

**FERNANDA DE SÁ TEIXEIRA**

**IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE BAIXA ENERGIA EM POLÍMERO PARA  
DESENVOLVIMENTO DE CAMADAS COMPÓSITAS  
NANOESTRUTURADAS CONDUTORAS LITOGRAFÁVEIS**

Tese apresentada à  
Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo  
para obtenção do título de  
Doutora em Ciências

**São Paulo**

**2010**

**FERNANDA DE SÁ TEIXEIRA**

**IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE BAIXA ENERGIA EM POLÍMERO PARA  
DESENVOLVIMENTO DE CAMADAS COMPÓSITAS  
NANOESTRUTURADAS CONDUTORAS LITOGRAFÁVEIS**

Tese apresentada à  
Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo  
para obtenção do título de  
Doutora em Ciências

Orientadora: Profa. Dra.  
Maria Cecília Barbosa  
da Silveira Salvadori

Co-orientador: Prof. Dr.  
Mauro Sérgio Dorsa Cattani

**São Paulo**

**2010**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 07 de julho de 2010.

Assinatura do autor \_\_\_\_\_

Assinatura do orientador \_\_\_\_\_

## FICHA CATALOGRÁFICA

**Teixeira, Fernanda de Sá**  
**Implantação iônica de baixa energia em polímero para desen-**  
**volvimento de camadas compósitos nanoestruturadas conduto-**  
**ras litografáveis / F.S. Teixeira. -- ed.rev. -- São Paulo, 2010.**  
**180 p.**

**Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de**  
**São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrô-**  
**nicos.**

**1.Materiais nanoestruturados 2.Materiais compósitos 3.Plas-**  
**Ma (Microeletrônica) 4.Percolação I.Universidade de São Paulo.**  
**Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas**  
**Eletrônicos II.t.**

Este trabalho é dedicado à minha mãe, Valdete Tavares de Sá. Por tudo.

## AGRADECIMENTOS

À Prof<sup>a</sup> Maria Cecília Salvadori por orientar este trabalho, pelos muitos conhecimentos compartilhados, por me envolver nos temas de investigação científica desde o início da nossa convivência, por me ensinar a trabalhar e por mostrar como é ser uma pesquisadora. Agradeço também pelos ótimos conselhos, por clarear o meu caminho nos momentos de decisão, por me ajudar a crescer, pela constante motivação e apoio, pelo reconhecimento e pela confiança.

Ao meu co-orientador Prof<sup>o</sup> Mauro Cattani (IFUSP) pela contribuição marcante nesse projeto e por considerar minhas idéias com tamanha seriedade.

Ao Prof<sup>o</sup> Ian G. Brown (*Lawrence Berkeley National Laboratory*) pelo muito que me ensinou, mesmo por conversas eletrônicas, sobre este projeto em especial e sobre todos os outros. Agradeço pelas maratonas experimentais durante suas visitas, que foram momentos de aprendizado intenso.

Aos meus colegas e ex-integrantes do Laboratório de Filmes Finos (IFUSP) por todo apoio técnico, acadêmico e moral. Agradeço ao Márcio, Toshio, Guido, Daniel, Leonardo e Sérgio (FO-USP) pelas conversas sobre assuntos diversos, pela convivência e ajuda mútua. Em especial, agradeço ao Wagner Wlysses por conseguir transformar os momentos difíceis em situações cômicas e pela incrível amizade e apoio.

Pela ajuda técnica e experimental, à Dr<sup>a</sup> Sylvia M. Carneiro (Instituto Butantã) pelas Microscopias Eletrônicas de Transmissão, à Prof<sup>a</sup> Márcia Carvalho de Abreu Fantini (IFUSP) e ao técnico Antônio Carlos Franco Silveira (IFUSP) pela orientação nas medidas de Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos e Difração de Raios-X, ao Prof<sup>o</sup> Sérgio Luiz Morelhão (IFUSP) pela apresentação do algoritmo de evolução diferencial usado nos ajustes dos nossos dados experimentais de SAXS, ao Prof<sup>o</sup> José Fernando Diniz Chubaci (IFUSP) pelas medidas de Espectrofotometria UV-Vis, ao Prof<sup>o</sup> Victor Sonnenberg (FATEC-SP) pelo treinamento para execução das medidas de curvas IxV (LSI-EPUSP) e à Dr<sup>a</sup> Jacqueline Ferreira (IFSC-USP) pela utilização do nosso compósito em aplicação prática para SERS.

À minha irmã Caroline, quatorze anos mais nova, por todas as experiências, pelo amor, amizade e por sacudir minha vida com sua adolescência. À minha mãe Valdete pelo apoio total, pelas conversas, pela companhia, pelo divertimento, pelas risadas, pela paciência com meu vício em trabalho e por tanto, tanto amor.

À todas as pessoas que respeitam a Universidade, seja qual for sua atividade, contribuindo com trabalho sincero e bem feito.

À FAPESP e CNPq agradeço pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Eletrônica utilizando polímero em substituição ao silício é uma área de pesquisa recente com perspectivas econômicas promissoras. Compósitos de polímeros com partículas metálicas apresentam interessantes propriedades elétricas, magnéticas e ópticas e têm sido produzidos por uma grande variedade de técnicas. Implantação iônica de metais utilizando plasma é um dos métodos utilizados para obtenção desses compósitos condutores. Neste trabalho é realizada implantação de íons de ouro de baixa energia em PMMA utilizando plasma. O PMMA tem grande importância tecnológica sendo largamente utilizado como resiste em litografias por feixe de elétrons, raios-X, íons e *deep-UV*. Como resultado da implantação iônica de baixa energia em PMMA há formação de uma camada nanométrica de material condutor. Esse novo material, denominado compósito isolante-condutor, permite criar micro e nanodispositivos através de técnicas largamente utilizadas em microeletrônica. Medidas elétricas são realizadas *in situ* em função da dose de íons metálicos implantada, o que permite um estudo das propriedades de transporte desses novos materiais, que podem ser modeladas pela teoria da percolação. Simulações utilizando o programa TRIDYN permitem obter a profundidade e o perfil da implantação dos íons. São mostradas caracterizações importantes tais como Microscopia Eletrônica de Transmissão, Microscopia de Varredura por Tunelamento, Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos, Difração de Raios-X e Espectroscopia UV-vis. Essas técnicas permitem visualizar e investigar o caráter nanoestruturado do compósito metal-polímero. Ainda como parte deste projeto, as camadas condutoras formadas no polímero são caracterizadas quanto à manutenção das suas características de elétron resiste.

Palavras-chave: compósitos metal-polímero, nanopartículas, percolação, espalhamento de raios-X a baixos ângulos, implantação iônica, ressonância de plasmons de superfície, litografia por feixe de elétrons

## ABSTRACT

Electronics using polymers instead of silicon is a recent research area with promising economic perspectives. Polymer with metallic particles composites presents interesting electrical, magnetic and optical properties and they have been produced by a broad variety of techniques. Metal ion implantation using plasma is one of the used methods to obtain conductor composites. In this work it is performed low energy gold ion implantation in PMMA by using plasma. PMMA has great technological importance once it is broadly used as resist in electron-beam, X-ray, ion and deep UV lithography. As a result of low energy ion implantation in PMMA, a nanometric conducting layer is formed. This new material, named insulator-conductor composite, can allow the creation of micro and nanodevices through well known microelectronics techniques. Electrical measurements are performed *in situ* as a function of metal ions implanted dose, which allows the investigation of electrical transport of these new materials, which can be modeled by the percolation theory. Simulations using TRIDYN computer code provide the prediction of depth profile of implanted ions. Important characterizations are showed such as Transmission Electron Microscopy, Scanning Tunneling Microscopy, Small Angle X-Ray Scattering, X-Ray Diffraction and UV-vis Spectroscopy. These techniques allow to visualize and to investigate the nanostructured character of the metal-polymer composite. Still as a part of this project, the conducting layers formed are characterized in relation to the maintenance of their characteristics as electron-beam resist.

Keywords: metal polymer-composites, nanoparticles, percolation, small angle x-ray scattering, ion implantation, surface plasmon resonance, electron-beam lithography



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da amostra macroscópica obtida após implantação do Au no polímero PMMA .....	21
Figura 2 – Evolução de um sistema binário aumentando-se a probabilidade $p$ de ocupação de uma posição (quadrado cheio) .....	25
Figura 3 – Valores dos parâmetros $t$ e $x_c$ de 99 diferentes medidas [31]. .....	27
Figura 4 – Comportamento oscilatório das cargas de um grão metálico sujeito a um campo elétrico. ....	33
Figura 5 – Amostra com espalhadores (ou absorvedores) uniformemente distribuídos. ....	33
Figura 6 – Espalhamento da radiação por uma esfera .....	34
Figura 7 – a) Esquema do arranjo formado pelo canhão de plasma, filtro de partículas e porta amostras. b) Fotografia do arranjo. ....	47
Figura 8 – Cadeia polimérica do PMMA. ....	49
Figura 9 – Esquema de medição de espessura de filmes finos - a) pedaços de silício com traço de tinta, b) após deposição e c) após remoção da tinta. ....	50
Figura 10 – Amostra com filme espesso (região cinza) para caracterização elétrica do compósito de dimensões $\ell \times w$ .....	53
Figura 11 – Simulação TRIM para Au 49 eV em PMMA. ....	59
Figura 12 – Simulações TRIDYN para Au 49 eV em PMMA em função de 4 diferentes doses .....	60
Figura 13 – Simulação TRIDYN para Au 49 eV em PMMA mostrando que para a dose de $1,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ há a formação de um filme fino de Au .....	60
Figura 14 – Condutividade do compósito em função da dose de implantação .....	61
Figura 15 – Condutividade normalizada em função da dose normalizada .....	62
Figura 16 – Representação do processo de fabricação e caracterização elétrica dos nossos compósitos .....	64
Figura 17 – Curva IxV típica mostrando comportamento ôhmico dos nossos compósitos .....	64
Figura 18 – Curva de condutividades em função da dose de implantação obtidas através de curvas IxV, realizadas fora da câmara de vácuo, para 12 diferentes amostras. ....	65
Figura 19 – Curva da condutividade em função da dose implantada, ressaltando as doses escolhidas para caracterizações em pontos estratégicos da curva: uma dose correspondendo a um filme isolante e outra a um filme condutor. ....	66
Figura 20 – Imagens de seção lateral obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e simulações TRIDYN correspondentes. ....	67
Figura 21 – a-) Fita torcida de ~ 60 nm obtida por ultramicrotomia para a amostra de dose $\phi_2$ e b-) Imagem de topo obtida também para a amostra de dose $\phi_2$ .....	68
Figura 22 – Histograma representando a distribuição média de tamanho de grão obtida pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para a dose $\phi_2$ . ....	68
Figura 23 – a) Representação do processo de remoção da camada de PMMA inalterada e b) Resultado da remoção caracterizada por Microscopia de Força Atômica. ....	69
Figura 24 – Imagens de STM da superfície do compósito Au-PMMA .....	70

Figura 25 – Histograma mostrando a distribuição média de tamanhos de partícula obtida por Microscopia de Tunelamento para a dose $\phi_2$ .	70
Figura 26 – Espectro UV-vis para as amostras de dose $\phi_1 = 0,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e $\phi_2 = 1,52 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .	71
Figura 27 – Curvas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos para as amostras de dose $\phi_1$ (filme isolante), $\phi_c$ (filme com dose de percolação) e $\phi_2$ (filme condutor).	73
Figura 28 – Curva experimental de espalhamento de raios-X a baixos ângulos para a amostra de dose $\phi_1$ (compósito) e curvas teóricas ajustadas.	74
Figura 29 – Curva experimental de espalhamento de raios-X a baixos ângulos para a amostra de dose $\phi_c$ (compósito com dose de percolação) e curvas teóricas ajustadas.	75
Figura 30 – Curva experimental de espalhamento de raios-X a baixos ângulos para a amostra de dose $\phi_2$ (compósito isolante) e curvas teóricas ajustadas.	76
Figura 31 – Difratoograma de raios-X do compósito Au-PMMA.	78
Figura 32 – Imagem de AFM da litografia por feixe de elétrons variando-se a dose de $10\text{-}46 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ em passos de $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .	79
Figura 33 – Curva com pontos médios de contraste para as 12 amostras de diferentes doses.	80
Figura 34 – a) Imagem de AFM da região litografada e b) Representação do processo de litografia.	80
Figura 35 – a) Sinal SERS para filme fino de rodamina depositado sobre camada de PMMA que cobre o compósito, b) sinal SERS para rodamina incorporada no PMMA antes da implantação de Au e c) sinal SERS para rodamina sobre o compósito litografado.	84
Figura 36 – a) Imagem MEV de litografia por feixe de elétrons com periodicidade média de 475 nm e b) mesma litografia caracterizada por AFM.	85
Figura 37 – Representação usada para mostrar como calcular a tensão induzida na condutância $\sigma_0$ imersa em um meio uniforme.	93
Figura 38 – Representação equivalente à figura 37 onde é mostrada a condutividade efetiva $\Sigma_{AB}^*$ do meio entre A e B.	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limiares de percolação $p_c$ para rede quadrada bidimensional (2D) e para casos tridimensionais (3D): cúbico simples (CS), cúbico de corpo centrado (CCC) e cúbico de face centrada (CFC), assumindo-se dois modelos diferentes: percolação por posição ( <i>site percolation</i> ) e percolação por ligação ( <i>bond percolation</i> ). .....	28
Tabela 2 - Parâmetros utilizados para a simulação da implantação do Au em PMMA.....	52
Tabela 3 - Resumo dos resultados obtidos para nossos compósitos de Au-PMMA.....	63
Tabela 4 - Expoente $\gamma$ e faixa de aplicação da generalização da <i>lei de Porod</i> .....	73
Tabela 5 - Expoentes $\gamma$ , dimensão fractal de superfície $D_s$ , dimensão fractal de massa $D_f$ e faixa de aplicação da generalização da <i>lei de Porod</i> .....	76
Tabela 6 – Valores de parâmetros fundamentais de estrutura para as amostras $\phi_1$ , $\phi_c$ e $\phi_2$ .....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS

PMMA	Polimetilmetacrilato
UV	Ultra-violeta
SAXS	<i>Small Angle X-Ray Scattering</i>
DRX	Difração de Raios-X
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>
DC	<i>Direct Current</i>
CS	Cúbico Simples
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CFC	Cúbico de Face Centrada
TTP	Teoria de Tunelamento-Percolação
SPR	<i>Surface Plasmon Resonance</i>
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NPGS	<i>Nanometer Pattern Generation System</i>
CAD	<i>Computer Assisted Design</i>
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>
UV-Vis	Ultra-violeta a visível
PDMS	<i>Polydimethylsiloxane</i>
SERS	<i>Surface Enhanced Raman Scattering</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\sigma$	Condutividade de um compósito
$p$	Probabilidade de ocupação
$p_c$	Probabilidade crítica de percolação
$t$	Expoente crítico
$\sigma_0$	Condutividade máxima do compósito
$x$	Concentração em volume normalizada da fase condutora de um compósito
$x_c$	Concentração crítica
$d$	Dimensão euclidiana
$\sigma(r)$	Condutividade local no ponto $r$
$j(r)$	Corrente local
$V(r)$	Tensão local
$a, b$	Nós de uma rede
$\sigma_{ij}$	Condutividade aleatória de ligação
$\sigma_m$	Condutividade efetiva do meio
$p(\sigma)$	Função de distribuição de probabilidades
$Z$	Número de ligações em cada nó da rede
$V$	Diferença de potencial
$\Sigma_{AB}^*$	Condutividade efetiva entre os pontos A e B
$i$	Corrente
$\sigma_L$	Condutividade de tunelamento
$g(\sigma)$	Distribuição de condutividades
$T$	Temperatura
$\varphi$	Fator de tunelamento
$D$	Diâmetro
$\Sigma$	Condutividade de percolação-tunelamento
$\tau$	Expoente crítico
$f$	Distância média entre partículas
$\zeta$	$\zeta = 1 - \varphi/2(f - D)$
$h(\sigma)$	$h(\sigma) \sim \sigma^{-\zeta}$
$P(r)$	Função de distribuição de distâncias $r$ entre esferas adjacentes

$R$	Raio da partícula ou <i>cluster</i>
$\lambda$	Comprimento de onda da radiação
$I_0$	Intensidade da radiação incidente
$A$	Área
$L$	Espessura do compósito ou caminho óptico ou espessura da camada compósita
$N$	Densidade volumétrica das partículas
$\sigma_{ext}$	Seção de choque de extinção
$\sigma_{esp}$	Seção de choque de espalhamento
$\sigma_{abs}$	Seção de choque de absorção
$E$	Campo elétrico
$B$	Campo magnético
$E_{inc}, E_{esp}$	Campos elétricos de incidência e espalhamento, respectivamente
$B_{inc}, B_{esp}$	Campos magnéticos de incidência e espalhamento, respectivamente
$n$	Normal externa na direção radial
$\Omega$	Ângulo sólido
$P_{inc}, P_{esp}$ e $P_{abs}$	Potências de incidência, espalhamento e absorção, respectivamente
$\sigma_x$	Seção de choque de incidência, espalhamento ou absorção
$P_x$	Potência de incidência, espalhamento ou absorção
$k$	Número de onda
$a_l$	Coefficiente que descreve a contribuição das oscilações de ondas parciais de ordem $l$
$b_l$	Coefficiente que descreve a contribuição das oscilações de ondas parciais de ordem $l$
$l$	Ordem das oscilações de ondas parciais elétricas e magnéticas
$\sigma_t$	Seção de choque total
$\kappa$	Coefficiente de absorção
$V$	Volume de uma esfera, de agregado ou de um <i>cluster</i>
$\epsilon_m$	Constante dielétrica do meio
$\alpha$	Constante igual a $2\pi R \epsilon_m^{1/2} / \lambda$ .
$\omega$	Frequência da radiação incidente
$\epsilon(\omega)$	Função dielétrica
$\epsilon_1(\omega)$	Parte real da função dielétrica

$\varepsilon_2(\omega)$	Parte imaginária da função dielétrica
$n$	Parte real do índice de refração
$k$	Parte imaginária do índice de refração
$A(\lambda)$	Absorbância
$I(q)$	Intensidade de espalhamento de raios-X
$\mathbf{q}$	Vetor de espalhamento
$q$	Módulo do vetor de espalhamento
$\theta$	Ângulo de espalhamento
$I_1(q)$	Intensidade espalhada devido a um único monômero
$I_e(q)$	Intensidade espalhada por um elétron
$v$	Volume de um monômero
$\mathbf{r}$ e $\mathbf{r}'$	Vetores que definem posição no espaço
$\rho(r)$	Densidade eletrônica de um monômero
$z$	Versor na direção do eixo z
$\rho(r) = \rho(r)$	Na condição de simetria radial
$q = qz$	Na condição de simetria radial
$r_o$	Raio do monômero
$v_o$	Volume do objeto espalhador
$F(q)$	Fator de forma de um único monômero
$\rho_o$	Densidade eletrônica constante
$I_o(q)$	Intensidade de um agregado monodispersivo diluído
$N_o$	Número de monômeros espalhadores
$S(q)$	Fator de estrutura das partículas
$g(r)$	Função de correlação de duas partículas
$\Phi g(r)$	probabilidade por unidade de volume de se achar uma partícula a uma distância $r$ da partícula que está situada na origem
$u(r)$	Potencial de interação entre pares de partículas do sistema
$I_o^s(q)$	Intensidade de espalhamento de raios-X para sistemas fractais
$\Gamma(x)$	Função gama de argumento $x$
$D_s$	Dimensão fractal da superfície do monômero
$D_f$	Dimensão fractal de massa
$\zeta$	Distância de correlação

$S^V(q)$	Fator de estrutura das partículas para sistema que apresenta fractalidade
$R_g$	Raio de giro
$S_o$	Área total dos monômeros
$\gamma$	Coefficiente igual a $(2D_f - D_s)$
$N$	Número de <i>clusters</i>
$N(i)_{i=1,\dots,N}$	número de <i>clusters</i> de raio $R_i$
$I_{pol}(q)$	Intensidade de espalhamento de raios-X para um sistema polidispersivo
$I_{mon}(q)$	Intensidade de espalhamento de raios-X para um sistema monodispersivo
$f_1$ e $f_2$	Quantidades de <i>clusters</i> 1 e 2, respetivamente
$N_o$	Número de monômeros espalhadores de raio $R_i$
$N_a$	Número de Avogadro
$\rho$	Densidade
$M_a$	Massa molar
$\ell$	Medida do compósito correspondente à distância entre contatos elétricos
$w$	Largura do compósito
$E_1$	Energia da partícula espalhada
$E_0$	Energia inicial da partícula
$M_1$ e $M_2$	Massa das partículas que se chocam na técnica de RBS
$j$	Ordem da difração
$d_{hkl}$	Distância entre planos cristalográficos (hkl)
$\theta_{hkl}$	Semi-ângulo de difração
$\delta$	Distância entre a ponta e superfície
$c$	constante
$T$	Transmitância
$R$	Resistência elétrica
$\phi$	Dose
$\phi_0$	Dose máxima do compósito
$\phi_c$	Dose crítica de percolação
$\phi_1$	Dose do compósito 1



$\phi_2$	Dose do compósito 2
$\beta$	Meia largura a meia altura do pico dividido de pico de intensidade de difração de raios-X
$\mathbf{u}$	Vetor de parâmetros
$\mathbf{U}$	Matriz de parâmetros
$\mathbf{b}$	Vetor de melhor ajuste
$k_m$	Constante de mutação
$k_r$	Constante de recombinação
$\mathbf{t}$	Vetor de recombinação

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>20</b>
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
1.1. MOTIVAÇÃO.....	20
1.2. IMPORTÂNCIA TECNOLÓGICA .....	21
1.3. ORIGINALIDADE DO TRABALHO .....	22
1.4. OBJETIVOS .....	23
1.5. ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	24
<b>CAPÍTULO II</b> .....	<b>25</b>
<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	<b>25</b>
2.1. O FENÔMENO CRÍTICO DE PERCOLAÇÃO EM COMPÓSITOS .....	25
2.1.1. TEORIAS DE AGLOMERADOS .....	27
2.1.2. TEORIA DE REDE DE RESISTORES.....	28
2.1.3. TEORIA DE TUNELAMENTO-PERCOLAÇÃO .....	31
2.2. RESSONÂNCIA DE PLASMA DE SUPERFÍCIE.....	32
2.3. ANÁLISE TEÓRICA DO ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS .....	36
2.3.1. CÁLCULO DO ESPALHAMENTO DE UM ÚNICO MONÔMERO .....	37
2.3.2. AGREGADO MONODISPERSIVO DILUÍDO .....	38
2.3.3. <i>CLUSTER</i> DENSO MONODISPERSIVO.....	39
2.3.4. AGREGADOS FRACTAIS MONODISPERSIVOS: <i>CLUSTERS</i> DIUÍDOS E DENSOS .....	40
2.3.5. AGREGADOS FRACTAIS MONODISPERSIVOS E POLIDISPERSIVOS .....	44
<b>CAPÍTULO III</b> .....	<b>47</b>
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>47</b>
3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	47
3.1.1. PLASMA DE ARCO CATÓDICO PARA IMPLANTAÇÃO IÔNICA .....	47
3.1.2. PMMA (POLIMETILMETACRILATO) .....	48
3.1.3. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	49
3.1.4. LITOGRAFIA POR FEIXE DE ELÉTRONS .....	51
3.2. SIMULAÇÕES DE INTERAÇÃO DOS ÍONS COM A MATÉRIA .....	52
3.2.1. TRIM.....	52
3.2.2. TRIDYN.....	52
3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	53
3.3.1. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA .....	53
3.3.2. RBS ( <i>RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROMETRY</i> ).....	54
3.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO .....	54
3.3.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	55
3.3.5. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA .....	56
3.3.6. MICROSCOPIA DE VARREDURA POR TUNELAMENTO.....	56
3.3.7. ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS .....	57
3.3.8. ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS .....	58
<b>CAPÍTULO IV</b> .....	<b>59</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>59</b>
4.1. SIMULAÇÕES TRIM E TRIDYN.....	59
4.2. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	61
4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO .....	66
4.4. MICROSCOPIA DE VARREDURA POR TUNELAMENTO .....	69
4.5. ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS .....	70
4.6. ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS .....	72
4.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	78
4.8. LITOGRAFIA CARACTERIZADA POR AFM .....	79

<b>CAPÍTULO V .....</b>	<b>81</b>
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>81</b>
<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>83</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>86</b>
<b>APÊNDICE A – TEORIA DO MEIO-EFETIVO GENERALIZADA .....</b>	<b>93</b>
<b>APÊNDICE B – CONDUTIVIDADE DE TUNELAMENTO-PERCOLAÇÃO .....</b>	<b>96</b>
<b>APÊNDICE C – ALGORITMO DE EVOLUÇÃO DIFERENCIAL .....</b>	<b>98</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>99</b>
ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO COMO E-PRINT NO ARXIV.	
ANEXO B – ARTIGO PUBLICADO COMO E-PRINT NO ARXIV.	
ANEXO C – ARTIGO PUBLICADO NO PERIÓDICO “APPLIED PHYSICS LETTERS”.	
ANEXO D – ARTIGO PUBLICADO NO PERIÓDICO “JOURNAL OF APPLIED PHYSICS”.	
ANEXO E – ARTIGO PUBLICADO NO PERIÓDICO “JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY B”.	
ANEXO F – ARTIGO PUBLICADO NO PERIÓDICO “JOURNAL OF APPLIED PHYSICS”.	
ANEXO G – ARTIGO SUBMETIDO PARA O PERIÓDICO “JOURNAL OF APPLIED PHYSICS”.	
ANEXO H – ARTIGO PUBLICADO NO PERIÓDICO “JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY A”.	

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

A concepção deste projeto de pesquisa teve início quando usamos plasma de arco catódico para depositar um filme fino de ouro sobre uma superfície de polímero modificada por litografia [1]. Criamos uma morfologia senoidal na superfície de polímero PMMA (polimetilmetacrilato) e esperávamos que os grãos de metal do plasma se conformassem à superfície de dimensões nanométricas (comprimento de onda da senóide  $\sim 39$  nm e amplitude de  $\sim 8$  nm) até a obtenção de um filme fino com o mesmo tipo de superfície. O objetivo era estudar a influência da morfologia cuidadosamente fabricada nas propriedades elétricas do filme fino. Aplicando-se uma corrente elétrica em direções ortogonais no plano da superfície senoidal, pudemos estudar a anisotropia de resistividade elétrica.

Apesar de haver o efeito de anisotropia elétrica, obtivemos valores muito altos de resistividade, com um fator de aproximadamente  $10^5$  comparando-se à ordem de grandeza já conhecida de filmes finos metálicos para as espessuras planejadas [2]. Percebemos então que o metal não estava apenas sendo depositado, mas também implantado no polímero. Como a energia dos íons do plasma é de poucas dezenas de elétron-volts, geralmente desconsideramos este efeito quando trabalhamos com filmes finos depositados em materiais de maior densidade, assim como vidro e silício. Confirmamos as suspeitas de implantação utilizando o *software* de simulação TRIM [3,4]. Segundo seus resultados, íons de Au a 49 eV penetram no polímero a uma profundidade de alguns nanômetros (alcance médio de 2,7 nm).

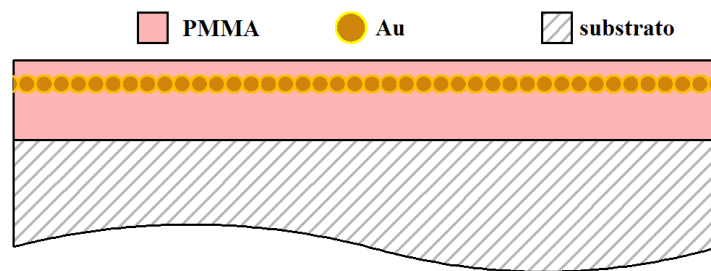
Percebemos então, através de uma pesquisa bibliográfica sobre compósitos polímero-metal, que o estudo da camada do novo material que produzimos poderia gerar resultados interessantes, os quais serão apresentados neste trabalho.

### 1.1. Motivação

Os compósitos metal-polímero nanoestruturados combinam as propriedades do metal presente em escala nanométrica com as características do polímero, o que resulta no surgimento de novas propriedades tais como ressonância de plasma de superfície, superparamagnetismo e condução em polímero [5]. Existem diversas técnicas para a produção destes compósitos, tais como *sputtering*, redução química, foto-redução, emulsão e

vaporização por laser [6-16]. Implantação iônica também é utilizada, normalmente em energias maiores do que 1 kV [17-19].

No caso deste trabalho, produzimos o compósito metal-polímero através da implantação iônica de baixa energia de Au no polímero PMMA utilizando plasma de arco catódico. A figura 1 mostra a representação da amostra macroscópica obtida. Temos o PMMA depositado sobre o substrato, o Au subimplantado sob a superfície do PMMA e uma camada superficial do polímero, portanto um material consistindo de três camadas.



**Figura 1 – Representação da amostra macroscópica obtida após implantação do Au no polímero PMMA**

Uma das dificuldades da área de compósitos metal-polímero consiste em utilizar métodos de fabricação que permitam a diluição de nanopartículas metálicas na matriz polimérica sem aglomeração e com estabilidade química. Outro ponto de interesse é a possibilidade de litografia do compósito para aplicações tecnológicas. A motivação, portanto, consiste em contribuir com nosso método de fabricação nesses dois aspectos, como será visto ao longo do trabalho. Estudaremos as propriedades do material formado, como características estruturais, comportamento elétrico e comportamento óptico.

## **1.2. Importância tecnológica**

De forma geral, eletrônica utilizando polímero [20] é uma área de pesquisa recente e o entendimento de propriedades elétricas e ópticas deste tipo de material é essencial para sua aplicação em dispositivos. A área de aplicação de sistemas metal-polímero é muito ampla, envolvendo os campos da fotônica [21], da plasmônica [22], do sensoriamento químico [21,23] e dos dispositivos para biotecnologia [24, 25].

O PMMA é um polímero utilizado como resiste positivo para microfabricação por litografia por feixe de elétrons, feixe de íons, deep-UV e raios-X [26-29]. Quando sensibilizado por um destes métodos, suas cadeias, originalmente longas, são quebradas em

cadeias menores. Quando imerso em uma solução química reveladora, as cadeias menores são rapidamente removidas, eliminando então as áreas sensibilizadas. Espera-se então que essa propriedade seja mantida, permitindo que o compósito seja litografado.

Mais ainda, a fabricação de um microdispositivo normalmente envolve dezenas ou mesmo centenas de processos [28, 29], incluindo diversas litografias. Desta forma é desejável que um material permita versatilidade e redução do número de etapas em um processo. Como as três camadas (isolante/ metal-polímero/ isolante) da amostra macroscópica têm o PMMA como constituinte, deve ser possível litografá-las simultaneamente, o que é, portanto, interessante do ponto de vista tecnológico.

### **1.3. Originalidade do trabalho**

O principal aspecto de originalidade do trabalho é a fabricação do compósito metal-polímero por implantação de baixa energia de Au utilizando plasma de arco catódico. Essa metodologia permite criar uma camada condutora a uma profundidade de poucos nanômetros da superfície do material, através de implantação iônica, o que permite a obtenção de uma fina camada de compósito condutor próximo à superfície do material. Como já apontado, abaixo dessa camada de compósito condutor permanece o polímero não modificado e, portanto, isolante elétrico, sendo que o filme como um todo ainda deverá ser litografável, uma característica de grande valor tecnológico.

Especificamente, há poucos trabalhos de incorporação de Au em PMMA. Dos poucos encontrados podemos citar a referência [8] em que uma solução de partículas passivadas de Au com distribuição de tamanhos em torno de 20 nm é misturada à solução do polímero. Nas referências [9-11] é misturada solução de  $\text{HAuCl}_4$  com PMMA e as partículas são formadas posteriormente usando excitação por ultravioleta. Não foi encontrado nenhum trabalho em que tivesse sido realizada implantação de Au no PMMA.

Juntamente com esse novo método de fabricação, aspectos originais acabam por surgir também nas propriedades do compósito fabricado, características específicas devido às estruturas presentes, como novas propriedades elétricas e ópticas. Cabe aqui também salientar que procuramos analisar os resultados experimentais do ponto de vista teórico, visando contribuir em aspectos ainda não bem compreendidos no fenômeno crítico de transição isolante-condutor denominado percolação. Também analisamos dados de espalhamento de raios-X utilizando modelos teóricos para sistemas não ordenados, com características tais como dimensão fractal e distância de correlação.

## 1.4. Objetivos

O objetivo geral deste projeto consiste na modificação do elétron resiste PMMA através de implantação iônica de baixa energia de ouro e no estudo de propriedades do composto metal-polímero formado. Dentro desta proposta podemos dividir os objetivos como segue:

### (1) Estudo da implantação iônica de baixa energia

É analisada experimentalmente e por simulação a interação dos íons de Au no PMMA, ou seja, basicamente a profundidade de implantação dos íons de Au na matriz polimérica (alcance médio dos íons), bem como sua distribuição espacial em torno deste valor, além da sua formação estrutural.

### (2) Estudo de tunelamento/percolação eletrônica e propriedades de transporte e condutividade

As doses de implantação iônica geram desde compostos considerados isolantes até compostos condutores. O modelo teórico de percolação elétrica deve ser utilizado para a compreensão dos processos básicos de condutividade na transição de isolante para condutor.

### (3) Verificação da presença de efeitos de escala nas propriedades ópticas

Com base na literatura será verificada a presença de propriedades ópticas que devem ser relacionadas com a formação do Au no PMMA. Espera-se que a formação do composto nanoestruturado produza o efeito de ressonância de plasmons de superfície localizados, o que abre inúmeras possibilidades de aplicações tecnológicas do material.

### (4) Análises estruturais

Estudaremos como nosso composto é formado utilizando Espalhamento por Raios-X a Baixos Ângulos (SAXS), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia de Tunelamento (STM).

(5) Testes experimentais de desempenho do novo resiste modificado

Para a demonstração das possibilidades de uso tecnológico do material, o PMMA modificado deve ser caracterizado quanto à sua manutenção de elétron resiste, verificando-se propriedades de sensibilidade e contraste.

### **1.5. Organização da Tese**

Primeiramente são introduzidos os fundamentos teóricos que formam importante base para o entendimento do processo de formação do material bem como para a interpretação dos dados experimentais gerados por diferentes técnicas de caracterização. Esses fundamentos incluem: a teoria de percolação elétrica, a ressonância de plasmons localizados de superfície e a teoria de espalhamento de raios-X a baixos ângulos.

São então apresentadas as técnicas experimentais na sessão de “Materiais e Métodos”, com a descrição dos procedimentos de preparação e análise de amostras e a descrição dos materiais utilizados. Logo em seguida são apresentados os resultados experimentais e sua discussão, embasada à luz dos modelos teóricos estudados. São então apresentadas as conclusões do nosso trabalho e sugestões de trabalhos futuros.

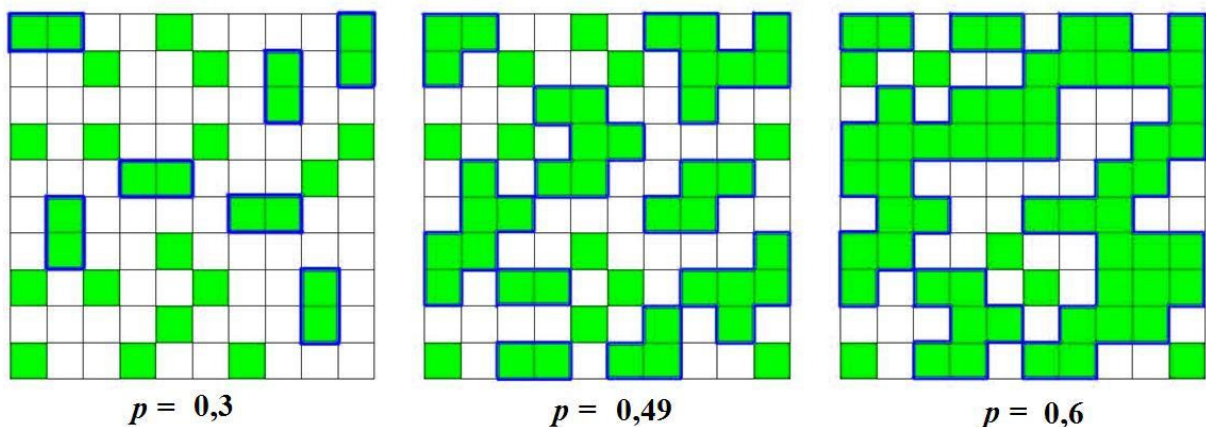


## CAPÍTULO II

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 2.1. O fenômeno crítico de percolação em compósitos

Para apresentarmos o conceito de percolação [30] usaremos uma rede de 10 x 10 quadrados, onde cada quadrado tem determinada probabilidade  $p$  de estar ocupado (verde), ou  $1-p$  de estar vazio (branco). A figura 2 apresenta a evolução do sistema binário para  $p = 0,3$ ,  $p = 0,49$  e  $p = 0,6$ . Definimos um aglomerado (*cluster*) como um grupo de quadrados vizinhos, onde para ser vizinho deve-se compartilhar um lado, não apenas um vértice, o que gera os grupos contornados em azul. Com o aumento da probabilidade de ocupação há aumento do tamanho do aglomerado, até a situação em que há a formação de um grande aglomerado que conecta lado a lado da rede, conhecido como *aglomerado infinito*. A probabilidade crítica para que isto ocorra é chamada de  $p_c$ , que no caso do exemplo apresentado (teoria de aglomerados com rede quadrada de posição), tem o valor de aproximadamente 0,59. Desta forma temos um sistema percolado para  $p = 0,6$ . A teoria de percolação lida com o fenômeno crítico de formação destes aglomerados.



**Figura 2 – Evolução de um sistema binário aumentando-se a probabilidade  $p$  de ocupação de uma posição (quadrado cheio)**

A formação de compósitos do tipo isolante-condutor não organizados é um fenômeno crítico regido pela percolação. Alguns aspectos desse processo ainda permanecem não completamente entendidos [31] e diversas teorias sobre ele foram propostas.

Recentemente publicamos uma breve revisão sobre a Teoria de Percolação, apresentada no ANEXO A, que será discutida a seguir.

De acordo com muitas das teorias propostas sobre transporte em materiais percolados isotrópicos [30-34], a condutividade DC  $\sigma$  de um compósito, próxima à transição crítica isolante-condutor, é dada pela lei de potência

$$\sigma \propto (p - p_c)^t \quad (2.1)$$

onde, tal como no exemplo inicial,  $p$  é a probabilidade de ocupação de uma posição em uma rede de resistores por um elemento condutor,  $p_c$  é a probabilidade crítica de percolação, abaixo da qual o compósito tem condutividade zero (ou mais precisamente a condutividade da fase isolante) e  $t$  é o expoente crítico. A expressão acima é válida na região crítica  $p - p_c \ll 1$  em que flutuações críticas estendem-se a distâncias muito maiores do que a dimensão característica dos constituintes do compósito tipo isolante-condutor.

Algumas vezes, ao invés da Eq.(2.1), a condutividade  $\sigma$  de uma rede aleatória de resistores é escrita na forma,

$$\sigma \approx \sigma_0 (x - x_c)^t \quad (2.2)$$

onde  $\sigma_0$  é a condutividade máxima do compósito,  $x$  é a concentração normalizada em volume da fase condutora e  $x_c$  é a concentração crítica abaixo da qual o compósito tem condutividade zero. Na percolação encontramos três regimes distintos de condução: (1) isolante ou dielétrica ( $x < x_c$ ), (2) transição ( $x \approx x_c$ ) e (3) metálica ou condutora ( $x > x_c$ ). Na fase metálica o compósito se comporta como um metal impuro; a resistividade é relativamente pequena e o coeficiente térmico da resistividade é positivo.

Uma ampla classe de compósitos não organizados do tipo condutor-isolante foi estudada nos últimos trinta anos. Na figura 3 [31] é mostrada uma coleção de 99 diferentes valores medidos de expoente crítico  $t$  com os respectivos limiares críticos de concentração  $x_c$  para vários compósitos do tipo condutor-isolante não organizados. A partir destes resultados verificamos que os parâmetros críticos  $t$  e  $x_c$  variam nas faixas  $1,5 \leq t \leq 11$  e  $0,01 \leq x_c \leq 0,5$ . Estes vários compósitos incluem sistemas polímero-negro de fumo (*carbon black*), resistores de filmes finos à base de óxidos e outros compósitos dos tipos metal-inorgânico e metal-orgânico.

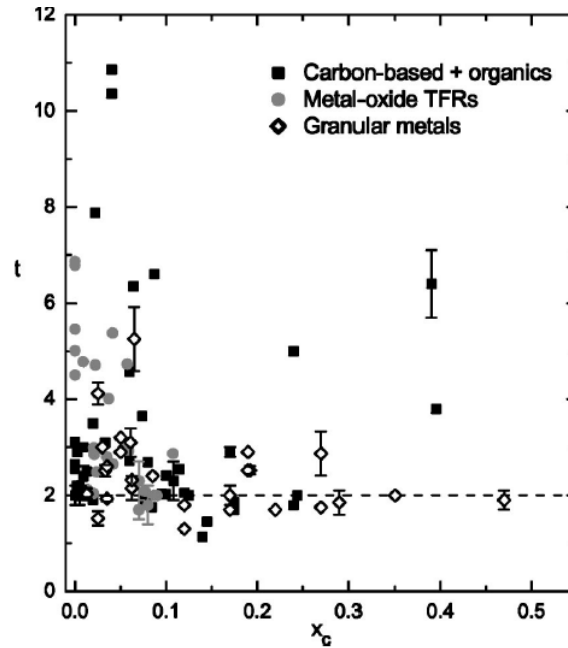


Figura 3 – Valores dos parâmetros  $t$  e  $x_c$  de 99 diferentes medidas [31].

Existem essencialmente três abordagens diferentes para explicar a percolação e a condutividade em redes aleatórias de resistores: 2.1.1 Teoria de Aglomerados (*Cluster Theory*), 2.1.2 Teoria de Rede de Resistores (*Resistor Network Theory*) e 2.1.3 Teoria de Tunelamento-Percolação (*Tunneling-Percolation Theory*).

### 2.1.1. Teorias de Aglomerados

Nestes modelos os fenômenos de percolação e transporte nos compósitos são calculados considerando-se a formação de aglomerados em redes de dimensão  $d$ . Estes aglomerados são constituídos por elementos isolantes e elementos condutores que ocupam posições nas redes [30]. Os elementos condutores são geralmente representados por posições ocupadas e as posições vazias são os elementos isolantes. Como a formação dos aglomerados é um processo aleatório, a estatística é a ferramenta matemática básica usada para investigar a percolação e os processos de condutividade. Cada posição da rede é aleatoriamente ocupada com probabilidade  $p$  e os espaços vazios por sua vez acontecem com probabilidade  $(1 - p)$ , sendo que os aglomerados são grupos de posições vizinhas ocupadas pelo mesmo elemento.

Por meio de expansão em séries e cálculos numéricos, a percolação e a condutividade  $\sigma$  foram calculadas para várias redes [30] de dimensões  $d = 2, 3, \dots, 7$ . O caso unidimensional (1D) e a rede de Bethe (ou árvore de Cayley) são resolvidos de forma exata.

Estes cálculos mostraram que a percolação é um fenômeno crítico e que a condutividade no limiar obedece à lei de potência dada pela Eq. (2.1). Na tabela 1 [30] são mostrados os limiares de percolação  $p_c$  para uma rede quadrada bidimensional (2D) e para casos tridimensionais (3D): cúbico simples (CS), cúbico de corpo centrado (CCC) e cúbico de face centrada (CFC), assumindo-se dois modelos diferentes: percolação por posição (*site percolation*) e percolação por ligação (*bond percolation*). Para todos estes casos o expoente crítico  $t$  encontrado foi  $t = 2,00$ .

**Tabela 1 - Limiares de percolação  $p_c$  para rede quadrada bidimensional (2D) e para casos tridimensionais (3D): cúbico simples (CS), cúbico de corpo centrado (CCC) e cúbico de face centrada (CFC), assumindo-se dois modelos diferentes: percolação por posição (*site percolation*) e percolação por ligação (*bond percolation*).**

Percolação de Posição	Percolação de Ligação
$p_c = 0,593$ (quadrado)	$p_c = 0,500$
$p_c = 0,312$ (CS)	$p_c = 0,249$ (CS)
$p_c = 0,246$ (CCC)	$p_c = 0,180$ (CCC)
$p_c = 0,198$ (CFC)	$p_c = 0,119$ (CFC)

Valores um pouco diferentes foram obtidos, com a teoria de aglomerados, para  $p_c$  e para  $t$  no caso de uma rede cúbica simples utilizando o grupo de renormalização no estudo da percolação [35-37]. Kirkpatrick [35] encontrou  $p_c = 0,312$  e  $t = 1,8 \pm 0,05$ ; Sur et al [41] obteve  $p_c = 0,311$  e  $t = 1,6 \pm 0,1$ ; Levinshtein et al [37] encontrou  $t = 1,69 \pm 0,03$ .

### 2.1.2. Teoria de Rede de Resistores

Neste caso supõe-se que conheçamos em detalhes o arranjo espacial [32, 33] dos materiais condutores e não condutores do sistema compósito. Se todas as dimensões das regiões condutoras são grandes com relação aos caminhos livres médios eletrônicos, a condutividade local  $\sigma(r)$  pode ser definida pelo valor de *bulk* da condutividade para o material no ponto  $r$ . O arranjo aleatório de material modifica a condutividade de uma amostra de diversas maneiras. O problema é calcular a condutividade efetiva do material compósito considerando-se a distribuição estatística de  $\sigma(r)$  no material. Dado  $\sigma(r)$ , isto é feito resolvendo-se as equações de eletrostática,

$$j(r) = \sigma(r)\text{grad}V(r) \quad (2.3a)$$

$$\text{div } j(r) = 0 \quad (2.3b)$$

onde  $j(r)$  e  $V(r)$  denotam a corrente local e tensão, respectivamente, que resultam quando um campo é aplicado na amostra. As Eqs. 2.3a e 2.3b podem ser resolvidas com qualquer precisão desejada usando a aproximação de diferença finita [32-34, 38]. Um modelo discreto conveniente é obtido substituindo o meio contínuo do compósito por uma rede de resistores. Neste caso temos resistores conectando os nós de uma rede. Indicando-se por  $V_a$  as tensões nos nós de cada rede e por  $\sigma_{ab}$  a condutividade aleatória da ligação entre nós adjacentes  $a$  e  $b$ , a condição em que todas as correntes no nó  $a$  cancelam-se deve ser

$$\sum_b \sigma_{ab} (V_a - V_b) = 0 \quad (2.4)$$

Esta equação é a forma discreta para a condição  $\text{div } j(r) = 0$  e corresponde à lei das correntes de Kirchhoff.

A condutividade efetiva  $\sigma_m$  do meio, ou simplesmente  $\sigma$ , é obtida resolvendo-se a Eq. 2.4 considerando-se o efeito dos valores aleatórios  $\sigma_{ab}$ .

Kirkpatrick [32, 33] propôs três diferentes modelos de percolação para calcular  $\sigma_m$ , dependentes de hipóteses com algumas diferenças entre si sobre distribuição estatística e correlação espacial de  $\sigma_{ab}$ : (a) modelo de percolação por ligação, (b) modelo de percolação por posição e (c) modelo de percolação por ligação correlacionada. Ele assumiu que as redes de resistores aleatórias  $\sigma_{ab}$  obedecem a uma distribuição binária, ou seja, elas possuem apenas dois valores  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ , com probabilidades  $p_1 = p$  and  $p_2 = 1 - p$ , respectivamente. Verificou-se que essas redes simples binárias são interessantes porque claramente exibem limiar de percolação e podem ser relacionadas aos materiais compósitos reais.

Nessas condições Kirkpatrick [32, 33] resolveu numericamente, com o método de Monte Carlo, a Eq. (2.4) obtendo as condutividades efetivas de grandes espaçamentos de rede regular 2D (quadradas) e de sistemas de espaçamento de rede cúbico simples 3D (CS). Assumindo, no caso mais simples, que  $\sigma_1 = 1$  e  $\sigma_2 = 0$ , ele mostrou que o limiar  $\sigma$  obedece à lei de potência  $\sigma \sim (p - p_c)^t$ . Com o modelo de percolação por ligação ele obteve  $p_c = 0,5$  e  $t = 2$  para redes quadradas e  $p_c = 0,25$  e  $t = 1,6 \pm 0,1$  para rede CS. Com o modelo de percolação

por ligação correlacionada, o resultado foi  $p_c = 0,103$  e  $t = 1,5 \pm 0,2$  para a rede CS. Com o modelo de percolação por posição, obteve-se  $p_c = 1/3$  e  $t = 1,5 \pm 0,2$  ainda para a rede CS.

Diversos autores [39 - 41] resolveram numericamente a Eq. (2.4) levando em conta propriedades multifractais para a distribuição de correntes de uma rede de resistores aleatória 3D no limiar de percolação. Assumindo-se que  $p_c \approx 0,25$  eles obtiveram  $t \approx 2,00$  para a rede CS.

Kirkpatrick [32] reexaminou e generalizou a antiga *teoria de meio-efetivo* (*effective-medium theory*) de condução em misturas para tratar as redes de resistores. Ele mostrou que se as condutividades  $\sigma_{ab}$  são distribuídas de acordo com alguma função de distribuição  $p(\sigma)$ , a condutividade efetiva  $\sigma_m$  é a solução da equação

$$\int d\sigma p(\sigma) \frac{(\sigma_m - \sigma)}{\sigma + (z/2 - 1)\sigma_m} = 0 \quad (2.5)$$

onde  $z$  é o número de ligações em cada nó da rede. Esta equação permite-nos calcular analiticamente a condutividade efetiva  $\sigma_m$ . No APÊNDICE A mostramos a obtenção da Eq. 2.5 seguindo-se os cálculos desenvolvidos por Kirkpatrick.

Considerando-se uma distribuição binária ( $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ ) de condutividade  $p(\sigma)$ , definida por  $p(\sigma) = p\delta(\sigma - \sigma_1) + (1-p)\delta(\sigma - \sigma_2)$ , pode-se mostrar [32], usando a Eq. 2.5, que  $\sigma_m$  é dada por:

$$\sigma_m = \left[ (zp/2 - 1)\sigma_1 + [z(1-p)/2 - 1]\sigma_2 \right] / (z-2) + \left[ \left\{ (zp/2 - 1)\sigma_1 + [z(1-p)/2 - 1]\sigma_2 \right\}^2 + 2(z-2)\sigma_1\sigma_2 \right]^{1/2} / (z-2) \quad (2.6)$$

As previsões de  $\sigma_m$  obtidas com a Eq. 2.6 são surpreendentemente precisas [32, 33], pois elas concordam bem com os cálculos numéricos de Monte Carlo. Na região de limiar foram obtidos  $p_c = 1/2$  e  $t = 2$  para a rede quadrada ( $z = 4$ ) e  $p_c = 1/3$  e  $t = 3/2$  para a rede CS ( $z = 6$ ).

### 2.1.3. Teoria de Tunelamento-Percolação

Como mostrado anteriormente (figura 3), os valores previstos para o expoente crítico  $t$  obtido com as teorias de aglomerados, rede de resistores e meio-efetivo, estão na faixa  $2,0 \geq t > 1,5$ . Entretanto, um grande número de resultados experimentais, em uma vasta classe de compósitos do tipo condutor-isolante, [31, 42] mostrou que  $t$  varia na faixa  $12 > t > 1,5$ . A discrepância entre os numerosos resultados experimentais e as previsões teóricas disponíveis são ainda um assunto não resolvido. A grande dificuldade [42] na comparação das previsões teóricas com os resultados experimentais parece ser a falta de informação experimental sobre a geometria estrutural local dos compósitos. Visando eliminar essa discrepância e explicar os resultados experimentais, foi proposta uma nova abordagem chamada Teoria de Tunelamento-Percolação (TTP).

De acordo com a TTP assume-se que as partículas condutoras estão incorporadas em uma matriz isolante e que o transporte elétrico entre as partículas ocorre devido tanto à percolação como ao tunelamento. A coexistência de tunelamento e percolação foi recentemente estabelecida por experimentos sondando a conectividade elétrica de vários sistemas não-organizados [31, 43, 44]. A condutividade elétrica de tunelamento  $\sigma_L$  de baixo campo de muitos materiais não organizados tem uma dependência de temperatura que pode ser expressa na forma  $\sigma_L \sim \exp(-b/T^p)$ . O valor  $p = 1/4$ , encontrado em muitos dos semicondutores amorfos e vidros semicondutores, foi previsto por Mott [45] usando o modelo de condutividade por “saltos” (*hopping*) entre estados localizados. Existem evidências [43] de que  $p = 1/2$  para metais granulares, ou seja, para finas partículas metálicas dispersas em uma matriz dielétrica, e de que este comportamento pode ser explicado por um efeito estrutural.

Quando efeitos de cargas elétricas na superfície dos grãos são desprezíveis comparados com o processo de tunelamento, assume-se que a condutividade por tunelamento é dada por [31],

$$\sigma = \sigma_o \exp[-2(r-D)/\varphi] \quad (2.7)$$

onde  $\sigma_o$  é uma constante,  $\varphi$  é o fator de tunelamento, da ordem de poucos nm,  $r$  é a distância entre os centros de duas esferas condutoras vizinhas de diâmetro  $D$  ( $r \geq D$  para partículas impenetráveis).

Considerando-se a condutividade de tunelamento  $\sigma$  dada pela Eq. 2.7 e seguindo os cálculos feitos por P.M.Kogut e J.Straley [46], Balberg [47] e Grimaldi e Balberg [42], pode ser mostrado que a *condutividade de percolação-tunelamento*  $\Sigma$  próxima ao limiar é escrita como

$$\Sigma \sim (p - p_c)^\tau, \quad (2.8)$$

onde o novo expoente crítico  $\tau$  é dado por,

$$\begin{aligned} \tau &= t & \text{se } \zeta < 0 \\ \tau &= t + 1/(1 - \zeta) & \text{se } 0 < \zeta < 1 \end{aligned} \quad (2.9)$$

onde  $\zeta = 1 - \phi/2(f - D)$ , onde  $f$  é a distância média entre partículas.

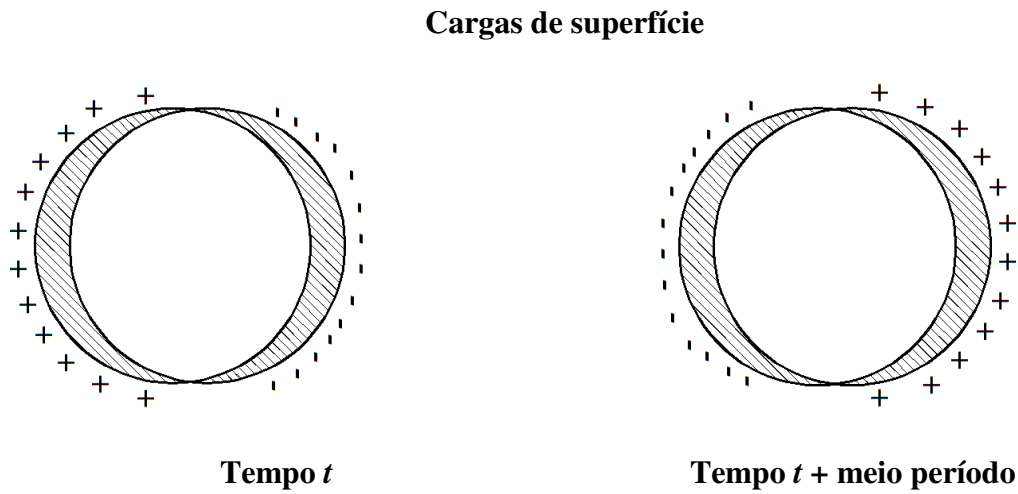
No APÊNDICE B mostramos a obtenção da Eq. 2.9.

## 2.2. Ressonância de Plasma de Superfície

Quando o raio da partícula ( $R$ ), ou grão, é muito menor do que o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação incidente ( $R \ll \lambda$ ), podemos aplicar o modelo eletrostático (regime quasi-estático) para explicar a resposta óptica [16]. Vamos considerar que as cargas positivas do grão são imóveis enquanto que suas cargas negativas, os elétrons de condução, têm mobilidade quando sujeitos ao campo elétrico de uma dada radiação. O deslocamento das cargas negativas em relação às cargas positivas cria um dipolo (figura 4) com força restauradora que impõe uma frequência de ressonância ao sistema. Desta forma, os elétrons livres (plasmons) do grão agem como um sistema oscilatório com uma frequência de ressonância associada. Como a razão área de superfície/volume é grande para grãos pequenos, a maior contribuição vem dos elétrons da superfície, sendo o efeito conhecido como ressonância de plasmons de superfície ou ressonância de plasma de superfície.

