de raio-x. Nesse sentido, relacionar a espessura da lamela com os parâmetros de fabricação e artefatos observados é de grande importância.

Para determinar a espessura das lamelas por EELS com precisão, foi preciso conhecer o semi-ângulo de convergência do feixe de elétrons e coleta do espectrômetro (ver seção 2.1 Introdução) do MET do LABNANO/CBPF (Jeol 2100F). A primeira parte dos resultados do segundo capítulo foi dedicada à determinação desses valores no modo STEM e abertura número 3 da primeira condensadora (C1).

O semi-ângulo de convergência do feixe é determinado pelas lentes condensadoras e abertura da condensadora (C1) e não deveria variar com o comprimento de câmera que é determinado pelas lentes intermediárias do microscópio. No entanto, diferentes semi-ângulos foram encontrados com o mesmo Spot Size e diferentes comprimentos de câmera (Tabela 2.4). Alguns casos a variação encontrada

com o mesmo Spot Size e diferentes comprimentos de câmera foi maior que em Spot Sizes diferentes. Esses valores inesperados estão provavelmente relacionados com erros de medida na imagem digital e/ou astigmatismo do feixe focalizado. O maior semi-ângulo de convergência encontrado foi de 12.1 mrad do Spot Size 0,5 nm, como esperado. Quanto menor o Spot Size, maior é o semi-ângulo de convergência e menor é a corrente total do feixe.

O semi-ângulo de coleta do espectrômetro depende do tamanho da abertura e do comprimento de câmera no qual o Spot foi projetado sobre a abertura. Apenas os comprimentos de câmera 2 cm e EELS foram avaliados já que eles são os mais otimizados para coletar o feixe de elétrons e realizar EELS. Os semi-ângulos de coleta da menor abertura (1 mm) foi de 8,05 mrad (2 cm) e 6,17 mrad (EELS). Esses valores são menores que os semi-ângulos de convergência dos feixes de 1, 0,7 e 0,5 nm (~11 mrad). As demais aberturas nos dois comprimentos de câmera apresentaram semi-ângulos de coleta maiores que os de convergência dos feixes. As correções para as medidas de espessura são importantes quando o ângulo de convergência é maior que o de coleta o que só ocorre com a menor abertura do espectrômetro (1 mm). Em suma, só é preciso se preocupar com correções quando a menor abertura do espectrômetro for usada.

A partir das medidas de espessura realizadas no modo EELS Spectral Image, foi possível evidenciar diversas características que podem ajudar na otimização da preparação das lamelas. Em geral, deseja-se que uma boa lamela tenha (1) a região de interesse da lamela (em geral abaixo da platina) < 100 nm, (2) uma camada protetora de platina e (3) uma interface com o substrato fina. Durante o polimento, as lamelas foram inclinadas sucessivamente (ex. 3°, 5° e 7°) para que a região inferior fosse mais fina e que a lamela tivesse uma forma de cunha. No entanto, as análises de espessura mostraram que a região superior da lamela onde se encontra a platina ficou mais fina que o filme logo abaixo que é a região de interesse (ex. Figura 2.20 e 2.24) e que existe uma região central da lamela com maior espessura. Ou seja, a lamela é fina na região superior e inferior e apresenta uma barriga no meio. O afinamento inesperado na região superior deve ocorrer por causa de íons de Ga desfocalizados em relação a posição gaussiana do Spot, consumindo a camada protetora de platina.

Um outro aspecto interessante observado nas análises de espessura com maior resolução espacial foi a inclinação das linhas de espessura (Figura 2.21, 2.22). Esse padrão está possivelmente relacionado com a posição da lamela em relação ao feixe de

íons. Em alguns casos duas inclinações foram usadas: (1) eixo longitudinal e (2) eixo transversal. O primeiro eixo faz com que a parte inferior da lamela seja polida em primeiro e o segundo eixo faz com que a ponta da lamela seja polida em primeiro. Geralmente inclinação é realizada na lamela (inclinando o porta-objeto) enquanto que a segunda inclinação é realizada no feixe, tornando o feixe menos paralelo à lamela.

Medidas elementares foram realizadas por EDX na lamela A1 de fosfato de cálcio para avaliar a contaminação por gálio e platina. A platina não foi detectada no filme ou no substrato com as condições experimentais utilizadas. A platina foi detectada apenas nas dobras das lamelas nas partes inferiores mostrando que a platina retirada da camada protetora pode ser redepositada na lamela. No primeiro capítulo da dissertação, a platina foi detectada em faces polidas com feixes de íons de 30 keV e 0,2 nA, com concentrações maiores na parte superior e menores na parte inferior da lamela. Já o gálio foi detectado em toda a extensão da lamela assim como observado no capítulo 1. A quantificação relativa do gálio e platina não foram realizadas por suspeita de que o software do detector de EDX do MET esteja descalibrado. Valores de proporção em massa inesperados nesse trabalho e outros trabalhos do grupo foram encontrados. Quantificações mesmo que relativas devem ser feitas usando um padrão conhecido.

Referências

BASSIM, N.; SCOTT, K.; GIANNUZZI, L. A. Recent advances in focused ion beam technology and applications. **Mrs Bulletin**, v. 39, n. April, p. 317–325, 2014.

FEDOROV, A. et al. 3D slicers as an image computing platform for the quantitative imaging network. **Magnetic resonance imaging**, v. 30, n. 9, p. 1323–1341, 2012.

GIANNUZZI, L. A. et al. FIB Lift-Out for Defect Analysis. 2002.

GIANNUZZI, L. A.; STEVIE, F. A. A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation. **Micron**, v. 30, n. 3, p. 197–204, 1999.

GIANNUZZI, L. A.; STEVIE, F. A. **Introduction To Focused Ion**. [s.l.: s.n.].

IAKOUBOVSKII, K. et al. Thickness measurements with electron energy loss spectroscopy. **Microscopy Research and Technique**, v. 71, n. 8, p. 626–631, 2008.

LÓPEZ, E. O. et al. Growth of crystalline hydroxyapatite thin films at room temperature by tuning the energy of the RF-magnetron sputtering plasma. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 19, p. 9435–9445, 2013.

LÓPEZ, E. O. et al. Nanoscale analysis of calcium phosphate films obtained by RF magnetron sputtering during the initial stages of deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 279, n. October, p. 16–24, 2015.

SCHINDELIN, J. et al. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. **Nature methods**, v. 9, n. 7, p. 676–82, 2012.

VOLKERT, C. A.; MINOR, A. M. Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining. **MRS Bulletin**, v. 32, n. 5, p. 389–399, 2007.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy**. [s.l: s.n.]. v. 506