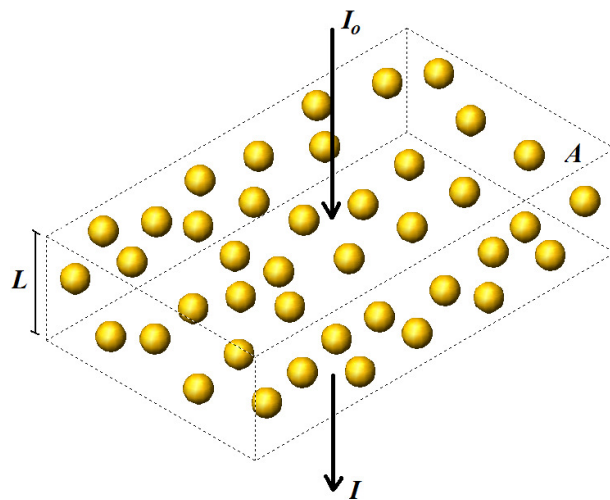
Uma das formas de se estudar esse efeito é através de espectroscopia óptica, quando se torna possível detectar a absorção gerada pelo efeito. A posição, intensidade e largura do pico no espectro dependem do tamanho e forma das partículas, do seu material e do meio onde estão contidas.





**Figura 4 – Comportamento oscilatório das cargas de um grão metálico sujeito a um campo elétrico.**

As propriedades ópticas de pequenas partículas foram descritas por Mie em 1908 quando ele utilizou as equações de Maxwell para obter soluções rigorosas para absorção e espalhamento por uma esfera homogênea. Vamos aqui mostrar resumidamente como podemos a partir da teoria de Mie obter as equações utilizadas na interpretação dos nossos dados experimentais. Assim, consideramos um alvo formado por uma coleção de esferas randomicamente distribuídas e separadas por distâncias maiores do que o comprimento de onda da radiação incidente, de tal modo que elas espalham a luz independentemente (vide fig. 5). A radiação incidente com intensidade  $I_0$  atravessa o alvo de área  $A$  e espessura  $L$ .



**Figura 5 – Amostra com espalhadores (ou absorvedores) uniformemente distribuídos.**

A radiação que sai da amostra tem intensidade dada por [48]:

$$I = I_0 e^{-N\sigma_{ext}L} \quad (2.10)$$

onde  $N$  é densidade volumétrica de partículas e  $\sigma_{ext}$  a seção de choque de extinção.

A radiação perde parte de sua intensidade por absorção e por espalhamento, sendo assim, a seção de choque de extinção  $\sigma_{ext}$  é dada pela somas das seções de choque de absorção e espalhamento:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{esp} \quad (2.11)$$

Vamos olhar para o que ocorre com uma esfera para saber como é calculado o coeficiente de extinção  $\sigma_{ext}$ . Quando uma onda plana de radiação eletromagnética incide sobre uma esfera, a onda resultante é a superposição de uma onda plana mais ondas esféricas emergentes, como representado na figura 6. Além do espalhamento pode haver absorção, que ocorre quando o vetor de *Poynting* tem direção radial e sentido apontado para o centro da esfera. A absorção é responsável por dissipar a radiação incidente em calor enquanto que o espalhamento desvia a luz da direção de incidência.

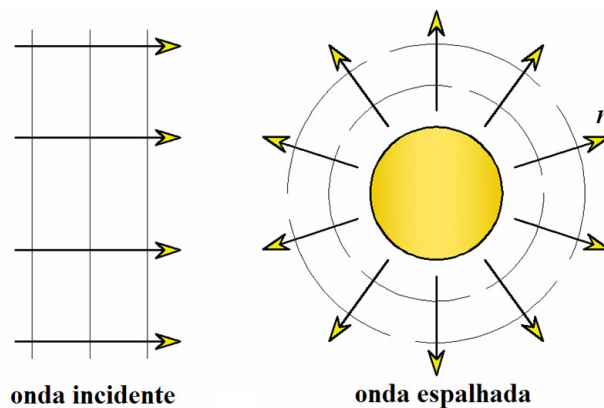


Figura 6 – Espalhamento da radiação por uma esfera

Os campos externos à esfera são escritos como uma soma dos campos elétrico ( $\mathbf{E}$ ) e magnético ( $\mathbf{B}$ ) da onda incidente e da onda espalhada [49]:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(x) &= \mathbf{E}_{inc} + \mathbf{E}_{esp} \\ \mathbf{B}(x) &= \mathbf{B}_{inc} + \mathbf{B}_{esp} \end{aligned} \quad (2.12)$$

A partir de condições de contorno, que dependem das propriedades da esfera espalhadora, calculam-se  $\mathbf{E}_{esp}$  e  $\mathbf{B}_{esp}$  e a partir deles as potências de espalhamento e absorção:

$$P_{esp} = -\frac{cR^2}{8\pi} \operatorname{Re} \int \mathbf{E}_{esp} \cdot (\mathbf{n} \times \mathbf{B}_{esp}^*) d\Omega$$

$$P_{abs} = \frac{cR^2}{8\pi} \operatorname{Re} \int \mathbf{E} \cdot (\mathbf{n} \times \mathbf{B}^*) d\Omega$$
(2.13)

onde  $c$  é a velocidade da luz,  $R$  é o raio da esfera,  $\mathbf{n}$  é a normal externa na direção radial e  $\Omega$  é o ângulo sólido.

Com as potências  $P_{inc}$ ,  $P_{esp}$  e  $P_{abs}$  calculamos as respectivas secções de choque, lembrando que  $\sigma_x = P_x/P_{inc}$  [49]. Assim, as secções de espalhamento e absorção, respectivamente, são dadas por:

$$\sigma_{esp} = -\frac{\pi}{k} \sum_l (2l+1) [ |a_l|^2 + |b_l|^2 ]$$
(2.14a)

$$\sigma_{abs} = -\frac{\pi}{k} \sum_l (2l+1) [ 2 - |a_l+1|^2 - |b_l+1|^2 ]$$
(2.14b)

onde  $k$  é o número de onda e os coeficientes  $a_l$  e  $b_l$  descrevem a contribuição das oscilações das ondas parciais de ordem  $l$ , elétricas (e magnéticas) para determinadas condições de contorno.

A secção de choque total  $\sigma_t$ , ou também de extinção  $\sigma_{ext}$ , é dada pela soma:

$$\sigma_t = \sigma_{ext} = \sigma_{esp} + \sigma_{abs} = -\frac{\pi}{k} \sum_l (2l+1) \operatorname{Re}[a_l + b_l]$$
(2.14c)

Quando as partículas de raio  $R$  (na ordem de nanômetros) são muito menores do que o comprimento de onda da luz ( $R \ll \lambda$ ) [16, 50], o espalhamento é desprezível, sendo a extinção causada somente por absorção. Pode-se reescrever a Eq. 2.14b, para o caso de absorção, em termos do coeficiente de absorção  $\kappa = N\sigma_{ext}$  [50]:

$$\frac{\kappa}{NV} = \frac{3\pi\epsilon_m^{3/2}}{\lambda\alpha^3} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) [ 2 - |a_l+1|^2 - |b_l+1|^2 ]$$
(2.15)

onde  $N$  é o número de esferas por unidade de volume do material,  $V$  é o volume de cada esfera,  $NV$  é a concentração volumétrica de partículas,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $\varepsilon_m$  é a constante dielétrica do meio e  $\alpha = 2\pi R\varepsilon_m^{1/2}/\lambda$ .

Utilizando-se os coeficientes  $a_l$  e  $b_l$  [50] para partículas muito menores do que o comprimento de onda da radiação incidente ( $R \ll \lambda$ ), em que a absorção é causada principalmente por oscilação do dipolo elétrico, obtém-se a equação a seguir, independente de  $R$ , em função da frequência da radiação incidente ( $\omega$ ):

$$\kappa(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} NV\varepsilon_m^{3/2} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (2.16a)$$

onde a parte real ( $\varepsilon_1$ ) e a parte imaginária ( $\varepsilon_2$ ) da função dielétrica  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  são calculadas pelo uso do índice de refração  $n + ik$ , lembrando-se que  $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$  e  $\varepsilon_2 = 2nk$ . Ou ainda, podemos reescrever a equação 2.16a em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ):

$$\kappa(\lambda) = \frac{18\pi NV\varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2(\lambda)}{[\varepsilon_1(\lambda) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\lambda)^2} \quad (2.16b)$$

O pico da função  $\kappa(\omega)$  dada por (2.16a) (ressonância) ocorre para uma dada frequência  $\omega$  quando  $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$ , pois  $\varepsilon_2(\omega)$  não varia muito na vizinhança da ressonância [16].

O caminho óptico  $L$ , a absorbância  $A(\lambda)$  e o coeficiente de absorção  $\kappa(\lambda)$  estão relacionados pela expressão [51]:

$$A(\lambda) = \frac{\kappa(\lambda)/\ln(10)}{L} \quad (2.17)$$

### 2.3. Análise Teórica do Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos

O espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS – *Small Angle X-ray Scattering*) [52,5] é de fundamental importância na caracterização de materiais nanoestruturados [54] uma vez que permite considerar peculiaridades de sistemas desorganizados, tais como dimensão fractal e distâncias de correlação. Como exemplos, temos os estudos de nanopartículas metálicas [55,56], sílica [57,58] e mistelas globulares [59]. As estruturas

estudadas devem ter tamanhos entre décimos de nanômetros até 100 nm. Apresentamos aqui brevemente as abordagens teóricas utilizadas na interpretação dos dados experimentais. Uma extensa revisão das teorias foi realizada em publicação apresentada no ANEXO B.

A intensidade do espalhamento de raios-X,  $I(q)$ , é experimentalmente determinada em função do vetor de espalhamento  $\mathbf{q}$  cujo módulo é dado por  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raios-X e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento. Como os compósitos estudados neste trabalho são macroscopicamente isotrópicos, as intensidades irão depender unicamente do módulo de  $\mathbf{q}$ , que para o SAXS é dado por  $q \approx (2\pi/\lambda)\theta$ . Para entender os nossos filmes, vamos mostrar como são feitos os cálculos para casos mais simples como: (2.3.1) Espalhamento de um único monômero, (2.3.2) Agregado monodispersivo diluído e (2.3.3) *Cluster* denso monodispersivo. Finalmente veremos como levar em conta os efeitos de fractalidade em nossos filmes em (2.3.4) Agregados fractais monodispersivos: *clusters* diluídos e densos e em (2.3.5) Agregados fractais monodispersivos e polidispersivos.

### 2.3.1. Cálculo do espalhamento de um único monômero.

Consideraremos primeiramente compósitos formados por monômeros bem separados entre si, o suficiente para assumirmos que contribuem independentemente para a intensidade espalhada. De acordo com a abordagem teórica de Debye e Bueche [60] e Guinier [52], a intensidade espalhada  $I_1(q)$ , devido a um único monômero, é dada por:

$$I_1(\mathbf{q}) = I_e(q) \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \quad (2.18)$$

onde  $I_e(q)$  é a intensidade espalhada por um elétron,  $V$  e  $\rho(\mathbf{r})$  são, respectivamente, o volume e a densidade eletrônica do monômero.

Assumindo-se que  $\rho(\mathbf{r})$  apresenta simetria radial, ou seja,  $\rho(\mathbf{r}) = \rho(r)$  e tomando-se  $\mathbf{q} = q\mathbf{z}$ , onde  $\mathbf{z}$  é o versor na direção do eixo  $z$ , resolve-se as integrais de volume de (2.18), utilizando coordenadas esféricas polares (ANEXO B) para se obter:

$$I_1(q) = I_e(q) \left\{ \int_0^\infty \rho(r) 4\pi r^2 dr \left[ \frac{\sin(qr)}{qr} \right] \right\}^2 \quad (2.19)$$

Considerando a unidade de espalhamento como uma esfera de raio  $r_o$  e densidade eletrônica  $\rho(r) = \text{constante} = \rho$  para  $r \leq r_o$  e  $\rho(r) = 0$  para  $r > r_o$  podemos verificar, utilizando (2.19) que

$$I_1(q) = I_e(q) \left\{ 3\rho v_o \frac{[\sin(qr_o) - qr_o \cos(qr_o)]}{(qr_o)^3} \right\}^2 = I_e(q) F(q)^2 \quad (2.20)$$

onde  $v_o$  é o volume do objeto espalhador e  $F(q)$  é o fator de forma de um único monômero dada por:

$$F(q) = 3\rho v_o \frac{[\sin(qr_o) - qr_o \cos(qr_o)]}{(qr_o)^3} \quad (2.21)$$

No caso geral, se todas as partículas espalhadoras do sistema são idênticas (mesmas formas, tamanhos e composição), dizemos que o sistema é monodispersivo. Se os espalhadores do sistema são diferentes nesses aspectos, chamamos o sistema de polidispersivo.

### 2.3.2. Agregado monodispersivo diluído

Assumiremos no que segue que nossa amostra é um agregado (porção macroscópica da amostra) monodispersivo diluído composto de monômeros esféricos de raio  $r_o$ , densidade  $\rho(r) = \rho$  para  $r \leq r_o$  e  $\rho(r) = 0$  para  $r > r_o$ . Assume-se também que no nosso agregado (com volume  $V$ ) os monômeros são separados entre si por uma distância suficiente que torna plausível que cada um tenha uma contribuição independente para a intensidade espalhada. Nestas condições a intensidade total de espalhamento  $I_o(q)$  devido ao sistema será dada por, omitindo-se por simplicidade o fator  $I_e(q)$ ,

$$I_o(q) = N_o I_1(q) = N_o \rho^2 v_o^2 P(q) \quad (2.22)$$

onde  $N_o$  é o número de monômeros espalhadores e  $P(q) = \left\{ 3[\sin(qr_o) - qr_o \cos(qr_o)] / (qr_o)^3 \right\}^2$ .

Agora vamos considerar o caso de uma solução diluída desses monômeros esféricos distribuídos em um meio homogêneo com densidade eletrônica constante  $\rho_o$ . Como é sabido [52,53], um meio homogêneo não espalha raios-X em baixos ângulos, apenas a diferença  $\Delta\rho = \rho - \rho_o$  é relevante para o espalhamento. Nestas condições a intensidade total é

$$I_o(q) = N_o \Delta\rho^2 v_o^2 P(q) \quad (2.23)$$

### 2.3.3. Cluster denso monodispersivo

A equação (2.23) dá a intensidade de espalhamento produzida por um único *cluster*, ou por agregado, formado por  $N_o$  monômeros muito bem separados. Entretanto [52], quando esses monômeros formam um *cluster* denso a intensidade é dada de acordo com a abordagem proposta por Zernicke and Prins [62] para um *cluster* isotrópico denso [52, 57-59]:

$$I(q) = I_o(q)S(q) = I_o(q) \left\{ 1 + 4\pi\Phi \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 \left[ \frac{\sin(qr)}{qr} \right] dr \right\} \quad (2.24)$$

onde  $I_o$  é dada pela Eq. 2.23 e a função  $S(q)$  é chamada de fator de estrutura das partículas. A função  $g(r)$  é dada por [63,64]:

$$g(r) = \left( \frac{1}{\Phi} \right)^2 n^{(2)}(r) \quad (2.25)$$

onde  $\Phi = N_o/V$  e  $n^{(2)}(r)$  é a função de correlação de 2 partículas

Para um agregado fractal Euclidiano de 3 dimensões, o número total de partículas  $N(r)$  dentro de uma região esférica de raio  $r$ , cujo centro coincide com o centro da partícula central é dado por:

$$N(r) = \Phi \int_0^r g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.26)$$

lembrando-se que  $\rho(\mathbf{r})$  e  $g(\mathbf{r})$  apresentam simetria radial, ou seja,  $\rho(\mathbf{r}) = \rho(r)$  e  $g(\mathbf{r}) = g(r)$ .

Como é sabido [63, 64],  $\Phi g(r)$  representa a probabilidade por unidade de volume de se achar uma partícula a uma distância  $r$  da partícula que está situada na origem.

A função  $g(r)$  pode ser calculada [63, 64] considerando-se o potencial de interação entre pares de partículas  $u(r)$  do sistema. Usando-se Eq. 2.24 e a função  $g(r)$ , calculamos o fator de estrutura  $S(q)$  que pode ser comparado com o mesmo fator obtido da curva experimental de  $I(q)$  [63, 64].

Desta forma, para um *cluster* isotrópico denso de volume  $V$ , composto por  $N_o$  partículas esféricas de raio  $r_o$  e densidade eletrônica constante (ou média)  $\rho$ , a intensidade espalhada  $I(q)$  é dada por:

$$I_o(q) = N_o(\Delta\rho)^2 v_o^2 P(q)S(q) \quad (2.27)$$

onde  $P(q)$  e  $S(q)$  são mostradas nas equações 2.22 e 2.24, respectivamente.

#### 2.3.4. Agregados fractais monodispersivos: *clusters* diluídos e densos

Sabe-se [54, 65, 66] que a microestrutura complexa e o comportamento de uma grande variedade de materiais e sistemas podem ser caracterizados quantitativamente usando-se as idéias de distribuições fractais. Conceitos de fractalidade nos dão uma importante ferramenta para caracterizar a geometria e estrutura de superfície de materiais heterogêneos e correlações de longa-distância que freqüentemente existem na sua morfologia. Mesmo se o material não possui propriedades fractais em escalas de comprimento significativas, os conceitos de geometria fractal fornecem meios úteis de obter informações importantes sobre a estrutura do material [54]. Sendo assim, vamos analisar o caso geral dos agregados fractais.

A intensidade  $I(q)$  depende de dois diferentes tipos de fractalidades: (A) fractalidade de superfície dos monômeros e dos *clusters* e (B) fractalidade de massa do conjunto de monômeros.

(A) Os efeitos de espalhamento devido à fractalidade de superfície dos monômeros em um *cluster* diluído foram estimados por Bale e Schmidt [67]. Considerando-se a superfície fractal de interface do monômero, eles calcularam a intensidade do espalhamento devido a um monômero esférico. Eles mostraram que a função  $I_o$  dada por (2.23) deve ser substituída por uma nova função  $I_o^s(q)$ . Para grandes valores de  $q$  a intensidade  $I_o^s(q)$  é dada por:



$$I_o^s(q) \propto \frac{\pi N_0 (\Delta\rho)^2 \Gamma(5-d) \sin[\pi(D_s - 1)/2]}{q^{(6-D_s)}} \quad (2.28)$$

onde  $\Gamma(x)$  é a função gama,  $d$  é a dimensão Euclidiana da amostra e  $D_s$  é a dimensão fractal da superfície do monômero. Estamos assumindo aqui que os monômeros têm uma estrutura interna homogênea, sem fractalidade de volume.

(B) Vamos ver agora como avaliar os efeitos de fractalidade de massa do *cluster*. Da Eq. (2.26) obtemos

$$dN(r) = \Phi g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.29)$$

Um agregado fractal, dentro do contexto matemático, é caracterizado por uma distribuição espacial de espalhadores individuais dados por [66]:

$$N(r) = (r/r_o)^{D_f} \quad (2.30)$$

onde  $D_f$  é a dimensão fractal de massa. A diferenciação da Eq. 2.30 e a identificação com Eq. 2.29 dá a probabilidade por unidade de volume,

$$\Phi g(r) = (D_f / 4\pi r_o^{D_f}) r^{D_f-3} \quad (2.31)$$

Já que  $D_f$  é menor do que 3 [65, 66],  $g(r)$  dado pela equação anterior vai a zero para grandes valores de  $r$ , o que claramente não tem sentido físico. Para grandes valores de  $r$  a amostra apresenta uma densidade macroscópica, uniforme, com flutuações desprezíveis. Como é sabido, de acordo com a teoria de líquidos [63,64],  $g(r) \rightarrow 1$  when  $r \rightarrow \infty$ . Para eliminar esses problemas e evitar a divergência na avaliação de  $S(q)$  foi proposta a distância de corte  $\xi$ , conhecida como distância de correlação, para descrever o comportamento físico da função de correlação de duas partículas para grandes distâncias. Assim, foi mostrado que:

$$\Phi[g(r) - 1] = (D_f / 4\pi r_o^{D_f}) r^{D_f-3} \exp(-r/\xi) \quad (2.32)$$

O significado de  $\zeta$  é apenas qualitativo e tem que ser especificado para cada situação em particular. De modo geral,  $\zeta$  representa a distância característica acima da qual a distribuição de massa no *cluster* não é mais descrita por uma lei fractal. O significado é análogo a distância de correlação associada à rugosidade de materiais desorganizados [69, 70].

Substituindo-se Eq. (2.32) em (2.24) conseguimos a função  $S^V(q)$  [58,59]

$$S^V(q) = (D_f / r_o^{D_f}) \int_0^{\infty} r^{D_f-1} \exp(-r/\xi) [\sin(qr)/qr] dr \quad (2.33)$$

$$= 1 + (1/qr_o)^{D_f} \{D_f \Gamma(D_f - 1) / [1 + 1/(q\xi)^2]^{(D_f-1)/2}\} \sin[(D_f - 1) \tan^{-1}(q\xi)]$$

Dessa forma, devido a fractalidade de massa e a fractalidade de superfície dos monômeros, temos agora ao invés da Eq. 2.27:

$$I(q) = I_o^s(q) S^V(q) \quad (2.34)$$

onde  $S^V(q)$  é dada pela Eq. (2.33) e  $I_o^s(q)$  é dada em [67]. Para grandes valores de  $q$ ,  $I_o^s(q)$  é dada pela Eq. (2.28).

Para um sistema monodispersivo, podemos considerar a intensidade  $I(q) \sim S^V(q)$ , assim, podemos utilizar a Eq. 2.33 para analisar dados experimentais, sendo os parâmetros ajustáveis  $D_f$ ,  $\xi$  e  $r_o$ .

De acordo com a relação de incerteza de momento-posição  $\Delta p \Delta r \geq \hbar$  onde  $\Delta p = \hbar q$  vemos que o raio  $R \sim \Delta r$  da região dentro da qual o espalhamento de raios-X é produzido pode ser estimado por  $R \sim 1/q$ . Vamos obter a função  $I(q)$  para alguns limites especiais de  $q$ .

(a)  $q\xi \ll 1$  e, conseqüentemente,  $qr_o \ll 1$

Neste caso  $I_o(q) \rightarrow N_o(\Delta\rho)^2 v_o^2$  e  $S^V(q) \rightarrow \Gamma(D_f+1)(\xi/r_o)^{D_f} \{1 - [D_f(D_f+1)/6]q^2\xi^2\}$  resultando em uma função  $I(q)$  que tem um comportamento do tipo Guinier

$$I(q) = N_o \Delta\rho v_o^2 \Gamma(D_f + 1) (\xi/r_o)^{D_f} \{1 - [D_f(D_f + 1)/6]q^2\xi^2\} \quad (2.35)$$

$$\approx N_o (\Delta\rho)^2 v_o^2 \Gamma(D_f + 1) (\xi/r_o)^{D_f} \exp[-D_f(D_f + 1)\xi^2 q^2 / 6]$$

De acordo com a Eq. (2.35), o raio de giro geral ( $D_f, \xi$ ) para partículas esféricas é dado por:

$$R_g(D_f, \xi) = [D_f(D_f + 1)/2]^{1/2} \xi \quad (2.36)$$

Ao invés de  $R_g = (3/5)^{1/2} r_0$  dado por Guinier[52] que é válido quando a fractalidade é desprezível. O raio do *cluster* é definido pela Eq.(2.36). Dentro da esfera de raio  $R_g \sim \xi$ , onde os monômeros estão arranjados, existe um efeito de correlação entre eles. A distância de correlação  $\xi$  representa a distância característica acima da qual a distribuição de massa não é mais descrita por uma lei fractal.

De acordo com a relação de incerteza de momento, a transferência de momento  $q$  na região do *cluster* é dada aproximadamente por  $q \sim 1/R_g \sim 1/\xi$ .

(b)  $\underline{1/\xi \ll q \ll 1/r_0}$

Nesta faixa de  $q$ ,  $I_0(q)$  tende a  $N_0(\Delta\rho)^2 V_0^2$ ,  $S^V(q) \propto q^{-D_f}$  e, conseqüentemente,  $I(q)$  é aproximadamente igual a  $q^{-D_f}$ . Nesta região o gráfico de  $\log I(q) \times q$  é geralmente usado para estimar a dimensão fractal [57-59] medindo-se a inclinação da curva. Para materiais homogêneos com  $D_f = 3$  obtemos  $I(q) \propto q^{-3}$ . Uma vez que  $D_f \leq 3$  verificamos que conforme  $q$  aumenta  $I(q)$  é maior para fractais de massa do que para agregados homogêneos.

Na faixa fractal, ou seja quando  $1/\xi \ll q \ll 1/r_0$ , os raios  $R$  das regiões de espalhamento estão no intervalo  $\xi > R > r_0$ .

(c)  $\underline{qr_0 \gg 1}$

Neste caso  $S^V(q) \rightarrow 1$  e existem duas possibilidades para  $I_0(q)$ : quando as superfícies dos monômeros são lisas, ou seja, quando  $D_s = 2$  e quando as superfícies são fractais, ou seja  $D_s > 2$ .

No primeiro caso, ou seja, quando  $D_s = 2$  verificamos que  $F^2(q) \rightarrow \frac{9(qr_0)^4}{4}$ . Isto implica que  $I(q)$  se torna

$$I(q) = \frac{2\pi(\Delta\rho)S_0}{q^4} \quad (2.37)$$

onde  $S_0 = N_0 \pi r_0^2$  é a área total dos monômeros. A Eq. 2.37 que prediz a intensidade  $I(q) \sim 1/q^4$  é conhecida como *lei de Porod* [52,53].

No segundo caso, ou seja, quando  $D_s > 2$  obtemos usando Eq. (2.28):

$$I(q) \propto N_0 (\Delta\rho)^2 \frac{\Gamma(5-d) \sin[\pi(D_s - 1)/2]}{q^{-(2D-D_s)}} \quad (2.38)$$

que é a generalização da *lei de Porod* mostrando que, para valores altos de  $q$ , devido a fractalidade de superfície dos monômeros, a intensidade é  $I(q) \propto q^{-\gamma} \propto 1/q^{-(2D-D_s)}$ , ao invés de  $I(q) \propto 1/q^4$ .

Note que para  $D_s = 2$  (superfícies lisas), a Eq. (2.38) fica igual a Eq. (2.37). Como  $3 > D_s \geq 2$ , o expoente de  $q$ ,  $6-D_s$ , cai entre 3 e 4 [54, 58, 59], a dependência  $1/q^4$  não é facilmente distinguível da superfície lisa com  $D_s = 2$ . De toda forma, a fractalidade de superfície tende a aumentar  $I(q)$  conforme  $q$  aumenta.

### 2.3.5. Agregados fractais monodispersivos e polidispersivos

Na seção 2.3.4 mostramos como calcular a intensidade  $I(q)$  devido a um *clusters* denso isotrópico fractal formado por  $N_0$  monômeros esféricos idênticos com raio  $r_0$  e densidade eletrônica uniforme  $\rho$ . O raio do *clusters* é definido como o raio de giro  $R_g = [D_f(D_f+1)/2]^{1/2} \xi$ .

Analisamos agora  $I(q)$  devido a um arranjo (agregado) de *clusters*. Dizemos que um agregado é monodispersivo quando composto de  $N$  *clusters* idênticos que têm o mesmo raio e o mesmo número  $N_0$  de monômeros idênticos. Aqui dizemos que um agregado é polidispersivo quando formado por  $N$  *clusters* que têm diferentes raios de giro e número diferente de monômeros iguais. Assumimos que todos os *clusters* têm a mesma dimensão fractal de massa  $D_f$ . Também todos os monômeros têm mesma dimensão fractal de superfície  $D_s$ .

(A) Agregado polidispersivo diluído

Então, vamos assumir que nosso agregado polidispersivo é formado por uma coleção diluída de  $N$  *clusters* fractais que tem raio  $\{R_i\}_{i=1,\dots,N}$ , cada raio correspondente a  $N_{oi}$  monômeros com superfícies lisas ( $D_s = 2$ ). Indicando-se por  $N(i)_{i=1,\dots,N}$  o número de *clusters* de

raio  $R_i$  vemos, que a intensidade de SAXS gerada por um agregado polidispersivo é proporcional a  $I_{pol}(q)$ , dada por:

$$I_{pol}(q) = \sum_{i=1..N} N(i)I_i(q) \quad (2.39)$$

onde, de acordo com as Eq. (2.23) e (2.33),  $I_i(q) = I_{oi}(q)S_i^v(q)$ ,

$$I_{oi}(q) = N_{oi}(\Delta\rho)^2 v_o^2 P(q) = N_{oi}(\Delta\rho)^2 v_o^2 \left\{ 3 \frac{[\sin(qr_o) - qr_o \cos(qr_o)]}{(qr_o)^3} \right\}^2 = I_e(q)F(q)^2 \quad (2.40)$$

e

$$S_i^v(q) = 1 + (1/qr_o)^{D_f} \left\{ D_f \Gamma(D_f - 1) / [1 + 1/(q\xi_i)^2]^{(D_f - 1/2)} \right\} \sin[(D_f - 1) \tan^{-1}(q\xi)]$$

Note que todos os *clusters* têm a mesma dimensão fractal  $D$  mas *clusters* diferentes têm diferentes distâncias de correlação  $\xi_i$ , já que  $R_i = [D_f(D_f + 1)/2]^{1/2} \xi_i$ .

Considerando-se que o fator  $(\Delta\rho)^2 v_o^2 P(q)$  é o mesmo para todos os *clusters*,  $I_{pol}(q)$ , dado pela Eq. (2.39), pode ser colocada em uma forma mais compacta:

$$I_{pol}(q) = (\Delta\rho)^2 v_o^2 P(q) \sum_{i=1..N} N(i)N_{oi}S_i^v(q) \quad (2.41)$$

Para uma amostra monodispersiva formada por  $N$  *clusters* idênticos, a intensidade  $I_{mon}(q)$ , usando Eq. (2.41) é simplesmente dada por:

$$I_{mon}(q) = NN_o(\Delta\rho)^2 v_o^2 P(q)S^v(q) \quad (2.42)$$

Agora, vamos aplicar Eq. (2.41) para estudar um simples caso de agregado polidispersivo formado apenas de dois *clusters* de raios  $R_1$  e  $R_2$ . Supondo  $R_1 > R_2$  temos  $\xi_1 > \xi_2$ . Na região de  $q$  onde  $q\xi_1 \ll 1$  e  $qr_o \ll 1$  temos:

$$I_1(q) \propto \Gamma(D_f + 1)(\xi_1/r_o)^{D_f} \exp[-R_1^2 q^2 / 3] \quad (2.43)$$

onde  $R_1 = [D_f(D_f + 1)/2]^{1/2} \xi_1$ , de acordo com as Eq. (2.35) e (2.36), respectivamente.

Analogamente, na região onde  $q\xi_2 < 1$  e  $qr_o \ll 1$  nós temos

$$I_2(q) \propto \Gamma(D_f + 1)(\xi_2 / r_o)^{D_f} \exp[-R_2^2 q^2 / 3] \quad (2.44)$$

com  $R_2 = [D(D + 1)/2]^{1/2} \xi_2$ . Conseqüentemente,

$$I_{pol}(q) \propto f_1 I_1(q) + f_2 I_2(q) \quad (2.45)$$

onde  $f_1$  e  $f_2$ , com  $f_1 + f_2 = 1$ , são as porcentagens de *clusters* 1 e 2, respectivamente.

Com o gráfico  $\log I_{pol}(q) \times q^2$  [56] é possível fazer uma estimativa grosseira dos raios dos *clusters*  $R_1$  and  $R_2$  medindo-se as inclinações das curvas  $I_1(q)$  e  $I_2(q)$ .

A equação  $I_{pol}(q) \propto P(q)[f_1 I_1(q) + f_2 I_2(q)]$  pode ser usada para ajustar os dados experimentais em termos dos parâmetros ajustáveis  $D_f$ ,  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  e  $r_o$ ,  $f_1$  e  $f_2$ .

## CAPÍTULO III

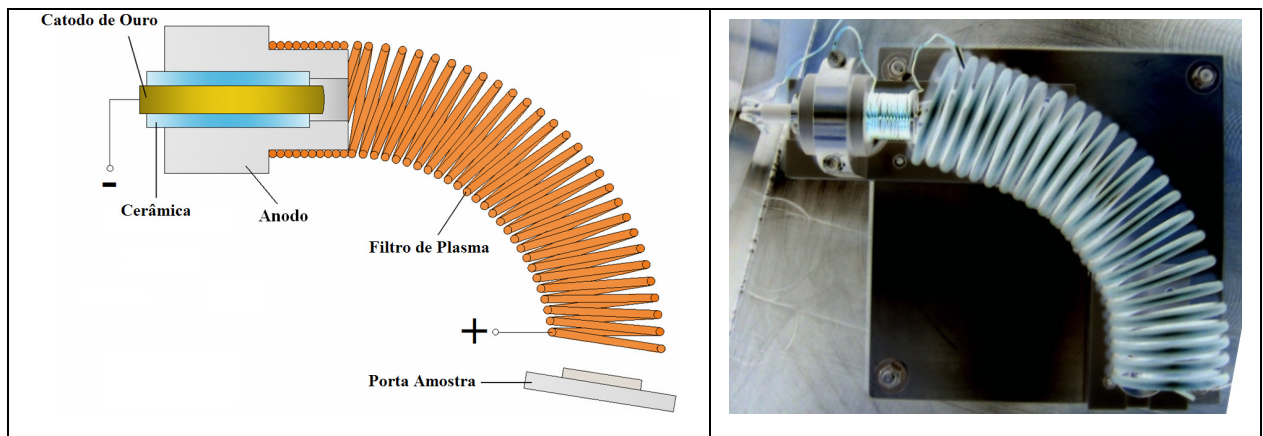
### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Preparação das amostras

##### 3.1.1. Plasma de arco catódico para implantação iônica

O arranjo consiste do canhão de plasma de arco catódico, filtro de partículas e porta amostras posicionados dentro de uma câmara em vácuo com pressão na ordem de  $10^{-6}$  torr ( $\sim 10^{-4}$  Pa) [81, 82]. O vácuo necessário é obtido através de um sistema de bombeamento composto de bomba turbomolecular e bomba criogênica, após pré-vácuo com bomba mecânica de dois estágios. Todo o sistema está localizado no Laboratório de Filmes Finos do IFUSP.

O canhão de plasma (figura 7) é formado por um catodo na forma de bastão cilíndrico feito do material do qual se deseja obter o plasma, no caso deste trabalho, um catodo de ouro, envolto em uma cerâmica que é posicionada dentro de um anodo cilíndrico de aço inoxidável. É disparada uma descarga pulsada entre anodo e catodo por arco elétrico, provocando um faiscamento distribuído aleatoriamente na superfície do catodo (*cathode spots*) e gerando o plasma de seu material. O filtro de partículas consiste de um tubo de cobre enrolado como um túnel curvado, na forma de um quarto de toróide, e é ligado eletricamente em série com o canhão de plasma. A corrente de descarga com cerca de 200 A passa por essa bobina, gerando um campo típico de 10 mT em seu centro. O plasma é guiado por este campo até o porta amostras posicionado na saída do filtro de partículas.



**Figura 7 – a) Esquema do arranjo formado pelo canhão de plasma, filtro de partículas e porta amostras. b) Fotografia do arranjo.**

As macropartículas, também ejetadas do catodo, têm trajetórias praticamente retas devido à sua grande inércia, chocando-se com as paredes do filtro ou saindo pela tangente da toróide. Assim, a deposição do filme ocorre livre de contaminação dessas macropartículas, com excelente homogeneidade e alta pureza.

Processos de implantação iônica são geralmente realizados usando um feixe de íons formado em uma fonte de íons apropriada, mas essa abordagem torna-se complicada quando é necessário utilizar uma energia tão baixa quanto a utilizada nesse trabalho. Já o canhão de plasma catódico forma uma corrente unidirecional de plasma neutro. É característica da técnica que o plasma metálico formado no catodo pela descarga contenha íons com energia de deriva tipicamente na faixa de 20-200eV, dependendo do material do catodo e, portanto, das espécies do plasma [83]. Para o Au, usado nesse trabalho, a energia de deriva dos íons é de 49 eV. Podemos pensar na corrente de plasma como um feixe de íons de baixa energia imersos em um meio de elétrons (também de baixa energia), o que fornece um ótimo meio para implantação em tão baixa energia [84].

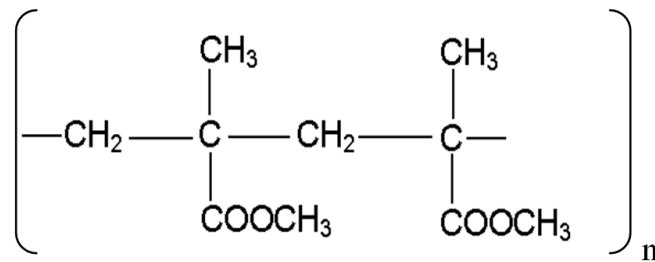
Todas as amostras produzidas neste trabalho, independentemente do tipo do substrato (solício, vidro, resina, como veremos a seguir), foram posicionadas a distância de 7 cm do final do filtro de partículas. Os pulsos de plasma têm frequência de 1 Hz e duração de 5 ms. A pressão base utilizada para as deposições foi da ordem de  $2 \times 10^{-6}$  torr.

### 3.1.2. PMMA (Polimetilmetacrilato)

O polímero PMMA (polimetilmetacrilato) é largamente utilizado como resiste para litografia quando alta resolução é necessária [85]. Soluções de PMMA são comercializadas com variedade de peso molecular e concentração e podem ser adquiridos juntamente com seus respectivos reveladores, que são reagentes que removem as regiões sensibilizadas pela radiação. No caso do PMMA essa radiação incidente pode consistir de feixe eletrônico ou iônico, raios-X e *deep-UV* (ultravioleta com comprimento de onda na faixa de aproximadamente 250 nm).

O polímero PMMA é formado por uma cadeia linear do tipo *backbone* ligada a uma cadeia éster e a um grupo metil [86], como mostrado na figura 8.





**Figura 8 – Cadeia polimérica do PMMA.**

O processo de litografia usando PMMA consiste basicamente em depositar uma camada fina e uniforme do material (de dezenas de nanômetros a alguns microns) em um substrato sólido e expor áreas seletivas desse material à radiação. No caso do PMMA, que é um resiste positivo, a incidência dessas radiações sobre sua superfície leva à quebra de cadeias moleculares, diminuindo seu peso molecular médio e viabilizando a remoção apenas das regiões sensibilizadas através do processo de revelação. O PMMA também pode funcionar como elétron resiste negativo quando sensibilizado com doses elevadas [87]. O PMMA utilizado nesse trabalho é 950 k A2, que significa solução de 2% de PMMA de peso molecular 950.000 g/mol em metoxibenzeno (*anisol*).

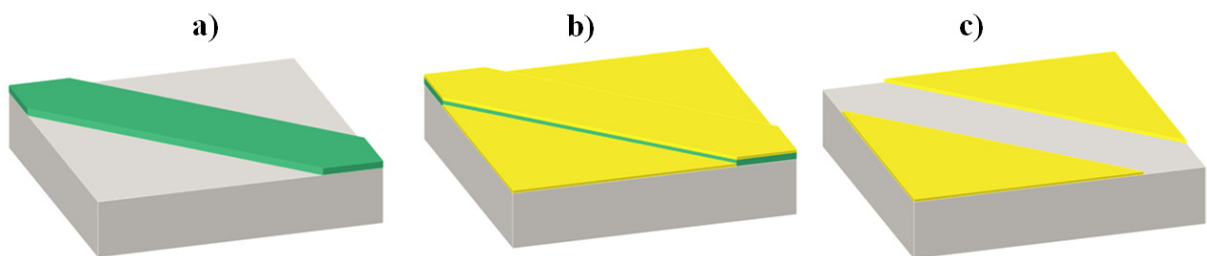
### 3.1.3. Processo de fabricação das amostras

A preparação dos filmes compósitos foi realizada da mesma maneira para todas as técnicas de caracterização, variando-se apenas o substrato e seu tamanho de acordo com os requisitos da técnica. Como será visto, para as caracterizações elétricas foram fabricados também contatos de filme espesso. Os substratos utilizados foram: vidro (para as caracterizações elétrica, óptica e para difração de raios-X), silício (para litografia por feixe de elétrons e AFM), resina polimérica (para microscopia eletrônica de transmissão) e mica (para espalhamento de raios-X a baixos ângulos).

Primeiramente os substratos foram aquecidos a 150°C por 10 minutos para remoção da água da superfície. PMMA 950 k foi depositado em quantidade suficiente para cobrir toda a superfície. O *spinner* (prato giratório) foi então acionado a 4000 rpm durante 50 segundos. Na etapa de cura, o PMMA foi aquecido à temperatura maior do que 150°C, acima de sua temperatura de transição vítrea para evaporação do solvente. A espessura de filme obtida foi de aproximadamente 50 nm.

Como já mencionado, para a deposição as amostras foram posicionadas a 7 cm do filtro de partículas e a pressão de deposição foi de  $\sim 2 \times 10^{-6}$  torr. Os parâmetros do canhão foram frequência de 1 Hz e 5 ms de duração de pulso.

A dose de implantação foi estimada a partir do número de pulsos. A calibração da dose de implantação por pulso de plasma foi feita pela medida da espessura do filme depositado em função do número de pulsos. A espessura do filme foi suficiente ( $\sim 20$  nm) para se ter uma boa estimativa e uma boa medida do degrau por AFM (Microscópio de Força Atômica). Para a formação do degrau, um pequeno substrato de silício foi marcado com tinta de uma caneta de retroprojektor (figura 9a) e um filme de Au foi depositado sobre o substrato (figura 9b) para um número conhecido de pulsos de plasma. Após a deposição a amostra é gentilmente enxaguada em acetona, removendo-se a tinta e junto o Au depositado sobre ela. Formamos assim um degrau bem definido (figura 9c), cuja espessura pôde ser medida precisamente por AFM. Três imagens, de área  $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ , de AFM de contato desses degraus foram capturadas e três medidas de espessura foram feitas em cada imagem. A taxa de deposição foi então calculada dividindo-se a espessura pelo número de pulsos utilizados na deposição. A taxa de deposição determinada foi de  $\sim 0,02$  nm/pulso.



**Figura 9 – Esquema de medição de espessura de filmes finos - a) pedaços de silício com traço de tinta, b) após deposição e c) após remoção da tinta.**

Diferentemente da produção de filmes finos, nos interessa a dose de implantação por pulso e não a espessura por pulso. Para se calcular o número de átomos de Au depositado utiliza-se a seguinte equação:

$$Dose[\text{átomos}/\text{cm}^2] = \frac{\text{espessura}[\text{cm}]\rho[\text{g}/\text{cm}^3]N_a[\text{átomos}/\text{mol}]}{M_a[\text{g}/\text{mol}]} \quad (3.1)$$

onde  $N_a$  é o número de Avogadro,  $\rho$  é a densidade do material e  $M_a$  a massa molar.

Utilizando a Eq. 3.1, a taxa de 0,02 nm/pulso corresponde a  $1,18 \times 10^{14}$  átomos/cm<sup>2</sup>/pulso. As doses de implantação foram confirmadas por RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*).

### 3.1.4. Litografia por Feixe de Elétrons

A técnica de litografia, inicialmente utilizando apenas luz visível, possibilitou o processo de fabricação planar utilizado até os dias de hoje na indústria microeletrônica. Desde então, a litografia vem sendo desenvolvida e otimizada em busca da miniaturização de *chips* e componentes micromecânicos e microeletrônicos. Atualmente, as diversas técnicas de litografia permitem a produção de padrões em escalas que variam de algumas poucas dezenas de nanômetros até dimensões macroscópicas como milímetros ou centímetros [88]. Vamos discutir nessa seção sobre a técnica de litografia realizada utilizando um feixe de elétrons.

Os detalhes do sistema NPGS (*Nanometer Pattern Generation System*), bem como o Microscópio Eletrônico de Varredura ao qual ele trabalha acoplado, situados no Laboratório de Filmes Finos, Instituto de Física da USP, está integralmente descrito em [2]. Brevemente, o NPGS é um sistema que controla as bobinas de varredura do MEV, movimentando o feixe de acordo com coordenadas obtidas de um desenho assistido por computador (CAD). A litografia é reproduzível, o que é garantido pelo processo utilizado.

Nesse trabalho, a novidade foi realizar a litografia por feixe de elétrons no PMMA com Au implantado, no compósito, para testar se o mesmo é litografável. Para isso fizemos o processo de calibração para a exposição. Os principais parâmetros que devem ser calibrados são a corrente do feixe (pA) e a sua dose ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), além de parâmetros de correção do microscópio, como foco e astigmatismo. O processo de calibração envolveu expor uma série de estruturas, um conjunto de 9 linhas de 24 quadrados de  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ , com uma dose diferente para cada uma das 9 linhas (10 a  $46 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  em passos de  $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), para uma mesma corrente escolhida (10 pA) com 30 keV de energia. Além disso, utilizamos 12 amostras com diferentes doses de implantação de Au, na faixa de  $(0,4 - 3,6) \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

Após a exposição, as amostras foram agitadas moderadamente em solução química reveladora durante 1 min e 30 s. O revelador utilizado foi diluição de 1 parte de metilisobutilcetona em 3 partes de álcool isopropílico, seguido de enxágüe em álcool isopropílico por 30 s para cessar o processo de revelação. Foi feita secagem em *spinner* a 3000 rpms durante 20 s.

As estruturas foram então caracterizadas por Microscopia de Força Atômica (item 3.3.5) para a produção de curvas de contraste.

### 3.2. Simulações de Interação dos Íons com a Matéria

#### 3.2.1. TRIM

O TRIM [89, 90] é um código de simulação amplamente utilizado pela comunidade científica nos seus diversos trabalhos de incidência de íons na matéria. Alguns dos motivos são o ambiente amigável do *software* e a rapidez dos cálculos, independente do valor da energia dos íons incidentes, e o fato de ser um *software* livre para uso acadêmico. O código faz simulações rápidas de colisões em substâncias amorfas utilizando caminho livre fixo entre colisões nucleares subsequentes. Sua principal vantagem é uma solução aproximada rápida da integral de espalhamento. Entretanto, as simulações TRIM são realizadas utilizando um alvo estático, ou seja, sendo estritamente válidas apenas no limite de baixas doses de implantação.

No TRIM entramos com o material do feixe de íons e sua energia, no caso Au com 49 eV e com o material do alvo. O PMMA tem estequiometria 8H - 5C - 2O (53,3%, 33,3% e 13,3%, respectivamente). A tabela 2 mostra os parâmetros utilizados para a simulação.

Tabela 2 - Parâmetros utilizados para a simulação da implantação do Au em PMMA.

Elemento	Estequiometria em átomos	Estequiometria em %	Energia de ligação de <i>bulk</i> (eV)	Energia de ligação de superfície (eV)
H	8	53,3	3	2
C	5	33,3	3	7,41
O	2	13,3	3	2

#### 3.2.2. TRIDYN

O TRIDYN [91, 92] é um programa de simulação de Monte Carlo baseado no TRIM, entretanto, ele leva em conta mudanças na composição do alvo devido aos átomos que acabaram de ser implantados e ao *sputtering* de material da superfície da amostra. Por causa das grandes mudanças de composição que ocorrem em implantação de altas doses, como nesse trabalho, o TRIDYN pareceu ser mais adequado do que o TRIM para simular esse

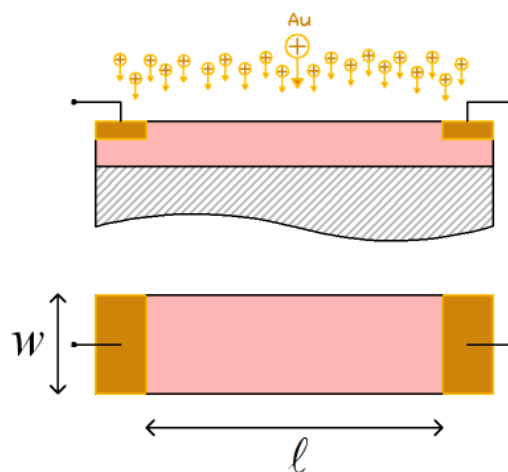
processo. O código tem limitações para o caso de colisões em energias muito baixas ( $< 1$  eV/unidade de massa atômica), segundo os autores. No nosso caso temos  $49 \text{ eV}/197 = 0,25$  eV/unidade de massa atômica. Em todo caso, o código já forneceu muito bons resultados para situações como a nossa [93].

No TRIDYN entramos também com os mesmos parâmetros da tabela 2, entretanto o *software* não é amigável nem possui interface gráfica. Há outros parâmetros de entrada, como a dose de implantação e a faixa em profundidade em que deve ser considerada a variação dinâmica de composição.

### 3.3. Caracterização das amostras

#### 3.3.1. Caracterização elétrica

Para a caracterização elétrica foram feitos contatos nas extremidades de três amostras de polímero depositado sobre substrato de vidro. Os fios foram fixados na superfície do polímero com cola de prata e foi realizada a deposição de aproximadamente 200 nm de filme de ouro por plasma, mascarando-se a área de  $\ell \times w$  onde seria feita a implantação (figura 10). As resistências elétricas foram medidas durante o processo de implantação de Au utilizando o sistema de aquisição de dados 34970A da Agilent. As medidas de resistência foram tomadas a cada 3 pulsos de plasma (sem a incidência de plasma), aguardando-se a estabilização do sistema para a leitura. Devemos lembrar que conhecemos o valor da dose por pulso (Eq. 3.1). Assim pudemos determinar a condutividade da amostra em função da dose de implantação, *in situ*, como será visto na seção Resultados.



**Figura 10** – Amostra com filme espesso (região cinza) para caracterização elétrica do composto de dimensões  $\ell \times w$

Realizamos também medidas elétricas fora da câmara de vácuo para 12 amostras com diferentes doses de implantação de Au na faixa  $(0,4 - 3,6) \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Para essas medidas utilizamos o equipamento HP4140B (LSI-EPUSP) para gerar curvas IxV para  $V = \pm 1,0 \text{ V}$ .

### 3.3.2. RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*)

A técnica de RBS é amplamente utilizada em pesquisa na área de materiais sendo muito bem descrita em diversas referências [94, 95].

Brevemente, um feixe de íons de energia bem determinada, tipicamente da ordem de 2 MeV incide na amostra a ser estudada, sendo espalhado por seus átomos. Os íons são retro-espalhados em um ângulo tipicamente de  $170^\circ$  e detectados. Na colisão, a transferência de energia dos íons incidentes para a amostra depende da massa atômica dos átomos da amostra, sendo possível identificá-los. A colisão pode ser descrita como um espalhamento clássico elástico. Portanto a conservação da energia e do momento linear permite calcular a razão entre a energia da partícula espalhada  $E_1$  e sua energia inicial  $E_0$ , conhecida por fator cinemático e dada por:

$$K_M = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{(1 - (M_1 / M_2)^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + (M_1 / M_2) \cos \theta}{1 + M_1 / M_2} \right]^2 \quad (3.2)$$

onde  $M_1$  e  $M_2$  são as massas das partículas que se chocam e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento.

Utilizamos o RBS para ratificar nosso método de “espessura equivalente”, determinando a dose de Au das amostras. Entretanto, como o alcance dos íons de Au é de poucos nanômetros, não foi possível pela técnica determinar experimentalmente a profundidade de implantação ou outros detalhes do perfil de implantação, uma vez que o RBS tem resolução em profundidade de aproximadamente 20 nm. Para caracterização por RBS, utilizamos a deposição de PMMA sobre substratos de carbono vítreo.

### 3.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*) também é uma técnica muito bem descrita pela literatura [96]. Brevemente, o

TEM é usado para obter informações estruturais de amostras finas o suficiente para transmitir elétrons. Elétrons emitidos de um canhão são acelerados a 100 keV ou mais e projetados sobre a amostra por meio de lentes condensadoras. Os processos de espalhamento na interação elétrons-amostra determinam o tipo de informação obtida. As interações inelásticas entre o feixe e os elétrons da amostra em heterogeneidades como contornos de grão dão origem a variação espacial na intensidade do feixe transmitido. O espalhamento elástico, em que não há perdas de energia dos elétrons, apenas mudança de direção, dá origem a padrões de difração. Uma imagem em campo claro, como será apresentada nesse trabalho, é obtida excluindo-se os feixes difratados e apenas permitindo a passagem do feixe central, obtendo-se informação sobre o espalhamento inelástico dos elétrons.

Para a obtenção de espessuras adequadas para a observação por microscopia eletrônica de transmissão, foram feitos cortes do compósito por ultramicrotomia, pela pesquisadora Sylvia M. Carneiro do Instituto Butantã. Para se fazer o corte, o PMMA foi depositado sobre resina polimérica antes da implantação. Para proteger o compósito no corte, após a implantação depositamos uma camada de aproximadamente 50 nm de PMMA sobre a amostra. O Microscópio Eletrônico de Transmissão utilizado foi o modelo LEO 906E (Zeiss, Germany).

### 3.3.4. Difração de raios-X

A difração de raios-X ocorre pela interação entre fótons de raios-X e a matéria ordenada [97]. O comprimento de onda da radiação incidente (Cu-K $\alpha$ , 1,5418 Å) é da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado. O espalhamento coerente dos raios-X por planos cristalinos ( $hkl$ ) ocorre em ângulos bem definidos (ângulo de Bragg), segundo a equação bem conhecida:

$$j\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} \quad (3.3)$$

onde  $j$  é a ordem da difração,  $\lambda = 1,5418$  Å,  $d_{hkl}$  é a distância entre planos cristalográficos ( $hkl$ ) e  $2\theta_{hkl}$  é o ângulo de difração medido.

Para as medidas de difração de raios-X usamos o equipamento Rigaku e medida por reflexão, com geometria  $\theta$ - $\theta$  do Laboratório de Cristalografia, Instituto de Física da USP.

### 3.3.5. Microscopia de Força Atômica

Brevemente, na modalidade AFM (*Atomic Force Microscopy*) é utilizada como sonda uma ponta piramidal presa à extremidade de um cantilever. Neste caso, a interação que ocorre entre ponta e superfície é a força atômica de Van der Waals.

No AFM de contato, quando a ponta é colocada em contato com a superfície da amostra, ela sofre uma força atômica repulsiva, a qual deflete o cantiléver. Esta deflexão que deve ser mantida constante é monitorada através de um feixe de laser refletido na extremidade do cantilever e incidente em um conjunto de fotodiodos. Durante a varredura a ponta passa por pontos  $x$ ,  $y$  de alturas diferentes, o que faz com que o *scanner* piezelétrico prontamente faça movimentos na direção  $z$  para corrigir a deflexão. O conjunto de pontos  $(x,y,z)$  forma então a topografia da região varrida.

No modo AFM de contato intermitente, o cantilever oscila na sua frequência de ressonância, tocando gentilmente a superfície da amostra em cada ponto  $x,y$ , mantendo a amplitude de oscilação constante durante a varredura. Quando a ponta passa por pontos de altura diferentes, a amplitude de oscilação muda e o *scanner* faz seu movimento no eixo  $z$  para corrigir a variação. Como no AFM de contato, a imagem topográfica é formada. O modo de AFM de contato intermitente é indicado para se fazer imagens de polímeros e outros materiais delicados. Detalhes sobre a técnica podem ser vistos em [2, 98].

A Microscopia de Força Atômica foi utilizada com três objetivos neste trabalho. O primeiro foi a medição dos degraus para determinar a taxa de deposição do Au, referente ao item 3.1.3, em que foi utilizada a técnica de AFM de contato. Outro objetivo foi a medição dos degraus formados pelos padrões quadrados de calibração para produção das curvas de contraste, referente ao item 3.1.4. Ainda, o AFM foi utilizado para inspecionar a qualidade de uma preparação de amostra, como será vista no item 4.4. Como para os dois últimos casos foi feita imagem de polímero, usou-se AFM de contato intermitente. Para ambos os modos, foi utilizado o Microscópio Nanoscope IIIA da Digital Instruments (LFF-IFUSP)

### 3.3.6. Microscopia de Varredura por Tunelamento

A Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM – *Scanning Tunneling Microscopy*) consiste em uma técnica poderosa em que se pode caracterizar superfícies em alta resolução, incluindo escala atômica. O STM sonda a distribuição eletrônica da superfície do material através da corrente de tunelamento estabelecida entre a amostra e os átomos



posicionados na extremidade da ponta condutora (sonda) [98]. A resolução lateral é de 0,1 nm e a resolução em profundidade é de 0,01 nm. A corrente de tunelamento ocorre por um efeito quântico. Aplica-se uma diferença de potencial elétrico entre a ponta condutora e a amostra, que deve ser condutora ou semicondutora. Quando a ponta é aproximada à superfície em distâncias de 1 nm ou inferiores, os elétrons tunelam. A corrente de tunelamento  $i$  é função da distância ponta-amostra  $\delta$ , da tensão aplicada entre elas  $V$  e da densidade local de estados eletrônicos da amostra, de acordo com a relação:

$$i \sim Ve^{-c\delta} \quad (3.3)$$

onde  $i$  (em cerca de nA) é a corrente de elétrons,  $V$  (em cerca de centenas de mV) é o potencial elétrico aplicado,  $\delta$  (de aproximadamente fração de nm) é a distância entre ponta e superfície e  $c$  é uma constante.

Para gerar imagens topográficas, a altura é registrada pelo sistema através do monitoramento da variação de corrente. Conforme a ponta passa por pontos de diferentes alturas, a corrente de tunelamento tende a variar e o *scanner* piezoelétrico movimenta a amostra em  $z$  para manter seu valor para cada coordenada  $x,y$ . O conjunto dos pontos  $(x,y,z)$  forma a imagem topográfica ao final da varredura. É possível também mapear as correntes para cada ponto, utilizando a altura como parâmetro constante.

Mais detalhes sobre esta técnica podem ser vistos em [96]. Para a realização do STM também foi utilizado o Microscópio Nanoscope IIIa da Digital Instruments.

### 3.3.7. Espectrofotometria UV-Vis

Para as medidas de espectrofotometria UV-Vis utilizamos o espectrofotômetro Cary 500 da Varian, disponível no LACIFID, Instituto de Física da USP, para medir absorção da luz na faixa de comprimentos de onda de 200 nm a 3300 nm (ultra-violeta a visível). A espectroscopia óptica mede a intensidade da luz passando por uma amostra ( $I$ ) e a compara com a intensidade da luz incidente ( $I_0$ ). A razão  $T = I/I_0$  é conhecida como transmitância. A absorbância, que será apresentada neste trabalho, é definida como  $A = \log(1 - I/I_0)$ . A espectroscopia óptica é uma técnica importante no entendimento das interações entre luz e partículas [16]. Quando se discute esta técnica experimental em termos de eletrodinâmica

clássica, é conveniente utilizar o modelo quasi-estático quando ( $R/\lambda \leq 0,01$ ), ou seja,  $\lambda \gg R$ , como apresentado na seção 2.2.

O espectro de absorção será utilizado para determinar as condições do compósito que geram o efeito de ressonância de plasma de superfície bem como as dimensões dos grãos de Au que geram esse efeito.

### 3.3.8. Espalhamento de raios-X a baixos ângulos

Para as medidas experimentais de espalhamento de raios-X a baixos ângulos utilizamos o equipamento Nanostar da Bruker Instruments [99] disponível no Laboratório de Cristalografia, Instituto de Física da USP. O equipamento consiste de um tubo de raios-X para geração de radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) com potência de 1,5 kW. O feixe gerado é colimado por um sistema de espelhos Gobel e um sistema de 3 fendas. O feixe é então espalhado pela amostra estudada e chega ao detector. Note que todo o sistema, desde a geração dos raios-X até o sistema de detecção é operado em vácuo, com pressões na faixa de  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  torr. A distância entre amostra e o detector determina a faixa de tamanhos das estruturas que pode ser estudadas. O *software* de aquisição e tratamento de dados permite realizar a integração em  $2\theta$  da figura de difração para geração da curva de intensidade em função do vetor de espalhamento  $q$ . A distância amostra-detector foi de 650 mm, o que permite uma faixa de análise de  $q$  entre  $0,13 \text{ nm}^{-1}$  e  $3,13 \text{ nm}^{-1}$ .

Para o ajuste entre modelo teórico e os dados experimentais foi utilizado o algoritmo de evolução diferencial [100]. Sua descrição é apresentada no Apêndice C.

## CAPÍTULO IV

### Resultados e Discussão

#### 4.1. Simulações TRIM e TRIDYN

O perfil de profundidade gerado pelo código TRIM para Au sendo implantado com 49 eV no PMMA é mostrado na figura 11. Vemos que o alcance médio (*ion range*) é de 2,7 nm. Como apresentado na seção de Materiais e Métodos, o TRIM não considera a dinâmica do alvo em função da dose de implantação. Assim, o resultado corresponde à implantação para doses baixas, sem considerar a mudança da amostra devido ao ouro já implantado.

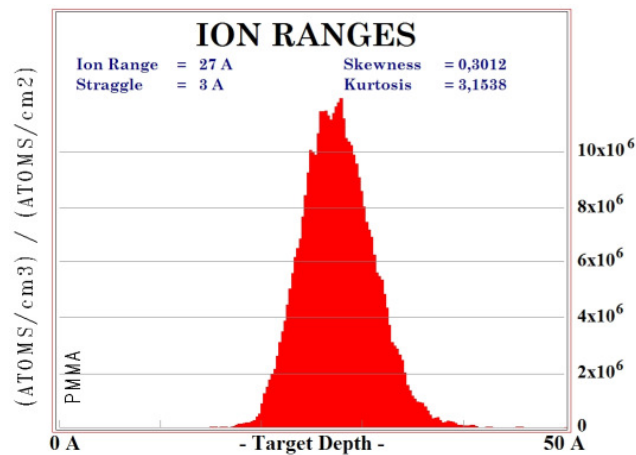


Figura 11 – Simulação TRIM para Au 49 eV em PMMA

Os perfis de profundidade gerados pelo TRIDYN para algumas doses ( $0,4$  ;  $1,3$ ;  $2,6$ ;  $3,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) podem ser vistos na figura 12. Notamos que tanto o alcance médio quanto a largura da camada compósita dependem da dose. O alcance médio sofre um recuo com o aumento da dose, enquanto que a camada compósita aumenta, bem como a concentração de Au na camada. É importante notar que as simulações mostram com clareza que a camada de compósito Au-PMMA está subimplantada para as duas primeiras doses. Para as duas últimas, uma fração de Au começa a surgir na superfície. Entretanto, apenas para uma dose maior, de  $1,0 \times 10^{17} \text{ átomos/cm}^2$ , como mostra a figura 13, temos uma camada começando a ser formada com 100% de Au na superfície, ou seja, temos um filme fino metálico.

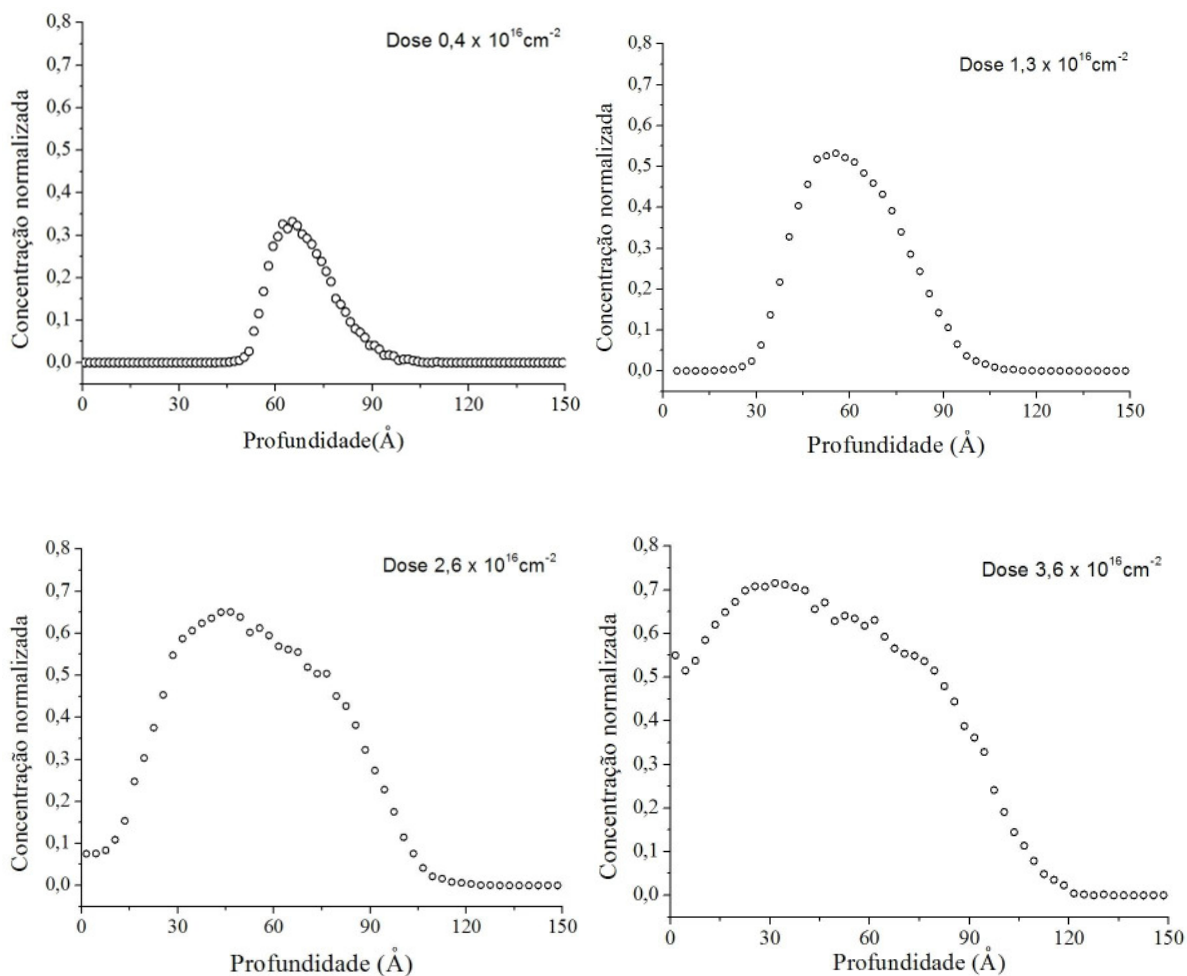


Figura 12 – Simulações TRIDYN para Au 49 eV em PMMA em função de 4 diferentes doses

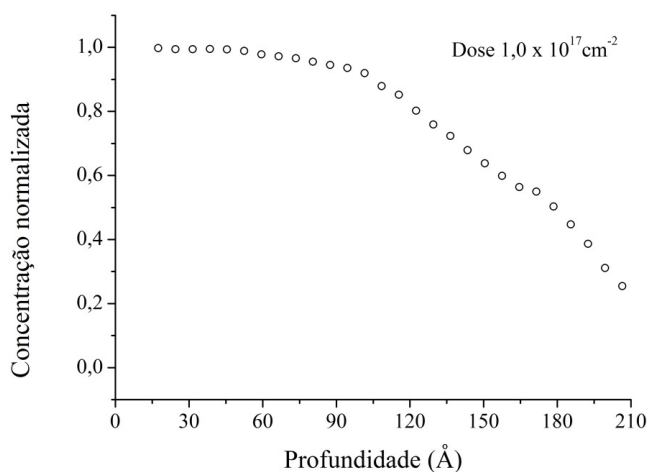


Figura 13 – Simulação TRIDYN para Au 49 eV em PMMA mostrando que para a dose de  $1,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  há a formação de um filme fino de Au

## 4.2. Caracterização Elétrica

Foram medidas as resistências elétricas  $R$  do compósito em função da dose de implantação para três amostras a cada 3 pulsos de plasma. É importante salientar que as medidas foram tomadas sem a incidência de plasma, após 30s. Além disso, foi observado que a corrente-sonda do multímetro não modificava o compósito em formação. Para essa constatação foram realizadas medições utilizando um resistor em paralelo com a amostra, com valor da ordem de grandeza da resistência interna do multímetro, para minimizar a corrente que passava pelo compósito. Os resultados foram os mesmos que os medidos sem utilizar o divisor de corrente. Para o cálculo das condutividades utilizamos as resistências medidas e as medidas geométricas do compósito  $\ell \times w \times L$ , onde  $L$  é a espessura do compósito. O valor de  $L$  foi adotado como sendo uma espessura média da camada de compósito no valor de  $\sim 3,0$  nm. Dessa maneira, calculamos então a condutividade elétrica pela relação:

$$\sigma = \frac{\ell}{RwL} \quad (4.1)$$

Uma curva típica representando nossos resultados experimentais de condutividade em função da dose de implantação é mostrada na figura 14. Os valores das condutividades medidas *in situ* estão na faixa de 13,6 S/m a  $4,13 \times 10^6$  S/m.

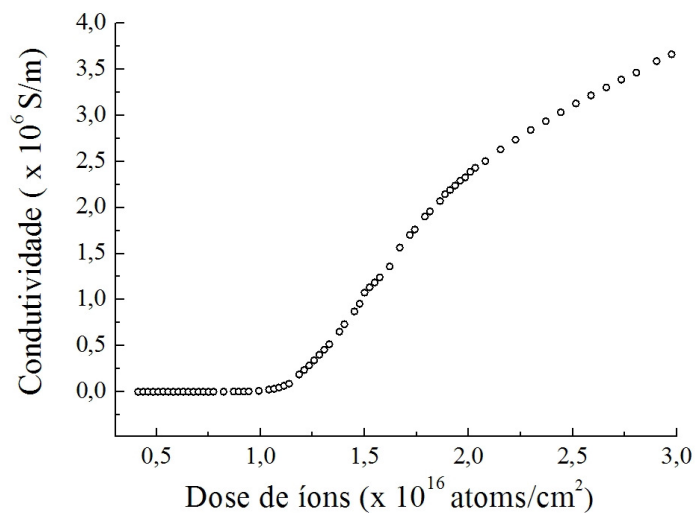
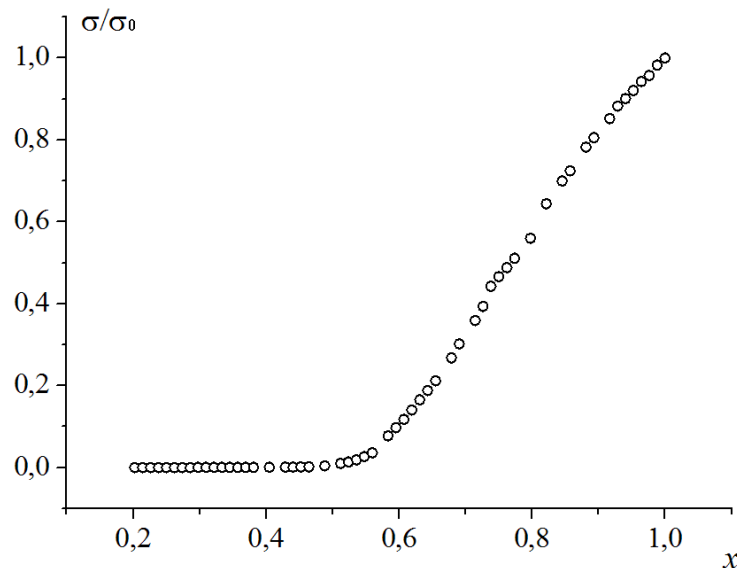


Figura 14 – Condutividade do compósito em função da dose de implantação

A figura 15 mostra outra curva representando os mesmos dados, porém temos a condutividade medida  $\sigma$  normalizada pelo valor máximo de condutividade  $\sigma_0$  plotada em função da concentração normalizada  $x$ . O valor  $x$  é a razão de dose de implantação de Au  $\phi/\phi_0$ , onde  $\phi_0$  é a dose máxima para a qual o sistema Au/PMMA ainda é um compósito isolante-condutor. Para doses mais altas do que  $\phi_0$  ( $x > 1$ ), um filme metálico começa a ser depositado na superfície da amostra, deixando o compósito de consistir de um sistema binário isolante-condutor. A dose máxima determinada, ou dose de saturação, foi de  $\phi_0 = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . A partir dessa dose a condutividade passa a ser característica de filme fino [101], sendo  $\sigma_0$  a condutividade máxima para o compósito. A curva experimental obtida de  $\sigma/\sigma_0$  em função de  $x$  é similar aos resultados observados por outros autores para compósitos metal/isolante no regime de percolação [31].



**Figura 15 – Condutividade normalizada em função da dose normalizada**

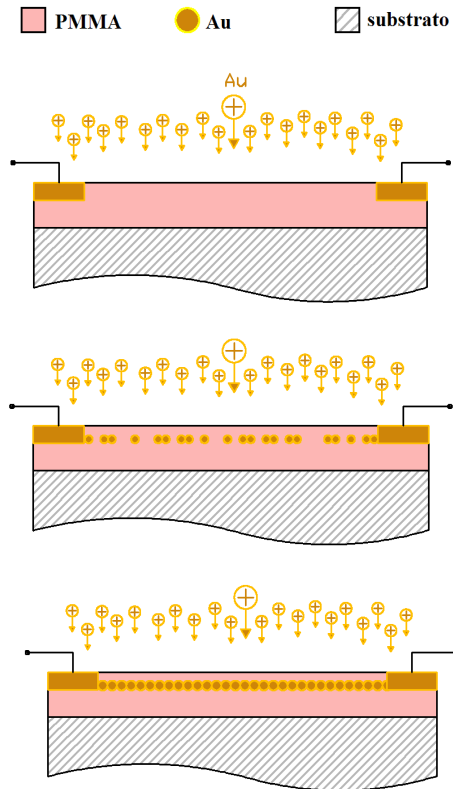
O ponto crítico de percolação obtido pelo gráfico é  $x_c = 0,49$ . No ponto crítico a dose de implantação do Au (ou dose de percolação  $\phi_c$ ) é igual a  $1,0 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ . Os dados do gráfico e o parâmetro crítico  $x_c = 0,49$  foram usados para determinar o expoente crítico  $t$ , ajustando-se a Eq. 2.2. A tabela 3 mostra os resultados para as 3 amostras medidas. Para nossos compósitos temos uma concentração crítica aproximada de  $x_c = 0,45 \pm 0,05$  e o expoente crítico  $t = 1,66 \pm 0,02$ .

**Tabela 3 - Resumo dos resultados obtidos para nossos compósitos de Au-PMMA**

Amostra	Dose máxima $\phi_0$ (átomos/cm <sup>2</sup> )	Dose crítica de percolação $\phi_c$ (átomos/cm <sup>2</sup> )	$x_c$	$t$
1	$2,03 \times 10^{16}$	$0,99 \times 10^{16}$	0,49	1,64
2	$2,49 \times 10^{16}$	$0,99 \times 10^{16}$	0,40	1,65
3	$2,58 \times 10^{16}$	$1,03 \times 10^{16}$	0,40	1,68

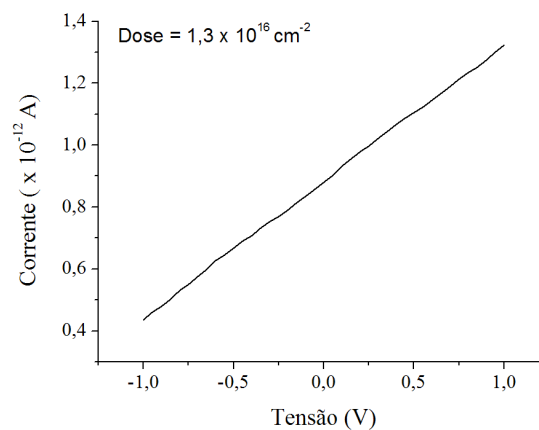
Nossos valores de  $x_c$  e  $t$  concordam com valores experimentais encontrados na literatura para íons metálicos implantados em polímeros ou isolantes [31] e também com os valores de  $t$  para uma rede simples cúbica  $t = 1,5 \pm 0,2$ ,  $t = 1,6 \pm 0,1$  e  $t = 1,69 \pm 0,03$  por Kirkpatrick [32,33] Sur et al. [36] e Levinshtein et al. [37], respectivamente. Como o expoente crítico obedece a condição  $t < 2,0$ , concluímos [31] que em nossas amostras de PMMA implantadas com Au o processo de condução eletrônica é devido apenas a percolação e que a contribuição do tunelamento é desprezível. Cópia da publicação desse trabalho pode ser vista no ANEXO C.

A figura 16 ilustra o nosso processo de fabricação e o resultado das medidas elétricas comprovando o comportamento de percolação. O Au é implantado, ou subimplantado (termo para localizar camada compósita logo abaixo da superfície), formando grãos. Com o aumento gradativo da dose, os grãos aumentam de tamanho até se tocarem. Na dose crítica de percolação é formado um aglomerado infinito, ou seja, um caminho de condução elétrica pelos grãos de um contato elétrico a outro.



**Figura 16 – Representação do processo de fabricação e caracterização elétrica dos nossos compósitos**

Realizamos também medidas elétricas do tipo curva IxV fora da câmara de vácuo para 12 doses diferentes de implantação de Au na faixa de  $(0,4 - 3,6) \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . A figura 17 mostra uma curva típica representando as medidas, onde vemos que o compósito exibe comportamento ôhmico.

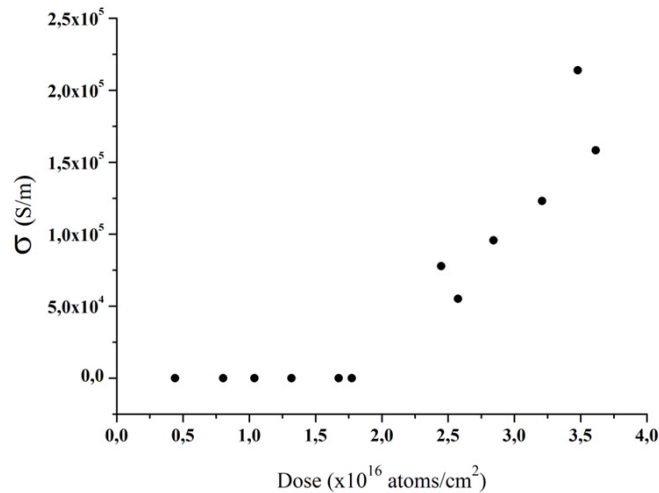


**Figura 17 – Curva IxV típica mostrando comportamento ôhmico dos nossos compósitos**

As condutividades das amostras foram obtidas utilizando a Eq. 4.1, onde as resistências foram tomadas de inclinações de curvas do tipo da apresentada na figura 17. O



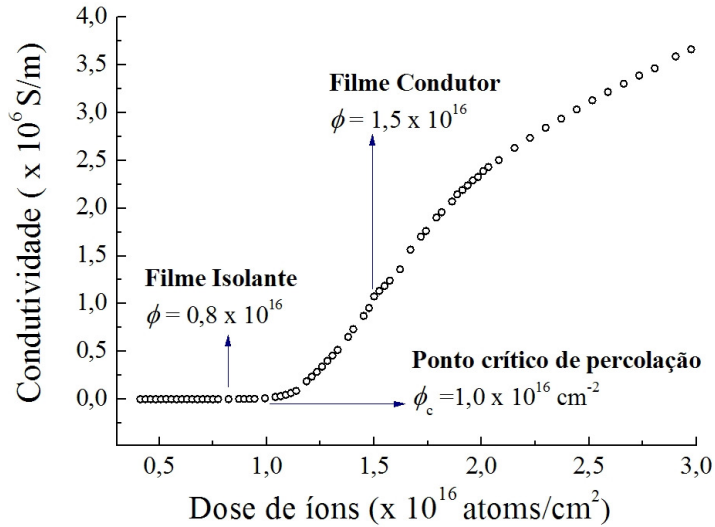
gráfico das condutividades em função das doses de implantação é mostrado na figura 18. Vemos que obtivemos valores de condutividade diferentes daqueles medidos *in situ*, em até uma ordem de grandeza menor. As condutividades medidas pela curva IxV estão na faixa de  $3,6 \times 10^{-3}$  S/m a  $2,13 \times 10^5$  S/m enquanto que as condutividades medidas *in situ* estão na faixa de 13,6 S/m a  $4,13 \times 10^6$  S/m, como mostrou a figura 14.



**Figura 18 – Curva de condutividades em função da dose de implantação obtidas através de curvas IxV, realizadas fora da câmara de vácuo, para 12 diferentes amostras.**

Nós atribuímos esse efeito à absorção de água pelo PMMA, o que causa mudança de volume no polímero [102, 103]. Outras mudanças em propriedades do PMMA já foram reportadas por conta dessa mudança de volume, tais como índice de refração, módulo de Young e temperatura de transição vítrea [104-106].

Para as demais caracterizações que serão apresentadas a seguir, utilizamos compósitos fabricados com 2 doses diferentes, correspondentes aos pontos marcados na figura 19. Esses pontos correspondem a: um compósito de dose menor do que a dose de percolação ( $\phi_1 < \phi_c$ ) e um compósito com dose maior do que a dose de percolação ( $\phi_2 > \phi_c$ ). Para a dose  $\phi_1$  temos um filme compósito isolante enquanto que para a dose  $\phi_2$  temos um filme condutor.

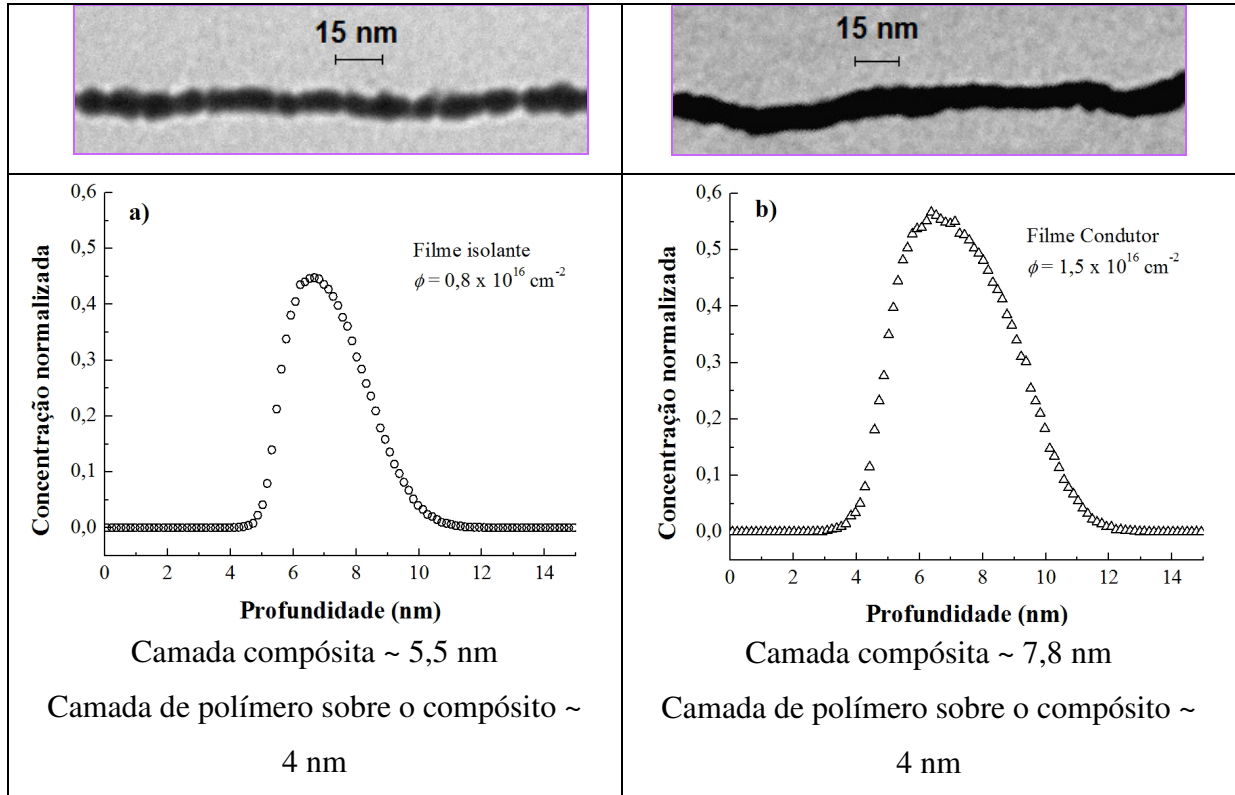


**Figura 19 – Curva da condutividade em função da dose implantada, ressaltando as doses escolhidas para caracterizações em pontos estratégicos da curva: uma dose correspondendo a um filme isolante e outra a um filme condutor.**

Os resultados de caracterização elétrica, juntamente com os resultados sobre as simulações TRIDYN e litografia por feixe de elétrons, foram publicados e são apresentados no ANEXO D.

### 4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de seção transversal do compósito obtidas por TEM são mostradas na figura 20. A espessura média da camada de metal-polímero mostrada nas imagens é  $L \approx 5,5$  nm para a amostra de dose  $\phi_1$ , e  $L \approx 7,8$  nm para a amostra de dose  $\phi_2$ . Notamos que as espessuras são similares às obtidas pelas simulações TRIDYN também mostradas na figura 20 para as amostras de dose  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , respectivamente. As simulações TRIDYN consistem portanto em uma maneira de prever as espessuras dos compósitos.



**Figura 20 – Imagens de seção lateral obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e simulações TRIDYN correspondentes.**

A figura 21a) mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra de dose  $\phi_2$  preparada por ultramicrotomia. Nessa imagem a camada de nanopartículas de ouro incorporadas em PMMA se mostra espiralada, apresentando regiões com visão de topo (na área inferior da imagem) e regiões com vista de perfil (na área superior da imagem). A largura dessa camada de nanopartículas incorporadas em PMMA é de  $\sim 60$  nm e corresponde à espessura do corte por ultramicrotomia. O fato dessa camada se apresentar espiralada mostrou-se vantajoso para as análises, uma vez que pudemos extrair, além dos já mostrados perfis do compósito (figura 20), também imagens das vistas de topo dos compósitos, como a da figura 21b). As imagens de TEM mostraram claramente que a estrutura do compósito é formada por nanopartículas de Au. Algumas das imagens foram analisadas pelo software de processamento de dados *Image Pro Plus* para fornecer dados estatísticos de aproximadamente 300 grãos para a amostra de dose  $\phi_1$  e cerca de 500 grãos para a amostra de dose  $\phi_2$ . Assim obtivemos diâmetro médio de grão  $D_{\text{médio}}$  de 5,12 nm e 6,30 nm, respectivamente. A figura 22 mostra o histograma correspondente à análise da amostra de dose  $\phi_1$ . O diâmetro médio dos grãos é praticamente o valor da espessura do compósito. Isso significa que temos um arranjo bidimensional de grãos metálicos formados e auto-

organizados de forma espontânea pelo processo de implantação. Isto também fica claro observando-se as imagens da figura 20.

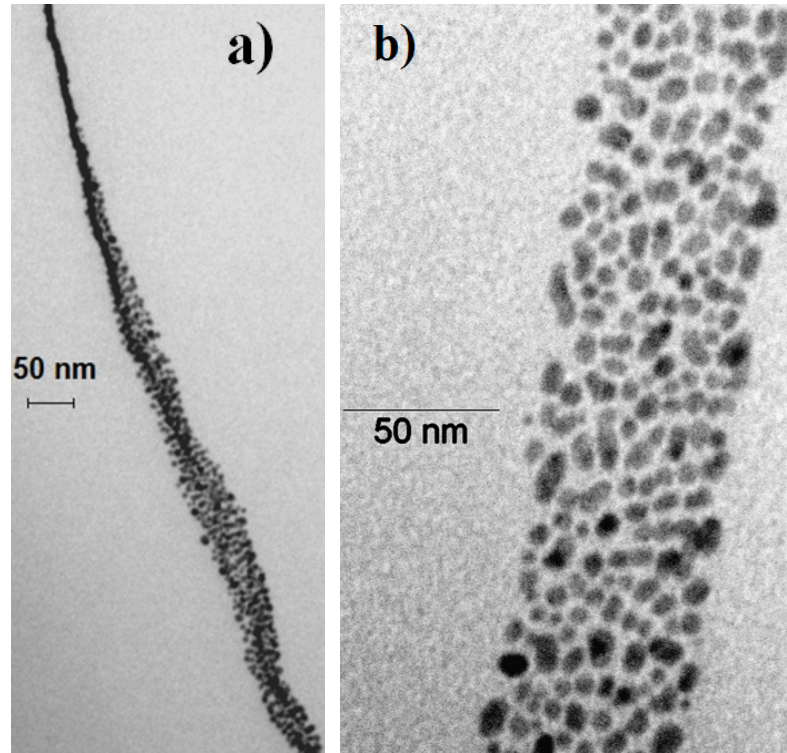


Figura 21 – a) Fita torcida de ~ 60 nm obtida por ultramicrotomia para a amostra de dose  $\phi_2$  e b) Imagem de topo obtida também para a amostra de dose  $\phi_2$

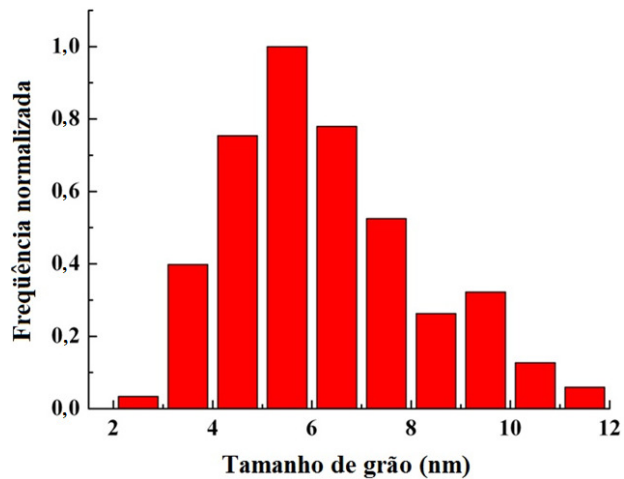
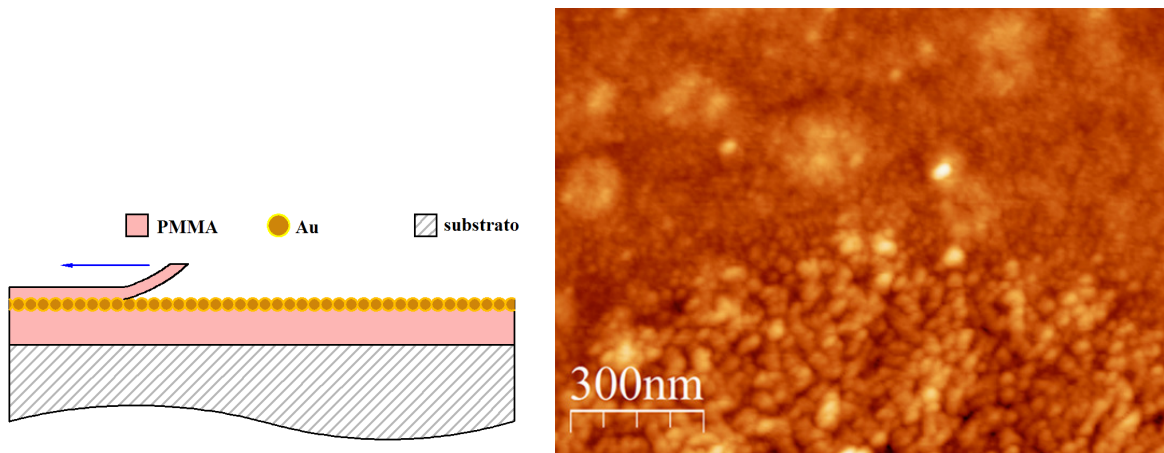


Figura 22 – Histograma representando a distribuição média de tamanho de grão obtida pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para a dose  $\phi_2$ .

#### 4.4. Microscopia de varredura por tunelamento

Como é possível obter imagens de STM apenas quando a sonda e a superfície são condutoras (ou semicondutoras), precisamos utilizar um meio para retirar a camada de PMMA inalterada (com cerca de 4 nm de espessura), conforme esquema da figura 23a). Utilizamos a amostra de dose  $\phi_2$  por ser condutora. Para isso utilizamos o polímero PDMS (*Polydimethylsiloxane*) na proporção 10 (elastômero silicone Sylgard 184, Dow Corning): 1 agente de cura. Esperamos 2 horas antes de aplicar o PDMS para adquirir viscosidade suficiente para que não escorresse para as bordas da amostra. Aplicamos o PDMS sobre a superfície do PMMA e esperamos 24 horas para sua polimerização completa em temperatura ambiente. Removemos então o PDMS com a ajuda de duas pinças finas para destacá-lo junto com o PMMA. Conseguimos inspecionar o resultado através de AFM de contato intermitente como mostrado na figura 23b). Vemos com clareza uma parte da superfície ainda coberta com PMMA e a outra parte com os grãos de Au expostos.



**Figura 23 – a) Representação do processo de remoção da camada de PMMA inalterada e b) Resultado da remoção caracterizada por AFM de contato intermitente.**

Uma vez obtidas as regiões expostas, fizemos imagens de STM como a apresentada na figura 24, onde podemos ver claramente uma distribuição de partículas menores do que 10 nm. Utilizando análise de grãos por software (*SPIP*) construímos o histograma mostrado na figura 25, em que o tamanho de grão médio foi de  $\langle D \rangle = 6,3$  nm. O valor é igual ao valor de grão médio para a amostra de dose  $\phi_2$  obtida por Microscopia de Eletrônica de Transmissão.

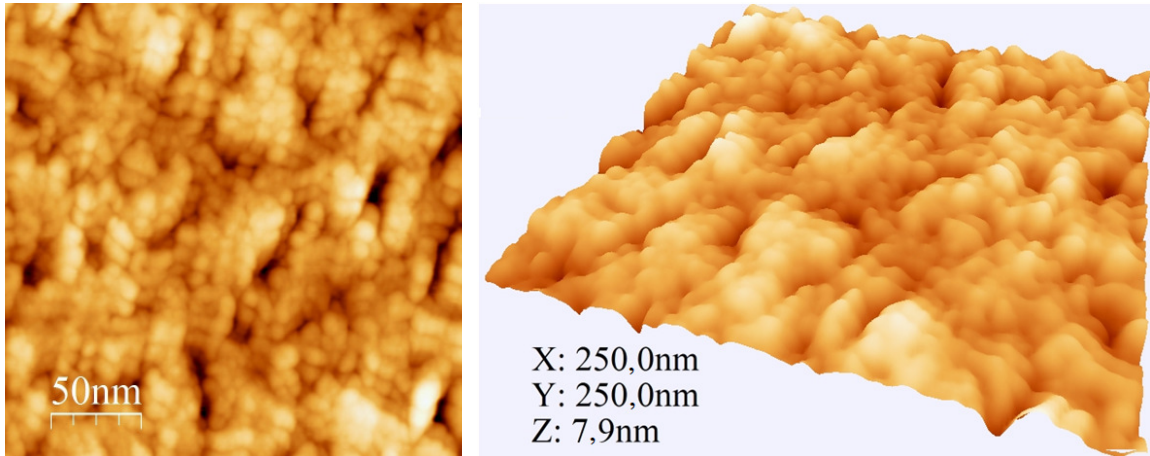


Figura 24 – Imagens de STM da superfície do compósito Au-PMMA

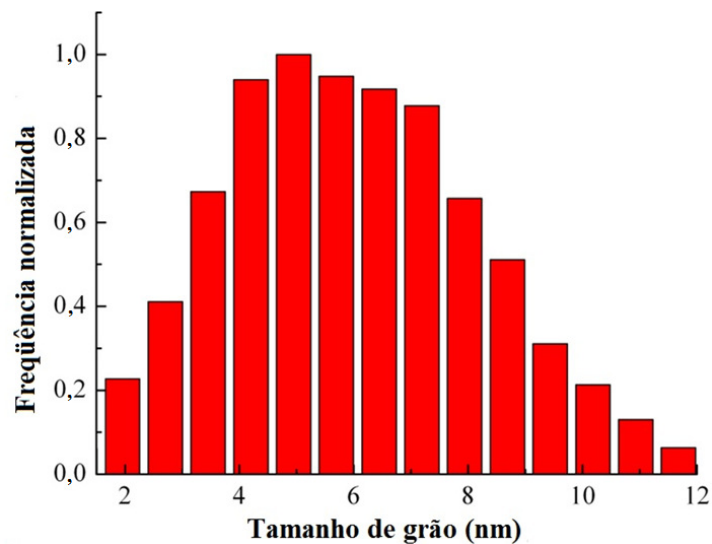


Figura 25 – Histograma mostrando a distribuição média de tamanhos de partícula obtida por STM para a dose  $\phi_2$ .

#### 4.5. Espectrofotometria UV-Vis

Uma vez confirmada a presença de nanopartículas pelas microscopias de transmissão e de tunelamento, investigamos a presença do efeito de ressonância de plasma de superfície. Através da técnica de espectrofotometria óptica, obtivemos os espectros de absorção (figura 26) para duas amostras, de dose menor que a dose de percolação  $\phi_1$  e de dose maior que a dose de percolação  $\phi_2$ . Para analisarmos esses espectros podemos recorrer à teoria descrita no capítulo de Fundamentos Teóricos. Desta forma, vamos utilizar as equações 2.16b e 2.17 para estimar o tamanho de partícula responsável pelo efeito de absorção óptica.

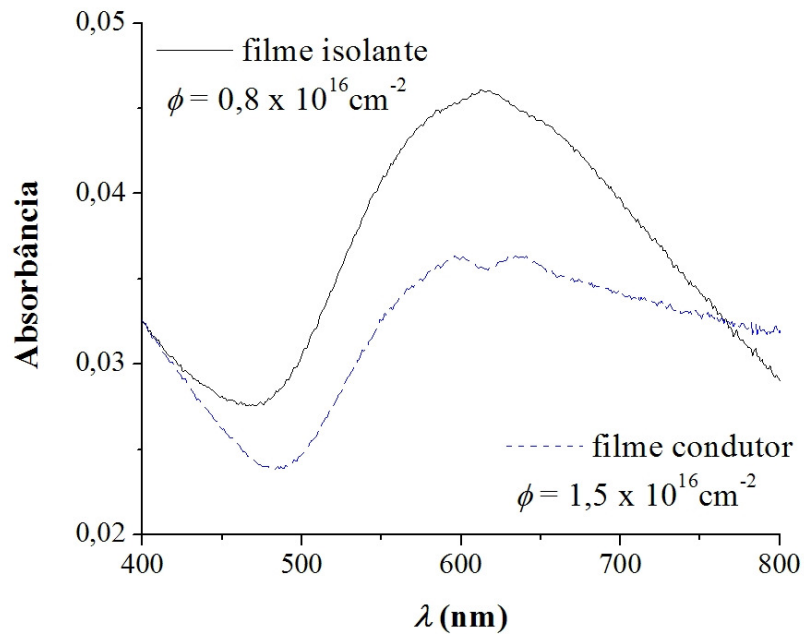


Figura 26 – Espectro UV-vis para as amostras de dose  $\phi_1 = 0,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  e  $\phi_2 = 1,52 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

Observamos no gráfico que a absorbância tem um máximo em  $\lambda_0 = 610 \text{ nm}$  para as duas amostras. Para esse valor o Au tem os componentes de função dielétrica  $\varepsilon_1(\lambda_0) \approx -9,95$  and  $\varepsilon_2(\lambda_0) \approx 1,201$ . Esses valores foram obtidos em tabela dada em Weber [107] para a energia de fóton mais próxima correspondente a  $\lambda_0 = 610 \text{ nm}$  ( $\sim 2,00 \text{ eV}$ ). Para o PMMA, a constante dielétrica vale  $\varepsilon_m \approx 4,5$ , [108] obtivemos então  $\varepsilon_1/\varepsilon_m \approx -2,21$ . De acordo com Kreibig and Vollmer [16], quando a matriz, o PMMA em nosso caso, tem  $\varepsilon_m \neq 1$  e  $\varepsilon_1/\varepsilon_m \approx -2$  a absorção é devido a ressonância de plasma de superfície. Interpretamos então o pico de absorção  $A(\lambda_0)$  como sendo devido a esse efeito.

Utilizamos a Eq. 2.17 para obter o coeficiente de extinção a partir da curva de absorbância:

$$\kappa(\lambda) = \frac{A(\lambda)L}{\ln(10)} \quad (4.1)$$

onde  $L$  é o caminho óptico considerado como a largura da camada de compósito dada pelo TRIDYN.

Assumindo-se que cada grão tem diâmetro  $D$  e volume  $V = (\pi/6)D^3$  e substituindo  $V$  na equação 2.16b,  $D$  é dado por

$$D = \left[ \frac{\kappa(\lambda)\lambda}{3\pi^2 N \varepsilon_m^{3/2}} \frac{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}{\varepsilon_2} \right]^{1/3} \quad (4.2)$$

Utilizando a Eq. 4.2 obtivemos o valor  $D_{\text{m\u00e9dio}} = 5,12$  nm para a amostra de dose  $\phi_1$  e o valor de  $D_{\text{m\u00e9dio}} = 6,30$  nm para a amostra de dose  $\phi_2$ , valores que corroboram com os valores m\u00e9dios obtidos pelos histogramas de tamanho de gr\u00e3o.

Devemos notar tamb\u00e9m que as formas das duas curvas de absorv\u00e2ncia  $A(\lambda)$  da figura 26 s\u00e3o diferentes. Para a amostra de dose  $\phi_1$  temos um \u00fanico pico bem definido, correspondente ao efeito de SPR devido a nanop\u00e1rticulas bem separadas de di\u00e2metro m\u00e9dio  $\langle D \rangle = 5,12$  nm, enquanto que para a amostra de dose  $\phi_2$  com p\u00e1rticulas de di\u00e2metro m\u00e9dio  $\langle D \rangle = 6,30$  nm vemos dois picos pr\u00f3ximos, ou um pico dividido, um efeito que ocorre quando h\u00e1 acoplamento do efeito entre p\u00e1rticulas, ou aglomera\u00e7\u00e3o. Assim, nesse caso a absorv\u00e2ncia \u00e9 devido a aglomera\u00e7\u00e3o das p\u00e1rticulas [16] e n\u00e3o devido a p\u00e1rticulas bem separadas como ocorre para a dose  $\phi_1$ . Como sabemos pelos dados de percola\u00e7\u00e3o el\u00e9trica, como  $\phi_2 > \phi_c$ , as p\u00e1rticulas come\u00e7am a coalescer, fazendo contato geom\u00e9trico e conduzindo el\u00e9trons.

Esses resultados foram publicados e s\u00e3o apresentados no ANEXO E.

#### 4.6. Espalhamento de Raios-X a Baixos \u00c2ngulos

Obtivemos curvas de espalhamento de raios-X a baixos \u00e2ngulos para as amostras de dose  $\phi_1$  (filme isolante), de dose  $\phi_c$  (com dose de percola\u00e7\u00e3o) e de dose  $\phi_2$  (filme condutor) como pode ser visto na figura 27.



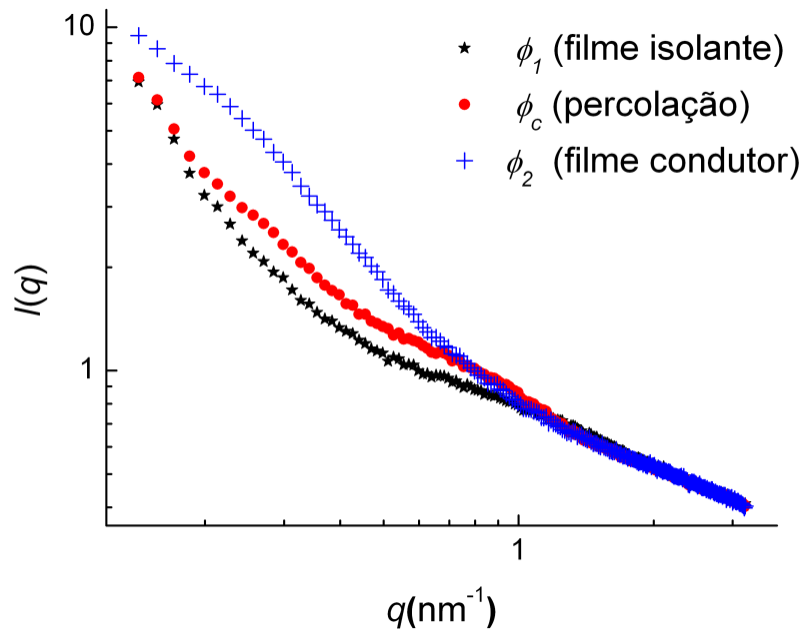


Figura 27 – Curvas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos para as amostras de dose  $\phi_1$  (filme isolante),  $\phi_c$  (filme com dose de percolação) e  $\phi_2$  (filme condutor).

Observamos no gráfico da figura 27 que para altos valores de  $q$ , as curvas convergem para o mesmo tipo de comportamento. Essa região do gráfico pode ser ajustada pela função exponencial  $I(q) \sim q^{-\gamma}$ . Entretanto, as intensidades não podem ser explicadas pela conhecida lei de Porod  $I(q) \sim q^{-4}$  [52, 53]. Precisamos considerar a fractalidade de massa  $D_f$  das amostras bem como a fractalidade de superfície dos monômeros  $D_s$ . Como mencionado na seção teórica,  $\gamma = 2D_f - D_s$ , o que resulta em intensidade descrita pela generalização da *lei de Porod*. Obtivemos para a amostra de dose  $\phi_2$ ,  $\gamma_{\phi_2} = 0,56$ , para a amostra de dose  $\phi_c$ ,  $\gamma_{\phi_c} = 0,53$  e para a amostra de dose  $\phi_1$ ,  $\gamma_{\phi_1} = 0,57$ . A tabela 4 mostra esses resultados e a respectiva faixa de  $q$  em que o modelo é válido.

Tabela 4 - Expoente  $\gamma$  e faixa de aplicação da generalização da *lei de Porod*

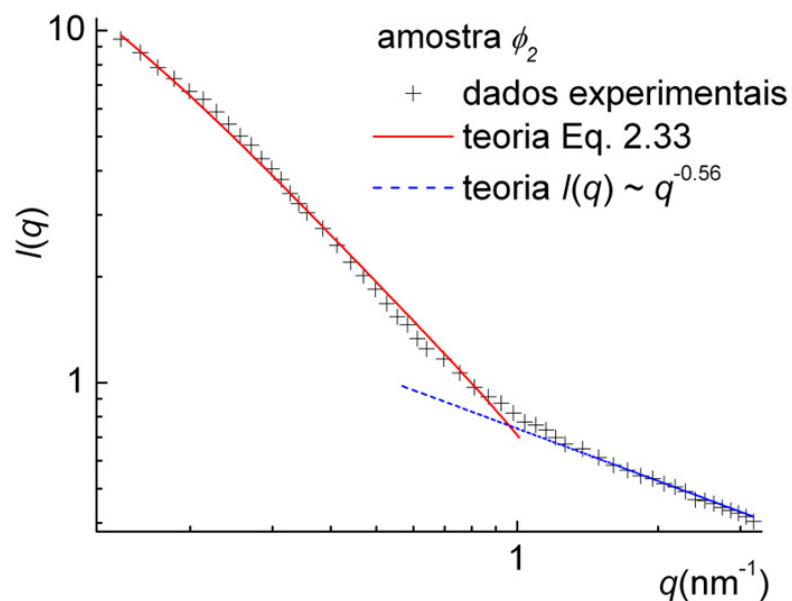
Amostra	$\gamma$	Faixa de aplicação da generalização da <i>lei de Porod</i>
$\phi_2$	0,56	$3,13 \geq q \geq 1,0 \text{ nm}^{-1}$
$\phi_c$	0,53	$3,13 \geq q \geq 0,5 \text{ nm}^{-1}$
$\phi_1$	0,57	$3,13 \geq q \geq 0,4 \text{ nm}^{-1}$

Para determinar a fractalidade de superfície  $D_s$  é necessário primeiramente avaliar a fractalidade de massa  $D_f$ , utilizando para isso a porção de baixos valores de  $q$  das curvas de espalhamento. Utilizaremos a abordagem de fatores de forma e estrutura. Observamos nessa

faixa que as curvas têm comportamentos diferentes. Como veremos, a curva de  $\phi_2$  pode ser ajustada considerando o compósito como monodispersivo. Já as curvas  $\phi_1$  e  $\phi_c$  podem ser ajustadas considerando os compósitos polidispersivos.

O filme condutor apresenta comportamento monodispersivo, cujos parâmetros característicos podem ser ajustados utilizando a Eq. 2.33 apresentada na seção de fundamentos teóricos. As amostras  $\phi_c$  e  $\phi_1$  apresentam comportamento polidispersivo e devemos utilizar as Eqs. 2.43-2.45 para descrever a intensidade. Para todos os casos é usado o algoritmo de evolução diferencial (apêndice C) para realizar os ajustes.

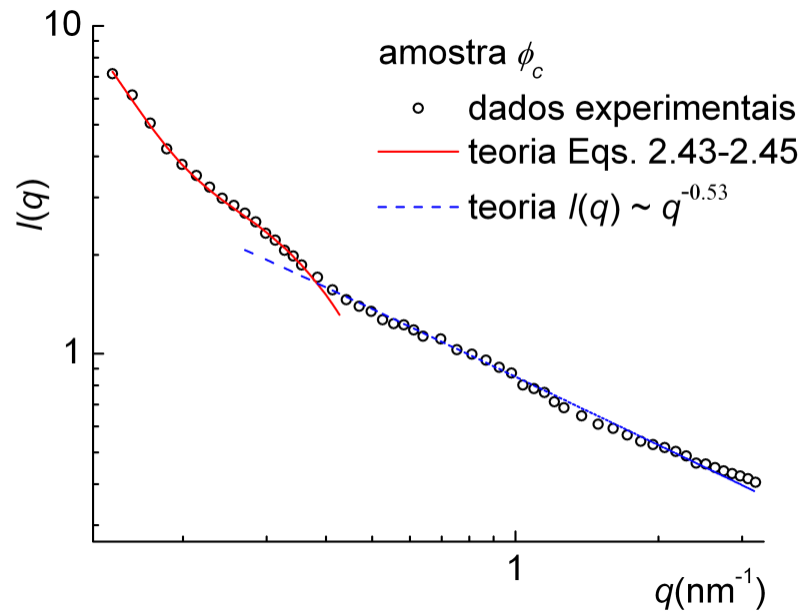
Começamos pela curva de  $\phi_2$  em que utilizamos a Eq. 2.33 para descrever a intensidade. Assim, temos os parâmetros ajustáveis  $r_o$ ,  $D_f$ ,  $\xi$  e o fator de proporcionalidade a serem determinados pelo algoritmo de evolução diferencial. O raio de giro  $R_g$  é determinado utilizando a Eq. 2.3.6. Obtivemos os valores  $D_f = 1,70 \pm 0,02$ ,  $\xi_l = 13,08 \pm 0,2$  nm e  $r_o = 1,64 \pm 0,04$  nm. O raio de giro calculado é  $R_{g_l} = 19,81$  nm. O gráfico mostrando a curva experimental e as curvas teóricas é apresentado na figura 28.



**Figura 28 – Curva experimental de espalhamento de raios-X a baixos ângulos para a amostra de dose  $\phi_2$  (compósito condutor) e curvas teóricas ajustadas**

Para as curvas  $\phi_c$  e  $\phi_1$  utilizamos as Eqs. 2.43-2.45 para descrever a intensidade. Para cada uma das curvas, temos agora os parâmetros ajustáveis  $r_o$ ,  $D_f$ ,  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $f_1$ ,  $f_2$  e o fator de proporcionalidade a serem determinados utilizando o algoritmo de evolução diferencial. Os raios de giro  $R_{g1}$  e  $R_{g2}$  são determinados utilizando a relação Eq. 2.3.6.

Para a curva  $\phi_c$  obtivemos os valores  $r_o = 1,59 \pm 0,04$ ,  $D_f = 1,62 \pm 0,03$ ,  $\xi_l = 10,85 \pm 0,20$  nm,  $\xi_2 = 2,98 \pm 0,08$  nm,  $f_1 = 0,370 \pm 0,008$  e  $f_2 = 0,631 \pm 0,009$ . Os raios de giro obtidos são  $R_{g1} = 18,80$  nm e  $R_{g2} = 4,34$  nm. O gráfico mostrando a curva experimental e as curvas teóricas é apresentado na figura 29.



**Figura 29 – Curva experimental de espalhamento de raios-X a baixos ângulos para a amostra de dose  $\phi_c$  (compósito com dose de percolação) e curvas teóricas ajustadas**

Para a curva  $\phi_1$  obtivemos os valores  $r_o = 1,72 \pm 0,04$ ,  $D_f = 1,69 \pm 0,03$ ,  $\xi_l = 9,90 \pm 0,19$  nm,  $\xi_2 = 3,82 \pm 0,08$ ,  $f_1 = 0,41 \pm 0,01$  e  $f_2 = 0,58 \pm 0,08$  nm. Os raios de giro obtidos são  $R_{g1} = 14,92$  nm e  $R_{g2} = 5,77$  nm. O gráfico mostrando a curva experimental e as curvas teóricas é apresentado na figura 30.

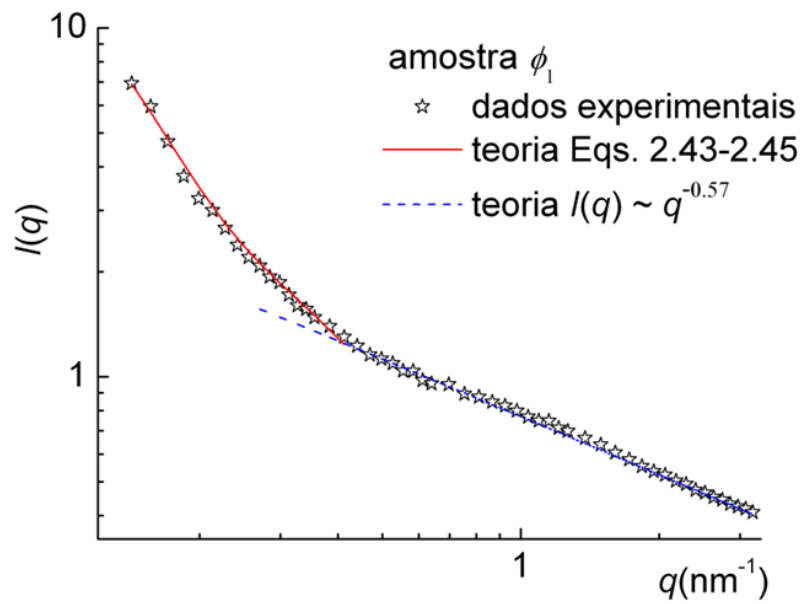


Figura 30 – Curva experimental de espalhamento de raios-X a baixos ângulos para a amostra de dose  $\phi_1$  (compósito isolante) e curvas teóricas ajustadas

Podemos agora calcular as dimensões fractais de superfície pela relação  $D_s = 2D_f - \gamma$  para os três compósitos; os valores são apresentados na tabela 5. Os resultados mostram que tanto a dimensão fractal de massa quanto a dimensão fractal de superfície são muito semelhantes para as três amostras. Isto explica o comportamento tão similar das curvas para a região de altos valores de  $q$ .

Tabela 5 - Expoentes  $\gamma$ , dimensão fractal de superfície  $D_s$ , dimensão fractal de massa  $D_f$  e faixa de aplicação da generalização da *lei de Porod*

Generalização da <i>lei de Porod</i>			
Amostra	$\gamma$	$D_s$	$D_f$
$\phi_2$	$0,56 \pm 0,01$	2,84	$1,70 \pm 0,02$
$\phi_c$	$0,53 \pm 0,01$	2,71	$1,62 \pm 0,03$
$\phi_1$	$0,57 \pm 0,02$	2,81	$1,69 \pm 0,03$

A tabela 6 apresenta o resumo dos parâmetros obtidos pela abordagem de fatores de forma e estrutura, utilizada para baixos valores de  $q$ . A primeira informação revelante que obtemos desses resultados é sobre o grau de organização no Au no polímero para essas amostras. Observamos que para a amostra  $\phi_2$  utilizamos o modelo que conta com apenas um raio de giro, mostrando o caráter monodispersivo da amostra. Para as outras duas amostras,  $\phi_c$  e  $\phi_1$  foi necessário utilizar o modelo polidispersivo. Isto indica que nos primeiros pulsos de Au, quando o compósito ainda é isolante, temos um arranjo mais desordenado que caminha para a monodispersividade com o aumento da condutividade. Outro fato interessante é que o raio de giro  $R_{g1}$  aumenta com o aumento da dose de Au, assim como o raio de giro  $R_{g2}$ . Podemos observar que os raios de monômero  $r_o$  são muito similares.

Deve-se notar que o valor de raio de giro não corresponde ao raio geométrico dos grãos e sim ao raio de *cluster* dentro do qual os efeitos de correlação são importantes. Um mesmo raio de giro pode comportar alguns grãos. Já o raio de monômero corresponde ao tamanho da menor estrutura relevante para o espalhamento de raios-X em baixos ângulos.

Tabela 6 – Valores de parâmetros fundamentais de estrutura para as amostras  $\phi_2$ ,  $\phi_c$  e  $\phi_1$

Abordagem de fatores de forma e estrutura				
Amostra	$R_g$ (nm)	frações $f$	$\xi$ (nm)	$r_o$ (nm)
$\phi_2$	$R_{g1} = 19,81$	-----	$\xi = 13,08 \pm 0,62$	$1,64 \pm 0,04$
$\phi_c$	$R_{g1} = 15,80$ $R_{g2} = 4,34$	$f_2 = 0,370 \pm 0,008$ $f_2 = 0,631 \pm 0,009$	$\xi_1 = 10,85 \pm 0,20$ $\xi_2 = 2,98 \pm 0,08$	$1,59 \pm 0,04$
$\phi_1$	$R_{g1} = 14,92$ $R_{g2} = 5,77$	$f_1 = 0,41 \pm 0,01$ $f_2 = 0,58 \pm 0,01$	$\xi_1 = 9,90 \pm 0,19$ $\xi_2 = 3,82 \pm 0,08$	$1,72 \pm 0,04$

Os resultados sobre o filme monodispersivo foram publicados e são apresentados no ANEXO F. O ANEXO G apresenta artigo sobre resultados dos três filmes apresentados.

#### 4.7. Difração de Raios-X

O difratograma de raios-X pode ser visto na figura 31. Apesar de utilizarmos tempo de aquisição suficiente, o sinal ainda é ruidoso pela pouca quantidade de ouro presente em nossos compósitos. Para facilitar a leitura, indicamos no gráfico a posição típica de picos para ouro. Observamos dessa forma a presença de vários picos confirmando a formação cristalina.

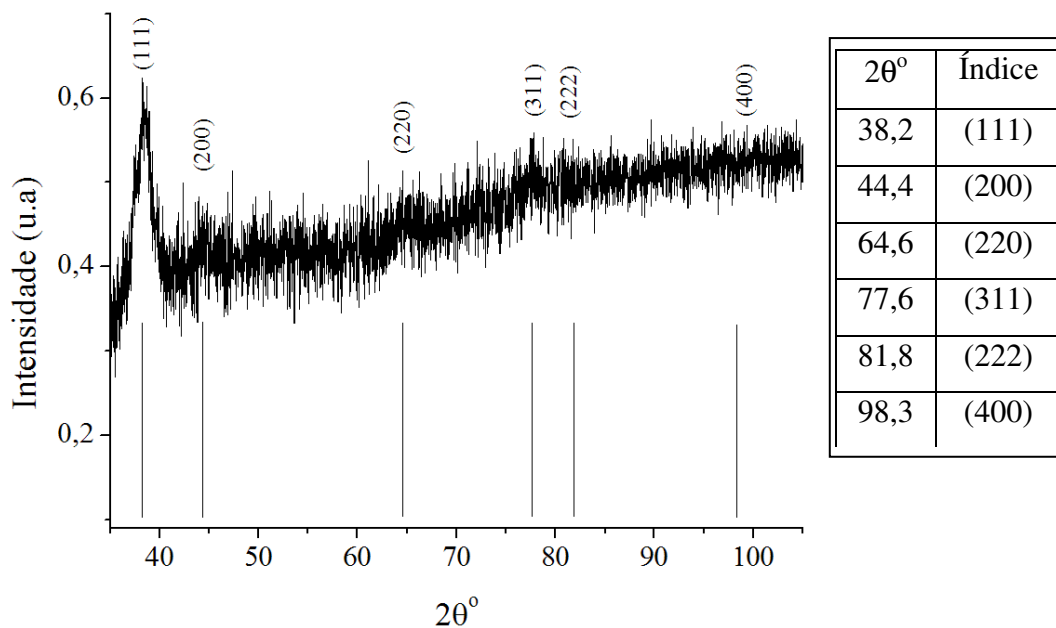


Figura 31 – Difratograma de raios-X do compósito Au-PMMA.

Podemos estimar o tamanho de grão cristalográfico para o pico de maior intensidade, correspondente ao plano (111) utilizando a equação:

$$D_{111} = \frac{0,89 \times \lambda_{Cu}}{\beta_{111} \frac{\pi}{180^\circ} \cos \theta_{111}} \quad (4.2)$$

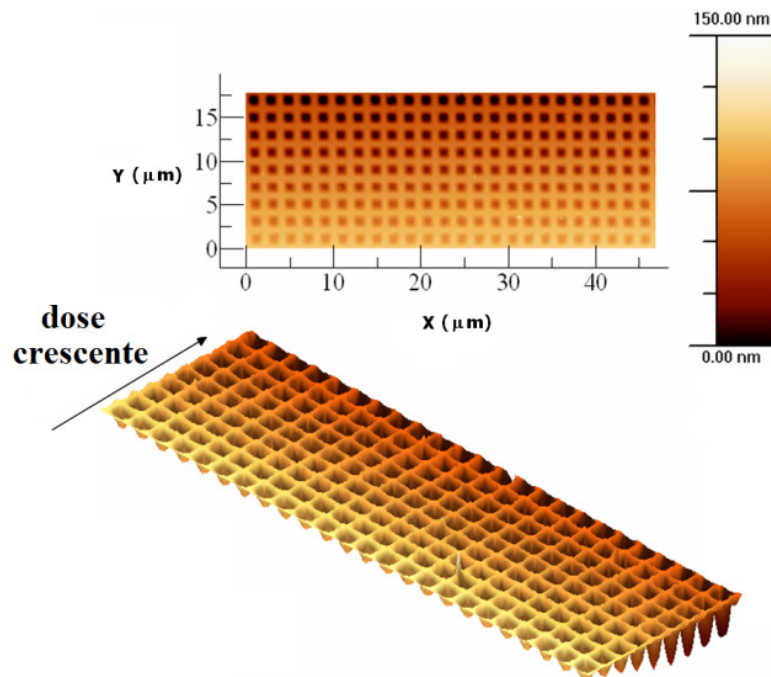
onde  $\beta_{111}$  corresponde a largura a meia altura do pico dividido por 2 e  $\theta_{111}$  o semi ângulo de difração do pico.

Com base no pico de índice (111) encontramos o tamanho  $D_{111} = 8,8$  nm, valor que está dentro dos nossos histogramas de tamanho de grão obtidos por medidas de TEM e STM.

#### 4.8. Litografia caracterizada por AFM

Para caracterizar a litografia, utilizamos 12 amostras com diferentes doses de implantação de Au na faixa de  $(0,4 - 3,6) \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , mais 1 amostra de PMMA original. Devemos notar que a faixa adotada contém compostos com doses menores e maiores do que a dose de percolação ( $\phi_c = 1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ), e até mesmo doses maiores do que a dose de saturação  $2,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , quando deixamos de ter um composto isolante-condutor para ter o início de formação de um filme fino de Au.

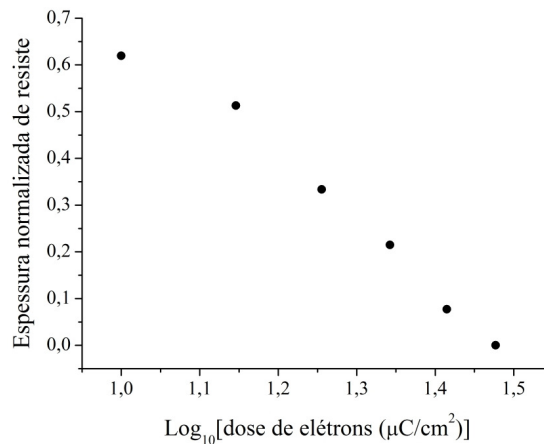
Para cada uma dessas 12 amostras, utilizamos um padrão litográfico de teste que consistiu de um conjunto de 9 linhas de 24 quadrados de  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ . A cada uma das 9 linhas foi associada uma dose de feixe de elétrons para sensibilização (de energia 30 keV e corrente 10 pA), de tal forma a utilizar uma faixa de  $10\text{-}46 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  em passos de  $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . A figura 32 mostra uma imagem de AFM de uma região litografada onde podemos verificar um aumento gradativo da dose em cada uma das linhas (com o aumento da profundidade do quadrado) até a saturação.



**Figura 32 – Imagem de AFM da litografia por feixe de elétrons variando-se a dose de  $10\text{-}46 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  em passos de  $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$**

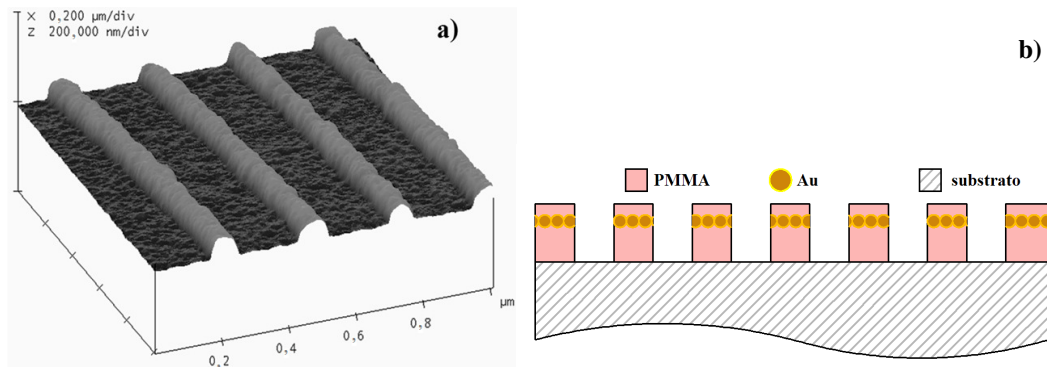
Medimos então a profundidade média dos quadrados de cada linha para obter a curva de espessura normalizada de PMMA (razão entre a espessura do polímero que

permanece após exposição e a espessura original do polímero) em função do logaritmo da dose de exposição ao feixe de elétrons, conhecida como curva de contraste [29]. Obtivemos em média a mesma curva para todas as 13 amostras (incluindo a amostra de PMMA original), com desvio desprezível entre os pontos. A curva média é mostrada na figura 33 e confirma que o compósito (PMMA + Au) é litografável e que possui as mesmas propriedades litográficas do PMMA original. A dose necessária para remover todo o resiste é de  $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ; para as doses maiores do que essa, começa a haver remoção de PMMA nas proximidades de cada quadrado.



**Figura 33 – Curva com pontos médios de contraste para as 12 amostras de diferentes doses**

Para melhor ilustrar como ocorre a litografia no compósito, podemos recorrer à figura 34, onde temos em a) uma imagem de AFM de uma região litografada e em b) a representação do processo. Quando o feixe de elétrons incide no PMMA, ele quebra cadeias. As regiões com cadeias menores são então removidas em uma química reveladora. Os grãos de ouro que estão nessas regiões sensibilizadas são também removidos, enquanto que os grãos de Au incorporados no PMMA não sensibilizado permanecem.



**Figura 34 – a) Imagem de AFM da região litografada e b) Representação do processo de litografia**



## CAPÍTULO V

### Conclusões

Obtivemos como um novo material um compósito metal-polímero (Au-PMMA) composto de nanopartículas de Au (~ 6,0 nm) incorporadas no polímero. As partículas são formadas a partir da implantação de íons (~ 49 eV) por plasma em um filme de ~ 50 nm de PMMA. Essa camada compósita tem ~ 6,0 nm de espessura, que corresponde ao tamanho médio das partículas, e fica subplantada a ~ 4nm abaixo da superfície do PMMA. Desta forma, temos um material de 3 camadas, isolante-condutora-isolante.

Caracterizamos o compósito eletricamente *in situ*, medindo a resistência elétrica a cada 3 pulsos de plasma para gerar a curva de condutividade em função da dose de implantação. O comportamento dessa curva pôde ser modelado pela teoria de percolação; determinamos a dose crítica de percolação ( $\phi_c = 1,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ), a partir do qual há aumento considerável da condutividade com o aumento da dose, e o expoente crítico  $t = 1,65$ , que nos indicou que o principal mecanismo de condução é dado pela percolação, sendo o tunelamento desprezível. Esses parâmetros são compatíveis com valores experimentais relatados na literatura. Caracterizamos o compósito também fora da câmara de vácuo através de geração de curvas IxV, para 12 diferentes doses de implantação de Au diferentes na faixa de  $(0,4 - 3,6) \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Os valores das condutividades medidas ao ar ( $3,6 \times 10^{-3} \text{ S/m}$  a  $2,13 \times 10^5 \text{ S/m}$ ) foram uma ordem de grandeza menores do que as medidas *in situ* ( $13,6 \text{ S/m}$  a  $4,13 \times 10^6 \text{ S/m}$ ). Com base na literatura, ligamos esse fato à provável absorção de água pelo PMMA, o que causa mudança no seu volume afastando as partículas de Au. Para o restante das caracterizações, estrategicamente fabricamos amostras com dose de implantação menor do que a dose de percolação ( $\phi_1 = 0,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ), ou seja, um compósito isolante, e com dose de implantação maior do que a dose de percolação ( $\phi_2 = 1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ), um compósito condutor.

Conseguimos prever a largura da camada de compósito, (para a amostra de dose  $\phi_1$ ,  $L = 5,5 \text{ nm}$  e para a amostra de dose  $\phi_2$ ,  $L = 7,8 \text{ nm}$ ) utilizando simulações TRIDYN, cujos resultados corroboraram com medidas do perfil do compósito utilizando imagens de TEM. Comprovamos, também utilizando o TEM, o caráter nanoestruturado das amostras, com a presença de nanopartículas na matriz polimérica, e fizemos análise estatística do tamanho dos grãos, obtendo um tamanho médio de partícula de 5,1 nm para a amostra de dose  $\phi_1$  e de 6,3 nm para a amostra de dose  $\phi_2$ . Conseguimos também verificar o caráter nanoestruturado do

compósito por STM, utilizando também suas imagens para estatística de grãos. Para tal caracterização, necessitamos retirar a camada de 4 nm de polímero acima do compósito condutor de dose  $\phi_2$ ; o tamanho médio encontrado foi de 6,3 nm.

Uma vez detectada a presença das nanopartículas, investigamos a atividade óptica do compósito através de espectrofotometria UV-vis, determinando a presença de efeito de ressonância de plasma de superfície. Conseguimos estimar o tamanho de partícula médio responsável pelo efeito utilizando os picos de ressonância, obtendo para a amostra de dose  $\phi_1$  o valor de 5,1 nm e para a amostra de dose  $\phi_2$  um tamanho de 6,3 nm.

Estudamos nossas amostras estruturalmente por difração de raios-X e espalhamento de raios-X a baixos ângulos. A difração de raios-X mostrou a formação cristalina dos grãos de Au. Com raios-X a baixos ângulos conseguimos estudar o caráter fractal dos nossos compósitos constatando que a amostra condutora, com dose  $\phi_2$ , apresenta caráter monodispersivo, com um raio de giro, enquanto que a amostra isolante com dose  $\phi_1$  e a amostra com dose de percolação  $\phi_c$  mostraram ter um arranjo polidispersivo, com dois raios de giro. A análise de SAXS nos mostrou também que os compósitos com essas variadas doses de implantação possuem dimensão fractal de massa ( $D_f \sim 1,7$ ) e dimensão fractal de superfície ( $D_s = 2,8$ ) muito similares.

Utilizamos, assim como para as curvas IxV, 12 amostras com diferentes doses de implantação de Au, na faixa  $(0,4-3,6) \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , para testar as propriedades litográficas do compósito. Foi possível litografar por feixe de elétrons simultaneamente as três camadas, isolante-condutora-isolante e constatamos que as propriedades litográficas, para todas as doses de implantação de Au utilizadas, são as mesmas do PMMA original. A melhor dose de feixe de elétrons (corrente 10 pA e energia 30 keV) para litografia é de  $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Esta propriedade abre muitas possibilidades de aplicações tecnológicas do compósito.

Alguns dos aspectos mais interessantes do nosso estudo são:

a-) Formação espontânea de nanopartículas por implantação iônica de baixa energia.

Isso significa que não foi necessária energia adicional ao sistema para as partículas se formarem, seja por aquecimento, seja por irradiação UV. Isso, juntamente com o fato de a implantação ser de baixa energia, significa preservar a integridade do polímero e economizar etapas de fabricação. A integridade do polímero é extremamente importante, uma vez que as cadeias têm que ser mantidas íntegras para que haja bons resultados no processo de litografia.

b-) Produção de camadas compósitas de dimensões nanométricas (< 10 nm) subimplantadas no polímero, o que assegura a passivação do metal. A passivação das partículas ocorre já durante sua formação, evitando aglomerações e oxidações.

c-) Obtenção do compósito litografável que o torna tecnologicamente interessante por abrir possibilidades de criar regiões seletivas com grãos de ouro e de fabricar dispositivos miniaturizados.

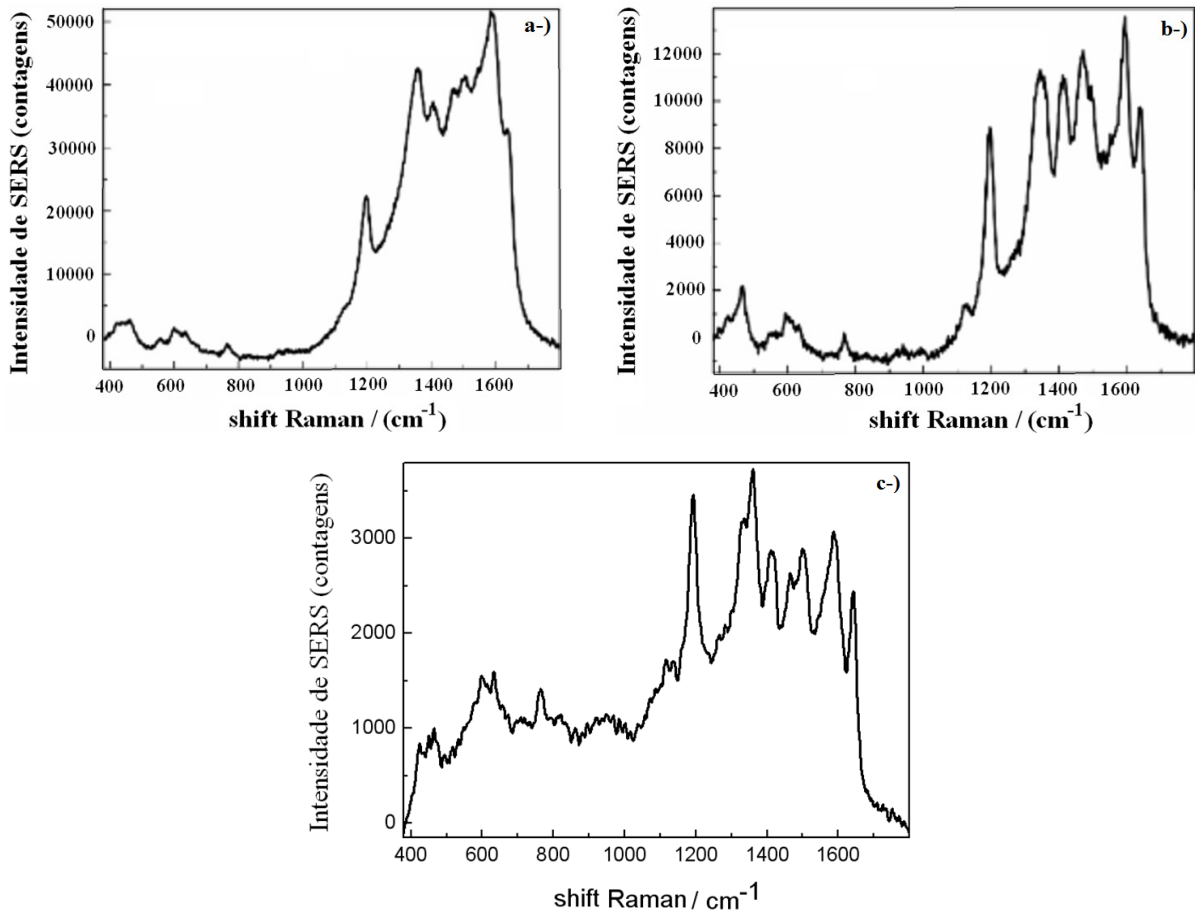
Um compêndio de nossos resultados gerou a publicação cuja cópia pode ser vista no ANEXO H. Ela foi aceita pelo JVST A, com publicação prevista para 2010.

### Sugestões de trabalhos futuros

Temos resultados preliminares da utilização do nosso compósito para SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*) em colaboração com a pesquisadora Jacqueline Ferreira do Departamento de Física e Ciência dos Materiais (IF São Carlos - USP). Muito brevemente, os plasmons de superfície em metais nanoestruturados geram campos elétricos concentrados que são responsáveis pelo aumento do sinal Raman por algumas ordens de grandeza. Esse fenômeno é conhecido por SERS [109], que é também o nome desta técnica que torna possível o estudo de até apenas uma molécula.

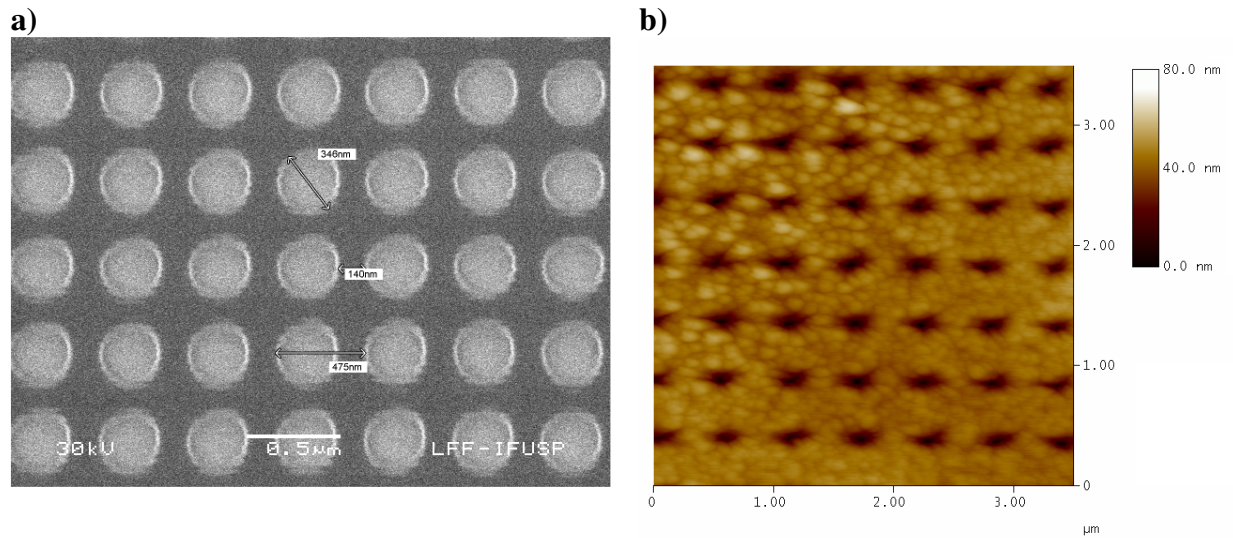
A molécula utilizada nos experimentos foi a rodamina (Roda Chloride 560 Exciton), na forma de uma solução líquida de concentração 5mM. É útil ressaltar que o sinal de Raman da rodamina sobre o PMMA sem Au seria nulo. Foram fabricadas três amostras diferentes. A primeira amostra utilizada foi o compósito fabricado na dose de percolação  $\phi_c = 1,0 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>, na qual foi depositado um filme fino de rodamina através de *spinner* sobre a camada de nanométrica de PMMA que fica acima do compósito. O sinal SERS obtido pode ser visto na figura 35a). Podemos ver que a molécula pôde ser identificada pela presença de picos característicos. Uma segunda amostra foi fabricada misturando-se a rodamina no PMMA antes da implantação de Au, que foi realizada nesta mesma dose  $\phi_c$ . Vemos o sinal SERS na figura 35b), com picos mais definidos em relação à primeira amostra, provavelmente resultado de maior proximidade entre as nanopartículas de Au e as moléculas de rodamina. A terceira amostra, cujo sinal pode ser visto na figura 35c) consiste no compósito também fabricado com a dose  $\phi_c$ , mas com região de 500  $\mu$ m x 500  $\mu$ m litografada de acordo com o

padrão mostrado nas figuras 36. A idéia do padrão utilizado foi expor as nanopartículas de Au bem como criar um efeito ressonante [110], obtido quando um conjunto de nanofuros é utilizado. Foi necessário pingar uma pequena quantidade de rodamina na região litografada. Vemos na figura 35c) uma clara melhora na definição dos picos, sendo que o menor número de contagens está relacionado ao uso de menor quantidade de solução de rodamina.



**Figura 35 – a) Sinal SERS para filme fino de rodamina depositado sobre camada de PMMA que cobre o compósito, b) sinal SERS para rodamina incorporada no PMMA antes da implantação de Au e c) sinal SERS para rodamina sobre o compósito litografado.**

Os testes de SERS realizados mostram uma interessante aplicação tecnológica do compósito Au-PMMA produzido neste trabalho. Um estudo mais detalhado desta aplicação, incluindo a investigação da contribuição da litografia, é sugerido como trabalho futuro.



**Figura 36 – a) Imagem MEV de litografia por feixe de elétrons com periodicidade média de 475 nm e b) mesma litografia caracterizada por AFM.**

Também sugerimos como trabalho futuro a exploração da mudança da condutividade do compósito em função da absorção de água pelo PMMA, que gera mudança de volume no polímero. Tal efeito pode ser utilizado como princípio de um sensor de umidade baseado na percolação elétrica.

Muitos outros pontos podem ser explorados, como a utilização de outros polímeros, semicondutores e condutores, a utilização de outros metais e a aplicação de potencial no substrato, para variação da profundidade de implantação.

## Referências Bibliográficas

- [1] TEIXEIRA, F.S.; MANSANO, R. D.; SALVADORI, M. C.; CATTANI, M.; BROWN, I. G. Brown. AFM nanolithography of PMMA polymer. *Review of Scientific Instruments*, v. 78, p. 053702, 2007.
- [2] TEIXEIRA, F.S. – “Anisotropia de resistividade elétrica em filmes finos nanoestruturados”. 92p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Elétrica da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- [3] TRIM 2008 – *Stopping and Range of Ions in Matter*. Disponibiliza programa para simulações de interações de partículas com a matéria. Disponível em <http://www.TRIM.org>. Acessos em 2008/2009.
- [4] ZIEGLER, J. F. Stopping of energetic light ions in elemental matter. **Journal of Applied Physics**, v. 85, p. 1249, 1999.
- [5] NICOLAIS, L.; CAROTENUTO, G. **Metal-polymer Nanocomposites**. New Jersey: Wiley, 2005.
- [6] SUN, X.; DONG, S.; WANG, E. One-step synthesis and characterization of polyelectrolyte-protected gold nanoparticles through a thermal process. **Polymer**, v. 45, p. 2181, 2004.
- [7] DONG, B.; ZHONG, L; CHI, L.; FUCHS, H. Patterning of conducting polymers based on random copolymer strategy: toward the facile fabrication of nanosensors exclusively based on polymers . **Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)**, v. 17, p. 2736, 2005.
- [8] ABYANEH, M. K.; PASRICHA, R.; GOSAVI, S. W.; KULKARN, S. K. Thermally assisted semiconductor-like to insulator transition in gold-poly(methylmethacrylate) nanocomposites. **Nanotechnology**, v. 17, p. 4129, 2006.
- [9] SMIRNOVA, L. A.; ALEKSANDROV, A. P.; YAKIMOVICH, ET AL. UV-induced formation of gold nanoparticles in a Poly(methyl methacrylate) matrix. **Dokl. Phys. Chem**, v.400, p. 19, 2005.
- [10] ABYANEH, M. K.; PARAMANIK, D.; VARMA, S. et al. Formation of gold nanoparticles in polymethylmethacrylate by UV irradiation. **J. Phys. D.:Appl. Phys**, v. 40, p. 3771-3779, 2007
- [11] OZKARAOGLU, E.; TUNC. I.; SUZER, S. Preparation of Au and Au-Pt nanoparticles within PMMA matrix using UV and X-ray irradiation. **Polymer**, v. 50, p. 462-466, 2009
- [12] PALOMBA, S.; PALMER, R. E. Blue-shifted plasmon resonance of individual size-selected gold nanoparticles. **J. Appl. Phys.**, v. 101, p. 044304, 2007.
- [13] AVERITT, R. D.; WESTCOTT, S. L.; HALAS, N. J. Linear optical properties of gold nanoshells. **J. Opt. Soc. Am. B.**, v. 16, p. 1824, 1999.

- [14] PALPANT, B.; PRÉVEL, B.; LERMÉ, J. ET AL. Optical properties of gold *clusters* in the size range 2–4 nm. **Phys. Rev. B.**, v. 57, p. 1963, 1998.
- [15] KICKELBICK, G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. **Prog. Polym. Sci.**, v. 28, p. 83, 2003.
- [16] KREIBIG, U.; VOLLMER, M. **Optical Properties of Metal Clusters**. Berlin: Springer, 1995.
- [17] STEPANOV, A. L.; KHAIBULLIN, R. I. Fabrication of metal nanoparticles in sapphire by low-energy ion implantation. **Rev. Adv. Mater. Sci.**, v. 7, p. 105, 2004.
- [18] SZE, J. Y.; TAY, B. K.; PAKES, C. J. ET AL. Conducting Ni nanoparticles in an ion-modified polymer. **J. Appl. Phys.**, v. 98, p. 066101, 2005.
- [19] WU, Y.; ZHANG, T.; ZHANG, H.; ET AL. Electrical properties of polymer modified by metal ion implantation. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.**, v. 169, p. 89, 2000.
- [20] VOSS, D. Cheap and cheerful circuits. **Nature (London)**, v. 407, p. 442, 2000.
- [21] SHALAEV, V. M.; KAWATA, S. **Nanophotonics with Surface Plasmons**. Oxford: Elsevier, 2007.
- [22] MAIER, S. **Plasmonics: Fundamentals and Applications**. Berlin: Springer, 1995.
- [23] HUTTER, E.; FENDLER, J. H. Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance. **Adv. Mater.**, v. 16, p. 1685, 2004.
- [24] EL-SAYED, I. H.; HUANG, X. EL-SAYED, M. A. Surface plasmon resonance scattering and absorption of anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles in cancer diagnostics: applications in oral cancer. **Nano Lett.**, v. 5 (5), p. 829, 2005.
- [25] WANG, Z.; MA, L. Gold nanoparticles probes. *Coordination Chemistry Reviews*, v.253, 1607-1618, 2009.
- [26] DOBISZ, E. A. ; BRANDOW S. L.; BASS, R.; MITTERENDER, J. Effects of molecular properties on nanolithography in polymethylmethacrylate. **J. Vac Sci. Technol. B.**, v. 18(1), p. 107, 2000.
- [27] AKTARY, M.; STEPANOVA, M.; DEW, S.K. Simulation of the spatial distribution and molecular weight of polymethylmethacrylate fragments in electron beam lithography exposures. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 24(2), p. 768, 2006.
- [28] SUZUKI, K.; SMITH, W., *Microlithography: Science and Technology*, 2nd (Taylor & Francis, London, 2007).
- [29] MADOU, M. J. **Fundamentals of Microfabrication – The Science of Miniaturization**. 2. ed. New York: CRC, 2002.

- [30] STAUFFER, D., AHARONY, A. **Introduction to Percolation Theory**, 2nd ed. London: Taylor & Francis, 1994.
- [31] VIONNET-MENOT, S.; GRIMALDI, C.; MAEDER T. et al. Tunneling-percolation origin of nonuniversality : Theory and Experiments. **Phys. Rev. B**, v. 71, p. 064201, 2005.
- [32] KIRKPATRICK, S. Classical transport in disordered media: scaling and effective-medium theories. **Phys. Rev. Lett.** v.27(25), p. 1722, 1971.
- [33] KIRKPATRICK, S. Percolation and Conduction. **Rev. Mod. Phys.** v. 45(4), p. 574, 1973.
- [34] CLERC, J. P.; PODOLSKIY, V. A.; SARYCHEV, A. K. Precise determination of the conductivity exponent of 3D percolation using exact numerical renormalization. **Eur. Phys. J. B**, v. 15, p. 507, 2000.
- [35] KIRKPATRICK, S. Percolation phenomena in higher dimensions: approach to the mean-field limit. **Phys. Rev. Lett.**, v.36, p. 69, 1976).
- [36] SUR, A.; LEBOWITZ, J. L.; MARRO, J.; KALOS, M. H.; KIRKPATRICK, S. J. Monte Carlo studies of percolation phenomena for a simple cubic lattice. **Stat. Phys.** v. 15, p. 345, 1976.
- [37] LEVINSHTEIN, M. E. ; SHKLOVSKII, B. I.; SHUR et al. The relation between the critical exponents of percolation theory. **Zh. Eksp. Theor. Fiz.** v. 69, p. 386, 1975.
- [38] DAGOTTO, E. **Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance**. Berlin: Springer: 2002.
- [39] BATROUNI, G. G.; HANSEN, A.; LARSON, B. Current distribution in the three dimensional random resistor network at the percolation threshold. **Phys. Rev. E**, v. 53, p. 2292, 1996.
- [40] NORMAND, J. M.; HERRMANN, H. J. Precise determination of the conductivity exponent of 3D percolation using “percola“. **Int. J. Mod. Phys. C**, v. 6, p. 813, 1995.
- [41] CLERC, P.; PODOLKIY, V. A.; SARYCHEV, A. K. Precise determination of the conductivity exponent of 3D percolation using exact numerical normalization. **Eur. Phys. J. B**, v. 15, p. 507, 2000.
- [42] GRIMALDI, C.; BALBERG, I. Tunneling and nonuniversality in continuum percolation systems. **Phys. Rev. Lett.**, v. 96, p. 066602, 2006.
- [43] BALBERG, I.; AZULAY, D.; TOKER, D.; MILLO, O. Percolation and Tunneling in Composite Materials. **Int. J. Mod. Phys. B**, v. 18, p. 2091, 2004.
- [44] SHENG, P.; ABELES, B.; ARIE, A. Hopping conductivity in granular metals. **Phys. Rev. Lett.**, v. 31, p. 44, 1973.
- [45] MOTT, N. F. Conduction in non-crystalline materials. **Philos. Mag.**, v. 19, p. 835, 1969.



- [46] KOGUT, P. M.; STRALEY, J. Distribution-induced non-universality of the percolation conductivity exponents. **J. Phys. C**, v. 12, p. 2151, 1979.
- [47] BALBERG, I. Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials. **Phys. Rev. Lett.**, v. 59(12), p. 1305-1308, 1987.
- [48] CHRISTY, R. W.; PYTTE, A. **The structure of matter: an introduction to modern physics**. Pág. 283. New York: W. A. Benjamin, Inc., 1965.
- [49] JACKSON, J. D. **Eletrodinâmica Clássica**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1983. pág 596
- [50] PAPAVALASSILOU, G. C. Optical properties of small inorganic and organic metal particles. **Prog. Solid St. Chem**, v.12, p. 185-271, 1980.
- [51] LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Spectral properties and relaxation dynamics os surface plasmon electronic oscillation in gold and silver nanodots and nanorods. **J. Phys. Chem. B**. v. 103, p. 8410, 1999.
- [52] GUINIER, A.; FOURNET, G. **Small Angle Scattering X-Rays**. Nova Iorque: Wiley, 1955.
- [53] GLATTER, O.; KRATKY, O. **Small Angle Scattering X-Rays**. Nova Iorque: Academic Press, 1982.
- [54] SAHIMI, M. **Heterogeneous Materials I, Interdisciplinary Applied Mathematics**. Nova Iorque: Springer -Verlag, 2003.
- [55] LIN, J. M. ; LANG, T.; JENG, U. et al. Fractal aggregates of the Pt nanoparticles synthesized by the polyol process and poly(N- vinyl-2-pyrrolidone) reduction. **J. Appl. Cryst.**, v. 40, p. s540, 2007.
- [56] HASHIMOTO, T. ; SAIJO, K. HARADA, M. et al. Small-angle x-ray scattering analysis of polymer-protected platinum, rhodium, and platinum/rhodium colloidal dispersions. **J.Chem.Phys**, v.109, p. 5627, 1998.
- [57] FRELTOFT, T.; KJEMS, J. K.; SINHA, S. K. Power-law correlations and finite-size effects in sílica particle aggregates studied by small-angle nêutron scattering. **Phys. Rev. B**, v. 33, p. 269, 1986.
- [58] TEIXEIRA, J. Small-Angle Scattering by fractal systems. **Appl.Cryst.**, v. 21, p. 781, 1988.
- [59] CHEN, S. H.; TEIXEIRA, J. Structure and Fractal Dimension of Protein-Detergent Complexes. **Phys.Rev.Lett.**, v. 20, p. 2573, 1986.
- [60] DEBYE, P.; BUECHE, A. M. Scattering by an inhomogeneous solid. **J.Appl.Phys.**, v. 20, p. 518-526, 1949.

- [61] LORD RAYLEIGH. On Dr. Johnstone Stoney's logarithm law of atomic weights. **Proc.R.Soc. Lond. A.**, v. 85, p. 471-473, 1911.
- [62] ZERNICKE, F.; PRINS, J. A. Die beugung von röntgenstrahlen in flüssigkeiten als effekt der molekülanordnung. **Z. Physik**, v. 41, p. 6-7, 1927.
- [63] HILL, T. L. **Statistical Mechanics**. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1956.
- [64] EGELSTAFF, P.A. **An Introduction to the Liquid State**. Nova Iorque: Academic Press, 1967.
- [65] MANDELROT, B.B. **The fractal Geometry of Nature**. São Francisco: Freeman, 1982.
- [66] FEDER, J. **Fractals**. Nova Iorque: Plenum Press, 1988.
- [67] BALE, H. D.; SCHMIDT, P. W. Small angle x-ray scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties. **Phys. Rev. Lett.**, v. 53, p. 596, 1984.
- [68] SINHA, S. K.; FRELTOFT, T.; KJEMS, J. K. **Kinetics of Aggregation and Gelation**. Amsterdam: North-Holland, 1984.
- [69] BARABASI, A. L.; STANLEY, H. E. **Fractal Concepts in Surface Growth**. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
- [70] CATTANI, M.; SALVADORI, M. C. **Thin Solid Films** v. 376, p. 264, 2000; **Surf. Rev. Lett.** v. 8, p. 347, 2004; v. 11, p. 283, 2004; v. 12, p. 675, 2005.
- [71] MARTIN, J. E.; ACKERSON B.J. Static and dynamic scattering from fractals. **Phys. Rev. A**, v. 31(2), p. 1180, 1985.
- [72] MARTIN, J.E. Scattering exponents for polydisperse surface and mass fractals. **J. Appl. Cryst.**, v. 19, p. 25-27, 1986.
- [73] BOUCHAUD, E.; DELSANTI, M.; ADAM, M. et al. Gelation and percolation : swelling effect **J. Phys. (Paris)**, v. 47, p. 1272, 1986.
- [74] VAN HOVE, L. Correlations in space and time and Born approximation scattering in systems of interacting particles. **Phys. Rev.**, v. 95, p. 249, 1954.
- [75] STAUFFER, D. J. Gelation in concentrated critically branched polymer solutions. **Chem. Soc. Faraday trans. 2**, v.72, p. 1354, 1976.
- [76] GENNES, P.G. **Scaling Concepts in Polymer Physics**. Cornell: Cornell Univ. Press, 1979.
- [77] DAOUD, M.; MARTIN, J. E. **In the Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry**. Nova Iorque: John Wiley, 1989.

- [78] STAUFFER, D.; AHARONY, A. **Introduction to Percolation Theory**. 2nd ed. Londres: Taylor & Francis. London, 1994.
- [79] MARTIN, J.E.; ADOLF, D., **Annu. Rev. Phys. Chem.**, v. 42, p. 311, 1991.
- [80] ZIFF, R. M. **Kinetics of Aggregation and Gelation**. Amsterdam: North-Holland, 1984.
- [81] MARTINS, D. R.; SALVADORI, M. C.; VERDONK, P.; BROWN, I. G. Contamination due to memory effects in filtered vacuum arc plasma deposition systems. **Applied Physics Letter**, v. 81(11), p. 1969-1971, 2002.
- [82] ANDERS, A. **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation & Deposition**. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [83] ANDERS, A.; YUSHKOV, G.Y. Ion flux from vacuum arc cathode spots in the absence and presence of a magnetic field. **J. Appl. Phys.**, v. 91 (8), p. 4824, 2002.
- [84] TEIXEIRA, F. S. ; SALVADORI, M. C., CATTANI, M. ; BROWN, I. G. Gold-implanted shallow conducting layers in polymethylmethacrylate. **J. Appl. Phys.**, v. 105, p. 064313, 2009.
- [85] HANG, Q. et al. Molecular patterning through high-resolution polymethylmethacrylate masks. **Applied Physics Letters**, v. 80, n.22, p. 4220, 2002.
- [86] SAWYER, L.C.; GRUBB, D.T. **Polymer Microscopy**. 2. ed. Oxford: Chapman & Hall, 1996.
- [87] THE, W. H.; SMITH, C.G. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 21, p. 3007, 2003.
- [88] GLENDINNING, W. B.; HELBERT, J. N. **Handbook of VLSI Microlithography – Principles, Technology and Applications**. Nova Jersey: Noyes Publications, 1991.
- [89] TRIM. Disponibiliza programa para simulações de interações de partículas com a matéria. Disponível em <<http://www.TRIM.org>>. Acessos em 2006.
- [90] ZIEGLER, J. F. Stopping of energetic light ions in elemental matter. **J. Appl. Phys.**, v. 85, p. 1249, 1999.
- [91] MOLLER, W.; ECKSTEIN, W. TRIDYN – a TRIM simulation code including dynamic composition changes. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B**, v. 2, p. 814, 1984.
- [92] MOLLER, W.; ECKSTEIN, W.; BIRSACK, J. P. TRIDYN – binary collision simulation of atomic collisions and dynamic composition changes in solids. **Comput. Phys. Commun.**, v. 51, p. 355, 1988
- [93] CHUN, S. TEM-examination and computer simulation of nano-scale multilayers by pulsed cathodic arc deposition. **J. Ceram. Proc. Res.** v.4 (3), p. 115, 2003.
- [94] CHU, W. K.; J. W. MAYER; NICOLET. **Backscattering Spectrometry**, 1978.

- [95] VERMA, H. R. **Atomic and Nuclear Analytical Methods**. Berlin: Springer, 2007.
- [96] OHRING, M. **The materials science of thin films**. San Diego: Academic Press, 1992.
- [97] CULLITY, B. D; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3<sup>a</sup> ed. (2001). Nova Jersey: Prentice-Hall, 2001.
- [98] WIESENDANGER, R. **Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy**. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [99] NANOSTAR SAXS SYSTEM , Manual do usuário, vol. 2, Karlsruhe, Bruker, 2004.
- [100] WORMINGTON, M.; PANACCIONE, C.; MATNEY, K. M.; BOWEN, D. K. Characterization of structures from X-ray scattering data using genetic algorithms. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.**, v. 357, p. 2827-2848, 1999.
- [101] CATTANI, M.; SALVADORI, M.C., Electrical resistivity of platinum and gold thin films: a theoretical approach. **Surface Review and Letters**, v. 11, p. 283290, 2004.
- [102] TURNER, D. T. Tensile strength elevation of brittle polymers by entanglements. **Polymer.**, v. 23, p. 197, 1982.
- [103] SUTANDAR P.; AHN, D. J.; FRANSES E. I. FTIR ATR analysis for microstructure and water uptake in poly(methyl methacrylate) spin cast and langmuir-blodgett thin films. **Macromolecules**, v. 27, p. 7316, 1994.
- [104] WATANABE, T.; OOBA, N.; HIDA, Y. et al. Influence of humidity on refractive index os polymers for optical waveguide and its temperature dependence. **Appl. Phys. Lett.**, v. 72, p. 1533, 1998.
- [105] ISHIYAMA, C.; HIGO, Y. J. Effects of humidity on Young's modulus in poly(methyl methacrylate). **Polym. Sci., Part B: Polym Phys.**, v. 40, p. 460, 2002
- [106] EFREMOV, M. Y. ; SOOFI, S. S.; KIYANOVA, A. V. et al. Vacuum ellipsometry as a method for probing glass transition in thin polymer films. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 79, p. 043903, 2008.
- [107] WEBER, J. M. **Handbook of Optical Materials**. Florida: CRC, 2003.
- [108] HUARD, B. J.; SULPIZIO, A.; STANDER, K. et al. Transport measurements across a tunable potential barrier in grapheme. **Phys. Rev. Lett.**, v. 98, p. 236803, 2007.
- [109] MIN, Q.; SANTOS, M.J.L.; GIROTTO, E.M et al. Localized raman enhancement from a double-hole nanostructure in a metal film. **J. Phys. Chem. C**, v. 112 (39), p. 15908-15101, 2008.
- [110] EFTEKHARI, F.; ESCOBEDO, C.; FERREIRA, J. et al. Nanoholes as nanochannels: flow-through plasmonic sense. **Anal. Chem.** v. 81, p. 4308-4311, 2009.

## APÊNDICE A – Teoria do meio-efetivo generalizada

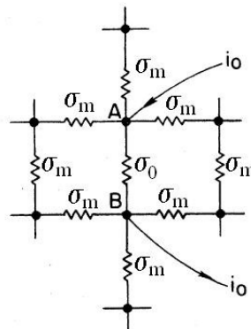
Mostramos aqui como obter a Eq. (2.5) seguindo-se os cálculos desenvolvidos por Kirkpatrick [35].

Vamos considerar uma rede infinita retangular composta por resistores com valores aleatórios de condutividade  $\sigma_{ab}$ . Indicando-se por  $V_a$  as tensões nos nós da rede e por  $\sigma_{ab}$  a condutividade *aleatória* da ligação entre nós adjacentes  $a$  e  $b$ , a condição para que todas as correntes no nó  $a$  se cancelem é

$$\sum_b \sigma_{ab}(V_a - V_b) = 0 \quad (\text{A.1})$$

Esta equação corresponde à lei das correntes de Kirchhoff.

Indica-se por  $\sigma_m$  o valor médio de condutividades  $\sigma_{ab}$ , ou seja,  $\sigma_m = \langle \sigma_{ab} \rangle$ . Vamos imaginar agora uma rede feita de resistores de condutividades iguais  $\sigma_m$ , conectando-se os vizinhos mais próximos em uma malha cúbica (figura 36). Nesta *rede uniforme* os nós adjacentes  $a$  e  $b$  são separados por uma diferença de potencial  $V_m$ . Isto seria uma *rede média efetiva* ou simplesmente um *meio efetivo*. Neste meio homogêneo o valor médio do campo elétrico local seria igual a zero e, conseqüentemente, o valor médio das diferenças de potencial entre dois nós seria também igual a zero.



**Figura 37 – Representação usada para mostrar como calcular a tensão induzida na condutância  $\sigma_0$  imersa em um meio uniforme**

Vamos agora substituir neste meio uniforme, entre os pontos A e B, a condutividade  $\sigma_m$  por  $\sigma_0$ . Se a corrente  $i_o$  é introduzida no nó A e extraída de B, a solução uniforme falha em satisfazer a conservação de corrente em A e B. Se  $V_m$  é a diferença de potencial entre A e B, ou seja,  $V_{AB} = V_m$ , para corrigir isto a corrente  $i_o$  é escolhida para obedecer à condição:

$$i_o = V_m (\sigma_m - \sigma_o) \quad (\text{A.2})$$

A voltagem extra  $V_o$ , induzida por  $i_o$  entre A e B, pode ser calculada se conhecemos a condutividade  $\Sigma_{AB}^*$  do meio entre A e B, excluindo-se  $\sigma_o$  (veja Figura 37). Portanto, a corrente  $i_o$  criada pela diferença de potencial  $V_{AB} = V_o$  seria dada por,

$$i_o = V_o (\Sigma_{AB}^* + \sigma_o) \quad (\text{A.3})$$

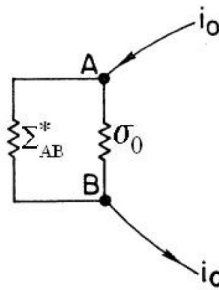


Figura 38 – Representação equivalente à figura 37 onde é mostrada a condutividade efetiva  $\Sigma_{AB}^*$  do meio entre A e B.

Um raciocínio de simetria é útil: expressemos a distribuição de corrente, como  $\sigma_{AB} = \sigma_m$ , como sendo a soma de duas contribuições, a corrente  $i_o$  introduzida em A e extraída em uma grande distância em todas as direções, e uma corrente igual, introduzida no infinito e extraída em B. Em cada caso a corrente fluindo através de cada uma das  $z$  ligações equivalentes no ponto onde a corrente entra é  $i_o/z$ , assim uma corrente total de  $2i_o/z$  flui pela ligação AB. Isto significa que  $i_m = 2i_o/z$ . Conseqüentemente, colocando-se  $\Sigma_{AB} = \Sigma_{AB}^* + \sigma_m$  conseguimos:

$$V_m \Sigma_{AB} = i_o = z i_m / 2 \quad (\text{A.4})$$

Como  $V_m \sigma_m = i_m$  a equação (A.4) pode ser escrita como  $(i_m/\sigma_m) \Sigma_{AB} = i_o = z i_m / 2$ , resultando em

$$\Sigma_{AB} = (z\sigma_m / 2) \quad (\text{A.5})$$

Isto implica que

$$\Sigma_{AB}^* = \Sigma_{AB} - \sigma_m = (z/2 - 1) \sigma_m \quad (\text{A.6})$$

Usando a Eq. (A.3) obtemos  $V_o = i_o / [\sigma_o + (z/2 - 1) \sigma_m]$  e, finalmente, lembrando-se que  $i_o = V_m (\sigma_m - \sigma_o)$ , de acordo com a Eq. (A.2), temos:

$$V_o = V_m (\sigma_m - \sigma_o) / [\sigma_o + (z/2 - 1) \sigma_m] \quad (\text{A.7})$$

Se valores (aleatórios)  $\sigma_{ij}$  de ligação assumem valores de acordo com uma distribuição de probabilidades  $p(\sigma)$  (contínua ou discreta), a condição para que o valor médio de  $V_o$  seja igual a 0, isto é,  $\langle V_o \rangle = 0$ , nos permite escrever a seguinte igualdade, usando a Eq.(A.7):

$$\int d\sigma p(\sigma) (\sigma_m - \sigma) / [\sigma + (z/2 - 1) \sigma_m] = 0 \quad (\text{A.8})$$

a partir da qual podemos calcular  $\sigma_m$ .

## APÊNDICE B – Condutividade de tunelamento-percolação

Kogut e Straley [46], considerando uma rede aleatória infinita e utilizando a *teoria generalizada do meio-efetivo* de Kirkpatrick [32,33], assumiram que as condutividades aleatórias  $\sigma$  obedecem à distribuição  $g(\sigma)$  dada por:

$$g(\sigma) = p h(\sigma) + (1-p) \delta(\sigma) \quad (\text{B.1})$$

Agora, eles imaginaram que a rede é formada por isolantes e por um grande número de condutores pobres de forma que  $h(\sigma) \sim \sigma^{-\zeta}$ , para pequenos valores de  $\sigma$ , com  $0 < \zeta < 1$ . Com esta hipótese eles foram capazes de obter expoentes críticos maiores do que o “*valor universal*”, ou seja,  $t > 2$ . É fácil verificar numericamente usando a Eq. (2.6) que com esta hipótese  $t$  assume valores maiores do que 3.

Vamos mostrar como obter a Eq. (2.9) acompanhando os cálculos vistos na referência [31]. Fazendo

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-2(r - D)/\varphi] \quad (\text{B.2})$$

eles obtiveram a função de distribuição  $h(\sigma)$  usando a seguinte equação

$$h(\sigma) = \int_D^\infty dr P(r) \delta\{\sigma - \sigma_0 \exp[-2(r-D)/\varphi]\} \quad (\text{B.3})$$

Nesta equação  $P(r)$  é a função de distribuição de distâncias  $r$  entre esferas adjacentes. Assumindo-se que a distribuição normalizada das distâncias interpartículas  $P(r)$  seja bem representada por [31]

$$P(r) = \exp[-(r - D)/(f - D)]/(f - D) \quad (\text{B.4})$$

vemos que  $h(\sigma)$  definida pela Eq.(A.3) torna-se,

$$h(\sigma) = [(1 - \zeta)/\sigma_0] (\sigma/\sigma_0)^{-\zeta} \quad (\text{B.5})$$



onde  $\zeta = 1 - \phi/2(f - D)$ . Esta equação (B.5) concorda com a hipótese original de Kogut e Straley [46], ou seja,  $h(\sigma) \sim (1 - \zeta)\sigma^{-\zeta}$ .

## APÊNDICE C – Algoritmo de evolução diferencial

Os passos do algoritmo podem ser divididos em (1) Geração dos parâmetros iniciais, (2) Seleção, (3) Recombinação e (4) Mutação [97]. Veremos com detalhes os passos a seguir.

### (1) Geração de parâmetros iniciais

Temos  $N$  valores medidos experimentalmente de intensidade  $I$  em função do vetor espalhamento  $q$ ,  $(q_h, I_h)$ ,  $h = 1, 2, \dots, N$ . Vamos calcular  $I(q_h, u)$  usando  $n$  parâmetros de ajuste, o que forma o vetor  $u = [u_1, u_2, \dots, u_n]$ . No nosso caso, temos  $n = 4$  parâmetros de ajuste para o filme 1, monodispersivo, sendo  $u = [r_o, D_f, \xi, fator]$  e  $n = 7$  parâmetros de ajuste para os filmes 2 e 3, polidispersivos, sendo  $u = [r_o, D_f, \xi_1, \xi_2, fator, f_1, f_2]$

O tamanho da população geral para cada parâmetro    $m = 10 \times n$ , 40 para o filme 1 e 70 para os filmes 2 e 3.. Formamos então a matriz  $U_{m \times n} = [u_0, u_1, \dots, u_{m-1}] = U_{40 \times 4}$  para o filme 1 e  $U_{70 \times 7}$  para os filmes 2 e 3. O vetor  $u_0$  é o nosso melhor palpite para os  $n$  parâmetros.

É importante notar que os passos a seguir (2) Seleção, (3) Recombinação e Mutação (4) serão realizados da seguinte forma:

**a-**) Iteração 0 - Na primeira iteração ( $m = 0$ ), são usados todos os vetores  $u$  originais  $u_0, u_1, \dots, m-1$ . Nesta iteração será por recombinação e mutação criado o vetor  $u_0'$ .

**b-**) Iteração 1 - Na segunda iteração ( $m = 0$ ), são usados o vetor  $u_0'$  mais os outros vetores  $u$  originais,  $u_1, \dots, m-1$ .

Desta vez, por recombinação e mutação será criado o vetor  $u_1'$ .

**c-**) Iteração 2 - Na terceira iteração ( $m = 0$ ), são usados os vetores vetor  $u_0', u_1'$  mais os outros vetores  $u$  originais,  $u_2, \dots, m-1$ . E assim por diante.

Escolhemos nesta primeira versão passar por todos os vetores  $u$  4 vezes, ou seja, temos  $M = 4 \times m$  ( $4 \times 40$  parâmetros = 160 vezes para o filme 1 e  $4 \times 70$  parâmetros = 280 vezes). Temos então  $u_0', u_0'', u_0'''$ , etc.

### (2) Seleção

A função erro  $Erro(u)$  é calculada para cada  $u_j$ , ( $j = 0, 1, \dots, m-1$ ). O vetor  $u_j$  cujos parâmetros forneceram menor erro é armazenado sob o nome de  $b = [b_1, b_2, \dots, b_n, Erro(u)]$ . Esse vetor é utilizado para trilhar o progresso da otimização e é alterado quando há solução

igual ou solução melhor. Ele também será nosso resultado final na última iteração, colocamos  $\text{Erro}(\mathbf{u})$  como o último elemento do vetor  $\mathbf{b}$ .

### (3) Recombinação

Na recombinação, dois vetores  $\mathbf{u}_a$  e  $\mathbf{u}_b$  são radomicamente selecionados para o cálculo do vetor  $\mathbf{b}'$ , como segue.

$$\mathbf{b}' = \mathbf{b} + k_m (\mathbf{u}_a - \mathbf{u}_b)$$

onde  $k_m = 0,7$ .

Criamos então o vetor  $\mathbf{t} = [t_1, t_2, \dots, t_n]$  através da combinação do vetor  $\mathbf{b}'$  e o vetor da iteração corrente,  $\mathbf{u}_k$ . Para isso, primeiro é selecionado um valor de  $n$  radomicamente (de 0 a 3, sendo  $0 = r_o$ ,  $1 = D_f$ ,  $2 = \xi$  e  $3 = fator$ ). O primeiro parâmetro escolhido e os dois próximos (note que aqui estamos no terceiro parâmetro, falta 1) são montados pegando-se valores de  $\mathbf{u}_j$  ou  $\mathbf{b}'$  através de uma distribuição binomial. Para isso, se um número gerado radomicamente (na faixa de 0 a 1) é menor do que a constante de recombinação  $k_r = 0,5$ , o valor é pego de  $\mathbf{b}'$ , senão é pego de  $\mathbf{u}_j$ . O último parâmetro, que faltava, é sempre pego de  $\mathbf{b}'$  para assegurar que ao menos 1 parâmetro seja diferente de  $\mathbf{u}_j$ .

Se o valor dos parâmetros de  $\mathbf{t}$  estiver fora da faixa permitida de valores, para algum dos parâmetros, ou mais de um, fazemos o seguinte cálculo:

$$t_n = \min(\mathbf{u}_k) + \text{randomico} (\max(\mathbf{u}_k) - \min(\mathbf{u}_k))$$

### (3) Mutação

Vamos agora mudar a próxima geração de vetores de parâmetros  $\mathbf{u}$ . Para isso calculamos a função  $\text{Erro}(\mathbf{t})$  e comparamos com a função  $\text{Erro}(\mathbf{u})$ , que foi o mínimo erro da geração corrente. Se  $\text{Erro}(\mathbf{t}) \leq \text{Erro}(\mathbf{u})$ , o novo vetor  $\mathbf{t}$  substitui  $\mathbf{u}_k$ , senão  $\mathbf{u}_k$  vai pra próxima geração. Devemos lembrar que isso é feito para todos os vetores  $\mathbf{u}$ .

## **ANEXO A**

**Artigo publicado como e-print no Arxiv**

# INSULATOR-CONDUCTOR TRANSITION: A BRIEF THEORETICAL REVIEW

M. Cattani and M. C. Salvadori

[mcsalvadori@if.usp.br](mailto:mcsalvadori@if.usp.br) and [mcattani@if.usp.br](mailto:mcattani@if.usp.br)

Institute of Physics, University of São Paulo, C.P. 66318, CEP 05315-970 São Paulo, Brazil

F. S. Teixeira

Electronic Systems Engineering Department, Polytechnic School, Av. Prof. Luciano Gualberto

Trav. 3-158, University of São Paulo, CEP 05508-900 São Paulo, Brazil

**Abstract.** The electrical conductivity of disordered insulator-conductor composites have been studied for more than thirty years. In spite of this some properties of dc bulk conductivity of composites still remain incompletely understood. We present a brief review of the most significant theories that have been proposed to study the critical insulator-conductor transition comparing their predictions with many experimental results.

**Key words:** *composite electrical conductivity; insulator-conductor critical transition.*

## (1) Introduction.

The transport properties of disordered insulator-conductor composites have been studied for more than thirty years. In spite of this some phenomena still remain incompletely understood [1]. According to many proposed theories of transport in isotropic percolating materials [1-5] the dc bulk conductivity  $\sigma$  of a composite, near the critical conductor-insulator transition, is given by the scaling power law

$$\sigma \propto (p - p_c)^t \quad . \quad (1.1)$$

In the above equation  $p$  is the probability of occupation of a site in resistor network by a conducting element,  $p_c$  is the *critical probability* for bond percolation, below which the composite has zero conductivity (or more precisely the conductivity of the insulating phase) and  $t$  is the *critical exponent*. The above expression holds true in the critical region  $p - p_c \ll 1$  in which critical fluctuations extend over distances much larger than the characteristic size of the constituents of the insulating-conductor composite.

Sometimes, instead of (1.1), the conductivity  $\sigma$  of random resistor networks is written in the form,

$$\sigma \approx \sigma_0 (x - x_c)^t \quad (1.2),$$

where  $\sigma_0$  is a proportionality constant,  $x$  the volume concentration of the conducting phase and  $x_c$  is the *critical concentration* below which the composite has zero conductivity. Sometimes the conductance  $\sigma$  is indicated by  $g$ .

It is important to note that in the *critical percolation phenomena* we can distinguish three conduction regimes: (1) *metallic or conductor* ( $x > x_c$ ), (2) *transition* ( $x \approx x_c$ ) and (3) *insulator or dielectric* ( $x < x_c$ ). In the metallic regime the composite behaves like a dirty metal; the resistivity is relatively low and the temperature coefficient of the resistivity is positive.

A vast class of disordered conducting – insulating compounds has been analyzed in the last thirty years. In Fig.1 is shown [1] a collection of different 99 measured values of critical exponent  $t$  and the corresponding critical threshold concentration  $x_c$  for various disordered conductor-insulator composites. From these results we verify that the critical parameters  $t$  and  $x_c$  vary in the ranges,  $1.5 \leq t \leq 11$  and  $0.05 \leq x_c \leq 0.5$ . These various composites include carbon–black–polymer systems, oxide–based thick film resistors and other metal–inorganic and metal–organic insulator composites.

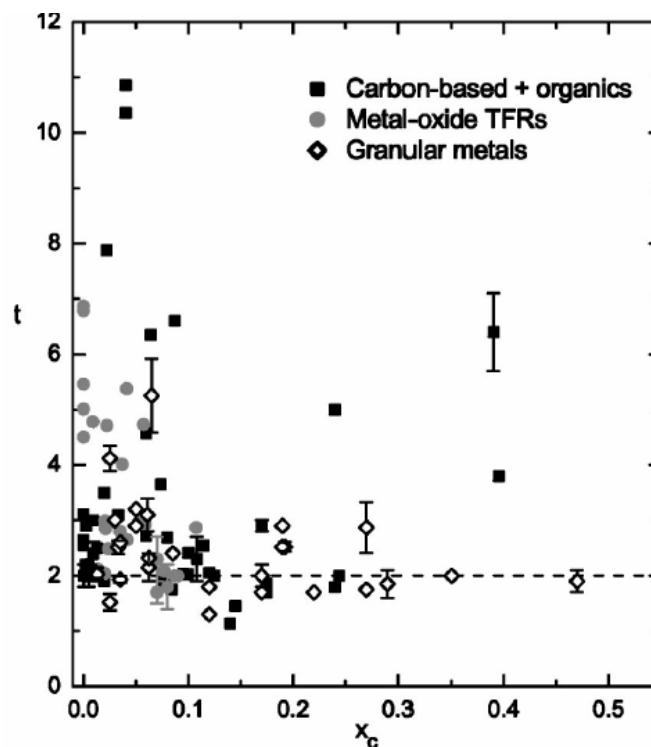


Fig.1. Collection of critical exponent values  $t$  and corresponding critical threshold concentration  $x_c$  for various disordered insulator-conductor composites.

Roughly we can say that there are essentially three different approaches to explain the percolation and conduction in random resistor networks: *Cluster Theory*, *Resistor Network Theory* and *Tunneling-Percolation Theory*. These cases will be analyzed in the following Sections.

## (2) Cluster Theories.

In these models the percolation and transport phenomena in the composites are calculated taking into account the formation of *clusters* in  $d$  dimensional lattices. These clusters are composed by neighbor insulator and conducting “elements” which occupy the sites in lattices [4]. The conducting “elements” are usually represented by black balls (or occupied sites) and white balls (or empty sites) are the insulating ones. Since the formation of clusters is a *random* process, *statistics* is the basic mathematical tool used to investigate the percolation and conductance processes. Each site of a lattice is randomly occupied with probability  $p$  and the empty site with probability  $(1 - p)$  and clusters are groups of neighboring occupied sites

By series expansions and numerical calculations the percolation and the conductance  $\sigma$  have been calculated for various lattices [4] with dimensions  $d = 2, 3, \dots, 7$ . The 1-dim case and the *Bethe lattice* (or Cayley tree) are solved exactly. These calculations have shown that the percolation is a critical phenomenon and that the conductance  $\sigma$  at the threshold obeys the scaling law given by the Eq.(1.1). In Table 1 are shown [4] the percolation thresholds  $p_c$  for various lattices and dimensions  $d$  assuming two different models: *site percolation* and *bond percolation*. We show here only the results for the 2D square lattice (square) and for the 3D cases: simple cubic (SC), BCC and FCC. For all these cases the critical exponent  $t$  was found to be  $t = 2.00$ .

<i>Site percolation</i>	<i>Bond percolation</i>
$p_c = 0.593(\text{square})$	$p_c = 0.500$
$p_c = 0.312 (\text{SC})$	$p_c = 0.249 (\text{SC})$
$p_c = 0.246 (\text{BCC})$	$p_c = 0.180 (\text{BCC})$
$p_c = 0.198 (\text{FCC})$	$p_c = 0.119 (\text{FCC})$

**Table 1.** The percolation thresholds  $p_c$  for the 2D square lattice (square) and for the 3D cases SC, BCC and FCC assuming two different models: *site percolation* and *bond percolation*.

Somewhat different values for  $p_c$  and  $t$  have been obtained for SC lattice with the cluster theory applying new renormalization group insights to the

percolation problem [6-8]. Kirpatrick [6] have found  $p_c = 0.312$  and  $t = 1.8 \pm 0.05$ ; Sur et al.[7] have found  $p_c = 0.311$  and  $t = 1.6 \pm 0.1$ ; Levinshtein et al.[8] have found  $t = 1.69 \pm 0.03$ .

### (3) Resistor–Network Theory.

In this case it is supposed that we know the detailed spatial [2,3] arrangement of the conducting and nonconducting materials in a composite system. If all dimensions of the conducting regions are large with respect to the electronic mean free paths, a local conductivity  $\sigma(r)$  can be defined by the bulk value of the conductivity for the material at the point  $r$ . The random arrangement of the material modifies the conductivity of a sample in several ways. The problem is to calculate the effective conductivity of the composite material taking into account the statistical distribution of  $\sigma(r)$ 's in the material. Given  $\sigma(r)$  this is done solving the usual equations of electrostatics,

$$\mathbf{j}(r) = \sigma(r) \text{grad}V(r) \tag{3.1}$$

$$\text{div } \mathbf{j}(r) = 0,$$

where  $\mathbf{j}(r)$  and  $V(r)$  denote the local current and voltage, respectively, which result when a field is applied across the sample. Equations (3.1) may be solved to any desired accuracy using a finite difference approximation [2,3,5,9]. A convenient discrete model is obtained substituting the composite continuous medium by a resistor network. In this case we have resistors connecting the nodes of a lattice. Indicating by  $V_i$  the voltages at the nodes of each network and by  $\sigma_{ij}$  the *random* conductance of the link between adjacent nodes  $i$  and  $j$ , the condition that all currents into the node  $i$  cancel is

$$\sum_j \sigma_{ij} (V_i - V_j) = 0. \tag{3.2}$$

This equation is just the discrete form of the condition  $\text{div } \mathbf{j}(r) = 0$  and corresponds to the Kirchhoff current law.

The effective conductance of the medium  $\sigma_m$ , or simply  $\sigma$ , is obtained solving Eqs.(3.2) taking into account the effect of the  $\sigma_{ij}$  random values.

Kirkpatrick [2,3] has proposed three different *percolation models* to calculate  $\sigma_m$  which depend of somewhat different hypothesis about the statistical distribution and spatial correlation of the  $\sigma_{ij}$ : (a)*bond percolation model*,(b) *site percolation model* and (c)*correlated bond percolation model*. He has assumed that the random resistor networks  $\sigma_{ij}$  obey a binary distribution, that is, they have only two values,  $\sigma_1$  and  $\sigma_2$ , with probabilities



$p_1 = p$  and  $p_2 = 1 - p$ , respectively. It was verified that these simple binary networks are interesting in their own right since clearly they exhibit a percolation threshold and they can be related to real composite materials.

In these conditions Kirkpatrick [2, 3] has solved numerically by the Monte Carlo method the Eqs.(3.2) to calculate the effective conductivities of large regular 2D square lattice (square) and 3D simple cubic (SC) lattice networks. It was assumed the simplest case of  $\sigma_1 = 1$  and  $\sigma_2 = 0$ . He has shown that in the threshold  $\sigma$  obeys the scaling law  $\sigma \sim (p - p_c)^t$ . With the *bond percolation model* he obtained  $p_c = 0.5$  and  $t = 2$  for the square lattice and  $p_c = 0.25$  and  $t = 1.6 \pm 0.1$  for the SC lattice. With the *correlated bond percolation model*,  $p_c = 0.103$  and  $t = 1.5 \pm 0.2$  for the SC lattice. With the *site percolation model*,  $p_c = 1/3$  and  $t = 1.5 \pm 0.2$  for the SC lattice.

Several authors [10-12] have solved numerically Eqs.(3.2) taking into account multifractal properties of the current distribution of 3D random resistor network at the percolation threshold. Assuming that  $p_c \approx 0.25$  they have found  $t \approx 2.00$  for the SC lattice.

Kirkpatrick [2] has re-examined and generalized the old *effective-medium theory* of conduction in mixtures to treat the resistor networks. He has shown (see Appendix A) that if the  $\sigma_{ij}$  are distributed according to some distribution function  $p(\sigma)$  the effective conductivity  $\sigma_m$  is the solution of the equation,

$$\int d\sigma p(\sigma) \frac{(\sigma_m - \sigma)}{\sigma + (z/2 - 1)\sigma_m} = 0, \quad (3.3)$$

where  $z$  is the number of bonds at each node of the network. This equation permits us to calculate analytically the effective conductance  $\sigma_m$ .

Taking into account a binary conductance distribution  $p(\sigma)$ ,  $\sigma_1$  and  $\sigma_2$ , defined by  $p(\sigma) = p \delta(\sigma - \sigma_1) + (1 - p) \delta(\sigma - \sigma_2)$  we can show [2], using Eq.(5), that  $\sigma_m$  is given by:

$$\sigma_m = \left[ \frac{(zp/2 - 1)\sigma_1 + [z(1 - p)/2 - 1]\sigma_2}{(z - 2)} + \left[ \frac{[(zp/2 - 1)\sigma_1 + [z(1 - p)/2 - 1]\sigma_2}{(z - 2)} \right]^2 + 2(z - 2)\sigma_1\sigma_2 \right]^{1/2} / (z - 2). \quad (3.4)$$

The  $\sigma_m$  predictions obtained with Eq.(3.3) are surprisingly accurate [2,3] since they are in fair agreement with the numerical Monte Carlo calculations. At the threshold it was found  $p_c = 1/2$  and  $t = 2$  for the square lattice ( $z = 4$ ) and  $p_c = 1/3$  and  $t = 3/2$  for SC lattice ( $z = 6$ ).

### (3) Tunneling-Percolation Theory

As was shown above, the predicted values for the critical exponent  $t$  obtained with the *cluster, resistor-network* and the *effective-medium theories* are in the range  $2.0 \geq t > 1.5$ . However, a large number of experimental results in a vast class of conducting-insulating compounds [1,13] have shown that  $t$  varies in the range  $12 > t > 1.5$ . This discrepancy between the numerous experimental results and the available theoretical predictions is still an unresolved issue. A major difficulty [13] in the comparison of the theoretical predictions with the experimental results appears to be the lack of experimental information about the local structural geometry of the composites. To overcome this discrepancy and to explain the experimental results it was proposed a new approach named *Tunneling-Percolation Theory* (TPT).

According to the TPT it is assumed that the conducting particles are embedded in an insulating matrix and that the electric transport between the particles is due to *percolation* and *tunneling*. The coexistence of tunneling and *percolation* has been recently settled by experiments probing the electrical connectivity of various disordered systems [1, 14]. The low-field electrical [15] tunneling conductivity  $\sigma_L$  of many disordered materials has a temperature dependence that can be expressed in the form  $\sigma_L \sim \exp(-b/T^p)$ . The value  $p = 1/4$ , found in many of the amorphous semiconductors and semiconducting glasses has been predicted by Mott [16] using a model of hopping conductivity between localized states. There are evidences [14] that  $p = 1/2$  for granular metals, consisting of fine metallic particles dispersed in a dielectric matrix, and that this behavior can be explained by a structural effect.

When the grain charge effects can be neglected with respect with the tunneling processes it is assumed [1] that the interparticle tunneling conductance  $g$  is given by,

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-2(r-\Phi)/\xi] \quad (4.1),$$

where  $\sigma_0$  is a constant,  $\xi$  is the tunneling factor which is of order of few nm,  $r$  the distance between the centers of two neighboring spheres of diameter  $\Phi$  ( $r \geq \Phi$  for impenetrable particles).

Taking into account the tunneling conductance  $\sigma$  given by Eq.(4.1) and following the calculations done by P.M.Kogut and J.Straley [17], Balberg [18] and Grimaldi and Balberg [13] it can be shown (see Appendix B) that the *percolation-tunneling conductance*  $\Sigma$  near the threshold, is written as

$$\Sigma \sim (p - p_c)^T \quad (4.2),$$

where the new critical exponent T is given by (see Appendix A),

$$\begin{aligned} T &= t && \text{if } \alpha < 0 \\ T &= t + 1/(1 - \alpha) && \text{if } 0 < \alpha < 1, \end{aligned} \quad (4.3)$$

$\alpha = 1 - \xi/2(a - \Phi)$  and  $a$  is the mean interparticle distance.

### APPENDIX A - Generalized effective medium theory.

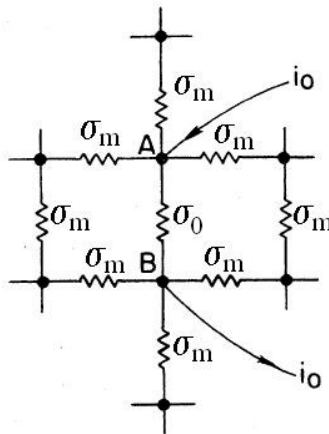
We show here how to obtain Eq.(3.3) following the calculations developed by Kirkpatrick [3].

Let us take an infinite rectangular network composed by resistors with random-valued  $\sigma_{ij}$  resistivities. Indicating by  $V_i$  the voltages at the nodes of each network and by  $\sigma_{ij}$  the *random* conductance of the link between adjacent nodes  $i$  and  $j$ , the condition that all currents into the node  $i$  cancel is

$$\sum_j \sigma_{ij} (V_i - V_j) = 0 \quad (\text{A.1}).$$

This equation corresponds to the Kirchhoff current law.

Let us indicate by  $\sigma_m$  the average value of the conductances  $\sigma_{ij}$  that is,  $\sigma_m = \langle \sigma_{ij} \rangle$ . We imagine now a network made up of equal conductances,  $\sigma_m$ , connecting the nearest neighbors on the cubic mesh. In this *uniform net* the adjacent nodes  $i$  and  $j$  are separated by a potential difference  $V_m$ . This would be an *effective average network* or simply an *effective medium*. In this homogeneous medium the average value of the local electric field is equal to zero and, consequently, the average value of the differences of potential between any two nodes would be also equal to zero.



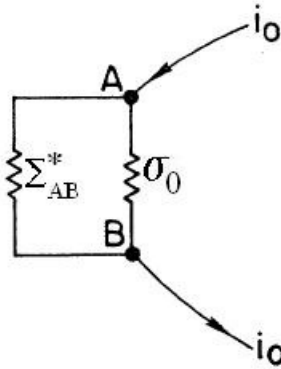
**Fig.A.1.** Construction used to show how to calculate the voltage induced across one conductance,  $\sigma_0$ , surrounded by an uniform medium.

Now we replace in this uniform medium, between the points A and B, the conductance  $\sigma_m$  by as shown in Fig. A.1. If a current  $i_o$  is introduced at the node A and extracted at B (see Fig. A.1), the uniform solution fails to satisfy current conservation at A and B. If  $V_m$  is the potential difference between A and B, that is,  $V_{AB} = V_m$  to correct this the current  $i_o$  is chosen to obey the condition

$$i_o = V_m (\sigma_m - \sigma_o). \quad (A.2)$$

The extra voltage,  $V_o$ , induced by  $i_o$  between A and B, can be calculated if we know the conductance  $\Sigma_{AB}^*$  of the medium between A and B, excluding  $\sigma_o$  (see Fig.A.2). So, the current  $i_o$  created by the difference of potential  $V_{AB} = V_o$  would be given by,

$$i_o = V_o (\Sigma_{AB}^* + \sigma_o) . \quad (A.3)$$



**Fig.A.2.** Construction equivalent to that seen in Fig.A.1 where is shown the effective conductance  $\Sigma_{AB}^*$  of the medium between A and B.

A symmetry reasoning is useful: express the current distribution in Fig.A.1 with  $\sigma_{AB} = \sigma_m$  as the sum of two contributions, a current  $i_o$  introduced at A and extracted at a very large distance in all directions, and an equal current, introduced at infinity and extracted at B. In each case the current flowing through each of the  $z$  equivalent bonds at the point where the current enters is  $i_o/z$ , so a total current of  $2i_o/z$  flows through the AB bond. This means that  $i_m = 2i_o/z$ . Consequently, putting  $\Sigma_{AB} = \Sigma_{AB}^* + \sigma_m$  we get

$$V_m \Sigma_{AB} = i_o = z i_m / 2 \quad (A.4)$$

Since  $V_m \sigma_m = i_m$  (A.4) can be written as  $(i_m/\sigma_m) \Sigma_{AB} = i_o = z i_m / 2$ , giving

$$\Sigma_{AB} = (z \sigma_m / 2) . \quad (A.5)$$

This implies that

$$\Sigma_{AB}^* = \Sigma_{AB} - \sigma_m = (z/2 - 1) \sigma_m . \quad (\text{A.6})$$

Using (A.3) we obtain  $V_o = i_o / [ \sigma_o + (z/2 - 1) \sigma_m ]$  and, finally, remembering that  $i_o = V_m (\sigma_m - \sigma_o)$ , according to (A.2), we have:

$$V_o = \frac{V_m (\sigma_m - \sigma_o)}{\sigma_o + (z/2 - 1) \sigma_m} . \quad (\text{A.7})$$

If the (random) bond values  $\sigma_{ij}$  are distributed according to a probability distribution  $p(\sigma)$  (continuous or discrete), the requirement that the average of  $V_o$  value is given by  $\langle V_o \rangle = 0$ , permit us to write (A.7) as

$$\int d\sigma p(\sigma) \frac{(\sigma_m - \sigma)}{\sigma + (z/2 - 1) \sigma_m} = 0 , \quad (\text{A.8})$$

from which  $\sigma_m$  can be calculated, according to (3.3).

### APPENDIX B – Tunneling-percolation conductance.

Kogut and Straley [17], considering an infinite random lattice network and using the *generalized effective medium theory* of Kirkpatrick[2,3], assumed that the random conductivities  $\sigma$  obey the distribution  $g(\sigma)$  given by ,

$$g(\sigma) = p h(\sigma) + (1 - p) \delta(\sigma) \quad (\text{B.1})$$

Now, they imagined that the lattice is formed by isolators and by a large number of poor conductors so that  $h(\sigma) \sim \sigma^{-\alpha}$  for small  $\sigma$  , with  $0 < \alpha < 1$ . With this hypothesis they were able obtain critical exponents larger than the “universal value”, that is,  $t > 2$ . It is easy to verify numerically using (3.4) that with these hypothesis  $t$  can assume values larger than 2.

Let us show how to get (4.3) following the calculations presented in reference [1] taking

$$\sigma = \sigma_o \exp[-2(r - \Phi)/\xi] \quad (\text{B.2})$$

they have obtained the distribution function  $h(\sigma)$  using the following equation

$$h(\sigma) = \int_{\Phi}^{\infty} dr P(r) \delta\{ \sigma - \sigma_o \exp[-2(r - \Phi)/\xi] \} \quad (\text{B.3}).$$

In this equation  $P(r)$  is the distribution function of adjacent intersphere distances  $r$ . Assuming that the normalized distribution of interparticle distances  $P(r)$  is well represented by [1]

$$P(r) = \exp[-(r - \Phi)/(a - \Phi)]/(a - \Phi) \quad (\text{B.4})$$

we see that  $h(\sigma)$  defined by Eq.(B.3) becomes,

$$h(\sigma) = \frac{1-\alpha}{\sigma_0} (\sigma/\sigma_0)^{-\alpha}, \quad (\text{B.5})$$

where  $\alpha = 1 - \xi/2(a - \Phi)$ . This equation (B.5) agrees with the original hypothesis of Kogut and Straley [17], that is,  $h(\sigma) \sim (1-\alpha)\sigma^{-\alpha}$ .

**Acknowledgements.** This work was supported by the Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil.

## REFERENCES

- [1] S.Vionnet-Menot, C.Grimaldi, T.Maeder, S.Strässler and P.Ryser, Phys. Rev.B 71, 064201(2005).
- [2] S.Kirkpatrick, Phys.Rev.Lett. 27, 1722(1971);
- [3] S.Kirkpatrick, Rev.Mod.Phys. 45,574(1973);
- [4] D.Stauffer and A.Aharony, “Introduction to Percolation Theory”, Taylor & Francis (1994);
- [5] J.P.Clerc, V.A.Podolsky and A.K.Sarychev, Eur.Phys.J. B15, 507(2000)
- [6] S.Kirkpatrick Phys.Rev.Lett. 36, 69(1976).
- [7] A.Sur, J.L.Lebowitz, J.Marro, M.H.Kalos and S.Kirpatrick, J.Stat.Phys. 15, 345(1976).
- [8] M.E.Levinshtein, B.I. Shklovskii, M.S. Shur and A.L.Efros, Zh.Eksp. Theor.Fiz.69,386(1975).
- [9] E.Dagotto “Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance”, Springer-Verlag (2002)].
- [10] G.G.Batrouni, A.Hansen and B.Larson, Phys.Rev.E 53,2292(1996).
- [11] J.M.Normand and H.J.Herrmann, Int.J.Mod.Phys.C 6,813(1995).
- [12] J.P.Clerc, V.A.Podolsky and A.K.Sarychev, Eur.Phys.J.B15,507(2000).
- [13] C.Grimaldi and I.Balberg, PRL 96, 066602(2006).
- [14] I.Balberg, D. Azulay, D.Toker and O.Millo, Int.J.Mod.Phys.B 18, 2091

(2004).

[15] P.Sheng, B.Abeles and A.Arie, Phys.Rev.Lett. 31,44(1973).

[16] N.F.Mott, Phil.Mag.19,835(1969).

[17] P.M.Kogut and J.Straley, J.Phys.C 12,2151(1979).

[18] I. Balberg, PRL 12, 59(1987).

## **ANEXO B**

**Artigo publicado como e-print no Arxiv**



# SAXS Structural Characterization of Nanoheterogeneous Conducting Thin Films. A Brief Review of SAXS Theories.

M. Cattani\* and M. C. Salvadori

*Institute of Physics, University of São Paulo, C.P. 66318, CEP 05315-970  
São Paulo, S.P. Brazil* \* Electronic mail: [mcattani@if.usp.br](mailto:mcattani@if.usp.br)

F. S. Teixeira

*Polytechnic School, University of São Paulo  
Avenida Professor Luciano Gualberto, Travessa R-158, CEP 05508-900  
São Paulo, Brazil*

**Abstract.** The SAXS (small angle X-ray scattering) technique has been used to determine the fundamental structure of conducting thin films fabricated by implanting gold ions into PMMA (polymethylmethacrylate) polymer. We present a brief review of the SAXS theories necessary to determine the structural properties of our nanoheterogeneous films.

**Keywords:** nanostructured materials, SAXS theories, metal-polymer conducting thin films.

## 1. Introduction

Conducting thin films composed by metallic aggregates embedded in a polymeric matrix have been largely studied because of their interesting physical and chemical properties with potential technological applications in the fields of plastic electronics [1], photonics [2,3], and chemical/biosensing [4-6] systems. These composites have been formed using a broad range of techniques, including sputtering, chemical reduction, photo reduction, emulsion, laser vaporization [2-6] and metal ion implantation [3,7-11] into polymer targets. Whatever is the fabrication technique used, the electrical conductivity of such films is very dependent on the relative concentration of metal-polymer and on the way it is arranged. The general rule is that metal nanoparticles form clusters and, as the amount of metal is increased, these aggregates start to connect. When it occurs, an abrupt increase of electrical conductivity happens. This critical point, called percolation threshold [9] occurs when the metal concentration deposition attains a critical dose  $\phi_c$ .

In preceding works [9-11] we have fabricated PMMA-Au composite thin films by implanting very low energy (49 eV) Au ions into polymer. We analyzed the composite percolation critical properties with electrical measurements

[9,10], the lithographic properties [10] and the surface plasmon resonance effect, as well the size distribution of gold nanoparticles by Transmission Electron Microscopy (TEM) images [11]. The TEM images have shown [11] that the Au-polymers composites are thin films (with an average thickness  $\sim 7$  nm) formed by gold nanoparticles clusters with sizes between 2 nm and 12 nm. According to these images the gold nanoclusters are almost spherical. The clusters formed by very small gold nanoparticles that are usually named *monomers*. However, TEM analysis are not sufficiently accurate to give us detailed information about the sizes of the gold monomers and of the clusters, the geometrical distribution of these monomers inside the clusters and how the clusters are arranged in the aggregate. In order to obtain detailed information about these structural properties it would be necessary to submit our films to the small angle X-ray scattering (SAXS) [12,13]. The X-ray scattering intensity  $I(\mathbf{q})$  is experimentally determined as a function of the scattering vector  $\mathbf{q}$  whose modulus is given by  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ , where  $\lambda$  is the X-ray wavelength and  $\theta$  is the scattering angle. Since our composite films are macroscopically isotropic the intensities will depend only on the modulus of  $q$  that for SAXS is given by  $q \approx (2\pi/\lambda) \theta$ . The SAXS technique is useful if relevant structural features are at a superatomic level, from a few tenths up to 100 nm.

As well known, the SAXS measurements analyzed with suitable theoretical models that accounts for disordered systems peculiarities are of fundamental importance in the characterization of nanostructured materials [14]. Aggregates of metallic nanoparticles [15,16], silica [17,18] and globular micelles [19] have been recently analyzed using the SAXS technique. In next sections we present a brief review of the SAXS theories that will be used to analyze our experimental SAXS data in future works.

## **(2) Brief Review of SAXS Theories.**

The theoretical approaches will be presented assuming that our films are isotropic and that elementary gold nanoparticles (*monomers*) constituents of the films are identical, spherical with radius  $r_0$  and with an average electronic density  $\rho$ . The films are composed by an ensemble clusters of monomers which generate the total scattered intensity  $I(q)$ . However, instead of calculating directly the total  $I(q)$  we will show how to calculate first the scattering due to individual monomers, after the scattering due to individual clusters and, finally, the total scattering due to the ensemble of all clusters defined as aggregate or sample.

**(2.1) The scattered intensity  $I_1(\mathbf{q})$  due to a single monomer.**

According, for instance, to Debye and Bueche [20] and Guinier [12] the intensity  $I_1(\mathbf{q})$  of the scattered X-rays due to a monomer is given by

$$I_1(\mathbf{q}) = I_e(q) \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \quad (2.1),$$

where  $I_e(q)$  is the intensity scattered by one electron,  $v$  and  $\rho(\mathbf{r})$  are, respectively, the volume and the electronic density of the monomer.

Assuming that  $\rho(\mathbf{r})$  has a radial symmetry, that is,  $\rho(\mathbf{r}) = \rho(r)$  and taking  $\mathbf{q} = q \mathbf{z}$  where  $\mathbf{z}$  is unit vector along the z-axis, the volume integrals of (2.1) become, using the polar spherical coordinates,

$$\int_V \rho(r) r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi \exp(iqr\cos\theta) \int_V \rho(r') r'^2 dr' \sin\theta' d\theta' d\phi' \exp(iqr'\cos\theta'),$$

that integrating on the variables  $\theta$ ,  $\phi$ ,  $\theta'$  and  $\phi'$  become

$$\int_0^\infty \rho(r) 4\pi r^2 dr [\sin(qr)/qr] \int_0^\infty \rho(r') 4\pi r'^2 dr' [\sin(qr')/qr'] .$$

Consequently,

$$I_1(q) = I_e(q) \left\{ \int_0^\infty \rho(r) 4\pi r^2 dr [\sin(qr)/qr] \right\}^2 \quad (2.2).$$

Assuming that the monomers are spheres with radius  $r_0$  and with electronic density  $\rho(r) = \text{constant} = \rho$  for  $r \leq r_0$  and  $\rho(r) = 0$  for  $r > r_0$  one can easily verify, using (2.2), that

$$I_1(q) = I_e(q) F(q)^2 = I_e(q) \left\{ 3\rho v_0 [\sin(qr_0) - qr_0 \cos(qr_0)] / (qr_0)^3 \right\}^2 \quad (2.3),$$

where  $v_0$  is the monomer volume and the function  $F(q)$  is given by

$$F(q) = 3\rho v_0 [\sin(qr_0) - qr_0 \cos(qr_0)] / (qr_0)^3 \quad (2.4),$$

which is named *single-particle form factor*.

A different approach developed originally by Rayleigh [21,12,13] to calculate  $I_1(q)$  (using a correlation function for the internal structure of the monomers) is shown in the Appendix.

## (2.2) Monodispersive dilute cluster.

In the general case, if all scattering particles of the system are identical (same forms, sizes and compositions) we say that it is *monodispersive*. If the scatters of the system have different forms, sizes and compositions it is called *polydispersive*.

Here we will assume that our system is a dilute monodispersive cluster with arbitrary volume  $V$  and number  $N_o$  of monomers. Assuming that the monomers are separated from each other widely enough it is plausible that they will make independent contributions to the scattered intensity. In these conditions the total scattered intensity due to the cluster will be given by, omitting for simplicity the factor  $I_e(q)$ ,

$$I_o(q) = N_o I_1(q) = N_o \rho^2 v_o^2 P(q) \quad (2.5),$$

where  $P(q)$  is defined by

$$P(q) = \{ 3 [\sin(qr_o) - qr_o \cos(qr_o)] / (qr_o)^3 \}^2$$

Note that (2.5) is valid when the individual scattering objects (embedded in the vacuum) are sufficiently apart so that they can be taken as isolated.

Let us now suppose that the  $N_o$  spherical monomers are embedded in a homogeneous medium with constant electric density  $\rho_o$ . As is known [12,13], a homogeneous medium does not scatter the X-ray; only the difference  $\Delta\rho = \rho - \rho_o$  will be relevant for diffraction. In these conditions the total intensity (2.5) will be replaced by

$$I_o(q) = N_o \Delta\rho^2 v_o^2 P(q) \quad (2.6).$$

## (2.3) Monodispersive dense cluster.

Equation (2.6) gives the scattering intensity produced by a single cluster composed by  $N_o$  monomers widely separated. However [12], when these monomers form a dense cluster (as occurs, for instance, in liquids) (2.6) does not give a satisfactory description of scattering intensity. So, according to the approach proposed by Zernicke and Prins [22] the intensity  $I(q)$  due to a dense isotropic cluster is given by [12,17-19]:

$$I(q) = I_o(q) S(q) = I_o(q) \left\{ 1 + 4\pi\Phi \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 (\sin(qr)/qr) dr \right\} \quad (2.7),$$

where  $I_o(q)$  is given by (2.6) and the function  $S(q)$  is named *structure factor of the particles centres*.  $g(r)$  is the *pair correlation function* [23,24] defined by

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int_V \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.8),$$

where  $V$  is cluster volume and  $\Phi = (N_o/V)$ . As well known [23,24]  $\Phi g(r)$  represents the probability per unit of volume to find a particle at a distance  $r$  from a particle situated at the origin. For a non-fractal Euclidean 3-dim aggregate the total number of particles  $N(r)$  within a sphere of radius  $r$  centered in a central particle is given by

$$N(r) = \Phi \int_0^r g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.9).$$

The function  $g(r)$  can be calculated [23,24] taking into account the pair interaction potential  $u(r)$  between the particles of the system. Using (2.7) and the predicted  $g(r)$  we calculate the structure factor  $S(q)$  that can be compared with the same factor obtained from the experimental spectrum  $I(q)$  [23,24].

In this way for a dense isotropic cluster with volume  $V$ , composed by  $N_o$  spherical particles with radius  $r_o$  and constant (or average) electronic density  $\rho$  the scattered intensity  $I(q)$  is given by

$$I(q) = N_o(\Delta\rho)^2 v_o^2 P(q) S(q) \quad (2.10),$$

where  $P(q)$  and  $S(q)$  are shown by (2.5) and (2.7), respectively.

Since  $N_o(\Delta\rho)^2 v_o^2 \sim M^2$ , where  $M$  is the mass of the cluster, (2.10) can be written for dense aggregates as  $I(q) \sim M^2 S(q)$  as will be seen in Section 3.2.

#### **(2.4) Monodispersive fractal aggregates: dilute and dense clusters.**

As well known, it is widely recognized [14,25,26] that the complex microstructure and behavior of a large variety of materials and systems can be quantitatively characterized by using the ideas of fractal distributions. Fractal concepts give us an important tool for characterizing the geometry and surface structure of heterogeneous materials and long-range correlations that often exist in their morphology. Even if the material does not possess fractal properties at significant length scales the concepts of fractal geometry often provide useful means of obtaining deeper insights into the structure of the material [14]. So, let us analyze the case of fractal aggregates.

The intensity  $I(q)$  depends on two different kinds of fractalities: (A) *boundary surface fractality* of the monomers and of the clusters and (B) *mass fractality* of the monomers ensemble.

(A) The scattering effects due to the *surface fractality* of the monomers in *dilute* clusters have been estimated by Bale and Schmidt [27]. Taking into account the monomer fractal boundary surface they have calculated the scattered intensity due to a spherical monomer. They have shown that the function  $I_o(q)$  given by (2.6) must be replaced by a new function  $I_o^s(q)$ . For large  $q$  values the intensity  $I_o^s(q)$  is given by:

$$I_o^s(q) \approx \pi N_o(\Delta\rho)^2 \Gamma(5 - d) \sin[\pi(D_s - 1)/2]/q^{(6 - D_s)} \quad (2.11),$$

where  $\Gamma(x)$  is the gamma function of argument  $x$ ,  $d$  is the Euclidian dimension of sample and  $D_s$  is the fractal dimension of the monomer surface. In this paper it will be assumed that the monomers have a homogeneous internal structure, with no volume fractality.

(B) Let us see how to evaluate the effects the *mass fractality* of the cluster. From (2.9) we get

$$dN(r) = \Phi g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.12)$$

A fractal aggregate, within a mathematical context, is characterized by a spatial distribution of the individual scatters given by [26]:

$$N(r) = (r/r_o)^D \quad (2.13),$$

where  $D$  is the mass fractal dimension. Differentiation of (2.13) and identification with (2.12) gives the probability per unit of volume,

$$\Phi g(r) = (D/4\pi r_o^D) r^{D-3} \quad (2.14).$$

Since  $D$  is smaller than 3 [25,26],  $g(r)$  given by (2.14) goes to zero at large  $r$ , which is clearly unphysical. For large  $r$  the sample will show a macroscopic density, uniform, with negligible fluctuations. As is known, according to the theory of liquids [23,24],  $g(r) \rightarrow 1$  when  $r \rightarrow \infty$ . To eliminate these problems and to avoid the divergence in the evaluation of  $S(q)$  it was proposed [18,19,28] to introduce a cut-off distance  $\xi$ , *named correlation length*, to describe the physical behavior of the pair correlation function at large distances. With these assumptions it was shown that

$$\Phi[g(r) - 1] = (D/4\pi r_0^D) r^{D-3} \exp(-\xi/r) \quad (2.15).$$

The meaning of  $\xi$  is only qualitative and has to be made precise in any particular situation. In a general way it represents the characteristic distance above which the mass distribution in the cluster is no longer described by a fractal law. It plays a role quite similar to the *correlation length* associated with the roughness of disordered materials [29,30].

Substituting (2.15) into (2.7) we get the function  $S^v(q)$  [18,19]

$$\begin{aligned} S^v(q) &= 1 + (D/r_0^D) \int_0^\infty r^{D-1} \exp(-r/\xi) [\sin(qr)/qr] dr \\ &= 1 + (1/qr_0^D) \{ D \Gamma(D-1) / [1 + 1/(q\xi)^2]^{(D-1)/2} \} \sin[(D-1) \tan^{-1}(q \xi)] \quad (2.16). \end{aligned}$$

In this way, due to the mass fractality and the surface fractality of the monomers we have now, instead of (2.10):

$$I(q) = I_0^s(q) S^v(q) \quad (2.17),$$

where  $S^v(q)$  is given by (2.16) and  $I_0^s(q)$  is given elsewhere [27]. For large  $q$  values  $I_0^s(q)$  is given by (2.11).

According to the momentum uncertainty relation (MUR)  $\Delta p \Delta r \geq \hbar$  where  $\Delta p = \hbar q$  we see that the radius  $R \sim \Delta r$  of the region inside which the x-ray scattering is produced can be estimated by  $R \sim 1/q$ . Let us obtain the function  $I(q)$  for some special limits of  $q$ .

(A)  $q\xi \ll 1$  and, consequently,  $qr_0 \ll 1$

In this case  $I_0(q) \rightarrow N_0(\Delta\rho)^2 v_0^2$  and  $S^v(q) \rightarrow \Gamma(D+1)(\xi/r_0)^D \{1 - [D(D+1)/6]q^2\xi^2\}$  resulting a  $I(q)$  function which has a Guinier-type behavior

$$\begin{aligned} I(q) &= N_0 (\Delta\rho)^2 v_0^2 \Gamma(D+1)(\xi/r_0)^D \{1 - [D(D+1)/6]q^2\xi^2\} \\ &\approx N_0 (\Delta\rho)^2 v_0^2 \Gamma(D+1)(\xi/r_0)^D \exp[-D(D+1)\xi^2 q^2/6] \quad (2.18). \end{aligned}$$

According to (2.18) the *generalized gyration radius*  $R_g(D,\xi)$  for spherical particles is given by

$$R_g(D,\xi) = [D(D+1)/2]^{1/2} \xi \quad (2.19).$$

instead of  $R_g = (3/5)^{1/2} r_o$  predicted by Guinier<sup>12</sup> that is valid when the fractality is negligible. The cluster radius is defined by (2.19). Inside the sphere with radius  $R_g \sim \xi$ , where the monomers are assembled, there is a correlation effect between them. The correlation length  $\xi$  represents the characteristic distance above which the mass distribution is no longer described by a fractal law.

According to the MUR, the momentum transfer  $q$  in the cluster region is given approximately by  $q \sim 1/R_g \sim 1/\xi$ .

(B)  $1/\xi \ll q \ll 1/r_o$

In this  $q$  range  $I_o(q) \rightarrow N_o(\Delta\rho)^2 v_o^2$ ,  $S^v(q) \sim q^{-D}$  and, consequently,  $I(q) \sim q^{-D}$ . In this region the  $\log I(q) \times q$  plot is generally used to estimate the fractal dimension [17-19] measuring the slope of the curve. For homogeneous materials  $D = 3$  we obtain  $I(q) \sim q^{-3}$ . Since  $D \leq 3$  we verify that as  $q$  increases  $I(q)$  becomes larger for mass fractal than for homogeneous aggregates.

In this fractal range, that is, when  $1/\xi \ll q \ll 1/r_o$ , the radius  $R$  of the scattering regions are in the interval  $\xi > R > r_o$ .

(C)  $qr_o \gg 1$

In this case  $S^v(q) \rightarrow 1$  and there are two possibilities for  $I_o(q)$ : when the surfaces of the monomers are smooth, that is, when  $D_s = 2$  and when the surfaces are fractal, that is, when  $D_s > 2$ .

In the first case, that is, when  $D_s = 2$  we verify that  $F^2(q) \rightarrow 9(qr_o)^{-4}/4$ . This implies that  $I(q)$  becomes,

$$I(q) = 2\pi(\Delta\rho)^2 S_o/q^4 \quad (2.20),$$

where  $S_o = N_o\pi r_o^2$  is the total area of the monomers. Equation (2.20) which predicts a intensity  $I(q) \sim 1/q^4$  is known as *Porod law* [12,13].

In the second case, that is, when  $D_s > 2$  we get, using (2.11):

$$I(q) \approx \pi N_o(\Delta\rho)^2 \Gamma(5 - d) \sin[\pi(D_s - 1)/2]/q^{(6 - D_s)} \quad (2.21),$$

which is the *generalized Porod law* showing that, for large  $q$  values, due to the surface monomers fractality the intensity  $I(q) \sim 1/q^{(6 - D_s)}$ , instead of  $I(q) \sim 1/q^4$ . Note that for  $D_s = 2$  (smooth surfaces) (2.21) becomes equal to (2.20). As  $3 > D_s \geq 2$ , the  $q$  exponent  $6 - D_s$  falls between 3 and 4 [14,18,19] the  $1/q^4$  dependence is not easily distinguishable from the smooth surface with  $D_s = 2$ . Anyway, the surface fractality tends to increase  $I(q)$  as  $q$  increases.



### (3) Monodisperse and polydisperse fractal aggregates

In Section 2.4 we have shown how to calculate the intensity  $I(q)$  due to a dense fractal isotropic cluster formed by  $N_o$  identical spherical monomers with radius  $r_o$  and uniform electronic density  $\rho$ . The cluster radius is defined the *radius of gyration*  $R_g = [D(D+1)/2]^{1/2} \xi$ .

We analyze now  $I(q)$  due to an *ensemble (aggregate)* of clusters. We say that an aggregate is *monodisperse* is when it composed by  $N$  identical clusters: have the same radius and the same number  $N_o$  of identical monomers. In this paper we say that an aggregate is *polydisperse* when it is composed by  $N$  clusters that can have different  $R_g$  and different number of identical monomers. All clusters are assumed to have the same mass fractal dimension  $D$ . The monomers surfaces have fractal dimension  $D_s$ .

#### (3.1) Polydisperse dilute aggregate.

Thus, let us assume that our polydisperse aggregate is formed by a **dilute** collection of  $N$  fractal clusters which have radius  $\{R_i\}_{i=1,\dots,N}$ , each one with  $N_{oi}$  monomers with **smooth** surfaces ( $D_s = 2$ ). Indicating by  $N(i)_{i=1,\dots,N}$  the number of clusters with radius  $R_i$  we see, following the formalism presented in Section 2, that the SAXS intensity generated by this polydisperse aggregate is proportional to  $I_{pol}(q)$  that is given by:

$$I_{pol}(q) = \sum_{i=1..N} N(i) I_i(q) \quad (3.1),$$

where, according to (2.6) and (2.16),  $I_i(q) = I_{oi}(q) S_i^v(q)$ ,

$$I_{oi}(q) = N_{oi} (\Delta\rho)^2 v_o^2 P(q) = N_{oi} (\Delta\rho)^2 v_o^2 \{3 [\sin(qr_o) - qr_o \cos(qr_o)] / (qr_o)^3 \}^2$$

and (3.2)

$$S_i^v(q) = 1 + (1/qr_o)^D \{D \Gamma(D-1) / [1 + 1/(q\xi_i)^2]^{(D-1)/2}\} \sin[(D-1) \tan^{-1}(q \xi_i)].$$

Note that all clusters have the same fractal dimension  $D$  but different clusters have a different correlation length  $\xi_i$  since  $R_i = [D(D+1)/2]^{1/2} \xi_i$ .

Taking into account that the factor  $(\Delta\rho)^2 v_o^2 P(q)$  is the same for all clusters  $I_{pol}(q)$ , given by (3.1), can be put in a more compact form:

$$I_{pol}(q) = (\Delta\rho)^2 v_o^2 P(q) \sum_{i=1..N} N(i) N_{oi} S_i^v(q) \quad (3.3).$$

For a monodisperse sample formed by  $N$  identical clusters the intensity  $I_{\text{mon}}(q)$ , using (4.3) is simply given by

$$I_{\text{mon}}(q) = N N_o (\Delta\rho)^2 v_o^2 P(q) S^v(q) \quad (3.4).$$

Now, let us apply (3.3) to study the simplest polydisperse aggregate formed only by two clusters with radius  $R_1$  and  $R_2$ . Supposing  $R_1 > R_2$  we have  $\xi_1 > \xi_2$ . In the  $q$  region where  $q\xi_1 \ll 1$  and  $qr_o \ll 1$  we have

$$I_1(q) \sim \Gamma(D+1)(\xi_1/r_o)^D \exp[-R_1^2 q^2/3], \quad (3.5)$$

where  $R_1 = [D(D+1)/2]^{1/2} \xi_1$ , according to (2.18) and (2.19), respectively. Similarly, in the region where  $q\xi_2 < 1$  and  $qr_o \ll 1$  we have

$$I_2(q) \sim \Gamma(D+1)(\xi_2/r_o)^D \exp[-R_2^2 q^2/3], \quad (3.6)$$

with  $R_2 = [D(D+1)/2]^{1/2} \xi_2$ . Consequently,

$$I_{\text{pol}}(q) \sim f_1 I_1(q) + f_2 I_2(q), \quad (3.7)$$

where  $f_1$  and  $f_2$ , with  $f_1 + f_2 = 1$ , are the percentages of clusters 1 and 2, respectively.

With a  $\log I_{\text{pol}}(q) \times q^2$  plot [16] we can estimate the clusters radius  $R_1$  and  $R_2$  measuring the slopes of the curves  $I_1(q)$  and  $I_2(q)$ .

If  $f_1$  and  $f_2$  are known the equation  $I_{\text{pol}}(q) \sim P(q) [f_1 S_1(q) + f_2 S_2(q)]$  can be used to fit the experimental data  $I(q)$  in terms of the adjustable parameters  $D$ ,  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  and  $r_o$  that, in this way, can be determined.

### (3.2) Polydisperse dense aggregate.

In the general case, the scattered intensity  $I_M(q)$  due to a dense cluster with mass  $M$  is given by [12,20, 31-34]:

$$I_M(q) \sim M^2 \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] = M^2 \int_V d\mathbf{r} g(\mathbf{r}) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] \quad (3.8),$$

where  $V$  and  $M$  are the volume and mass of the cluster,  $\rho(\mathbf{r})$  is the electronic density of the cluster medium and  $g(\mathbf{r})$  is the pair correlation function defined by (2.8). The mass  $M$  and radius of gyration  $R$  of the cluster are given by,

$$M = \int_V d\mathbf{r} g(\mathbf{r}) \quad \text{and} \quad R^2 = (1/2M) \int_V d\mathbf{r} r^2 g(\mathbf{r}) \quad (3.9).$$

The *structure factor*  $S_M(q)$  associated with the cluster with mass  $M$  is given by [12,18],

$$S_M(q) = (1/M) \int_V d\mathbf{r} g(\mathbf{r}) \exp[i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}] \quad (3.10).$$

It is important to note that in this dense case does not explicitly appear the scattering due to individual monomers as occurs for dilute aggregates. As seen from (3.8) and (3.10)  $I_M(q)$  is proportional only to the *structure factor*  $S_M(q)$ .

Let us suppose in what follows that the cluster has a spherical symmetry. As was seen in Section (2), the function  $g(r)$  for an infinite (mathematical) fractal may be represented by simple power law, a finite (physical) fractal has a natural length scale  $\xi$  which can be introduced into  $g(r)$  through a crossover function  $f(x) = f(r/\xi)$

$$g(r) = f(r/\xi) r^{D-3} \quad (3.11).$$

For  $x \ll 1$ ,  $f(x) \sim 1$ , whereas for  $x \gg 1$ ,  $f(x)$  must decrease faster than a power law like, for instance,  $f(x) \sim \exp(-x)$ . It may be readily show, using (3.8)-(3.11) that  $M = f_{D-3} \xi^D$  and  $R^2 = \xi^2 f_{2+D-3}/2 f_{D-3}$  where  $f_\alpha = \int f(s) s^\alpha d^3s$ , which gives the necessary fractal relation  $M \sim R^D$ .

From (3.10) it can be verified [32] that  $S_M(q)$  is a function of the variable  $q\xi$  alone, that  $S_M(q)$  is normalized in the usual way ( $S_M(0) = 1$ ) and that the general small  $qR$  expansion,  $S_M(q) = 1 - (qR)^2/3 + \dots$ , can be obtained from (3.10) using (3.9). After a long calculation it can be shown [31] that for  $qR \gg 1$  the structure factor  $S_M(q)$  is given by  $S_M(q) \sim (qR)^{-\gamma}$ , where  $\gamma = -D$ . Note that this result is similar to that found in the paragraph (B) of the Section 3 when  $qr_0 \gg 1$ .

In a few words, it was shown [31,32] that for dense mass fractal cluster  $I_M(q)$  is given by,

$$I_M(q) \sim M^2 F(qR) \quad (3.12),$$

where  $F(qR) = 1 - (qR)^2/3 + \dots$  for  $qR \ll 1$  and  $F(qR) \sim (qR)^{-D}$  for  $qR \gg 1$ .

Indeed, for  $qR \ll 1$  from (4.12) we get, putting  $M \sim R^D$ .

$$I_M(q) \sim R^{2D} [1 - (qR)^2/3], \quad (3.13)$$

which is similar to the scattered intensity  $I(q)$  given by (3.20) and (3.21) taking into account that  $M \sim N_0(\Delta\rho)^2 v_0^2$  and  $\xi \sim R$ .

In the opposite limit, that is, for  $qR \gg 1$  we obtain, putting  $M \sim R^D$

$$I_M(q) \sim R^{2D} (qR)^{-\gamma} = R^D q^{-D} \quad (3.14),$$

which describes the intensity behavior  $I(q) \sim q^{-D}$  in the fractal region predicted by in Section 2.4.

To compute the effect of the polydispersivity, the single cluster intensity  $I_M(q)$  must be averaged over the number distribution of clusters  $N(M)$  that are present in the aggregate. So, the  $I(q)$  due to all clusters of the aggregate is given by,

$$I(q) \sim \int N(M) I_M(q) dM = \int N(M) M^2 F(qR) dM \quad (3.15).$$

Taking into account that a cluster with radius  $R$  has a mass  $M \sim R^D$  and that the scattered momentum  $q$  due to this cluster is given by  $q \sim 1/R$  we get  $M \sim 1/q^D$ . This is an important relation that will be used to perform the integral (3.15).

A particular situation where a large polydispersivity is present and has been intensively studied is the gelation process (sol-gel transition) described by the percolation models [18,35,36]. One of the wonderful things about gelation is that the incipient gel is a self-similar distribution of self-similar cluster, from monomers to the infinite cluster [37]. During the gelation process of branched polymers, there is a very large distribution number  $N(M)$  of polymers with mass  $M$ . The distribution  $N(M)$  obeys [38] an *exponential law*  $P(M) = M^{-\tau} h(M/M_{av})$  where  $M_{av}$  is the average mass of the polymers and  $h(x)$  an exponentially decaying function of  $x$  which accounts for the cut-off of the distribution at large  $M$ . Near the percolation threshold  $M_{av} \sim |p - p_c|^{-\gamma}$  where  $p$  is order parameter. The parameters  $\tau$  and  $\gamma$  are universal critical exponents given by the percolation theory [38].

In a first approximation let us neglect the cut-off function  $h(x)$ , putting  $N(M) \sim M^{-\tau}$  and integrate (3.15) with  $M$  going from 0 up to  $\infty$ . In order assure that all mass contributions are taken into account the divide the integral into two parts: from 0 up to  $1/q^{-D}$  and (B) from  $1/q^{-D}$  up to  $\infty$ . Case (A) satisfy  $0 \leq qR \leq 1$  so that  $F(qR) = 1 - O(q^2)$  and likewise the contributions to (B) satisfy  $\infty > qR \geq 1$ , so that  $F(qR) \approx (qR)^{-\gamma}$ . Note that at  $q = 1/R$  the mass is given by  $M \sim R^D = q^{-D}$ . In these conditions the A and B integrals  $I(q)$  are given by [32,33]

$$I_A(q) \sim \int_0^{q^{-D}} M^{2-\tau} dM \sim q^{-D(3-\tau)}$$

if  $\tau < 3$ , and

(3.16)

$$I_B(q) \sim \int_{q^{-D}}^{\infty} M^{2-\tau} (qR)^{-D} dM \sim q^{-D(3-\tau)}.$$

if  $\tau > 2$ .

In this way, for  $qR_m \ll 1$ , where  $R_m$  is the maximum value of  $R$ ,

$$I(q) \sim q^{-D(3-\tau)} [1 - (qR_m)^2/3] \quad , \text{ with } \tau < 3, \quad (3.17)$$

and for  $qR_m \gg 1$

$$I(q) \sim q^{-D(3-\tau)} \quad , \text{ with } \tau > 2 \quad (3.18).$$

Equations (3.16) and (3.17) show that for  $qR_m \ll 1$  and  $qR_m \gg 1$  in the  $\log I(q) \times q$  plot we have a straight line with a slope  $(3 - \tau)D$  instead of  $D$ .

Bouchaud et al.[33] have measured the scattered intensity for dilute polydisperse sample for large size polymers. They have found the slope  $(3 - \tau)D = 1.59$ , in excellent agreement with the percolation theory that predicts  $D = 2$  and  $\tau = 2.2$ . A review about the gelation process (sol-gel transition), where theories and experiments are contemplated, was done by Martin and Adolf [39]. In this paper the polydisperse case is also analyzed showing that predicted scattering intensity  $I(q) \sim q^{-(3-\tau)D}$  is confirmed by many experimental results. According to usual percolation models<sup>38</sup>  $\tau > 2$ , however, models of kinetic aggregation [40] predict  $\tau < 2$ , becoming necessary to use a cut-off function  $h(M/M_{av})$  to calculate (4.3.6). This case is discussed in details by Martin [32].

Martin and Ackerman [31,32] have also calculated  $I(q)$  taking into account the fractality of the clusters surfaces. They have shown that when the surface fractality is dominant for the limit  $qR \gg 1$  we have

$$I_M(q) \sim M^2 (qR)^{-\gamma_s} \sim q^{-\gamma_s} \quad ,$$

where  $\gamma_s = 6 - D_s$ . If no cut-off function is used calculate (3.15) they have obtained

$$I(q) \sim q^{-3(3-\tau)} \quad ,$$

showing that the scattering exponent for polydisperse system does not depend on the surface fractal dimension  $D_s$  but only on the polydispersity exponent  $\tau$ .

From the above results we verify that for the mass fractals  $I(q)$  depends on both parameters  $D$  and  $\tau$ , which seems reasonable enough. On the other hand, for surface fractals the power law polydispersity destroys all information about the surface fractal dimension. However, when a cut-off function is introduced in the integral (3.15) it is shown [32] that the  $\gamma_s$  factor of the exponential law depends on the  $\tau$  values. Details of these predictions are shown by Martin [32].

## Acknowledgements.

This work was supported by the Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil. We also thank the librarian Virginia P. Franceschelli for the support at the IFUSP library.

## APPENDIX. Rayleigh calculation of $I_1(\mathbf{q})$ .

According to (2.1) the scattered intensity  $I_1(\mathbf{q})$  due to an isolated monomer is given by

$$I_1(\mathbf{q}) = I_e(\mathbf{q}) \int_v d\mathbf{r} \int_v d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \quad (\text{A.1}),$$

where  $v$  is monomer volume and  $\rho(\mathbf{r})$  the electronic density of the monomer. Indicating  $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \rho$  the average electronic density we can write  $\rho(\mathbf{r}) = \rho + \chi(\mathbf{r})$ , where  $\chi(\mathbf{r})$  represents the electronic density fluctuations of the monomer. In this way (A.1) becomes given by

$$I_1(\mathbf{q}) = I_e(\mathbf{q}) \int_v d\mathbf{r} \int_v d\mathbf{r}' [\rho + \chi(\mathbf{r})][\rho + \chi(\mathbf{r}')] \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \quad (\text{A.2}),$$

where  $I_e(\mathbf{q})$  is the intensity scattered by one electron and  $v$  the monomer volume.

Using (A.2) it can be shown [20,21] that

$$I(\mathbf{q}) = I_e(\mathbf{q}) \int_v d\mathbf{r} \int_v d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}) \chi(\mathbf{r}') \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \quad (\text{A.3}).$$

Now, putting according to Guinier [12]

$$(1/v) \int_v \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = (1/v) \int_v \rho(\mathbf{r})^2 d\mathbf{r} = \langle \rho^2 \rangle = \rho^2 \quad ,$$

where the brackets  $\langle f \rangle$  means an average of the variable  $f$  we define the *correlation function*  $\gamma(\mathbf{r})$  by the relation

$$\int_v \chi(\mathbf{r}) \chi(\mathbf{r} + \mathbf{x}) d\mathbf{x} = \rho^2 v \gamma(\mathbf{r}) \quad (\text{A.4}).$$

So, the intensity (A.3) becomes, omitting for simplicity the factor  $I_e(\mathbf{q})$ :

$$I_1(\mathbf{q}) = \rho^2 v \int_v d\mathbf{r} \gamma(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{A.5}).$$

For spherical particles with radius  $r_0$  it can be shown [21,12,13] that the function  $\gamma(\mathbf{r})$  shown in (2.3) is given by

$$\gamma(r) = \gamma_o(r) = 1 - 3r/4r_o + (1/16)(r/r_o)^3 \quad (\text{A.6}).$$

Substituting (A.6) into (A.5) one can calculate the intensity  $I_1(q)$ . It is shown [12,13] that the  $I_1(q)$  predictions obtained in this way are quite similar to that found using (2.3).

## References

- [1] D. Voss, *Nature (London)* **407**, 442 (2000).
- [2] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, Berlin, 1995).
- [3] A. L. Stepanov and R. I. Khaibullin, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **7**, 105 (2004).
- [4] V. M. Shalaev and S. Kawata, *Nanophotonics with Surface Plasmons* (Elsevier, Oxford, 2007).
- [5] E. Hutter and J. H. Fendler, *Adv. Mater.* **16**, 1685 (2004).
- [6] I. H. El-Sayed, X. Huang, and M. A. El-Sayed, *Nano Lett.* **5**, 829 (2005).
- [7] J. Y. Sze, B. K. Tay, C. I. Pakes, D. N. Jamieson, and S. Praver, *J. Appl. Phys.* **98**, 066101 (2005).
- [8] Y. Wu, T. Zhang, H. Zhang, X. Zhang, Z. Deng, and G. Zhou, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **169**, 89 (2000).
- [9] M. C. Salvadori, M. Cattani, F. S. Teixeira, and I. G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 073102 (2008).
- [10] F. S. Teixeira, M. C. Salvadori, M. Cattani, and I. G. Brown, *J. Appl. Phys.* **105**, 064313 (2009).
- [11] F. S. Teixeira, M.C. Salvadori, M. Cattani, and I.G. Brown, *J. Appl. Phys.* **105**, 064313 (2009).
- [12] A. Guinier and G. Fournet, *Small Angle Scattering X-Rays* (Wiley, New York, 1955).
- [13] O.Glatter and O.Kratky. *Small Angle Scattering X-Rays*. (Academic Press, New York, 1982).
- [14] M.Sahimi. *Heterogeneous Materials I, Interdisciplinary Applied Mathematics*. (Springer -Verlag, New York, 2003)
- [15] J.-Min Lin, T.-Lang,U-Ser Jeng, Yu-Jen Zhong,C.-Tih Yeh and T.-Yao Chen, *J.Appl.Cryst.* **40**,s540 (2007).
- [16] T.Hashimoto, K.Saijo, M.Harada and N.Toshima, *J.Chem.Phys.* **109**, 5627 (1998).
- [17] T.Freltoft, J.K.Kjems and S.K.Sinha, *Phys.Rev.* **B33**, 269 (1986).
- [18] J.Teixeira, *J. Appl.Cryst.* **21**, 781 (1988).
- [19] S.-Hsin Chen and J.Teixeira, *Phys.Rev.Lett.* **20**(1986).

- [20] P.Debye and A.M.Bueche, J.Appl.Phys. **20**,518(1949).
- [21] Lord Rayleigh, Proc.Roy.Soc.(London) **A84**, 25 (1911).
- [22] F.Zernicke and J.A.Prins, Z.Physik **41**, 184(1927).
- [23] T.L.Hill, *Statistical Mechanics*, (McGraw-Hill, New York, 1956).
- [24] P.A.Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*, (Academic Press, New York, 1967).
- [25] B.B.Mandelbrot. *The fractal Geometry of Nature* (Freeman, San Francisco, 1982).
- [26] J.Feder, *Fractals*. (Plenum Press, New York, 1988).
- [27] H.D.Bale and P.W.Schmidt, Phys.Rev.Lett. **53**, 596(1984).
- [28] S.K.Sinha, T.Freltoft and J.K.Kjems. *Kinetics of Aggregation and Gelation*, (North-Holland, Amsterdam, 1984).
- [29] A.L.Barabasi and H.E.Stanley. *Fractal Concepts in Surface Growth*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [30] M.Cattani and M.C. Salvadori, Thin Solid Films 376,264(200); Surf. Rev. Lett.**8**, 347(2004); **11**,283(2004);**12**, 675(2005).
- [31] J. E. Martin and B.J.Ackerson, Phys.Rev. **A31**,1180 (1985).
- [32] J.E. Martin, J.Appl.Cryst. **19**,25(1986).
- [33] E.Bouchaud, M.Delsanti, M.Adam, M.Daoud and D. Durand, J.Phys.(Paris) **47**, 1272 (1986).
- [34] L. van Hove, Phys.Rev.**95**,249(1954).
- [35] D.Stauffe, J.Chem.Soc.Faraday trans. 2,**72**,1354(1976).
- [36] P.G.de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, (Cornell Univ.Press, Cornell, 1979).
- [37] M. Daoud and J.E. Martin, *In the Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, (John Wiley, New York, 1989).
- [38] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, 2nd ed.(Taylor & Francis. London, 1994)
- [39] J.E. Martin and D. Adolf, Annu.Rev.Phys.Chem.**42**, 311(1991).
- [40] R.M.Ziff, *Kinetics of Aggregation and Gelation*. (North-Holland, Amsterdam, 1984).



## **ANEXO C**

**Artigo publicado no periódico “Applied Physics Letters”**

## Conducting polymer formed by low energy gold ion implantation

M. C. Salvadori,<sup>1,a)</sup> M. Cattani,<sup>1</sup> F. S. Teixeira,<sup>1,2</sup> and I. G. Brown<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Physics, University of São Paulo, C.P. 66318, CEP 05315-970 São Paulo, Brazil*

<sup>2</sup>*Laboratory of Integrated Systems, Polytechnic School, Av. Prof. Luciano Gualberto Trav. R-158, University of São Paulo, CEP 05508-900 São Paulo, Brazil*

<sup>3</sup>*Lawrence Berkeley National Laboratory, 1 Cyclotron Road, Berkeley, California 94720, USA*

(Received 10 June 2008; accepted 28 July 2008; published online 18 August 2008)

A buried conducting layer of metal/polymer nanocomposite was formed by very low energy gold ion implantation into polymethylmethacrylate. The conducting layer is  $\sim 3$  nm deep and of width  $\sim 1$  nm. *In situ* resistivity measurements were performed as the implantation proceeded, and the conductivity thus obtained as a function of buried gold concentration. The measured conductivity obeys the behavior well established for composites in the percolation regime. The critical concentration, below which the polymer remains an insulator, is attained at a dose  $\sim 1.0 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>2</sup> of implanted gold ions. © 2008 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.2973161]

Plastic electronics is a forefront research area in which organic semiconductors replace the present silicon based technology.<sup>1</sup> Conducting polymers are an essential ingredient to this field, as well as exhibiting other important electrical, magnetic, and optical properties, and have potential for application in nanoscale electronics and photonics. Conducting polymer composites have been formed by using a variety of techniques, including sputtering, chemical reduction, photo reduction, emulsion, and laser vaporization.<sup>2–12</sup> Metal ion implantation into a polymer target has also been used,<sup>3,13,14</sup> and there is a wide range of ion species, ion energy, and implantation dose that can be chosen depending on the application requirements. In the work described here we have used very low energy gold ion implantation into thin films of polymethylmethacrylate (PMMA). PMMA is an important polymer used widely as a resist for high resolution lithography by electron beam,<sup>15–22</sup> ion beam, deep-UV, and x-ray irradiation.<sup>21,22</sup> For the extremely low ion energy used here, the buried conducting layer is only a few nanometers deep and of width about 1 nm.

The ion implantation targets were fabricated from glass microscope slides that were cut into  $15 \times 6$  mm<sup>2</sup> pieces, cleaned, and baked at 150 °C for 10 min to remove residual humidity. PMMA (950 k A2, from Microchem Corp.) was then deposited on the samples using a spin coater. The samples were baked again at 180 °C for 20 min to evaporate the polymer solvent. The PMMA film thickness was about 50 nm. Electrical contacts were formed at both ends of the substrates using silver glue followed by plasma deposition of relatively thick (200 nm) platinum films onto the contacts, with a mask protecting the center of the samples, as shown in Fig. 1, where  $\ell \sim w \sim 6$  mm.

Ion implantation is conventionally carried out using an ion beam formed by an appropriate ion source, but this approach becomes very difficult and involved when very low ion energy is required. We have instead used a streaming (unidirectionally drifting) charge-neutral plasma formed by a vacuum arc plasma gun. It is a characteristic of vacuum arc plasmas that the metal plasma, formed at the cathode of the

discharge, has a directed ion energy typically in the range 20–200 eV, depending on the cathode material and thus the metal plasma ion species; for Au the ion drift energy is 49 eV.<sup>23,24</sup> This streaming plasma can be thought of as, and is indeed, a low energy ion beam within its own background sea of cold, space-charge-neutralizing electrons, and provides a very nice way of doing extremely low energy ion implantation. A number of technical difficulties are avoided and the required experimental setup becomes quite simple. The vacuum arc plasma technique used by us has been fully described elsewhere.<sup>25,26</sup> Briefly, a repetitively pulsed vacuum arc plasma gun equipped with a gold cathode was used to form a dense gold plasma, which was then transported through a 90° bent solenoidal magnetic filter to remove any solid particulates (cathode debris) from the plasma stream. The substrate was positioned near the exit of the filter. For the work described here the plasma pulses were 5 ms long and the repetition rate was 1 pulse/sec. For Au ion implantation at 49 eV into PMMA, the buried layer is only about 2.7 nm deep (below the surface of the PMMA) and of width [full width at half maximum (FWHM)] about 1 nm, as determined by the stopping and range of ions in matter (SRIM) computer simulation program.<sup>27,28</sup> The implanted ion dose  $\Phi$  (number of gold ions implanted per cm<sup>2</sup>) was determined from the number of plasma pulses using a prior calibration involving measurement of deposited film thickness (for much greater cumulative dose than used here) as a function of number of pulses.

Three similar experiments were carried out simultaneously. Three samples as described above were positioned in the vacuum chamber a small distance ( $\sim 7$  cm) from the filter exit plane. The sample resistances were measured throughout the gold ion implantation process. Resistance measurements were taken every few plasma pulses (with the plasma off), thus determining the sample conductivity as a

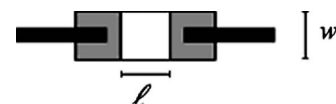


FIG. 1. Schematic of the implantation targets on which the conducting polymer samples are formed.

<sup>a)</sup>Electronic mail: mcsalvadori@if.usp.br.

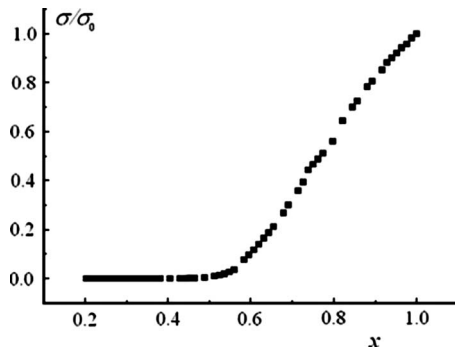


FIG. 2. Measured conductivity ratio  $\sigma/\sigma_0$  as a function of normalized gold atom concentration  $x$  for one of the samples.

function of ion implantation dose, without removing the sample from the vacuum. The resistance measurements are thus *in vacuo*.

The electrical characteristics of disordered insulator/conductor composites have been studied for more than 30 years. In spite of this, some phenomena still remain incompletely understood.<sup>29</sup> According to many proposed theories of transport in isotropic percolating materials,<sup>29–33</sup> the dc bulk conductivity  $\sigma$  of a metal/insulator composite, near the critical conductor/insulator transition, is given by the power law

$$\sigma \propto (p - p_c)^t, \quad (1)$$

where  $p$  is the probability of occupation (or order parameter) by a conducting element of a site in the resistance network,  $p_c$  is the critical probability for bond percolation, below which the composite has zero conductivity (or more precisely, the conductivity of the insulating phase), and  $t$  is the critical exponent. The conductivity of a random resistor network is sometimes written in an alternative form

$$\sigma \approx \sigma_0(x - x_c)^t, \quad (2)$$

where  $\sigma_0$  is a proportionality constant,  $x$  is the normalized metal atom concentration of the conducting phase, and  $x_c$  is the critical concentration, or percolation threshold, below which the composite has zero conductivity. (We point out that electron transport through granular materials consisting of small conducting regions embedded in an insulating medium can occur through either of two possible processes or their combination. When the conducting elements are in geometric contact, the theory predicts that the critical exponent  $t$  is less than 2 and the process is called *percolation*;<sup>29</sup> percolation refers to the flow of current through random resistor networks. When the conducting elements are not in geometric contact, interparticle *tunneling*<sup>34</sup> is dominant. Both processes may contribute separate percolation and tunneling currents; then the theory<sup>29</sup> predicts that the critical exponent  $t$  is greater than 2 and the process is called tunneling-percolation).

Typical experimental results from our experiments are shown in Fig. 2, where the measured conductivity ratio  $\sigma/\sigma_0$  is plotted as a function of the normalized concentration  $x$ . Here  $x$  is the Au ion implantation dose ratio  $\Phi/\Phi_0$ , where  $\Phi$  is the maximum dose for which the gold/polymer system remains an insulator/conductor composite. For doses higher than  $\Phi_0$  ( $x > 1$ ), a metal film starts to be deposited on the substrate surface and the sample begins to take on the char-

TABLE I. Summary of the results obtained for our three samples of PMMA implanted with gold ions. We show the maximum dose  $\Phi_0$ , the percolation dose  $\Phi_c$ , the critical concentration  $x_c$ , and the critical exponent  $t$ .

Sample	Maximum dose $\Phi_0$ (atoms/cm <sup>2</sup> )	Percolation dose $\Phi_c$ (atoms/cm <sup>2</sup> )	$x_c$	$t$
1	$2.03 \times 10^{16}$	$0.99 \times 10^{16}$	0.49	1.64
2	$2.49 \times 10^{16}$	$0.99 \times 10^{16}$	0.40	1.65
3	$2.58 \times 10^{16}$	$1.03 \times 10^{16}$	0.40	1.68

acteristics of a thin metal film. For all samples the maximum dose  $\Phi_0$  was found to be  $\Phi_0 = 2 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>; at this dose the composite conductivity assumes its maximum value  $\sigma_0$ . Data such as that in Fig. 2 were obtained for the three separate samples. These curves of  $\sigma/\sigma_0$  as a function of  $x$  are similar to those observed by other workers for metal/insulator composites in the percolation regime.<sup>29</sup>

The percolation threshold  $x_c$  obtained from Fig. 2 is 0.49. At this critical point the implanted gold ion dose (or percolation dose  $\Phi_c$ ) is equal to about  $1 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>2</sup>. The data in Fig. 2 and the threshold  $x_c = 0.49$  were used to determine the parameter  $t$ , fitting Eq. (2). The value obtained was  $t = 1.64$ . The same procedure was used for the two remaining samples. These results are summarized in Table I. For the gold/polymer composite samples formed in this work, we thus have the critical concentration  $x_c = 0.45 \pm 0.05$  and the critical exponent  $t = 1.66 \pm 0.02$ .

A vast class of disordered conductor/insulator compounds has been analyzed over the last 30 years. Reference 29 shows a collection of 99 different measured values of critical exponent  $t$  and the corresponding critical threshold concentration  $x_c$  for various disordered composites. From these results we see that the critical parameters  $t$  and  $x_c$  vary over the ranges  $1.5 \leq t \leq 11$  and  $0.01 \leq x_c \leq 0.5$ . These composites include carbon-black/polymer systems, oxide-based thick film resistors, and other metal/inorganic insulator composites and metal/organic insulator composites. Many theoretical approaches<sup>23,29–46</sup> have been proposed to explain the experimental results.

Our measured  $x_c$  and  $t$  values are in good agreement with the experimental values found in the literature for metallic ions implanted in polymers or insulators,<sup>23,29</sup> and also with the predicted  $t$  values for a simple cubic lattice that were given as  $t = 1.5 \pm 0.2$ ,  $t = 1.6 \pm 0.1$ , and  $t = 1.69 \pm 0.03$  by Kirkpatrick,<sup>30,31</sup> Sur *et al.*,<sup>39</sup> and Levinshtein *et al.*,<sup>40</sup> respectively. Since the critical exponent obeys the condition  $t < 2.0$ , we conclude<sup>29</sup> that in our PMMA samples implanted with low energy gold ions, the conductivity process is due only to percolation and that the contribution from tunneling conduction is negligible.

We have used very low energy gold ion implantation into a thin PMMA film to form a shallow buried metal/organic conducting layer in the percolation conductance regime. The plasma technique involved is particularly simple and low cost. The Au ion implantation energy was 49 eV, leading to a buried layer with a depth below the surface (ion implantation range) of about 2.7 nm and width (FWHM) of about 1 nm according to the SRIM simulation of the implantation process. The ion implantation dose was up to  $2 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>. The normalized conductivity  $\sigma/\sigma_0$  as a function of normalized Au atom concentration  $x$  was obtained for three different samples of implanted PMMA, and we derived

values for the critical concentration  $x_c=0.45 \pm 0.05$  and for the critical exponent  $t=1.66 \pm 0.02$ , in good agreement with values found in the literature for other metallic ions implanted in polymers or other insulators.

This work was supported by the Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil.

- <sup>1</sup>D. Voss, *Nature (London)* **407**, 442 (2000).
- <sup>2</sup>X. Sun, S. Dong, and E. Wang, *Polymer* **45**, 2181 (2004).
- <sup>3</sup>A. L. Stepanov and R. I. Khaibullin, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **7**, 105 (2004).
- <sup>4</sup>B. Dong, D. Zhong, L. Chi, and H. Fuchs, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **17**, 2736 (2005).
- <sup>5</sup>M. K. Abyaneh, R. Pasricha, S. W. Gosavi, and S. K. Kulkarni, *Nanotechnology* **17**, 4129 (2006).
- <sup>6</sup>L. A. Smirnova, A. P. Aleksandrov, N. O. Yakimovich, N. V. Sapagova, A. V. Kirsanov, L. V. Soustov, and N. M. Bitururin, *Dokl. Phys. Chem.* **400**, 19 (2005).
- <sup>7</sup>S. Palomba and R. E. Palmer, *J. Appl. Phys.* **101**, 044304 (2007).
- <sup>8</sup>R. D. Averitt, S. L. Westcott, and N. J. Halas, *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 1824 (1999).
- <sup>9</sup>B. Palpant, B. Prével, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J. L. Viale, and M. Broyer, *Phys. Rev. B* **57**, 1963 (1998).
- <sup>10</sup>J. Lermé, B. Palpant, B. Prével, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, J. L. Viale, A. Perez, and M. Broyer, *Eur. Phys. J. D* **4**, 95 (1998).
- <sup>11</sup>G. Kickelbick, *Prog. Polym. Sci.* **28**, 83 (2003).
- <sup>12</sup>U. Kreibitz and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, Berlin, 1995).
- <sup>13</sup>J. Y. Sze, B. K. Tay, C. I. Pakes, D. N. Jamieson, and S. Prawer, *J. Appl. Phys.* **98**, 066101 (2005).
- <sup>14</sup>Y. Wu, T. Zhang, H. Zhang, X. Zhang, Z. Deng, and G. Zhou, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **169**, 89 (2000).
- <sup>15</sup>C. Vieu, F. Carcenac, A. Pépin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud, and H. Launois, *Appl. Surf. Sci.* **164**, 111 (2000).
- <sup>16</sup>Q. Hang, T. Wang, M. Lieberman, and G. H. Bernstein, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4220 (2002).
- <sup>17</sup>W. Hu, K. Sarveswaran, M. Lieberman, and G. H. Bernstein, *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**, 1711 (2004).
- <sup>18</sup>W. Hu, K. Sarveswaran, M. Lieberman, and G. H. Bernstein, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **4**, 312 (2005).
- <sup>19</sup>E. A. Dobisz, S. L. Brandow, R. Bass, and J. Mitterender, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 107 (2000).
- <sup>20</sup>M. Aktary, M. Stepanova, and S. K. Dew, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 768 (2006).
- <sup>21</sup>K. Suzuki and B. W. Smith, *Microolithography: Science and Technology*, 2nd ed. (Taylor & Francis, London, 2007).
- <sup>22</sup>M. J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication – The Science of Miniaturization*, 2nd ed. (CRC, New York, 2002).
- <sup>23</sup>D. R. Martins, M. C. Salvadori, P. Verdonk, and I. G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1969 (2002).
- <sup>24</sup>A. Anders and G. Y. Yushkov, *J. Appl. Phys.* **91**, 4824 (2002).
- <sup>25</sup>M. C. Salvadori, I. G. Brown, A. R. Vaz, L. L. Melo, and M. Cattani, *Phys. Rev. B* **67**, 153404 (2003).
- <sup>26</sup>I. G. Brown, *Annual Review of Materials Science* (Annual Reviews, Palo Alto, CA, 1998), Vol. 28.
- <sup>27</sup>See the web site, [www.SRIM.org](http://www.SRIM.org).
- <sup>28</sup>J. F. Ziegler, *J. Appl. Phys.* **85**, 1249 (1999).
- <sup>29</sup>S. Vionnet-Menot, C. Grimaldi, T. Maeder, S. Strässler, and P. Ryser, *Phys. Rev. B* **71**, 064201 (2005).
- <sup>30</sup>S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1722 (1971).
- <sup>31</sup>S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 574 (1973).
- <sup>32</sup>D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, 2nd ed. (Taylor & Francis, London, 1994).
- <sup>33</sup>J. P. Clerc, V. A. Podolsky, and A. K. Sarychev, *Eur. Phys. J. B* **15**, 507 (2000).
- <sup>34</sup>P. Sheng, B. Abeles, and A. Arie, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 44 (1973).
- <sup>35</sup>I. Balberg, D. Azulay, D. Toker, and O. Millo, *Int. J. Mod. Phys. B* **18**, 2091 (2004).
- <sup>36</sup>C. Grimaldi and I. Balberg, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 066602 (2006).
- <sup>37</sup>I. Balberg, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 59 (1987).
- <sup>38</sup>S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 69 (1976).
- <sup>39</sup>A. Sur, J. L. Lebowitz, J. Marro, M. H. Kalos, and S. Kirkpatrick, *J. Stat. Phys.* **15**, 345 (1976).
- <sup>40</sup>M. E. Levinstein, B. I. Shklovskii, M. S. Shur, and A. L. Efros, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **69**, 386 (1975).
- <sup>41</sup>E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance* (Springer, Berlin, 2002).
- <sup>42</sup>G. G. Batrouni, A. Hansen, and B. Larson, *Phys. Rev. E* **53**, 2292 (1996).
- <sup>43</sup>J. M. Normand and H. J. Herrmann, *Int. J. Mod. Phys. C* **6**, 813 (1995).
- <sup>44</sup>J. P. Clerc, V. A. Podolskiy, and A. K. Sarychev, *Eur. Phys. J. B* **15**, 507 (2000).
- <sup>45</sup>N. F. Mott, *Philos. Mag.* **19**, 835 (1969).
- <sup>46</sup>P. M. Kogut and J. Straley, *J. Phys. C* **12**, 2151 (1979).

## **ANEXO D**

**Artigo publicado no periódico “Journal of Applied Physics”**

## Gold-implanted shallow conducting layers in polymethylmethacrylate

F. S. Teixeira,<sup>1</sup> M. C. Salvadori,<sup>2,a)</sup> M. Cattani,<sup>2</sup> and I. G. Brown<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Polytechnic School, University of São Paulo, Avenida Professor Luciano Gualberto, Travessa R-158, CEP 05508-900 São Paulo, S.P. Brazil*

<sup>2</sup>*Institute of Physics, University of São Paulo, C.P. 66318, CEP 05315-970 São Paulo, S.P. Brazil*

<sup>3</sup>*Lawrence Berkeley National Laboratory, 1 Cyclotron Road, Berkeley, California 94720, USA*

(Received 13 August 2008; accepted 23 January 2009; published online 24 March 2009)

PMMA (polymethylmethacrylate) was ion implanted with gold at very low energy and over a range of different doses using a filtered cathodic arc metal plasma system. A nanometer scale conducting layer was formed, fully buried below the polymer surface at low implantation dose, and evolving to include a gold surface layer as the dose was increased. Depth profiles of the implanted material were calculated using the Dynamic TRIM computer simulation program. The electrical conductivity of the gold-implanted PMMA was measured *in situ* as a function of dose. Samples formed at a number of different doses were subsequently characterized by Rutherford backscattering spectrometry, and test patterns were formed on the polymer by electron beam lithography. Lithographic patterns were imaged by atomic force microscopy and demonstrated that the contrast properties of the lithography were well maintained in the surface-modified PMMA. © 2009 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.3088874]

### I. INTRODUCTION

Conducting polymers are important for the fundamental science involved and for their potential application in a number of different fields due to their novel electrical, magnetic, and optical properties. A variety of different techniques have been used to form these materials, including sputtering, chemical reduction, photoreduction, emulsion, laser vaporization, and ion implantation.<sup>1–10</sup> Among these techniques, metal ion implantation into a polymer target is particularly attractive for modifying the polymer electrical properties,<sup>11–13</sup> allowing a wide choice of ion species, ion energy, and implantation dose depending on the application requirements.

PMMA (polymethylmethacrylate) is an important polymer because of its wide use as an electron resist for high resolution lithography<sup>14–19</sup> for forming patterns for micro- and nanodevices. Gold has been used as a dopant metal species for PMMA doping but not by using ion implantation as the doping mechanism. When gold ion implantation is carried out at very low ion energy, a kind of bilayer can be formed in which a thin buried conducting layer is formed below the surface, above which lies a thin undoped insulating layer of PMMA. As the ion implantation dose is increased, the thickness of the buried layer increases, eventually reaching the surface and then forming a surface film.

In the work described here we formed thin subsurface conducting layers in PMMA by very low energy gold ion implantation into PMMA using a streaming (unidirectionally drifting) gold plasma produced by a cathodic arc metal plasma source.<sup>20,21</sup> The implantation energy was 49 eV, and the implantation dose as measured by RBS (Rutherford backscattering spectrometry) was varied from  $4.4 \times 10^{15}$  up to  $3.6 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>. The electrical conductivity of the

samples was measured *in situ* as a function of implantation dose. The ion implantation simulation code TRIDYN (Dynamic TRIM) was used to estimate the depth profile of the buried metal layer, providing input (layer thickness) for the conductivity measurements, and helping conceptualization of the growth of the buried layer with increasing implantation dose. Finally, surface patterning of the modified material was subsequently carried out by electron beam lithography, and visualized by AFM (atomic force microscopy). E-beam lithography is an important technological application of PMMA; these results demonstrate that the buried gold layer does not lead to any property changes with respect to e-beam lithography.

### II. EXPERIMENTAL

Twelve sets of PMMA films were prepared for gold ion implantation over a range of implantation dose. Three different substrates were simultaneously implanted for each implantation dose:  $5 \times 15$  mm<sup>2</sup> glass pieces for electrical conductivity measurements,  $10 \times 10$  mm<sup>2</sup> glassy carbon pieces for RBS, and  $10 \times 10$  mm<sup>2</sup> silicon pieces for electron beam lithography. The three different samples shared the same broad ion stream for each of the 12 ion doses.

The substrates, totaling 36 units, were cleaned in an ultrasonic bath in trichloroethylene for 5 min, followed by acetone and isopropyl alcohol. Each substrate was then heated to 150 °C for 10 min to eliminate moisture from the surface. Then PMMA 950 k A2, from Microchem Corp. (2% PMMA, molecular weight 950 000, dissolved in anisole), was spin coated onto each of the substrates at 4000 rpm for 50 s, generating a thin film with thickness approximately 55 nm. The samples were then baked at 180 °C for 20 min to vaporize the solvent.

Ion implantation is conventionally carried out using an ion beam formed by an appropriate ion source but this approach becomes difficult and involved when very low ion

<sup>a)</sup>Electronic mail: mcsalvadori@if.usp.br.

energy is required; the high energy ion beam must be decelerated, and this in turn generates problems of beam blow-up due to inadequate space charge neutralization. We have instead used a streaming charge-neutral plasma formed by a vacuum arc plasma gun. It is a characteristic of vacuum arc plasmas that the metal plasma, formed at the cathode of the discharge, has a directed ion energy in the range 20–200 eV, depending on the cathode material and thus the metal ion species; for Au the ion drift energy is 49 eV.<sup>22,23</sup> This streaming plasma can be thought of as, and is indeed, a low energy ion beam within its own background sea of cold, space-charge-neutralizing electrons, and provides a most convenient way of doing extremely low energy ion implantation. A number of technical difficulties are avoided and the required experimental setup becomes quite simple. The vacuum arc plasma formation technique used by us has been fully described elsewhere.<sup>24</sup> Briefly, a repetitively pulsed vacuum arc plasma gun equipped with a gold cathode was used to form a dense gold plasma, which was then transported through a 90° bent solenoidal magnetic filter to remove any solid particulates (cathode debris, also called “macroparticles”) from the plasma stream. For the work described here the plasma pulses were 5 ms long and the repetition rate was 1 pulse/s. The set of three substrates to be implanted were positioned close together laterally, about 7 cm distant from the exit of the filter. Note that in this approach the implantation beam (the streaming plasma) is a broad beam, and not a scanned, focused beam as in conventional semiconductor implanters. The whole system is mounted inside a vacuum chamber with a base pressure of about  $10^{-6}$  torr ( $10^{-4}$  Pa).

The implanted ion dose (number of gold ions implanted per  $\text{cm}^2$ ) was estimated prior to implantation from the number of plasma pulses, and also measured subsequent to implantation by RBS. Calibration of implantation dose per plasma pulse involved measurement of the thickness of a deposited film as a function of number of pulses (for much greater number of pulses than used here). A small silicon substrate was marked with an ink marker and a gold film deposited for a known number of plasma pulses. Following deposition, the sample was gently washed in a solvent to remove the ink mark together with the gold deposited on it. In this way a sharp step in the thickness of the gold film was formed, the thickness of which was measured accurately by AFM. The number of gold atoms deposited in one plasma pulse was thus calculated. We point out that the very low energy plasma process used here is indeed ion implantation in the initial stages of the ion bombardment—the ions are buried below the surface; and as the applied plasma dose increases with time, a surface film starts to form. We first have low energy ion implantation, evolving into film deposition as the process continues. Apart from the calibration as just outlined, the work described here lies entirely in the implantation regime.

Electrical contacts were formed at both ends of each of the 12 samples (glass substrates) using silver glue followed by plasma deposition of a relatively thick (200 nm) platinum film onto the contacts, with a mask protecting the center of the sample, as shown in Fig. 1, where  $\ell \sim w \sim 6$  mm.  $I$ - $V$  measurements (using an HP 4140 B over a range of  $\pm 1.0$  V)

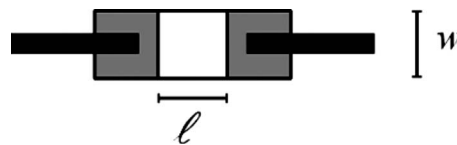


FIG. 1. Sample geometry. The implantation region is of dimensions  $w$  by  $\ell$ .

were performed for each sample in the ambient laboratory atmosphere, thus determining the resistance  $R$  as a function of gold implantation dose. Also, we used an additional substrate (not one of the 12 samples) positioned in the plasma vacuum chamber, with resistance measurements made throughout the gold ion implantation process (measurements were made with the plasma “off”). Note that these measurements were performed without removing the sample from the vacuum, allowing measurement of resistance as a function of dose over a wide range of dose.

The TRIDYN<sup>25,26</sup> computer simulation code was used to calculate the depth profiles of the buried implanted gold. TRIDYN is a Monte Carlo simulation program based on the earlier TRIM (Transport and Range of Ions in Matter) code.<sup>27</sup> It takes into account compositional changes in the target due to both previously implanted dopant atoms and to sputtering of material from the target surface. Because of the large changes in composition that occur in high-dose implantation, as here, TRIM is not adequate and TRIDYN provides a better simulation of the process. The code has inherent limitations for the case of very low energy collisions ( $<1$  eV/amu), but nevertheless is expected to provide reasonably reliable results for situations such as those considered here.<sup>28</sup>

Note that calculation of the sample conductivity from the measured resistance,  $\sigma = \ell/Rwd$ , requires knowledge of the conducting layer thickness  $d$ . For this purpose we have used the TRIDYN-calculated thickness of the buried conducting layer.

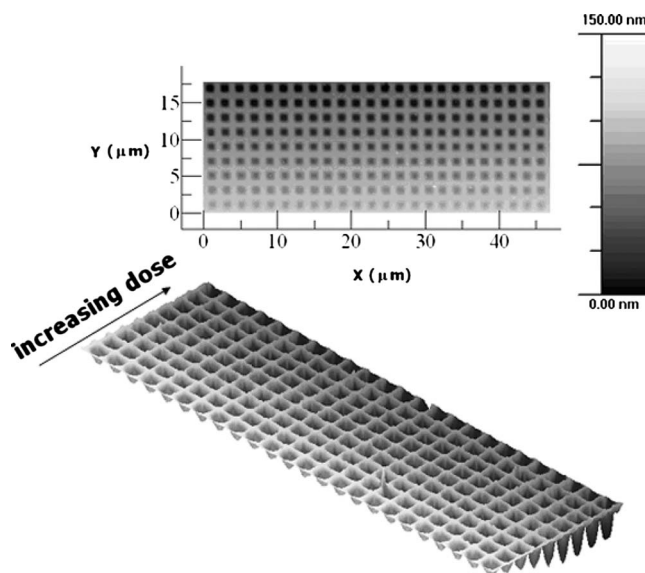


FIG. 2. AFM image of the contrast pattern produced on the PMMA after gold implantation at a dose of  $1.3 \times 10^{16}$  atoms/ $\text{cm}^2$ . Electron beam dose was from 10 to 46  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

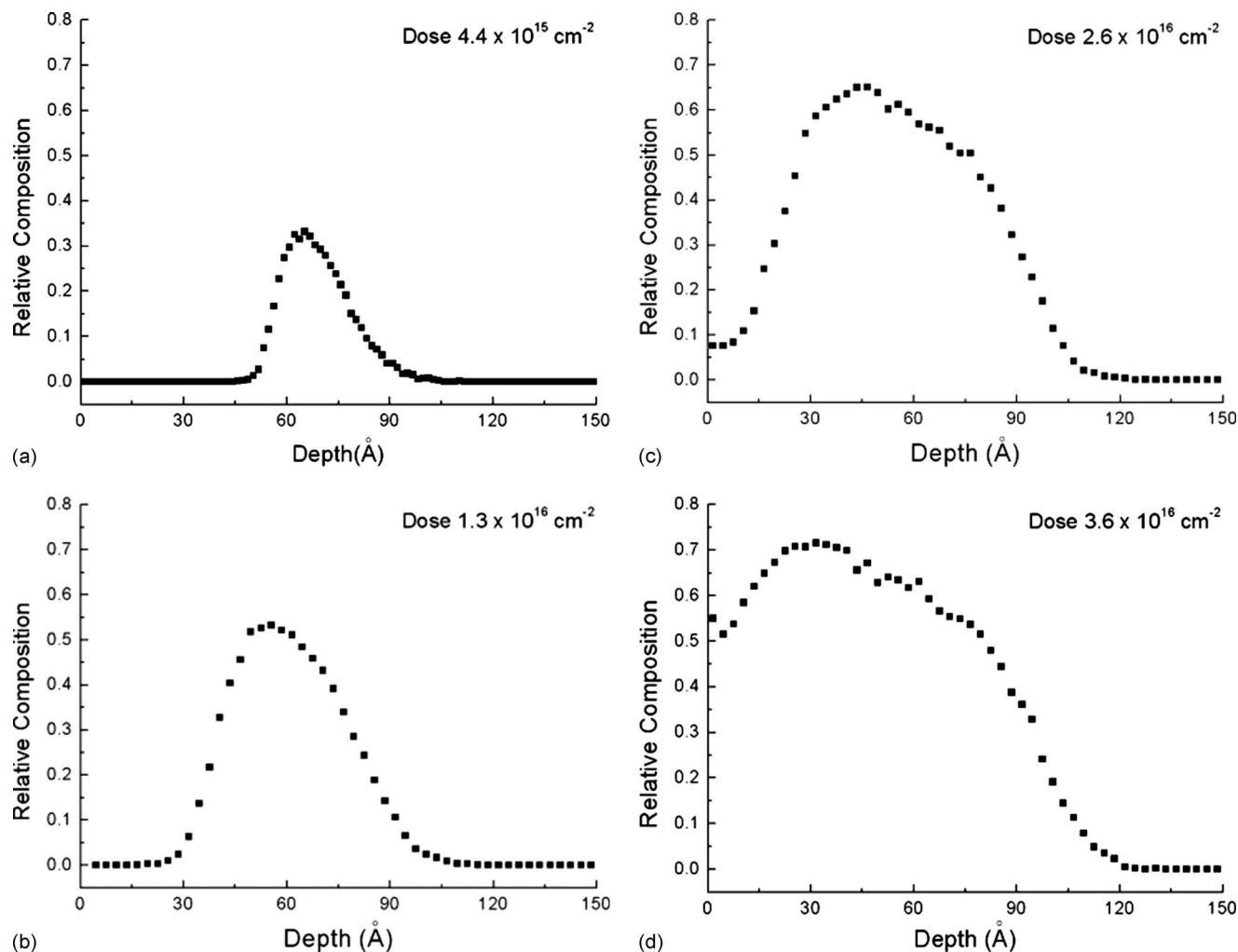


FIG. 3. TRIDYN simulations for samples with gold doses of (a)  $4.4 \times 10^{15}$ , (b)  $1.3 \times 10^{16}$ , (c)  $2.6 \times 10^{16}$ , and (d)  $3.6 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> showing the depth profiles.

Electron beam lithography was performed using a scanning electron microscope (Jeol Model JSM-6460 LV) controlled by a Nanometer Pattern Generation System. As a suitable pattern for contrast studies, a standard grid pattern with periodicity of  $2 \mu\text{m}$  was used. For each  $1 \mu\text{m}^2$  square of the grid a different electron dose was used. The electron beam current was 10 pA, corresponding to a Gaussian beam of diameter about 70 nm. The electron dose was varied from  $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  to  $46 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  in  $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  steps, thus providing a two-dimensional pattern allowing us to obtain the lithographic contrast properties. The samples were developed in methyl isobutyl ketone for 1 min and rinsed for 30 s in isopropyl alcohol. The patterns obtained for each sample, using the procedure described above, were visualized by AFM using a Nanoscope IIIa (from Digital Instruments). A typical image is shown in Fig. 2. In these images, each pad ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  square) corresponds to a PMMA region modified by the electron beam and developed. The step height visible in the image corresponds to the lithographic electron beam dose used. This approach allows us to identify the minimum electron dose that can be used for completely removing the PMMA within each affected area, so yielding the best spatial resolution for the desired pattern.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

RBS characterization of the 12 different samples showed that the gold ion implantation doses range from  $4.4 \times 10^{15}$  up to  $3.6 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, in good agreement with the expected dose based on prior calibration (incremental dose per plasma pulse).

The TRIDYN-calculated depth profiles for four of the samples, having doses of  $4.4 \times 10^{15}$ ,  $1.3 \times 10^{16}$ ,  $2.6 \times 10^{16}$ , and  $3.6 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, are shown in Fig. 3. For these calculations we have taken the PMMA stoichiometry as H-8, C-5, O-2 and a gold ion energy of 49 eV. It can be seen that as the dose increases, the buried gold layer increases in width and in magnitude (fractional gold content within the buried layer). The width of the buried layer can be estimated from these results, and we have used the width so obtained to calculate the film conductivity from the measured resistance. Note also that no surface film has yet appeared, even for the maximum dose for our experiments of  $3.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Other TRIDYN simulations that we have explored show that a gold surface film begins to form for dose greater than about  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ .

A typical *I-V* curve obtained from one of the 12 samples



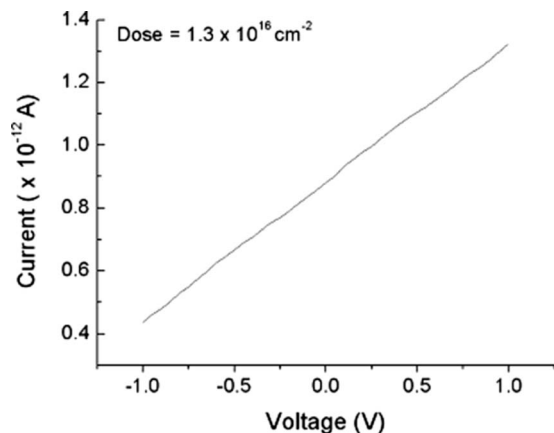


FIG. 4.  $I$ - $V$  curve for PMMA sample gold-implanted at a dose of  $1.3 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>2</sup>.

is shown in Fig. 4, indicating that the material presents an Ohmic behavior. Figure 5 shows the conductivity as determined from the *in situ* resistance measurements and the TRIDYN-calculated layer thickness, as a function of incident Au ion dose. The *in vacuo* conductivities ranged from 13.6 S/m to  $4.13 \times 10^6$  S/m.

We point out that we noticed large differences between the conductivity as measured *in vacuo* and that measured in the ambient laboratory atmosphere. For example, a sample having an implanted gold dose of  $3.2 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> yielded a “vacuum conductivity” of  $1.14 \times 10^6$  S/m compared to “ambient conductivity” of  $1.09 \times 10^5$  S/m, a difference of just over a factor of 10. We attribute this effect as being due to water uptake. It is well known that PMMA suffers considerable water absorption, leading to swelling (volume change) of the polymer<sup>29,30</sup> and to changes in other properties such as refractive index, Young’s modulus, and glass transition temperature.<sup>31–33</sup> In the data presented here we use the vacuum conductivity.

The conductivity mechanism that is relevant here can be described in the frame of percolation theory,<sup>34</sup> as we have discussed elsewhere for our metal-polymer system.<sup>35</sup> Briefly, electron transport through granular materials consisting of small conducting regions embedded in an insulating medium

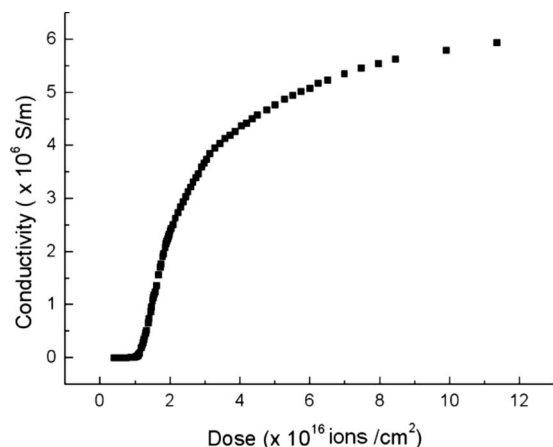


FIG. 5. *In vacuo* conductivity of gold-implanted PMMA as a function of dose.

can occur through either of two possible processes or their combination. When the conducting elements are in geometric contact the process is called percolation;<sup>36</sup> percolation refers to the flow of current through random resistor networks. When the conducting elements are not in geometric contact, interparticle tunneling<sup>37</sup> is dominant. Both processes may contribute; then the process is called tunneling-percolation. According to many proposed theories of transport in isotropic percolating materials<sup>36–40</sup> the dc bulk conductivity  $\sigma$  of a metal/insulator composite, near the critical conductor/insulator transition, is given by the power law,  $\sigma \approx \sigma_0(x - x_c)^t$ , where  $\sigma_0$  is a proportionality constant,  $x$  the normalized metal atom concentration of the conducting phase,  $x_c$  the critical concentration or percolation threshold, below which the composite has zero conductivity, and  $t$  is the “critical exponent.” There are three conduction regimes: (1) metallic or conductor ( $x > x_c$ ), (2) transition ( $x \approx x_c$ ), and (3) insulator or dielectric ( $x < x_c$ ). For our system of PMMA implanted with low energy gold ions the conductivity process is due only to percolation and the contribution from tunneling conduction is negligible.<sup>35,36</sup> Importantly, we point out that for the low ion energy used here, 49 eV, the implantation process does not create any target vacancies (H, C, or O), either directly from the implanted Au ions or from the collision cascade; for Au ions implanted into PMMA, SRIM (Ref. 27) reveals that vacancy formation requires a minimum ion energy of greater than 100 eV. Thus carbonization of the polymer by the ion bombardment process as a conductivity mechanism is ruled out. Further, studies reported by Koval *et al.*<sup>41</sup> on the conductivity of PMMA bombarded by Ar ions in the energy range 250–1250 eV show that in their higher ion energy regime, the conductivity is due to carbonization, and ion-induced polymer scissions, cross-linking, or other degradation mechanisms do not appear to play a role.

Finally, we comment on the results of that part of our work relevant to electron beam lithography. As mentioned above, this is significant in that electron beam lithography is an important technological application of PMMA. The electron beam lithography contrast curves obtained in the work described here were essentially the same for all 12 implanted samples, as well as for unimplanted samples. In Fig. 6 we show the average contrast curve—normalized resist thickness as a function of the logarithm of electron exposure dose. The normalized resist thickness is the polymer thickness remaining after electron beam exposure, divided by the original polymer thickness, both measured by AFM. These results indicate that the gold-implanted PMMA samples, for ion doses between  $4.4 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> and  $3.6 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>, all have similar lithographic properties. Thus the surface-modified PMMA formed in our experiments is a suitable bilayer material that can be e-beam lithographed to generate uniform surfaces; the buried gold layer does not lead to any property changes with respect to e-beam lithography.

#### IV. CONCLUSION

We have carried out very low energy gold ion implantation into PMMA to form a bilayer electron resist material with a shallow buried conducting layer. Gold ion implanta-

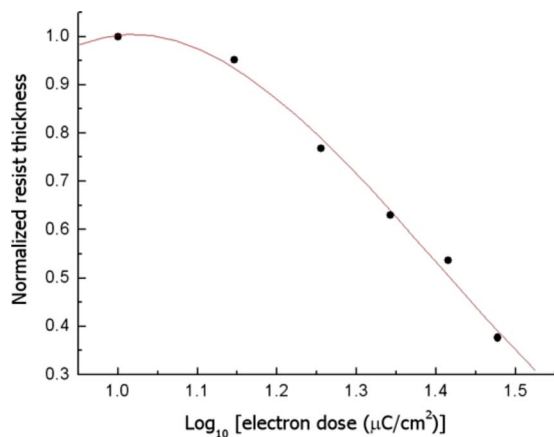


FIG. 6. (Color online) Lithographic contrast curve—normalized resist thickness (polymer thickness remaining after electron beam exposure, divided by the original polymer thickness) as a function of the logarithm of electron exposure dose. The curve plotted is the average over all implantation doses investigated here.

tion was done at an ion energy of 49 eV and with dose ranging from  $4.4 \times 10^{15}$  to  $3.6 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>. The electrical conductivities of the samples so formed ranged from 13.6 S/m to  $4.13 \times 10^6$  S/m *in vacuo*. TRIDYN computer simulations of the implantation process show that the buried conducting layer lies about 60 Å below the PMMA surface and is of thickness ranging from about 10 Å up to about 100 Å over the dose range investigated. Lithographic patterning demonstrated that the PMMA contrast properties were maintained, independent of implantation dose.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil. We thank the Laboratory of Integrated Systems of the Polytechnic School for the use of their HP 4140B facility for electrical measurements, and “Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos” of the Institute of Physics, University of São Paulo, for the RBS analysis. We are grateful to the Institute of Ion Beam Physics and Materials Research of the Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, Germany, for making available to us their TRIDYN\_FZR computer simulation code.

<sup>1</sup>U. Kreibitz and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, Berlin, 1995).

<sup>2</sup>X. Sun, S. Dong, and E. Wang, *Polymer* **45**, 2181 (2004).

<sup>3</sup>B. Dong, D. Zhang, L. Chi, and H. Fuchs, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **17**, 2736 (2005).

<sup>4</sup>M. K. Abyaneh, R. Pasricha, S. W. Gosavi, and S. K. Kulkarni, *Nanotechnology* **17**, 4129 (2006).

<sup>5</sup>L. A. Smirnova, A. P. Aleksandrov, N. O. Yakimovich, N. V. Sapagova, A. V. Kirsanov, L. V. Soustov, and N. M. Bityurin, *Dokl. Phys. Chem.* **400**,

19 (2005).

<sup>6</sup>S. Palomba and R. E. Palmer, *J. Appl. Phys.* **101**, 044304 (2007).

<sup>7</sup>R. D. Averitt, S. L. Westcott, and N. J. Halas, *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 1824 (1999).

<sup>8</sup>B. Palpant, B. Prével, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J. L. Viale, and M. Broyer, *Phys. Rev. B* **57**, 1963 (1998).

<sup>9</sup>J. Lermé, B. Palpant, B. Prével, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, J. L. Vialle, A. Perez, and M. Broyer, *Eur. Phys. J. D* **4**, 95 (1998).

<sup>10</sup>G. Kickelbick, *Prog. Polym. Sci.* **28**, 83 (2003).

<sup>11</sup>A. L. Stepanov and R. I. Khaibullin, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **7**, 105 (2004).

<sup>12</sup>J. Y. Sze, B. K. Tay, C. I. Pakes, D. N. Jamieson, and S. Praver, *J. Appl. Phys.* **98**, 066101 (2005).

<sup>13</sup>Y. Wu, T. Zhang, H. Zhang, X. Zhang, Z. Deng, and G. Zhou, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **169**, 89 (2000).

<sup>14</sup>C. Vieu, F. Carcenac, A. Pépin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud, and H. Launois, *Appl. Surf. Sci.* **164**, 111 (2000).

<sup>15</sup>Q. Hang, Y. Wang, M. Lieberman, and G. H. Bernstein, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4220 (2002).

<sup>16</sup>W. Hu, K. Sarveswaran, M. Lieberman, and G. H. Bernstein, *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**, 1711 (2004).

<sup>17</sup>W. Hu, K. Sarveswaran, M. Lieberman, and G. H. Bernstein, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **4**, 312 (2005).

<sup>18</sup>E. A. Dobisz, S. L. Brandow, R. Bass, and J. Mittereder, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 107 (2000).

<sup>19</sup>M. Aktary, M. Stepanova, and S. K. Dew, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 768 (2006).

<sup>20</sup>A. Anders, S. Anders, I. G. Brown, M. R. Dickinson, and R. A. MacGill, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 815 (1994).

<sup>21</sup>I. G. Brown, *Annual Review of Materials Science*, (Annual Reviews, Palo Alto, CA, 1998), Vol. 28.

<sup>22</sup>D. R. Martins, M. C. Salvadori, P. Verdonk, and I. G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1969 (2002).

<sup>23</sup>A. Anders and G. Y. Yushkov, *J. Appl. Phys.* **91**, 4824 (2002).

<sup>24</sup>M. C. Salvadori, I. G. Brown, A. R. Vaz, L. L. Melo, and M. Cattani, *Phys. Rev. B* **67**, 153404 (2003).

<sup>25</sup>W. Möller and W. Eckstein, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **2**, 814 (1984).

<sup>26</sup>W. Möller, W. Eckstein, and J. P. Biersack, *Comput. Phys. Commun.* **51**, 355 (1988).

<sup>27</sup>See the website <http://www.srim.org/>.

<sup>28</sup>S. Y. Chen, *J. Ceram. Proc. Res.* **4**, 115 (2003).

<sup>29</sup>D. T. Turner, *Polymer* **23**, 197 (1982).

<sup>30</sup>P. Sutandar, D. J. Ahn, and E. I. Franses, *Macromolecules* **27**, 7316 (1994).

<sup>31</sup>T. Watanabe, N. Ooba, Y. Hida, and M. Hikita, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1533 (1998).

<sup>32</sup>C. Ishiyama and Y. Higo, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **40**, 460 (2002).

<sup>33</sup>M. Y. Efremov, S. S. Soofi, A. V. Kiyanova, C. J. Munoz, P. Burgardt, F. Cerrina, and P. F. Nealey, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 043903 (2008).

<sup>34</sup>D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, (Taylor & Francis, London, 1994).

<sup>35</sup>M. C. Salvadori, M. Cattani, F. S. Teixeira, and I. G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 073102 (2008).

<sup>36</sup>S. Vionnet-Menot, C. Grimaldi, T. Maeder, S. Strässler, and P. Ryser, *Phys. Rev. B* **71**, 064201 (2005).

<sup>37</sup>P. Sheng, B. Abeles, and A. Arie, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 44 (1973).

<sup>38</sup>S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1722 (1971).

<sup>39</sup>S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 574 (1973).

<sup>40</sup>J. P. Clerc, V. A. Podolsky, and A. K. Sarychev, *Eur. Phys. J. B* **15**, 507 (2000).

<sup>41</sup>Y. Koval, M. V. Fistul, and P. Müller, *J. Vac. Sci. Technol. A* **23**, 1375 (2005).

**ANEXO E**

**Artigo publicado no periódico “Journal of Vacuum Science and  
Technology B”**

# Surface plasmon resonance of gold nanoparticles formed by cathodic arc plasma ion implantation into polymer

F. S. Teixeira

*Polytechnic School, University of São Paulo, Avenida Professor Luciano Gualberto, Travessa R-158, CEP 05508-900 São Paulo, Brazil*

M. C. Salvadori<sup>a)</sup> and Mauro Cattani

*Institute of Physics, University of São Paulo, C.P. 66318, CEP 05315-970 São Paulo, São Paulo, Brazil*

S. M. Carneiro

*Laboratório de Biologia Celular, Instituto Butantã, CEP 05503900 São Paulo, São Paulo, Brazil*

I. G. Brown<sup>b)</sup>

*Lawrence Berkeley National Laboratory, 1 Cyclotron Road, Berkeley, California 94720*

(Received 29 April 2009; accepted 24 August 2009; published 21 September 2009)

Shallow subsurface layers of gold nanoclusters were formed in polymethylmethacrylate (PMMA) polymer by very low energy (49 eV) gold ion implantation. The ion implantation process was modeled by computer simulation and accurately predicted the layer depth and width. Transmission electron microscopy (TEM) was used to image the buried layer and individual nanoclusters; the layer width was  $\sim 6\text{--}8$  nm and the cluster diameter was  $\sim 5\text{--}6$  nm. Surface plasmon resonance (SPR) absorption effects were observed by UV-visible spectroscopy. The TEM and SPR results were related to prior measurements of electrical conductivity of Au-doped PMMA, and excellent consistency was found with a model of electrical conductivity in which either at low implantation dose the individual nanoclusters are separated and do not physically touch each other, or at higher implantation dose the nanoclusters touch each other to form a random resistor network (percolation model). © 2009 American Vacuum Society. [DOI: 10.1116/1.3231449]

## I. INTRODUCTION

The unique behavior of noble metal nanoparticles has been recognized for some time.<sup>1–3</sup> When clusters of diameter  $D$  are irradiated by light of wavelength  $\lambda \gg D$ , a resonance can occur in which a large amplitude electromagnetic field is generated; this is called a surface plasmon resonance (SPR).<sup>4</sup> The resonant wavelength depends on the cluster composition and shape and on the surrounding medium, while the intensity of the SPR effect depends on the size and aggregation state of the nanoparticles. These several nanoparticle parameters are quite tunable, allowing manipulation of the optical response.<sup>5–7</sup> This feature opens up a wide range of potential applications in the fields of photonics,<sup>8</sup> plasmonics,<sup>3</sup> chemical probing,<sup>8,9</sup> and biotechnology devices.<sup>8–10</sup>

By embedding nanosized metal clusters in polymers, one can form materials combining the characteristics of the polymer, such as high dielectric constant and optical transparency, with the characteristics of the metal, such as electrical conductivity and surface plasmon resonance. In this way, conducting metal-polymer composites with novel optical properties can be formed. One approach to controllably forming metal nanoparticle clusters in a near-surface layer in a polymer is by means of metal ion implantation into the polymer.<sup>11–13</sup> The implanted ions form a buried layer of metal atoms, typically only nanometers to tens of nanometers below the surface, which subsequently aggregate to form

nanoclusters due to their chemical affinity. The cluster size can be controlled via the ion implantation dose until in the high dose limit the metal particles more-or-less fully coalesce below the polymer surface and proceed to form a thin metal film above the polymer surface.

In the work described here, we have implanted low energy gold ions into polymer to form a subsurface metal-polymer layer with gold nanoparticles with size of less than 10 nm. The polymer used is polymethylmethacrylate (PMMA). This material is widely used as an electron sensitive resist, that is, a polymer that can be modified by electron beam lithography to fabricate micro- and nanostructures<sup>14,15</sup> in the polymer surface. PMMA can also be lithographed in other ways,<sup>16,17</sup> such as by using x rays, ion beams, and deep UV or even by using a scanning probe microscope.<sup>18</sup> Polymer composites formed by doping with metal nanoclusters can equally well be lithographed as can PMMA itself.<sup>19</sup> In addition, PMMA and gold, the metal dopants used in the present work, are both relatively biocompatible, increasing significantly the potential applications of the surface modified PMMA explored here.

Ion implantation is conventionally carried out using an ion beam formed by an appropriate ion source, but this approach becomes very difficult and is involved when very low ion energy is required. We have instead used a streaming, unidirectionally drifting, charge-neutral plasma formed by a vacuum arc plasma gun.<sup>20,21</sup> It is a characteristic of vacuum arc plasmas that the metal plasma, formed at the cathode of the discharge, has a directed ion energy typically in the range

<sup>a)</sup>Electronic mail: mcsalvadori@if.usp.br

<sup>b)</sup>Electronic mail: igbrown@lbl.gov

of 20–200 eV, depending on the cathode material and thus the metal plasma ion species; for Au, the ion drift energy is 49 eV.<sup>22,23</sup> This streaming plasma can be thought of as, and is indeed, a low energy ion beam within its own background sea of cold, space-charge-neutralizing electrons and provides a very convenient way of doing extremely low energy ion implantation. A number of technical difficulties are avoided and the required experimental setup becomes quite simple.

The Au ion implantation doses chosen for the present work are based on the results of previous work<sup>24</sup> in which we investigated the electrical conductivity of Au-implanted PMMA in the transition regime between insulating polymer and conducting doped polymer. This prior work is relevant to the present work and we summarize it here. Au-PMMA buried conducting layers were formed in the way described here, and the electrical conductivity measured *in situ* as a function of ion implantation dose. The conductivity mechanism in this regime can be described in the frame of percolation theory.<sup>25,26</sup> Briefly, electron transport through granular materials consisting of small conducting regions embedded in an insulating medium can occur through either of two possible processes or their combination. When the conducting elements are in geometric contact, the process is called *percolation*;<sup>27</sup> percolation refers to the flow of current through random resistor networks. When the conducting elements are not in geometric contact, interparticle tunneling<sup>28</sup> is dominant. Both processes may contribute separate percolation and tunneling currents; then the process is called tunneling percolation. According to many proposed theories of transport in isotropic percolating materials,<sup>27–32</sup> the dc bulk conductivity  $\sigma$  of a metal/insulator composite, near the critical conductor/insulator transition, is given by the power law  $\sigma \approx \sigma_0(x-x_c)^t$ , where  $\sigma_0$  is a proportionality constant,  $x$  is the normalized metal atom concentration of the conducting phase,  $x_c$  is the critical concentration, or the percolation threshold, below which the composite has zero conductivity, and  $t$  is the “critical exponent.” There are three conduction regimes, which can be referred to the incident ion dose  $\phi$  as follows: (1) metallic or conductor,  $\phi > \phi_c$ , where  $\phi_c$  is the critical dose necessary to attain the critical concentration  $x_c$ ; (2) transition,  $\phi \approx \phi_c$ ; and (3) insulator or dielectric,  $\phi < \phi_c$ . For our system of PMMA implanted with low energy gold ions, the conductivity process is due only to percolation and the contribution from tunneling conduction is negligible.<sup>26,27</sup> In the metallic regime, the gold clusters contact each other and the composite behaves like a dirty metal; the resistivity is relatively low. It was shown<sup>24</sup> that for our system the critical dose  $\phi_c$  for percolation is  $\phi_c = 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and the maximum dose (saturation dose) is about  $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  when a coalesced gold film begins to evolve. In the present work, we have fabricated samples with two different doses:  $\phi_1 = 0.80 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and  $\phi_2 = 1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , as measured by Rutherford backscattering spectrometry (RBS). Thus, the first sample has  $\phi_1 < \phi_c$  and is an insulator, and the second sample has  $\phi_2 > \phi_c$  and is a dirty metal. Importantly, we point out that for the low ion energy used here, 49 eV, the implantation process does not create any target vacancies (H,

C, or O) either directly from the implanted Au ions or from the collision cascade; for Au ions implanted into PMMA, TRIM (Ref. 33) reveals that vacancy formation requires a minimum ion energy of greater than 100 eV. Thus, carbonization of the polymer by the ion bombardment process as a conductivity mechanism is ruled out.

The implantation process has been modeled by the TRIDYN computer simulation program,<sup>34,35</sup> and transmission electron microscopy (TEM) was performed to image the nanoclusters formed. UV-visible (ultraviolet to visible light range) spectroscopy was performed on the samples and an SPR effect was detected.

## II. MATERIAL AND METHODS

PMMA films were formed on three different kinds of substrates: one was a polymeric resin suitable for TEM cross section preparation, the second was a piece of glassy carbon suitable for RBS analysis, and the third was a glass slide suitable for UV-visible (ultraviolet to visible light range) spectroscopy. All substrates were thoroughly cleaned and then heated to 150 °C for 10 min to eliminate moisture from the surface. PMMA 950k A2 (2% PMMA, molecular weight of 950 000, dissolved in anisole) from Microchem Corp. was spin coated onto each substrate at 4000 rpm for 50 s to obtain a film  $\sim 60 \text{ nm}$  thick, after which the samples were baked at 180 °C for 20 min to eliminate the cast solvent.

We used the TRIDYN (Refs. 34 and 35) computer simulation program, a dynamic version of the widely used Monte Carlo TRIM (Refs. 33 and 36) (“transport and range of ions in matter,” also called SRIM, for “the stopping and range of ions in matter”) program, to calculate the expected depth profiles of the ion implanted gold for various incident ion doses. The code is based on a binary atomic collision model and allows simulation of ion-matter interactions that occur when a fast beam of energetic ions bombards a given target. TRIDYN is particularly well suited to the present work in that it takes into account changes in the target composition as the implantation proceeds—as Au is implanted into the PMMA, the target evolves away from pure PMMA to PMMA + Au. Importantly, we note that TRIDYN has been demonstrated<sup>37</sup> to provide a reasonable model for similar energies and doses as used in the present work in spite of TRIM program limitations at very low energies ( $< 1 \text{ eV/amu}$ ).<sup>34,35</sup> Simulations were performed for gold ions with energy of 49 eV incident at 90° into a PMMA surface. The PMMA substrate model was as given by SRIM:<sup>33</sup> the composition is 53.3% H, 33.3% C, and 13.4% O, with binding surface energies of 2, 7.41, and 2 eV, respectively.

Samples were prepared for TEM by ultramicrotomy cutting. Some TEM samples were prepared by removing a thin strip of material containing the buried layer and tilting it through 90°, thus obtaining a small, thin sample of the buried layer as seen in the top view. The electron microscopy analysis employed a LEO 906E (Zeiss, Germany) transmission electron microscope.

The vacuum arc plasma technique used by us has been fully described elsewhere.<sup>20,21</sup> Briefly, a repetitively pulsed

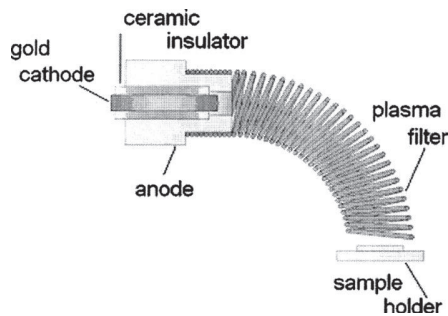


FIG. 1. Simplified schematic of the cathodic arc plasma gun with filter.

vacuum arc plasma gun equipped with a gold cathode was used to form a dense gold plasma, which was then transported through a 90° bent solenoidal magnetic filter to remove any solid particulates (cathode debris) from the plasma stream. For the work described here, the plasma pulses were 5 ms long and the repetition rate was 1 pulse/s. The three substrates to be implanted were positioned close together laterally and about 7 cm distant from the exit of the plasma filter. Note that in this approach the implantation beam (the streaming plasma) is a broad beam and not a scanned (focused) beam as in conventional semiconductor implanters. The implanted ion dose (number of gold ions implanted per cm<sup>2</sup>) was estimated from the number of plasma pulses using a prior calibration involving measurement of deposited film thickness (for much greater cumulative dose than used here) as a function of the number of pulses; the actual implantation dose was measured subsequently by Rutherford backscattering spectrometry. As is conventional in the ion implantation community, we use the term “dose” rather than “fluence.” The whole system is mounted inside a vacuum chamber with a base pressure of about 10<sup>-6</sup> torr (10<sup>-4</sup> Pa). A simplified schematic of the setup is shown in Fig. 1.

For optical characterization of the Au-implanted polymer, we used a UV-visible-NIR (ultraviolet to near infrared) spectrophotometer (Cary 500, Varian) to measure light absorption over the wavelength range from 200 to 3300 nm. UV-visible spectroscopic analysis is important for determining the composite conditions for which the absorption is generated by a SPR, and the UV absorption spectra will be also used to estimate the dimensions of the gold clusters.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the TRIDYN-predicted Au depth profiles for the two incident ion doses  $\phi_1 = 0.80 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and  $\phi_2 = 1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Arbitrarily defining the width  $L$  of the buried Au layer as the distance between the depth extensions for which the fractional Au concentration is 0.001, we obtain  $L = 6.0 \text{ nm}$  for the sample at dose  $\phi_1$ , and  $L = 7.5 \text{ nm}$  for the sample at dose  $\phi_2$ .

Cross-sectional TEM images are shown in Fig. 3, and in Fig. 4 is the top view (in these images, the width of the layer, ~50–75 nm, is simply the width of the strip of sample that was cut). The average thickness of the visible metal-polymer layer, as measured from the TEM images of Fig. 3, is  $L$

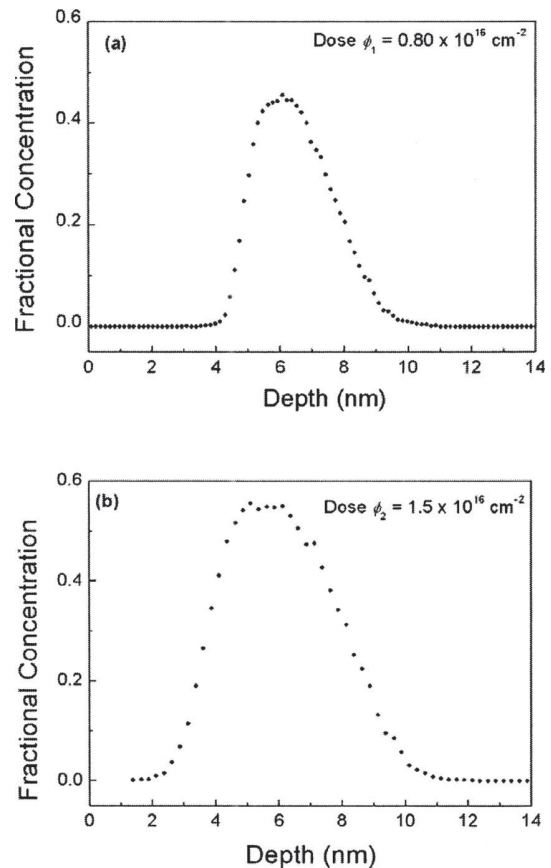


FIG. 2. TRIDYN-simulated implantation profiles for samples with doses of (a)  $0.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and (b)  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

$\approx 5.5 \text{ nm}$  for the sample at dose  $\phi_1$  and  $L \approx 7.8 \text{ nm}$  for the sample at dose  $\phi_2$ . These data are summarized in Table I. Thus, the layer widths predicted by the TRIDYN simulations are in good agreement with the widths measured from the TEM images. The TEM images in Fig. 4 show clearly that the composite structure is formed from gold nanoclusters. Several such images were analyzed by computer image processing software to provide statistical data from approximately 300 clusters for the sample with dose  $\phi_1$  and about 500 clusters for the sample with dose  $\phi_2$ , obtaining average cluster diameters  $D_{\text{mean}}$  of 5.12 and 6.30 nm, respectively. Thus, the mean cluster diameter is little less than the buried

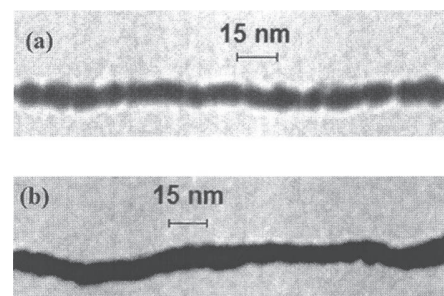


FIG. 3. TEM cross-sectional images of buried layer profiles for samples with doses of (a)  $0.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and (b)  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

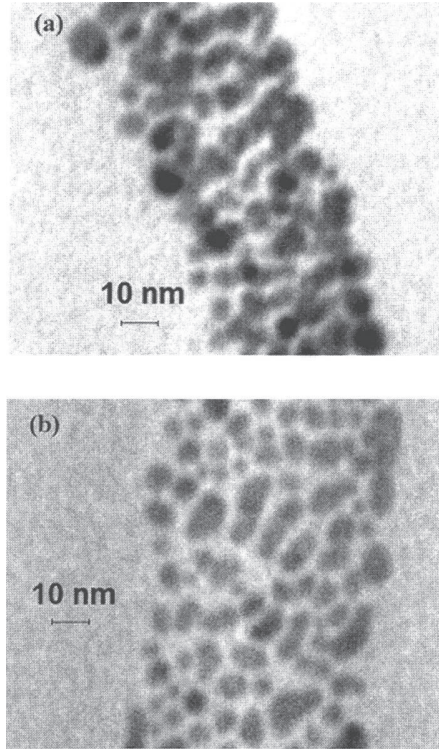


FIG. 4. Top-view TEM images for samples with doses of (a)  $0.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and (b)  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

layer thickness. These results are shown by the histograms in Fig. 5 and also in Table I.

According to Kreibig and Vollmer,<sup>4,38,39</sup> the absorption coefficient  $\kappa(\lambda)$  due to metallic clusters embedded in a polymer is given as a function of wavelength  $\lambda$  by

$$\kappa(\lambda) = \frac{108NV\epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}, \quad (1)$$

where the electromagnetic field interacts with  $N$  gold metallic clusters per unit volume, each of volume  $V$  and dielectric function  $\epsilon(\lambda) = \epsilon_1(\lambda) + i\epsilon_2(\lambda)$ , embedded in a PMMA dielectric medium with dielectric constant  $\epsilon_m$ . When the clusters are of diameter small compared to the wavelength  $\lambda$  of the incident radiation ( $D \ll \lambda$ ), only the dipole term contributes<sup>4,38,39</sup> to the absorption (quasistatic regime). Then the optical response of the metal particles is given by the dielectric function  $\epsilon(\lambda)$  and the optical response of the surrounding PMMA medium is given by its frequency-

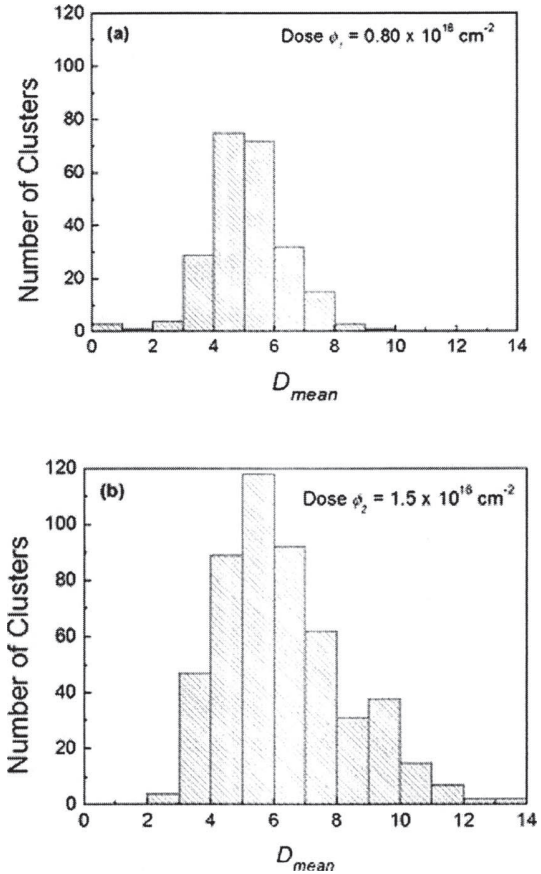


FIG. 5. Diameter statistics of gold clusters formed in PMMA.

independent dielectric constant  $\epsilon_m$ . The optical path length  $L$  is the width of the buried layer, and the absorbance  $A(\lambda)$  is then given by the equation<sup>39</sup>

$$A(\lambda) = \frac{\kappa(\lambda)/\ln(10)}{L}. \quad (2)$$

Measured absorbance curves  $A(\lambda)$  for the high dose and low dose samples are shown in Fig. 6. The absorbance for both samples has a maximum at  $\lambda_0 = 610 \text{ nm}$ , and for this  $\lambda_0$  the gold dielectric function has components  $\epsilon_1(\lambda_0) \approx -9.95$  and  $\epsilon_2(\lambda_0) \approx 1.201$ . These values have been obtained using the table given by Weber,<sup>40</sup> where the dielectric function  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  was computed taking into account the complex index of refraction  $n + ik$ , remembering that  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$  and  $\epsilon_2 = 2nk$  for nearest photon energy corresponding to  $\lambda_0$

TABLE I. Width of the buried layer as calculated from TRIDYN computer simulation and as measured by TEM, and cluster diameter as measured by TEM for metal-polymer composite samples formed by both low dose and high dose ion implantation. The values given are means.

		Sample with dose $\phi_1 = 0.80 \times 10^{16}$	Sample with dose $\phi_2 = 1.5 \times 10^{16}$
Simulated	TRIDYN buried layer width ( $L$ ) (nm)	6.0	7.5
Experimental	TEM buried layer width ( $L$ ) (nm)	5.5	7.8
	Mean cluster diameter ( $D_{\text{mean}}$ ) (nm)	5.12	6.30

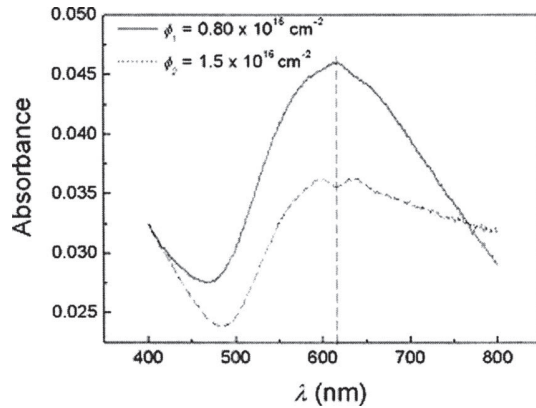


FIG. 6. Absorption  $A(\lambda)$  spectra showing SPR peaks.

=610 nm (2.00 eV). Since for PMMA  $\epsilon_m \approx 4.5$ ,<sup>41</sup> we obtain  $\epsilon_1/\epsilon_m \approx -2.21$ , and according to Kreibig and Vollmer,<sup>4</sup> when the embedding media (here the polymer) has  $\epsilon_m \neq 1$  and  $\epsilon_1/\epsilon_m \approx -2$ , the absorption is due to plasmon resonance. We thus interpret the absorption peak  $A(\lambda_0)$  as being due to a surface plasmon resonance.

Note that the shapes of the two absorbance  $A(\lambda)$  spectra in Fig. 6 are different. For the low dose sample (dose  $\phi_1$ ), we have a single well-defined peak, corresponding to an SPR effect due to well-separated nanoparticles with diameter of  $D_{\text{mean}}=5.12$  nm, whereas the high dose sample (dose  $\phi_2$ ) with nanoparticle diameter of  $D_{\text{mean}}=6.30$  nm shows two close peaks (or a “peak split”), an effect that occurs because of agglomeration. In the latter case, the absorbance is due also to agglomeration of particles<sup>4</sup> and not only to well-separated particles as occurs for dose  $\phi_1$ . Indeed, since  $\phi_2 > \phi_c$ , the gold nanoparticles begin to coalesce, providing electrical conductivity by geometric contact.

Now let us estimate the mean cluster diameter using the light absorbance process described in Eq. (1). Assuming that each cluster has diameter  $D$  and volume  $V=(\pi/6)D^3$  and substituting  $V$  into Eq. (1), we see that  $D$  is given by

$$D = \left[ \frac{\kappa(\lambda)\lambda}{3\pi^2 N \epsilon_m^{3/2}} \frac{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m^1)^2 + \epsilon_2^2}{\epsilon_2} \right]^{1/3}. \quad (3)$$

To estimate  $D$  from Eq. (3) we use the values of  $L$ ,  $N$ ,  $A(\lambda)$ ,  $\epsilon_1(\lambda)$ , and  $\epsilon_2(\lambda)$  at  $\lambda=\lambda_0=610$  nm, and  $\epsilon_m$  and  $\kappa(\lambda)$  as given by Eq. (2) to obtain  $D=4.1$  nm. From Fig. 5 we see that the diameters  $D$  lie in the range of  $2 \leq D_{\text{mean}} \leq 12$  nm. Thus we can, in this way, say that the estimated value  $D$  provides further evidence of an SPR effect in our gold-polymer composite.

The high dielectric constant of PMMA leads to a redshift of the gold plasmon peak, as can be seen from Eq. (3). This, in turn, means that the plasmon peak at this wavelength ( $\lambda \sim 610$  nm) can be obtained using smaller nanoparticle size than for other matrix materials with lower dielectric constant. Additional advantages of the approach described here are the high transparency and ease of fabrication of the PMMA-Au composite.

#### IV. CONCLUSION

A near-surface buried layer of gold nanoclusters was formed by very low energy ion implantation of gold ions into PMMA resist using a cathodic vacuum arc plasma source. Good agreement was found between the observed TEM buried layer images and the TRIDYN simulation results, showing the suitability of TRIDYN for the selection of implantation doses and to simulate the Au profiles within the PMMA film. The TEM images also reveal the nanocluster nature of the buried gold layer, showing particles with average diameter of about 5 nm for samples with implantation dose of  $\phi_1=0.80 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>2</sup> and about 6 nm for samples with implantation dose of  $\phi_2=1.5 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>2</sup>. Optical absorption spectra indicate a SPR effect for both doses. For implantation dose  $\phi_1$ , the Au-PMMA composite does not show percolation, while for implantation dose  $\phi_2$ , we know from our previous electrical measurements that the aggregates formed from the implanted gold are statistically connected. This happens because there is more gold, and thus the aggregates are bigger and start come into physical contact. We have seen the effect of this agglomeration in the peak split of the optical spectrum which occurs because of SPR coupling of nearby nanoparticles. For this reason, we can relate it to electrical percolation information, as the SPR effect is size and agglomeration state dependent. The estimated cluster size of  $D=4.1$  nm obtained from Eq. (3) shows that the cluster diameters responsible for the plasmon resonance are about the same as the measured values shown in the histograms in Fig. 5. The composite thin film material formed and explored here shows interesting optical and electrical properties and could have application in a number of areas, including biological sensors and photonics.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil. The authors are grateful to the Institute of Ion Beam Physics and Materials Research at the Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, Germany, for the TRIDYN\_FZR computer simulation code. They also thank “Laboratório de Materiais por Feixes Iônicos” (LAMFI) for the RBS analysis and “Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação” (LACIFID) for UV-visible-NIR spectrophotometry and, in particular, J. F. D Chubaci for valuable discussions about this characterization technique.

<sup>1</sup>G. Mie, Ann. Phys. **25**, 377 (1908).

<sup>2</sup>A. Heilmann, *Polymer Films with Embedded Metal Nanoparticles* (Springer, New York, 2008).

<sup>3</sup>S. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, Berlin, 2007).

<sup>4</sup>U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, Berlin, 1995).

<sup>5</sup>L. Nicolais and G. Carotenuto, *Metal-Polymer Nanocomposites* (Wiley, New Jersey, 2005).

<sup>6</sup>B. Auguie and W. Barnes, Phys. Rev. Lett. **101**, 143902 (2008).

<sup>7</sup>J. Marguerite, J. Gonzalo, C. N. Afonso, A. Malayah, D. B. Murray, and L. Saviot, Nano Lett. **6**, 2037 (2006).



- <sup>8</sup>V. M. Shalaev and S. Kawata, *Nanophotonics with Surface Plasmons* (Elsevier, Oxford, 2007).
- <sup>9</sup>E. Hutter and J. H. Fendler, *Adv. Mater.* (Weinheim, Ger.) **16**, 1685 (2004).
- <sup>10</sup>I. H. El-Sayed, X. Huang, and M. A. El-Sayed, *Nano Lett.* **5**, 829 (2005).
- <sup>11</sup>A. L. Stepanov and R. I. Khaibullin, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **7**, 108 (2004).
- <sup>12</sup>J. Y. Sze, B. K. Tay, C. I. Pakes, D. N. Jamieson, and S. Prawer, *J. Appl. Phys.* **98**, 066101 (2005).
- <sup>13</sup>Y. Wu, T. Zhang, H. Zhang, X. Zhang, Z. Deng, and G. Zhou, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **169**, 89 (2000).
- <sup>14</sup>W. Zhou and Z. L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology—Techniques and Applications* (Springer, New York, 2006).
- <sup>15</sup>M. Aktary, M. Stepanova, and S. K. Dew, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 768 (2006).
- <sup>16</sup>K. Suzuki and B. W. Smith, *Microolithography: Science and Technology*, 2nd ed. (Taylor & Francis, London, 2007).
- <sup>17</sup>M. J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication—The Science of Miniaturization*, 2nd ed. (CRC, New York, 2002).
- <sup>18</sup>F. S. Teixeira, R. D. Mansano, M. C. Salvadori, M. Cattani, and I. G. Brown, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 053702 (2007).
- <sup>19</sup>F. S. Teixeira, M. C. Salvadori, M. Cattani, and I. G. Brown, *J. Appl. Phys.* **105**, 064313 (2009).
- <sup>20</sup>M. C. Salvadori, I. G. Brown, A. R. Vaz, L. L. Melo, and M. Cattani, *Phys. Rev. B* **67**, 153404 (2003).
- <sup>21</sup>I. G. Brown, *Annual Review of Materials Science* (Annual Reviews, Palo Alto, CA, 1998), Vol. 28.
- <sup>22</sup>D. R. Martins, M. C. Salvadori, P. Verdonk, and I. G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1969 (2002).
- <sup>23</sup>A. Anders and G. Y. Yushkov, *J. Appl. Phys.* **91**, 4824 (2002).
- <sup>24</sup>M. C. Salvadori, M. Cattani, F. S. Teixeira, and I. G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 073102 (2008).
- <sup>25</sup>D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory* (Taylor & Francis, London, 1994).
- <sup>26</sup>J. P. Clerc, V. A. Podolsky, and A. K. Sarychev, *Eur. Phys. J. B* **15**, 507 (2000).
- <sup>27</sup>S. Vionnet-Menot, C. Grimaldi, T. Maeder, S. Strässler, and P. Ryser, *Phys. Rev. B* **71**, 064201 (2005).
- <sup>28</sup>P. Sheng, B. Abeleson, and A. Arie, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 44 (1973).
- <sup>29</sup>S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 69 (1976).
- <sup>30</sup>A. Sur, J. L. Lebowitz, J. Marro, M. H. Kalos, and S. Kirkpatrick, *J. Stat. Phys.* **15**, 345 (1976).
- <sup>31</sup>M. E. Levinshtein, B. I. Shklovskii, M. S. Shur, and A. L. Efros, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **69**, 386 (1975).
- <sup>32</sup>E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance* (Springer, Berlin, 2002).
- <sup>33</sup>J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon, New York, 1985); see also [www.SRIM.org](http://www.SRIM.org).
- <sup>34</sup>W. Möller and W. Eckstein, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **2**, 814 (1984).
- <sup>35</sup>W. Möller, W. Eckstein, and J. P. Biersack, *Comput. Phys. Commun.* **51**, 355 (1988).
- <sup>36</sup>J. F. Ziegler, *J. Appl. Phys.* **85**, 1249 (1999).
- <sup>37</sup>S. Y. Chun, *J. Ceram. Proc. Res.* **4**, 115 (2003).
- <sup>38</sup>H. Amekura, Y. Takeda, and N. Kishimoto, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **222**, 96 (2004).
- <sup>39</sup>S. Link and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8410 (1999).
- <sup>40</sup>J. M. Weber, *Handbook of Optical Materials* (CRC, Boca Raton, FL, 2003).
- <sup>41</sup>B. J. Huard, A. Sulpizio, N. Stander, K. Todd, B. Yang, and D. Goldhaber-Gordon, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 236803 (2007).

## **ANEXO F**

**Artigo publicado no periódico “Journal of Applied Physics”**

## Structural properties of buried conducting layers formed by very low energy ion implantation of gold into polymer

F. S. Teixeira,<sup>1</sup> M. C. Salvadori,<sup>2,a)</sup> M. Cattani,<sup>2</sup> and I. G. Brown<sup>3,b)</sup>

<sup>1</sup>*Polytechnic School, University of São Paulo, Avenida Professor Luciano Gualberto, Travessa R-158, CEP 05508-900 São Paulo, SP, Brazil*

<sup>2</sup>*Institute of Physics, University of São Paulo, C.P. 66318, CEP 05315-970 São Paulo, SP, Brazil*

<sup>3</sup>*Lawrence Berkeley National Laboratory, 1 Cyclotron Road, Berkeley, California 94720, USA*

(Received 22 July 2009; accepted 29 July 2009; published online 14 September 2009)

We have investigated the fundamental structural properties of conducting thin films formed by implanting gold ions into polymethylmethacrylate (PMMA) polymer at 49 eV using a repetitively pulsed cathodic arc plasma gun. Transmission electron microscopy images of these composites show that the implanted ions form gold clusters of diameter  $\sim 2$ –12 nm distributed throughout a shallow, buried layer of average thickness 7 nm, and small angle x-ray scattering (SAXS) reveals the structural properties of the PMMA-gold buried layer. The SAXS data have been interpreted using a theoretical model that accounts for peculiarities of disordered systems. © 2009 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3212574]

Conducting thin films composed of metallic clusters embedded in a polymeric matrix have been investigated because of their interesting physical and chemical properties and their potential technological applications in the fields of plastic electronics,<sup>1</sup> photonics,<sup>2,3</sup> and chemical/biosensing<sup>4–6</sup> systems. These composites have been formed using a broad range of techniques, including sputtering, chemical reduction, photo reduction, emulsion, laser vaporization,<sup>2–6</sup> and metal ion implantation<sup>3,7–10</sup> into polymer targets. For all fabrication techniques, the electrical conductivity of the film formed is highly dependent on the relative concentration of metal in the polymer and on the way the metal is arranged. In general, the metallic part is composed by clusters of monomers that are the smallest gold nanoparticles. As the amount of metal increases, these clusters start to connect generating at the same time an abrupt increase of electrical conductivity. This critical point, called the percolation threshold,<sup>9,11–13</sup> occurs when the metal ion implantation dose reaches a critical value  $\phi_c$ .

In prior work, we have fabricated thin buried layers of polymethylmethacrylate (PMMA)-Au composite by implanting very low energy (49 eV) Au ions into polymer. We have analyzed the composite percolation critical properties with electrical measurements,<sup>9,10</sup> lithographic properties,<sup>10</sup> surface plasmon resonance effects,<sup>2–6</sup> and the size distribution of the gold clusters by transmission electron microscopy (TEM) imaging.<sup>10</sup> In the work described here, we have used small angle x-ray scattering (SAXS)<sup>14</sup> analysis to obtain detailed information about the structural properties of the electrically conducting composite, and we describe a theoretical model that matches the observations well. Thin, subsurface layers of (PMMA)-Au composite were formed by Au implantation at a dose  $\phi = 1.5 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>, close to but greater than the critical percolation dose  $\phi_c = 1.0 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> as determined

in our prior work,<sup>10,14</sup> thus assuring that the samples display conducting behavior.

The polymer films were prepared by spin coating of 2% diluted PMMA 950.000 g/mol in anisol (950 k A2, from Microchem Corp.) onto a  $15 \times 15$  mm<sup>2</sup> mica substrate, and subsequent heating for 20 min at 180 °C to evaporate the casting solvent. Very low energy ion implantation was accomplished using a streaming (unidirectionally drifting) charge-neutral plasma formed by a vacuum arc plasma gun, an approach that for the lowest energies has a number of advantages over conventional ion beam formation and deceleration, as previously discussed.<sup>9,10</sup> For Au, the ion drift energy is 49 eV.<sup>15,16</sup> The vacuum arc plasma technique used by us has been fully described in Refs. 17 and 18. Briefly, a repetitively pulsed vacuum arc plasma gun equipped with a gold cathode is used to form a dense gold plasma, which is then transported through a 90° bent solenoid magnetic filter to remove any solid particulates (cathode debris) from the plasma stream. For the present work, the plasma pulses were 5 ms long with a repetition rate of 1 pulse/s; polymer samples were positioned some 7 cm from the filter exit. The implanted ion dose was determined from the number of plasma pulses using a prior calibration involving measurement of deposited film thickness (for much greater cumulative dose than used here) as a function of number of pulses.

Figure 1 shows a typical TEM image of a buried conducting layer; (note that in this image, the width of the visible layer,  $\sim 65$  nm, is simply the width of the strip of sample that was cut, and not the thickness of the buried layer). TEM images taken in different directions reveal<sup>10</sup> that the Au-polymer composite layer is of average thickness  $\sim 7$  nm formed by gold clusters with sizes between 2 and 12 nm. However, TEM analysis is not sufficiently accurate to provide detailed information about the monomer size (the smallest gold nanoparticles), the geometric distribution of the monomers inside the clusters, and how the clusters are arranged in the composite. To obtain this precise structural information, we used SAXS. As is well known, SAXS mea-

<sup>a)</sup>Electronic mail: mcsalvadori@if.usp.br.

<sup>b)</sup>Electronic mail: igbrown@comcast.net.

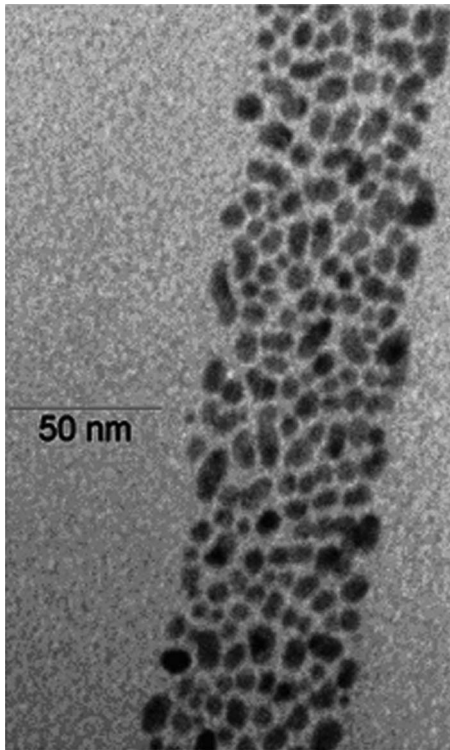


FIG. 1. Typical top view TEM image of a section of a conducting PMMA-Au film. (Note that in this image the width of the visible layer,  $\sim 65$  nm, is simply the width of the strip of sample that was cut, and not the thickness of the buried layer).

surements, in combination with suitable theoretical models that account for disordered system peculiarities, are of fundamental importance to the characterization of nanostructured materials.<sup>13</sup> Clusters of metallic nanoparticles,<sup>19,20</sup> silica,<sup>21,22</sup> and globular micelles<sup>23</sup> have been analyzed using the SAXS technique.

The x-ray scattering intensity  $I(q)$  is experimentally determined as a function of the scattering vector  $q$  whose modulus is given by  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ , where  $\lambda$  is the x-ray wavelength and  $\theta$  is the small scattering angle.<sup>14</sup> Since our composite films are macroscopically isotropic, the intensities depend only on the modulus of  $q$ , simply indicated by  $I(q)$ . For SAXS measurements of our conducting layer, we used SAXS Nanostar from Bruker Instruments, with the samples inside a vacuum chamber. The parameters were x-ray wavelength  $\lambda = 1.5418$  Å,  $q$  range from 0.14 up to 1.0 nm<sup>-1</sup>, and 3 h of data collection. Figure 2 shows the measured intensity  $I(q)$  as a function of  $q$  compared with the theoretical estimates presented in the following.

The theoretical  $I(q)$  predictions seen in Fig. 2 have been obtained using the theoretical models presented by T. Freltoft *et al.*,<sup>21</sup> J. Teixeira,<sup>22</sup> and S. H. Chen *et al.*<sup>23</sup> Our calculations have been done assuming that our composites are monodisperse, that is: (a) It is formed by equal spherical gold monomers with radius  $r_o$  and uniform electronic density  $\rho$ ; (b) the monomers form dense mass fractal clusters, and (c) all clusters of the sample have the same number of monomers. As consequence of these assumptions,<sup>22,23</sup> all clusters have the same mass fractal dimension  $D$  and the same correlation distance  $\xi$ . The meaning of  $\xi$  is only qualitative and

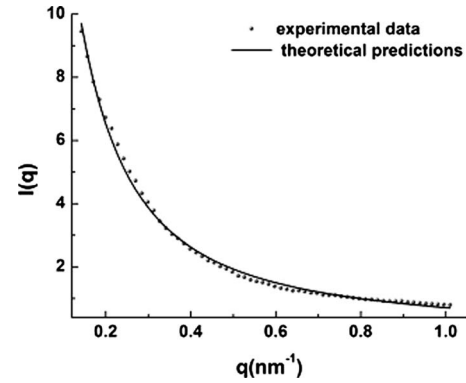


FIG. 2. Comparison between the measured and the predicted scattered intensities  $I(q)$  as a function of scattering vector  $q$ . The experimental SAXS data are indicated by dots and the theoretical estimates by a continuous line.

has to be made precise in any particular situation. In a general way, it represents the characteristic distance above which the mass distribution in the sample is no longer described by a fractal law.

In principle, the intensity  $I(q)$  would depend on two different kinds of fractalities: (a) Boundary surface fractality of the monomers<sup>13,24</sup> and (b) mass fractality of the monomer ensemble. We suppose that the surface fractality of the monomer surfaces is negligible. For these conditions, the SAXS scattering amplitude  $I(q)$  for our composites (monodisperse, dense, and having only a mass fractality) must obey the following equation<sup>21-23</sup>

$$I(q) = I_0(q)S(q) = N_0 \Delta\rho^2 v_0^2 F(q)^2 S(q), \quad (1)$$

where  $N_0$  is the number of monomers of the sample,  $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ ,  $\rho_0$  is the uniform PMMA electronic density,  $v_0$  is the monomer volume, and the function  $F(q)$ , called the *single-particle form factor*, is defined by

$$F(q) = \frac{3[\sin(qr_0) - qr_0 \cos(qr_0)]}{(qr_0)^3}, \quad (2)$$

and, finally, the function  $S(q)$ , called the *structure factor of the particle centers*,

$$S(q) = 1 + \frac{1}{(qr_0)^D} \frac{D\Gamma(D-1)}{[1 + 1/(q\xi)^2]^{(D-1)/2}} \sin[(D-1)\tan^{-1}(q\xi)], \quad (3)$$

where  $\Gamma(x)$  is the gamma function of argument  $x$  and  $\xi$  is the *correlation length*.<sup>21</sup> In general,  $S(q)$  can be considered as the form factor of an ensemble of fractal objects distributed on a larger scale in space.

When  $q\xi \ll 1$  and consequently  $qr_0 \ll 1$ , it can be shown<sup>21</sup> that  $I_0(q) \rightarrow N_0(\Delta\rho)^2 v_0^2$  and  $S(q) \rightarrow \Gamma(D+1) \times (\xi/r_0)^D \{1 - [D(D+1)/6]q^2\xi^2\}$ . In this  $q$  region,  $I(q)$  becomes

$$\begin{aligned}
 I(q) &= N_0(\Delta\rho)^2 v_0^2 \Gamma(D+1) (\xi/r_0)^D \left[ 1 - \frac{D(D+1)q^2 \xi^2}{6} \right] \\
 &\approx N_0(\Delta\rho)^2 v_0^2 \Gamma(D+1) (\xi/r_0)^D \exp\left[ -\frac{D(D+1)q^2 \xi^2}{6} \right],
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

which has<sup>21</sup> a generalized Guinier-type behavior.

According to Eq. (4), the *generalized gyration radius*  $R_g(D, \xi)$  for spherical particles is given by

$$R_g(D, \xi) = [D(D+1)/2]^{1/2} \xi \tag{5}$$

instead of  $R_g = (3/5)^{1/2} r_0$  as predicted by Guinier<sup>14</sup> when the mass fractality is negligible. From Eqs. (4) and (5), we obtain that for fractal systems, due to correlation effects, the monomers can be taken as assembled in clusters with radius  $R_g$ . In other words,  $R_g \sim \xi$  defines the radius of the clusters inside of which correlation effects are important. The correlation length  $\xi$  represents the characteristic distance above which the mass distribution in the sample is no longer described by a fractal law.

Equations (1)–(3) were used to fit the experimental data  $I(q)$ , as shown in Fig. 2, in terms of the adjustable parameters  $D$ ,  $\xi$ , and  $r_0$ . The best fit values obtained for these parameters are  $D=1.68$ ,  $\xi=12.7$  nm, and  $r_0=1.3$  nm. Consequently, the gyration radius  $R_g$  defined by Eq. (5) is equal to  $R_g=19$  nm. As shown in Fig. 2, there is a very good agreement between the experimental  $I(q)$  data and the theoretical predictions. Additionally, our  $D$ ,  $\xi$ , and  $r_0$  values that are very reasonable from the physical point of view are quite similar to those found in recent work on metal-polymer composites<sup>19,20</sup> using the SAXS technique. From these results, we can conclude that the fundamental structural properties of our conducting PMMA-Au film can be well described assuming that it is a monodisperse composite with the following properties: (a) Formed by equal spherical gold monomers with radius  $r_0=1.3$  nm, smooth surfaces, and uniform electronic density, and (b) composed by equal dense clusters with radius  $R_g=19$  nm, mass fractality  $D=1.68$ , and correlation length  $\xi=12.7$  nm. In addition, since our composite is a conductor, there is electrical contact (statistical geometric contact) between the clusters in order to create a

path for electron conduction, as defined by percolation theory.<sup>11</sup>

This work was supported by the Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil. We thank “Laboratório de Cristalografia” (LCr-IFUSP) for the use of SAXS Nanostar (Bruker) equipment as well the support given by Professor Dr. M.C.A. Fantini and A.C. Franco. For the Transmission Electron Microscopy images, we acknowledge Dr. S.M. Carneiro from “Instituto Butantã, Laboratório de Biologia Celular.” We also thank V. Paiva and others for the support at library (IFUSP).

<sup>1</sup>D. Voss, *Nature (London)* **407**, 442 (2000).

<sup>2</sup>U. Kreibitz and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, Berlin, 1995).

<sup>3</sup>A. L. Stepanov and R. I. Khaibullin, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **7**, 108 (2004).

<sup>4</sup>V. M. Shalaev and S. Kawata, *Nanophotonics with Surface Plasmons* (Elsevier, Oxford, 2007).

<sup>5</sup>E. Hutter and J. H. Fendler, *Adv. Mater.* **16**, 1685 (2004).

<sup>6</sup>T. H. El-Sayed, X. Huang, and M. A. El-Sayed, *Nano Lett.* **5**, 829 (2005).

<sup>7</sup>J. Y. Sze, B. K. Tay, C. I. Pakes, D. N. Jamieson, and S. Praver, *J. Appl. Phys.* **98**, 066101 (2005).

<sup>8</sup>Y. Wu, T. Zhang, H. Zhang, X. Zhang, Z. Deng, and G. Zhou, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **169**, 89 (2000).

<sup>9</sup>M. C. Salvadori, M. Cattani, F. S. Teixeira, and I. G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 073102 (2008).

<sup>10</sup>F. S. Teixeira, M. C. Salvadori, M. Cattani, and I. G. Brown, *J. Appl. Phys.* **105**, 064313 (2009).

<sup>11</sup>D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, 2nd ed. (Taylor & Francis, London, 1994).

<sup>12</sup>S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 69 (1976).

<sup>13</sup>M. Sahimi, *Heterogeneous Materials I, Interdisciplinary Applied Mathematics* (Springer-Verlag, New York, 2003).

<sup>14</sup>A. Guinier and G. Fournet, *Small Angle Scattering X-Rays* (Wiley, New York, 1955).

<sup>15</sup>D. R. Martins, M. C. Salvadori, P. Verdonk, and I. G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1969 (2002).

<sup>16</sup>A. Anders and G. Y. Yushkov, *J. Appl. Phys.* **91**, 4824 (2002).

<sup>17</sup>M. C. Salvadori, I. G. Brown, A. R. Vaz, L. L. Melo, and M. Cattani, *Phys. Rev. B* **67**, 153404 (2003).

<sup>18</sup>I. G. Brown, *Annual Review of Materials Science* (Annual Reviews, Palo Alto, 1998), Vol. 28.

<sup>19</sup>J. M. Lin, T. L. Lin, U. S. Jeng, Y. J. Zhong, C. T. Yeh, and T. Y. Chen, *J. Appl. Crystallogr.* **40**, s540 (2007).

<sup>20</sup>T. Hashimoto, K. Saijo, M. Harada, and N. Toshima, *J. Chem. Phys.* **109**, 5627 (1998).

<sup>21</sup>T. Freltoft, J. K. Kjems, and S. K. Sinha, *Phys. Rev. B* **33**, 269 (1986).

<sup>22</sup>J. Teixeira, *J. Appl. Crystallogr.* **21**, 781 (1988).

<sup>23</sup>S. H. Chen and J. Teixeira, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2583 (1986).

<sup>24</sup>H. D. Bale and P. W. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 596 (1984).

## **ANEXO G**

**Artigo submetido para o periódico “Journal of Applied Physics”**

**Determination of the Fundamental Structure of Disordered Gold-Polymer Thin  
Films using Small Angle X-ray Scattering**

**F. S. Teixeira**

*Polytechnic School, University of São Paulo*

*Avenida Professor Luciano Gualberto, Travessa R-158, CEP 05508-900*

*São Paulo, S.P. Brazil*

**M. C. Salvadori\* and M. Cattani**

*Institute of Physics, University of São Paulo, C.P. 66318, CEP 05315-970*

*São Paulo, S.P. Brazil*

**I. G. Brown**

*Lawrence Berkeley National Laboratory, 1 Cyclotron Rd., Berkeley,*

*California 94720*

**Abstract**

We have investigated the fundamental structure of disordered gold-polymer thin films using Small Angle X-ray Scattering (SAXS) techniques by the comparison of the experimental results with appropriate theoretical models. The films, formed of gold nanoclusters, were fabricated by very low energy gold ion implantation into PMMA (polymethylmethacrylate) polymer. The PMMA-Au films have monodispersive or polydispersive characteristics depending on the implanted gold ion dose.

---

\* Electronic mail: *mcsalvadori@if.usp.br*

Keywords: SAXS, fractal behavior, correlation effects, gold nanostructures, metal-polymer composites, metal ion implantation

## 1. INTRODUCTION

Small Angle X-ray Scattering (SAXS) techniques together with suitable theoretical analysis, using models that account for disordered system peculiarities, are of fundamental importance for the characterization of nanostructured materials<sup>1</sup>. Aggregates of metallic nanoparticles<sup>2,3</sup>, silica<sup>4,5</sup> and globular micelles<sup>6</sup> have been investigated in this way<sup>7,8</sup>.

In the work described here we have used SAXS techniques and theoretical models<sup>4-9</sup> to determine the disordered structure of PMMA-Au composite films. These composites, having interesting and technologically important electrical<sup>10</sup>, lithographic<sup>11</sup> and optical properties<sup>12</sup>, were made by implanting gold ions at very low energy (about 49 eV) into PMMA polymer; very low energy ion implantation is often referred to as “subplantation”, and this is the appropriate terminology here. The subplanted ions form a ~ 6 nm layer of polymer-passivated gold nanoclusters



just a  $\sim 4$  nm nanometers below the PMMA surface. The clusters have sizes of about 6 nm.<sup>12</sup>

The formation and characteristics of gold nanoclusters are a current research issue because of their potential application in areas such as photonics and biosensing<sup>13-18</sup>. We chose PMMA polymer in our work because of its good optical and dielectric properties and because it immediately passivates the implanted ions. Additionally, PMMA provides a convenient route to microfabrication of the nanoparticle composite, since it can readily be lithographed using several different kinds of irradiation (electron beam, X-ray and deep-UV)<sup>19-22</sup>. Micro or nanolithography of the composite allows the efficient manufacture of miniature shapes for specific applications.

We have found in SAXS a very powerful tool for investigation of our aggregates, given the variety of theoretical models available that include real system features such as fractality<sup>23,24</sup> and other physical correlations. The understanding of such properties is of extreme importance for understanding of the electrical, optical and chemical behavior that can arise. Thus we have utilized SAXS analysis to provide detailed information about the structural properties of our metal-polymer composites.

In Section 2 below, we briefly describe our film fabrication techniques and show the experimental results of our SAXS measurements of the scattering

intensities  $I(q)$  of the films. In Section 3 the measured  $I(q)$  are analyzed using appropriate theoretical approaches in order to determine the fundamental structures of our PMMA–Au films. In Section 4 we discuss the results and provide a conclusion.

## 2. EXPERIMENTAL

Films were formed on a mica substrate on which PMMA was spun to a thickness of approximately 50 nm, using a spin coater at 4000 rpm for 50 seconds, followed by curing at 180 °C for 20 minutes. Ion implantation was done using a repetitively-pulsed cathodic arc plasma gun, described in detail elsewhere<sup>10-12,25,26</sup>, which produces a unidirectional stream of fully ionized metal plasma (in this case gold plasma) in pulses of duration 5 ms at a repetition rate of 1 Hz. Base pressure in the vacuum chamber was  $6 \times 10^{-6}$  Torr ( $\sim 8 \times 10^{-4}$  Pa). It is known from prior work<sup>27,28</sup> that the gold plasma ions formed in this way have a directed energy of 49 eV, thus providing a very convenient way of doing ion implantation at this very low energy. The PMMA sample is positioned so as to allow the plasma to bombard it at normal incidence. Gold ions were subplanted into the PMMA surface. In previous work we have investigated the subplanted material using TEM (transmission electron microscopy) and we have found<sup>12</sup> that the buried gold atoms agglomerate

into nanoclusters of diameter about 6 nm, in a layer about 4 nm below the surface. We have also carried out Monte-Carlo computer simulations of low energy implantation and found<sup>11</sup> good agreement with the TEM data.

We made three different kinds of subplanted samples using three different implanted gold ion doses, chosen according to the electrical characteristics<sup>10,11</sup> of the PMMA/gold materials that show different behavior at different doses. Our samples were formed using doses of  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ,  $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and  $0.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ; we refer these samples as film 1, 2 and 3, respectively. Film 1 is a conducting metal-polymer composite with gold nanoclusters that are (statistically) in geometric contact, forming percolating<sup>10</sup> conducting paths through the buried layer in the film. Film 2 was formed at a dose corresponding to the percolation threshold, and film 3 was formed at a dose less than that corresponding to the percolation threshold.

SAXS (Small Angle X-ray Scattering) measurements were carried out in vacuum ambient using a SAXS Nanostar System from Bruker Instruments. In this technique as employed here<sup>7,8</sup>, X-rays at a wavelength of  $1.5418 \text{ \AA}$  are passed through a area region of the sample, approximately  $3 \text{ mm}^2$ , and scattered by the sample. The X-ray scattering intensity  $I(q)$  is experimentally determined as a function of the scattering vector  $\mathbf{q}$  whose modulus is given by  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ , where  $\lambda$  is the X-ray wavelength and  $\theta$  is the scattering angle. Since our composite films are macroscopically isotropic (within the subplanted layer), the intensities

depend only on the modulus of  $q$ , which for SAXS is given by  $q \approx (2\pi/\lambda) \theta$ . The magnitude  $q$  of  $q$  is directly linked to the size of the scattering objects; lower  $q$  values correspond to larger features while higher  $q$  values correspond to smaller scattering centers.

Figure 1 shows the experimentally measured intensities  $I(q)$  as a function of  $q$  for films 1, 2 and 3.

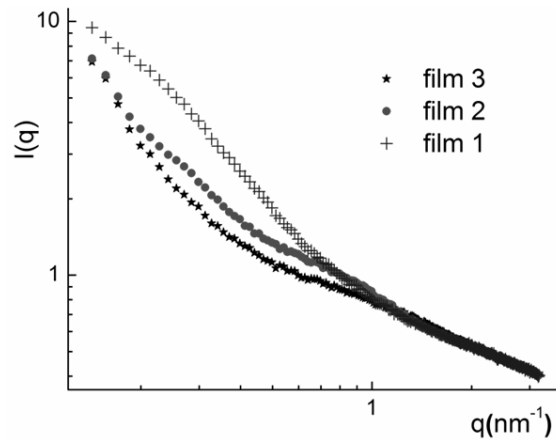


Fig. 1. SAXS-measured  $I(q)$  vs.  $q$  for films 1, 2 and 3, formed with gold doses  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ,  $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and  $0.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , respectively.

In the next section we analyze these results using suitable SAXS theoretical models.

### 3. SAXS THEORETICAL ANALYSIS

To determine the fundamental structural properties of our three PMMA–Au films we analyze the experimental intensities  $I(q)$  using well established SAXS theoretical approaches<sup>1,4-8,29</sup>. Thus, we will analyze the  $I^{(n)}(q)$  (for the films  $n = 1, 2$  and 3) spectra for two different  $q$  regions. In Section 3.1, where  $I^{(n)}(q)$  obeys the decaying exponential function  $I^{(n)}(q) \sim q^{-\gamma^{(n)}}$ , that will be described by the “*generalized Porod law*”. In Section 3.2  $I_n(q)$  will be described by a *structure form factor*. For the best fit determination of the parameters described in section 3.2, we used the differential evolution algorithm proposed by Wormington<sup>31</sup>.

#### 3.1. The intensities $I(q) \sim q^{-\gamma}$ described by the *generalized Porod law*.

We verify that for relatively large  $q$  values the intensities  $I^{(n)}(q)$  (for the films  $n = 1, 2$  and 3) can be fitted by a decaying exponential function,  $I^{(n)}(q) \sim q^{-\gamma^{(n)}}$ . For the film 1,  $I^{(1)}(q) \sim q^{-0.56}$  for  $q$  in the range  $\{q^{(1)}\} = 3.13 \geq q \geq 1.0 \text{ nm}^{-1}$ , for the film 2,  $I^{(2)}(q) \sim q^{-0.53}$  for  $q$  in the range  $\{q^{(2)}\} = 3.13 \geq q \geq 0.5 \text{ nm}^{-1}$  and for the film 3,  $I^{(3)}(q) \sim q^{-0.57}$  for  $q$  in the range  $\{q^{(3)}\} = 3.13 \geq q \geq 0.4 \text{ nm}^{-1}$ .

Note that these intensities  $I^{(n)}(q)$  cannot be explained by the known Porod law<sup>3-8</sup>  $I(q) \sim q^{-4}$ . To describe the intensities  $I^{(n)}(q) \sim q^{-\gamma^{(n)}}$  it is necessary to take into account simultaneously the mass fractality  $D$  of the sample and the monomers

surface fractality  $D_s$ , where we define monomers here by the smallest scattering unit of the sample. So, taking into account the effects of both fractalities, it can be shown<sup>1,9</sup> that  $I(q)$  must be given by

$$I(q) \sim q^{-(2D - D_s)} \quad (3.1.1)$$

which is the “*generalized Porod law*”. In this way we see that  $\gamma = 2D - D_s$ .

Therefore, to determine the surface fractality  $D_s$  it is necessary first to evaluate the mass fractality  $D$ . This will be done, in what follows, by analyzing our low  $q$  range experimental data.

### 3.2. Intensities Described by the Structure Form Factors

In this Section we will study the intensities  $I^{(n)}(q)$  for  $q$  values that are outside the regions  $\{q^{(n)}\}$  considered in Section (3.1). We will show that the  $I^{(n)}(q)$  for low  $q$  range can be perfectly described using the *structure form factor* approach.<sup>29</sup>

#### a) Film 1

The  $I^{(1)}(q)$  scattering data in the  $q$  range  $0.14 \leq q \leq 1.00 \text{ nm}^{-1}$  cannot be described by a decaying exponential law. Film 1, a conducting composite, was fabricated to be just above the percolation threshold of the critical insulator-conductor transition<sup>10</sup>. In a recent work we have shown<sup>30</sup> that  $I_1(q)$  in this  $q$  range can be well explained assuming that the material is a monodisperse composite<sup>29</sup>,

that is, the material fulfills the following conditions: (a) all clusters of film 1 have approximately the same number of monomers  $N^{(1)}$  with the same gyration radius  $R_g$ , (b) the clusters are formed of equal spherical gold monomers with radius  $r_o$  with uniform electronic density  $\rho$ , (c) the monomers form dense mass fractal clusters, and (d) all clusters have the same mass fractal dimension  $D$  and consequently<sup>29</sup> the same correlation distance  $\xi$ . The correlation distance  $\xi$  represents the characteristic distance above which the mass distribution in the sample is no longer described by a fractal law<sup>29</sup>.

Since in the considered  $q$  region the mass fractality  $D$  plays the fundamental role<sup>1,9,29</sup> the scattering amplitude  $I^{(1)}(q)$  for our monodisperse film 1 must obey the equation<sup>4-6,29,30</sup>

$$I^{(1)}(q) = I_o(q)S(q) = N_{01}N^{(1)}\Delta\rho^2v_o^2F^{(1)}(q)^2S^{(1)}(q) \quad (3.2.1)$$

where  $N^{(1)}$  is the number of clusters in film 1,  $N_{01}$  is the number of monomers in each cluster,  $\Delta\rho = \rho - \rho_o$  and  $\rho_o$  is the uniform PMMA electronic density,  $v_o$  is the monomer volume. The function  $F^{(1)}(q)$ , called the *single-particle form factor*, is defined by

$$F^{(1)}(q) = \frac{3[\sin(qr_o^{(1)}) - qr_o^{(1)} \cos(qr_o^{(1)})]}{(qr_o^{(1)})^3} \quad (3.2.2)$$

and finally, the function  $S^{(1)}(q)$ , called the *mass fractal structure factor*, or simply *structure factor* of the particle centers, is defined by

$$S^{(1)}(q) = 1 + \frac{1}{(qr_o^{(1)})^{D_1}} \frac{D^{(1)}\Gamma(D^{(1)} - 1)}{[1 + 1/(q\xi^{(1)})^2]^{D^{(1)}/2}} \sin[(D^{(1)} - 1)\tan^{-1}(q\xi^{(1)})] \quad (3.2.3)$$

where  $\Gamma(x)$  is the gamma function with argument  $x$  and  $\xi^{(1)}$  is the correlation length<sup>4-6,29</sup>.

When  $q\xi_1 \ll 1$  and consequently  $qr_o \ll 1$ , it can be shown<sup>4,29</sup> that  $I_o(q) \rightarrow N^{(1)}N_{o1}(\Delta\rho)^2 v_o^2$  and  $S^{(1)}(q) \rightarrow \Gamma(D^{(1)} + 1)(\xi^{(1)} / r_o^{(1)})^{D^{(1)}} \{1 - [D^{(1)}(D^{(1)} + 1)/6]q^2(\xi^{(1)})^2\}$ .

In this  $q$  region  $I^{(1)}(q)$  becomes

$$\begin{aligned} I^{(1)}(q) &= N^{(1)}N_{o1}(\Delta\rho)^2 v_o^2 \Gamma(D^{(1)} + 1) \left(\xi^{(1)} / r_o^{(1)}\right)^{D^{(1)}} \left[1 - \frac{D^{(1)}(D^{(1)} + 1)q^2 \xi^{(1)2}}{6}\right] \\ &\approx N^{(1)}N_{o1}(\Delta\rho)^2 v_o^2 \Gamma(D^{(1)} + 1) \left(\xi^{(1)} / r_o^{(1)}\right)^{D^{(1)}} \exp\left[-\frac{D^{(1)}(D^{(1)} + 1)q^2 \xi^{(1)2}}{6}\right] \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

which has<sup>4-6,29</sup> a generalized Guinier-type behavior.

The *generalized gyration radius*  $R_g(D, \xi)$  for spherical particles is given by

$$R_g(D^{(1)}, \xi^{(1)}) = R_g^{(1)} \left[ \frac{D^{(1)}(D^{(1)} + 1)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \xi^{(1)} \quad (3.2.5)$$

instead of  $R_g = (3/5)^{1/2}r_o$ , predicted by Guinier<sup>4-6,29</sup> neglecting the mass fractality.

From (3.2.4) and (3.2.5) we verify that for fractal systems, due to correlation



effects, the monomers can be taken as assembled in clusters with radius  $R_g$ . In other words,  $R_g \sim \xi$  defines the radius of the clusters inside of which correlation effects are important.

Equations (3.2.1) – (3.2.3) were used to fit the experimental data  $I^{(1)}(q)$  shown in Fig.1 in terms of the adjustable parameters  $D^{(1)}$ ,  $\xi^{(1)}$  and  $r_o^{(1)}$ . The best fit values obtained for these parameters are  $D^{(1)} = 1.70 \pm 0.02$ ,  $\xi^{(1)} = 13.08 \pm 0.62$  nm and  $r_o^{(1)} = 1.64 \pm 0,04$  nm. Consequently, the gyration radius defined by (3.2.5) is equal to  $R_g^{(1)} = 19.81$  nm. Fig. 2 shows the measured intensities compared with our theoretical predictions. There is excellent agreement between the experimental values and the theoretical predictions.

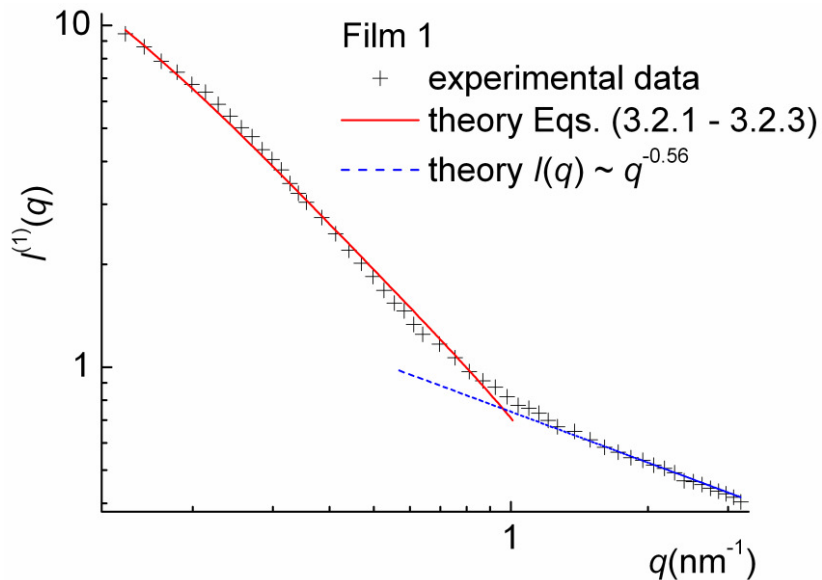


Fig. 2.  $I^{(1)}(q)$  as a function  $q$  for film 1. The experimental values are indicated by crosses. The theoretical predictions given by Eqs. (3.2.1)–(3.2.3) are indicated by a

continuous line in the interval  $0.14 \leq q \leq 1.0 \text{ nm}^{-1}$ , and the theoretical predictions given by the Eq.(3.1.1) are indicated by a dashed line in the interval  $\{q^{(1)}\} = 1.00 \leq q \leq 3.13 \text{ nm}^{-1}$ .

### b) Films 2 and 3.

For these non-percolated films 2 and 3 it was not possible to explain the intensities  $I^{(2)}(q)$  and  $I^{(3)}(q)$  (shown in Fig.1) assuming that they are monodisperse composites. We will show that for these films  $I(q)$  can be well explained by modeling them as *dilute polydisperse* aggregates formed by a dilute collection of  $N$  fractal clusters which have radius  $\{R_{gi}\}_{i=1,\dots,N}$ , each with  $N_{oi}$  monomers.<sup>29</sup> Indicating the number of clusters with radius  $R_{gi} = R_i$  by  $N(i)_{i=1,\dots,N}$ , the SAXS intensity generated by this polydisperse aggregate<sup>29</sup> is proportional to  $I_{poly}(q)$  that is given by

$$I_{poly}(q) = \sum_{i=1..N} N(i) I_i(q) \quad (3.2.6),$$

where  $I_i(q) = I_{oi}(q) S_i(q)$ ,

$$I_{oi}(q) = N_{oi} N(1) \Delta\rho^2 v_0^2 P(q) = N_{oi} N(1) \Delta\rho^2 v_0^2 \left\{ \frac{3[\sin(qr_0) - qr_0 \cos(qr_0)]}{(qr_0)^3} \right\}^2,$$

$$P(q) = \left\{ \frac{3[\sin(qr_0) - qr_0 \cos(qr_0)]}{(qr_0)^3} \right\}^2,$$

and

$$S_i(q) \sim 1 + (1/qr_o)^D \left\{ \frac{D\Gamma(D-1)}{[1 + 1/(q\xi_i)^2]^{(D-1)/2}} \right\} \sin[(D-1) \tan^{-1}(q\xi)]. \quad (3.2.7)$$

Taking into account that the factor  $(\Delta\rho)^2 v_o^2 P(q)$  is the same for all clusters, the intensity  $I_{poly}(q)$  given by (3.2.1) can be written as

$$I_{poly}(q) = (\Delta\rho)^2 v_o^2 P(q) \sum_{i=1..N} N(i) N_{oi} S_i(q) \quad (3.2.8)$$

For a *monodisperse* sample formed by  $N$  identical clusters, the intensity  $I_{mon}(q)$ , using (3.2.8), is simply given by  $I_{mon}(q) = N N_o (\Delta\rho)^2 v_o^2 P(q) S(q)$ , as seen in Section (3.1).

With this model let us investigate film 2 assuming that the film is composed of only two different kind of clusters, with radius  $R_{g1}^{(2)} = R_1^{(2)}$  and  $R_{g2}^{(2)} = R_2^{(2)}$ . Taking  $R_{g2}^{(2)} > R_{g1}^{(2)}$ , we have  $\xi_2^{(2)} > \xi_1^{(2)}$ . In this way, in the  $q$  region where  $q\xi_2^{(2)} \ll 1$  and  $qr_o \ll 1$  we get

$$S_1^{(2)}(q) \sim \Gamma(D^{(2)} + 1) (\xi_1^{(2)} / r_o^{(2)})^{D^{(2)}} \exp\left[ \frac{-(R_{g1}^{(2)})^2 q^2}{3} \right], \quad (3.2.9)$$

where  $R_{g_1}^{(2)} = [D^{(2)}(D^{(2)} + 1)/2]^{1/2} \xi_1^{(2)}$ , according to (3.2.4) and (3.2.5),

respectively. Similarly, in the region where  $q\xi_2^{(2)} \ll 1$  and  $qr_o \ll 1$  we have

$$S_2^{(2)}(q) \sim \Gamma(D^{(2)} + 1) (\xi_2^{(2)} / r_o^{(2)})^{D^{(2)}} \exp\left[\frac{-(R_{g_2}^{(2)})^2 q^2}{3}\right] \quad (3.3.0)$$

with  $R_{g_2}^{(2)} = [D^{(2)}(D^{(2)} + 1)/2]^{1/2} \xi_2^{(2)}$ . Consequently,

$$I^{(2)}_{poly}(q) \sim v_o^2 P(q) \{f_1^{(2)} S_1^{(2)}(q) + f_2^{(2)} S_2^{(2)}(q)\} \sim f_1^{(2)} I_1^{(2)}(q) + f_2^{(2)} I_2^{(2)}(q) \quad (3.3.1),$$

where  $f_1^{(2)}$  and  $f_2^{(2)}$ , with  $f_1^{(2)} + f_2^{(2)} = 1$ , are the fractions of clusters 1 and 2, respectively.<sup>29</sup>

The function  $I^{(2)}_{poly}(q)$  defined by Eq. (3.3.1) can be used to obtain a best fit to the experimental data  $I^{(2)}(q)$  given in Fig. 3 in terms of the adjustable parameters  $r_o^{(2)}$ ,  $D^{(2)}$ ,  $f_1^{(2)}$ ,  $f_2^{(2)}$ ,  $\xi_1^{(2)}$  and  $\xi_2^{(2)}$ , and these parameters can in this way be determined. With the best fit approach we found that  $r_o^{(2)} = 1.59 \pm 0.04$ ,  $R_{gl}^{(2)} = 18.80$  nm,  $f_1^{(2)} = 0.370 \pm 0,008$ ,  $\xi_1^{(2)} = 10.85 \pm 0,20$  nm,  $R_{g_2}^{(2)} = 4.34$  nm,  $f_2^{(2)} = 0.631 \pm 0,009$  and  $\xi_2^{(2)} = 2.98 \pm 0,08$  nm and  $D^{(2)} = 1.62 \pm 0.03$ .

Fig. 3 shows the measured intensities  $I^{(2)}(q)$  compared to the theoretical predictions given by Eq. (3.3.1) for small  $q$  values in the range  $0.14 \leq q \leq 0.41$

$\text{nm}^{-1}$ , and the theoretical predictions given by  $I^{(2)}(q) \sim q^{-\gamma^{(2)}}$ , where  $\gamma^{(2)} = 0.53$ , for  $q$  in the range  $\{q^{(2)}\} = 0.41 \leq q \leq 3.13 \text{ nm}^{-1}$ . Once again we see that there is excellent agreement between theory and experiment.

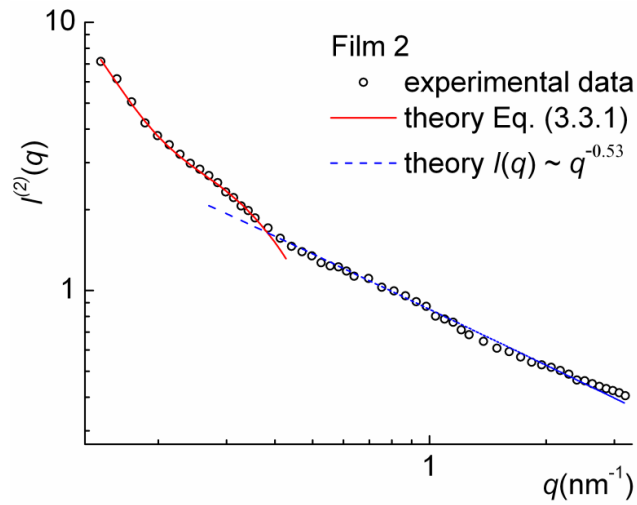


Figure 3.  $I^{(2)}(q)$  as a function of  $q$  for film 2. The experimental values are indicated by open circles. The theoretical predictions given by Eq. (3.3.1) are indicated by a continuous line in the interval  $0.14 \leq q \leq 0.41 \text{ nm}^{-1}$ , and the theoretical predictions given by the Eq.(3.1.1) are indicated by a dashed line in the interval  $\{q^{(2)}\} = 0.41 \leq q \leq 3.13 \text{ nm}^{-1}$ .

In the case of film 3, in order to explain the intensity  $I^{(3)}(q)$  we found that it was necessary to assume that the material is polydisperse, composed also by two different kinds of clusters with radius  $R_{g1}^{(3)}$ ,  $R_{g2}^{(3)}$  associated with correlation lengths  $\xi_1^{(3)}$ ,  $\xi_2^{(3)}$ , respectively. A structure function  $S_n^{(3)}(q)$ , with  $n = 1$  and 2

describes each cluster. Following the same procedure adopted to analyze film 2 we now have

$$I^{(3)}_{poly}(q) \sim v_o^2 P(q) \{ f_1^{(3)} S_1^{(3)}(q) + f_2^{(3)} S_2^{(3)}(q) \} \sim f_1^{(3)} I_1^{(3)}(q) + f_2^{(3)} I_2^{(3)}(q) \quad (3.3.2)$$

where  $f_1^{(3)}$  and  $f_2^{(3)}$ , with  $f_1^{(3)} + f_2^{(3)} = 1$ , are the fractions of clusters 1 and 2, respectively.

The function  $I^{(3)}_{poly}(q)$  defined by Eq. (3.3.2) can be used to obtain a best fit to the experimental data  $I^{(3)}(q)$  shown in Fig. 1 in terms of the adjustable parameters  $f_1^{(3)}, f_2^{(3)}, \xi_1^{(3)}, \xi_2^{(3)}$  which in this way can thus be determined. Using this best fit approach we find that  $r_o^{(3)} = 1.72 \pm 0.04$ ,  $R_{gl}^{(3)} = 14.926$  nm,  $f_1^{(3)} = 0.41 \pm 0.01$ ,  $\xi_l^{(3)} = 9.90 \pm 0.19$  nm,  $R_{g2}^{(3)} = 5.77$  nm,  $f_2^{(3)} = 0.58$ ,  $\xi_2^{(3)} = 3.829 \pm 0.08$  nm and  $D^{(3)} = 1.69 \pm 0.03$ .

Fig. 4 shows the measured intensities  $I^{(3)}(q)$  compared to the theoretical predictions given by Eq. (3.3.2) for small  $q$  values in the range  $0.14 \leq q \leq 0.41$  nm<sup>-1</sup>, and with the theoretical predictions given by  $I^{(3)}(q) \sim q^{-\gamma^{(3)}}$  where  $\gamma^{(3)} = 0.53$  for  $q$  in the range  $\{q^{(3)}\} = 0.41 \leq q \leq 3.13$  nm<sup>-1</sup>. From Fig. 4 we observe that there is a very good agreement between theory and experiment.

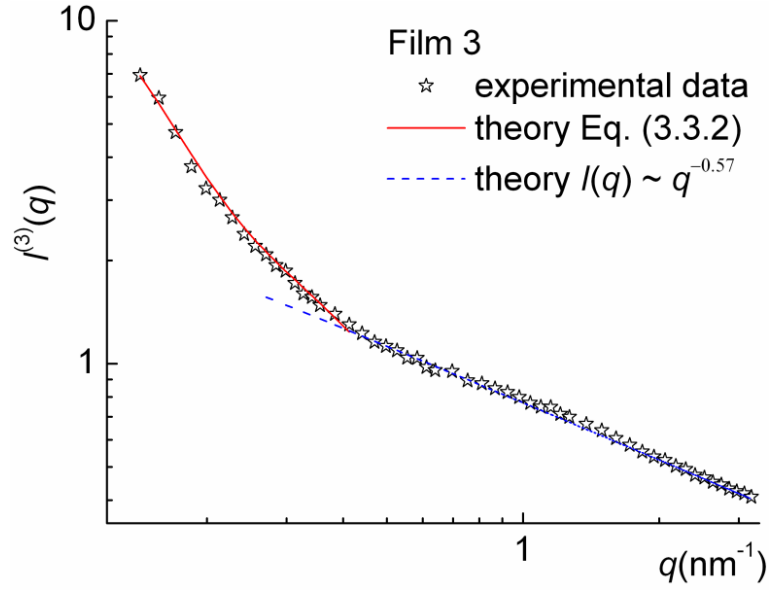


Fig. 4.  $I_3(q)$  as a function  $q$  for film 3. The experimental values are indicated by open stars. The theoretical predictions of Eq. (III.3.2) are indicated by a continuous line in the interval  $0.14 \leq q \leq 0.41 \text{ nm}^{-1}$ , and the theoretical predictions given by Eq.(3.1.1) are indicated by a dashed line in the interval  $0.41 \leq q \leq 3.13 \text{ nm}^{-1}$ .

Extensive studies<sup>24,32,33</sup> performed to determine the surface fractalities  $D_s$  have shown that  $3.0 \geq D_s \geq 2.0$  according to the predictions of Sayles and Thomas<sup>30,31</sup>. Thus, supposing that  $I(q) \sim q^{-\gamma}$  are due to mass and surface monomers fractalities we must expect that  $\gamma = 2D - D_s$ . In this way, the fractality  $D_s$  will be evaluated taking from  $D_s = 2D - \gamma$  and using the known  $\gamma$  and  $D$  values determined in the preceding Sections. These  $D_s$  values, together with the values of  $\gamma$  and  $D$ , are shown in Table 1, where we can see that there are very similar.

<b>Generalized Porod law</b>			
<b>Sample</b>	$\gamma$	$D_s$	$D$
<b>film 1</b>	$0.56 \pm 0.01$	2.84	$1.70 \pm 0.02$
<b>film 2</b>	$0.53 \pm 0.01$	2.71	$1.62 \pm 0.03$
<b>film 3</b>	$0.57 \pm 0.02$	2.81	$1.69 \pm 0.03$

Table 1. Values of the fundamental structure parameters  $D$ ,  $D_s$ , and the exponents  $\gamma$  for films 1, 2 and 3.

In table 2 we show a summary of the *fundamental structure parameters*: monomer sizes  $r_o$ , correlation lengths  $\xi$ , gyration radii  $R_g$  and their respective fractions  $f$ .

<b>Structure form factors approach</b>				
<b>Sample</b>	$R_g$ (nm)	fractions $f$	$\xi$ (nm)	$r_o$ (nm)
<b>film 1</b> ( <i>monodispersive</i> )	$R_g = 19.81$	-----	$\xi = 13.08 \pm 0.62$	$1.64 \pm 0.04$
<b>film 2</b> ( <i>polydispersive</i> )	$R_{g2}^{(1)} = 15.80$ $R_{g2}^{(2)} = 4.34$	$f_2^{(1)} = 0.370 \pm 0.008$ $f_2^{(2)} = 0.631 \pm 0.009$	$\xi_2^{(1)} = 10.85 \pm 0.20$ $\xi_2^{(2)} = 2.98 \pm 0.08$	$1.59 \pm 0.04$



<b>film 3</b> (polydisperse)	$R_{g3}^{(1)} = 14.92$ $R_{g3}^{(2)} = 5.77$	$f_3^{(1)} = 0.41 \pm 0,01$ $f_3^{(2)} = 0.58 \pm 0,01$	$\xi_3^{(1)} = 9.90 \pm 0.19$ $\xi_3^{(2)} = 3.82 \pm 0.08$	$1.72 \pm 0.04$

Table 2. Values of the fundamental structure parameters  $r_o$ ,  $R_g$  and the fractions  $f$  of the gyration radius for films 1, 2 and 3.

#### IV. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The analysis described in Section 3 provides very good agreement between the theoretical predictions and the experimental results for the intensities  $I^{(n)}(q)$  summarized in Section 2. We have shown that for the three films, due to both monomers surface fractalities and the samples mass fractalities, the scattering intensities can be explained by the *generalized Porod law* in the  $q$  regions defined by  $\{q^{(1)}\} = 3.13 \geq q \geq 1.0 \text{ nm}^{-1}$ ,  $\{q^{(2)}\} = 3.13 \geq q \geq 0.5 \text{ nm}^{-1}$  and  $\{q^{(3)}\} = 3.13 \geq q \geq 0.4 \text{ nm}^{-1}$ . For relatively small  $q$  values the intensities  $I^{(n)}(q)$  can be very well explained assuming film 1 to be *monodisperse* and films 2 and 3 *polydisperse* in the context of the *structure form factor* approach.<sup>4-8,29</sup>

Besides the good agreement obtained between the measured and predicted intensities  $I_n(q)$ , we see that our predicted values  $D$ ,  $D_s$ ,  $f$ ,  $R_g$ ,  $\xi$  and  $r_o$  are

reasonable from a physical point of view and similar to those found in other recent work on metal-polymer composites<sup>2,3</sup> using the SAXS technique.

Finally, let us remark that films 3, 2 and 1 were fabricated with increasing gold ion dose:  $0.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ,  $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , respectively. Film 1 is a conducting metal-polymer composite and films 2 and 3 are insulators. According to our theoretical analysis we see that as the dose increases the *polydispersivity* decreases: the insulator films 3 and film 2 are formed by two different gyration radius and film 1, which is conductor, is monodispersive. Also, interestingly, we can note an increase of the higher gyration radius as the gold dose is increased. However, the low  $q$  ranges behavior shows that the films have strong similarities concerning the mass fractal dimension and surface fractal dimension.

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

This work was supported by the Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil. We thank the Laboratório de Cristalografia (LCr-IFUSP) for the use of SAXS Nanostar (Bruker) equipment as well the support given by Prof. Dr. M.C.A. Fantini and A.C. Franco. We also thank the Ms. Virginia Paiva for support at the IFUSP library.

## REFERENCES

- <sup>1</sup> M.Sahimi. *Heterogeneous Materials I, Interdisciplinary Applied Mathematics*. (Springer -Verlag, New York, 2003)
- <sup>2</sup> J.-M. Lin, T.-L. Lin, U. -S. Jeng, Y.-J. Zhong, C.-T. Yeh and T.-Y. Chen, *J.Appl.Cryst.* **40**, s540 (2007).
- <sup>3</sup> T.Hashimoto, K.Saijo, M.Harada and N.Toshima, *J.Chem.Phys.* **109**, 5627 (1998).
- <sup>4</sup> T.Freltoft, J.K.Kjems and S.K.Sinha, *Phys.Rev.* **B33**, 269 (1986).
- <sup>5</sup> J.Teixeira, *J. Appl.Cryst.* **21**, 781 (1988).
- <sup>6</sup> S.H. Chen and J.Teixeira, *Phys.Rev.Lett.* **20**(1986).
- <sup>7</sup> A. Guinier and G. Fournet, *Small Angle Scattering X-Rays* (Wiley, New York, 1955).
- <sup>8</sup> O.Glatter and O.Kratky. *Small Angle Scattering X-Rays*. (Academic Press, New York, 1982).
- <sup>9</sup> H.D.Bale and P.W.Schmidt, *Phys.Rev.Lett.* **53**, 596(1984).
- <sup>10</sup> M. C. Salvadori, M. Cattani, F. S. Teixeira, and I. G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 073102 (2008).
- <sup>11</sup> F. S. Teixeira, M. C. Salvadori, M. Cattani, and I. G. Brown, *J. Appl. Phys.* **105**, 064313 (2009).

- <sup>12</sup> F. S. Teixeira, M. C. Salvadori, M. Cattani, S. M. Carneiro and I. G. Brown, J. Vac. Sci. Technol. B. **27(5)** (2009).
- <sup>13</sup> G. Mie, Ann. Phys. **25**, 377 (1908).
- <sup>14</sup> A. Heilmann, *Polymer Films with Embedded Metal Nanoparticles* (Springer, New York, 2008).
- <sup>15</sup> S. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, Berlin, 2007).
- <sup>16</sup> U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, Berlin, 1995).
- <sup>17</sup> L. Nicolais and G. Carotenuto, *Metal-Polymer Nanocomposites* (Wiley, New Jersey, 2005).
- <sup>18</sup> I. H. El-Sayed, X. Huang, and M. A. El-Sayed, Nano Lett. **5**, 829 (2005).
- <sup>19</sup> W. Zhou and Z. L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology – Techniques and Applications* (Springer, New York, 2006).
- <sup>20</sup> M. Aktary, M. Stepanova, and S. K. Dew, J. Vac. Sci. Tech. B **24**, 768 (2006).
- <sup>21</sup> K. Suzuki and B. W. Smith, *Microlithography: Science and Technology*, 2nd ed. (Taylor & Francis, London, 2007).
- <sup>22</sup> M. J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication – The Science of Miniaturization*, 2nd ed. (CRC, New York, 2002).
- <sup>23</sup> B.B.Mandelbrot. *The Fractal Geometry of Nature* (Freeman, San Francisco, 1982).

- <sup>24</sup> J.Feder, *Fractals*. (Plenum Press, New York, 1988).
- <sup>25</sup> D. R. Martins, M. C. Salvadori, P. Verdonk, and I. G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1969 (2002).
- <sup>26</sup> M. C. Salvadori, I. G. Brown, A. R. Vaz, L. L. Melo, and M. Cattani, *Phys. Rev. B* **67**, 153404 (2003).
- <sup>27</sup> A. Anders and G. Y. Yushkov, *J. Appl. Phys.* **91**, 4824 (2002).
- <sup>28</sup> I. G. Brown, "Cathodic Arc Deposition of Films", in *Annual Review of Materials Science* (Annual Reviews, Inc., Palo Alto, CA, 1998). Vol. 28.
- <sup>29</sup> M.Cattani, M.C.Salvadori and F.S.Teixeira. <http://arxiv.org/abs/0907.3131>
- <sup>30</sup> F.S.Teixeira, M.C.Salvadori, M.Cattani and I.G.Brown, *J. Appl. Phys.* **106**, 056106 (2009).
- <sup>31</sup> M. Wormington, C. Pannacione, K. M. Matney, K. Bowen, *Phil. Trans. R. Soc. London. A*, **357**, 2827-2848, 1999.
- <sup>32</sup> R. S. Sayles, T. R. Thomas, *Nature* **271**, 431-434, 1978
- <sup>33</sup> R. S. Sayles, T. R. Thomas, *Nature* **273**, 573, 1978

## **ANEXO H**

**Artigo publicado no periódico “Journal of Vacuum Science and  
Technology A”**

# Electrical, optical, and structural studies of shallow-buried Au-polymethylmethacrylate composite films formed by very low energy ion implantation

F. S. Teixeira<sup>a)</sup>

*Polytechnic School, University of São Paulo, Avenida Professor Luciano Gualberto, Travessa R-158, CEP 05508-900 São Paulo, Brazil*

M. C. Salvadori and M. Cattani

*Institute of Physics, University of São Paulo, C.P. 66318, CEP 05315-970 São Paulo, Brazil*

I. G. Brown

*Lawrence Berkeley National Laboratory, 1 Cyclotron Road, Berkeley, California 94720*

(Received 15 October 2009; accepted 8 February 2010; published 29 June 2010)

The authors present here a summary of their investigations of ultrathin films formed by gold nanoclusters embedded in polymethylmethacrylate polymer. The clusters are formed from the self-organization of subplanted gold ions in the polymer. The source of the low energy ion stream used for the subplantation is a unidirectionally drifting gold plasma created by a magnetically filtered vacuum arc plasma gun. The material properties change according to subplantation dose, including nanocluster sizes and agglomeration state and, consequently also the material electrical behavior and optical activity. They have investigated the composite experimentally and by computer simulation in order to better understand the self-organization and the properties of the material. They present here the results of conductivity measurements and percolation behavior, dynamic TRIM simulations, surface plasmon resonance activity, transmission electron microscopy, small angle x-ray scattering, atomic force microscopy, and scanning tunneling microscopy. © 2010 American Vacuum Society. [DOI: 10.1116/1.3357287]

## I. INTRODUCTION

We have explored a metal-polymer composite formed by gold ion subplantation into polymethylmethacrylate (PMMA) polymer. The electrical behavior,<sup>1,2</sup> lithographic properties,<sup>3</sup> optical activity,<sup>4</sup> and structure<sup>5,6</sup> were investigated.

Gold nanoclusters are a current issue of research due to their very interesting electrical, optical, and chemical properties, and their potential applications in areas such as electronics, photonics, and biosensing.<sup>7-12</sup> PMMA is the polymer of choice in our work because of its good optical and dielectric properties and its rapid passivation of implanted ions. Additionally, PMMA provides a very convenient approach to manipulation of nanoclusters within a composite since it can be lithographed in several different ways (electron beam, x ray, and deep-UV).<sup>13-16</sup>

A simplified schematic of the polymer is shown in Fig. 1. A thin film of PMMA, about 50 nm thick, is first spin coated onto a suitable substrate, and then subjected to very low energy (49 eV) ion implantation ("subplantation") by means of the drifting plasma formed by a vacuum arc plasma source. The result is a metal-polymer composite consisting of a shallow layer of gold nanoclusters (agglomerated from the implanted ions), about 6.5 nm below the polymer surface. The composite layer is of width equal to about the width of a single cluster since the clusters have an average size of about 6.5 nm. Thus we have a three-layered material

composed of a sequence, from the substrate to the surface, of PMMA film, shallow-buried composite of embedded Au nanoclusters, and an ultrathin film of surface polymer. These three layers can be electron beam lithographed<sup>3,13-16</sup> (Fig. 2) down to the substrate, providing miniaturization solutions and efficient micro- and nanoshapes for specific applications.

Our first experiment<sup>1</sup> was the determination of the electrical behavior of the metal-polymer composite film *in situ*, as a function of implantation dose (up to  $2 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>2</sup>). We found that our films behaved according to the percolation theory power law  $\sigma/\sigma_0 \approx (x-x_c)^t$ , where  $\sigma/\sigma_0$  is the measured metal/insulator composite conductivity ratio,  $x$  is the normalized concentration of the conducting phase atoms,  $x_c$  is the normalized critical concentration (percolation threshold), below which the composite has zero conductivity, and  $t$  is the critical exponent. A plot of conductivity versus implantation dose is shown in Fig. 3. We find that for our Au/PMMA composite,  $\sigma/\sigma_0 \approx (x-0.4)^{1.65}$ , where  $x_c=0.4$  corresponds to a critical dose of  $\phi_c=1.0 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>2</sup>. Since the critical exponent obeys the condition  $t < 2.0$ , we can conclude that the conductivity process for our composites is due only to percolation and that the contribution from tunneling conduction is negligible. (Percolation refers to current flow through a random resistor network formed by geometric contact between clusters, while tunneling occurs between separated clusters). We point out that the low energy implantation used here does not create any target vacancies or carbonization of the polymer, which can occur only for incident ion energy greater than

<sup>a)</sup>Electronic mail: nandast@if.usp.br

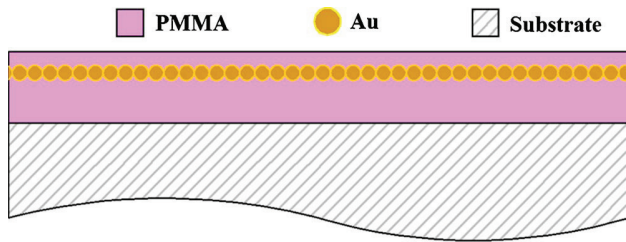


FIG. 1. (Color online) Simplified schematic of the Au-PMMA composite.

about 100 eV. Thus the electronic transport properties of the composite are due only to the gold phase embedded in the polymer. Figure 3 shows a conducting film (percolated) for dose greater than  $\phi_c$  ( $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ), a percolation dose  $\phi_c$  ( $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ), and an insulating film (nonpercolated) for dose less than  $\phi_c$  ( $0.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ).

The objective of the work described here was to explore the relationship between the electrical, optical, and structural properties of the composite material using sample films from different regimes of the percolation curve. We discuss some prior results of conductivity measurements and percolation behavior, dynamic TRIM (TRIDYN) simulations, surface plasmon resonance (SPR) activity, transmission electron microscopy (TEM), and small angle x-ray scattering (SAXS). We also describe a method for removing the surface polymer (above the gold cluster layer), which could be useful for manipulation of our Au nanocluster material for a variety of applications. This method allows us to characterize the samples using atomic force microscopy (AFM), and scanning tunneling microscopy (STM).

## II. MATERIAL AND METHODS

All of the films investigated here, whether conducting or insulating, consist of the same Au-PMMA composite films,

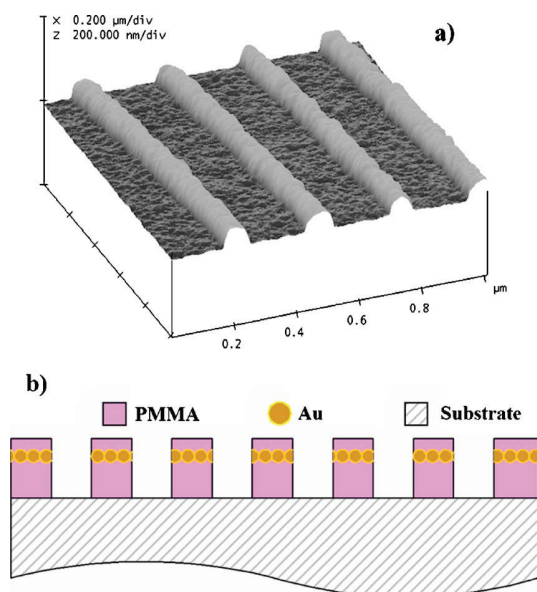


FIG. 2. (Color online) (a) AFM image of the three-layered material, electron beam lithographed down to the substrate and (b) a schematic representation of this structure.

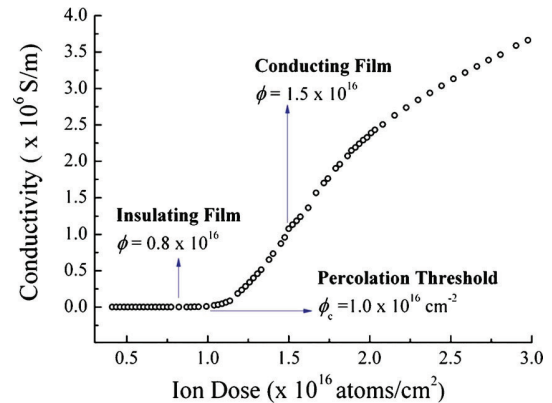


FIG. 3. Percolation behavior of the Au-PMMA composite thin films. Note that insulating films and conducting films correspond to different regimes of the percolation curve.

varying only in subplanted gold dose. The films were prepared on different substrates chosen according to the requirements of each characterization technique.<sup>1,3–5</sup> For all the experiments, the substrates were covered with approximately 50 nm of PMMA (950 000 g/mol molecular weight, with concentration of 2% in anisol, from Microchem Corp.) using a spin coater at 4000 rpm for 50 s and cured on a hot-plate at 180 °C for 20 min. For the gold implantation, the samples were positioned in a vacuum chamber with base pressure  $6 \times 10^{-6}$  Torr ( $\sim 8 \times 10^{-4}$  Pa), in which was installed a vacuum arc plasma gun, extensively described elsewhere.<sup>2,4,5,17–20</sup> Briefly, a stream of filtered gold plasma bombards the sample surface with an ion energy of 49 eV (a characteristic for gold plasma formed in this way<sup>17,19</sup>) and is thereby implanted into the sample.

The TRIDYN computer simulation code was used to calculate the depth profiles of the buried gold layer.<sup>21</sup> The TRIDYN (Refs. 22–24) program is a dynamic version of the widely used Monte Carlo transport and range of ions in matter<sup>25,26</sup> (TRIM) program, used to calculate the expected depth profiles of the ion implanted gold for various incident ion fluxes. Simulations were performed for gold ions of energy of 49 eV incident at 90° into a PMMA surface. The PMMA substrate model was as given by SRIM:<sup>25</sup> composition 53.3% H, 33.3% C, and 13.4% O, with binding surface energies of 2, 7.41, and 2 eV, respectively.

STM and AFM characterizations were performed using a Nanoscope IIIa from Digital Instruments (Santa Barbara, CA). For STM measurements we used samples that were conducting (i.e., sufficiently high implantation dose). Samples were prepared by detaching the near-surface layer of unaltered polymer (the surface portion of the polymer, as shown in Fig. 1) so as to allow imaging the Au nanoclusters at high resolution. For this we used the polymer polydimethylsiloxane (PDMS), prepared by mixing the silicone elastomer Sylgard 184 with curing agent (from Dow Corning) in 10:1 proportion. We waited for some polymerization (about 2 h) before applying the PDMS to the sample so as to not damage PMMA. The PDMS was peeled off, carrying the PMMA layer with it, after a waiting period of more than 24



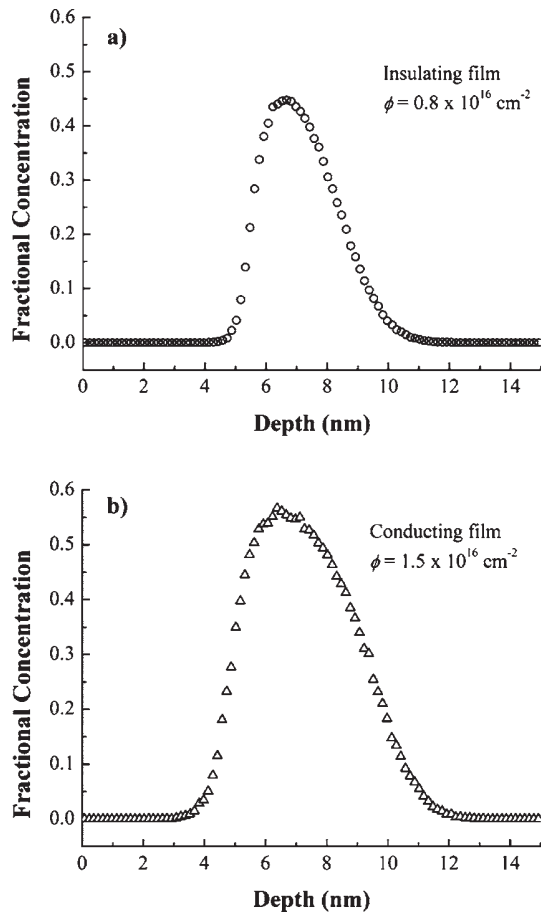


FIG. 4. TRIDYN depth profile for 49 eV Au implanted into PMMA to a dose of (a)  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and (b)  $0.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

h for complete ambient temperature polymerization. The detachment was accomplished using fine tweezers. We controlled the quality of the process by AFM. Having removed the surface PMMA layer, we proceeded with a conventional preparation of the sample for STM by placing it on a metallic holder and electrically connecting the gold film to the holder with silver paint. As the silver paint that we used contains ketone as a solvent, which dissolves PMMA, good electrical contact between the composite film and the metal mount could be formed. We used the STM images to obtain particle distribution histograms using scanning probe image processor software from Image Metrology A/S.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

The implanted ion range (the distance from the surface to the maximum of the implantation depth profile) was determined by TRIDYN simulation to be about 6.5 nm for both insulating and conducting films, and the widths of the buried, intermixed layer were about 5 and 7 nm for insulating and conducting films, respectively, as can be seen from Figs. 4(a) and 4(b). The simulations show an overlay of about 4 nm of unaltered polymer above the buried gold layer.

Transmission electron microscopy images confirm the structure found by simulation.<sup>4</sup> TEM images [Figs. 5(a) and

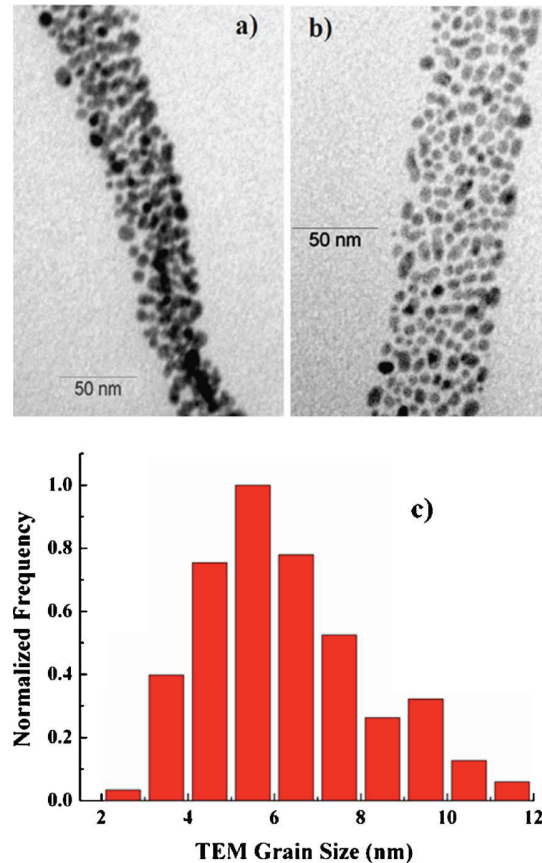


FIG. 5. (Color online) TEM images of the nanoclusters for a gold dose of (a)  $0.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and (b)  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . (c) Corresponding TEM grain size distribution.

5(b)] also reveal that the gold ions suffer agglomeration subsequent to the subplantation, forming polymer-passivated gold nanoclusters. Note that in these images the width of the visible layer, 65 nm, is simply the width of the strip of sample that was cut by ultramicrotomy, and not the thickness of the buried layer; in Fig. 5(a) the strip is a little twisted. Figure 5(a) reveals a composite formed by gold implantation at an ion dose of  $0.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , while Fig. 5(b) shows that formed at a dose of  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . The size distribution of the clusters is shown in Fig. 5(c); the average grain size is 6.3 nm.<sup>4</sup>

Figure 6(a) shows an AFM image after a partial “peeling away” of the PMMA layer above the Au-PMMA composite layer, using the detaching method described in Sec. II. One can clearly distinguish the remaining PMMA overlayer from the exposed gold region formed by fine grains. This AFM characterization was important in guiding us to the optimal PDMS polymerization times, as well the best procedure for detaching the PDMS+PMMA layer. Figure 6(b) shows a schematic representation of the detachment.

Subsequent to detachment of the PMMA layer, we were able to obtain high resolution STM images of the grain structure (Fig. 7) that show clearly a sub-10 nm distribution of the cluster size, as seen in Fig. 7(c); the average cluster size is about 6.2 nm. This result corroborates our previous TEM

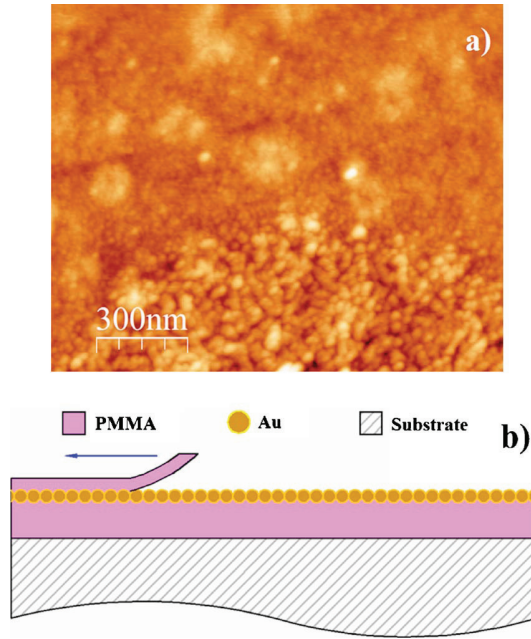


FIG. 6. (Color online) (a) AFM image showing the result of a partial PMMA peel-off; image  $z$  range is 10.4 nm. (b) Schematic representation of the process.

analysis. The peel-off technique used here could be of value for exposing the Au nanoclusters layers in a number of applications, as for biosensing purposes, where the solution with the molecules to be identified can be located immediately above the gold particles.

In prior work<sup>4</sup> we have investigated the optical activity of our Au nanocluster composites. We found that the Au-

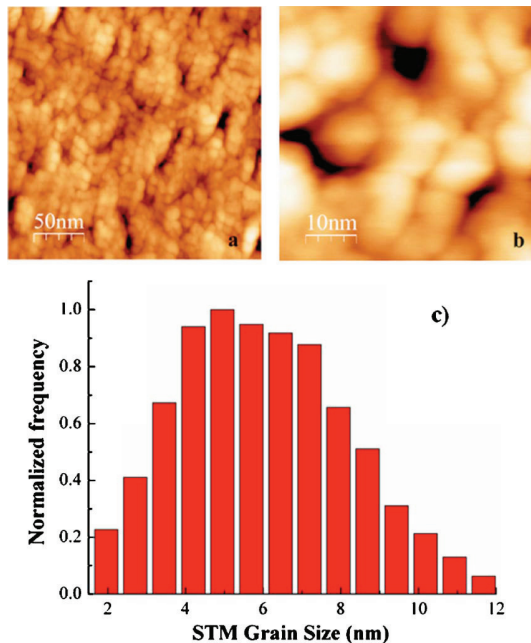


FIG. 7. (Color online) STM images for  $z$  range of (a) 10.4 nm and (b) 5.0 nm. (c) Corresponding STM grain sizes distribution.

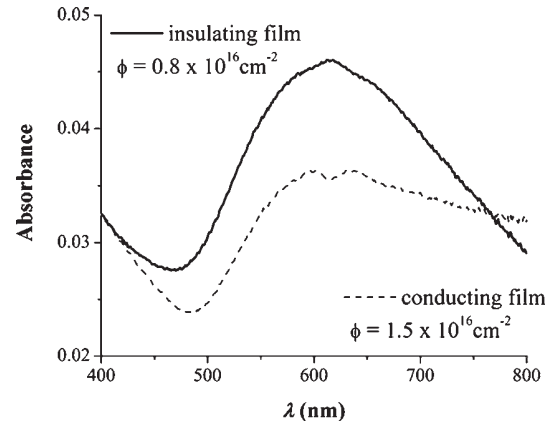


FIG. 8. SPR peaks for the insulating film and the conducting film.

PMMA composite exhibits an absorption peak ( $\lambda_p = 630$  nm) due to SPR effects, as shown in Fig. 8. A peak split occurs for the case of a conducting film. The dependence of the absorption spectra on the clusters sizes and their organization in the embedding matrix (here PMMA) is well understood<sup>10</sup> and can be explained as follows.

The absorption coefficient  $\kappa(\lambda)$  due to metallic clusters embedded in a polymer is given as a function of wavelength  $\lambda$  by<sup>10,27,28</sup>

$$\kappa(\lambda) = \frac{18\pi N V \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2(\lambda)}{[\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_m]^2 + [\epsilon_2(\lambda)]^2}, \quad (1)$$

where the electromagnetic field interacts with  $N$  gold metallic clusters per unit volume, each of volume  $V$  and dielectric function  $\epsilon(\lambda) = \epsilon_1(\lambda) + i\epsilon_2(\lambda)$ , embedded in a PMMA dielectric medium with dielectric constant  $\epsilon_m$ . When the clusters are of small diameter compared to the wavelength  $\lambda$  of the incident radiation ( $D \ll \lambda$ ), only the dipole term contributes<sup>10,27,28</sup> to the absorption (quasistatic regime). Then the optical response of the metal particles is given by the dielectric function  $\epsilon(\lambda)$  and the optical response of the surrounding PMMA medium is given by its frequency-independent dielectric constant  $\epsilon_m$ . The optical path length,  $L$ , is the width of the buried layer, and the absorbance  $A(\lambda)$  is then given by<sup>28</sup>

$$A(\lambda) = \frac{\kappa(\lambda)/\ln(10)}{L}. \quad (2)$$

The absorbance for both samples (Fig. 8) has a maximum at  $\lambda_0 = 610$  nm, and for this  $\lambda_0$  the gold dielectric function has components  $\epsilon_1(\lambda_0) \approx -9.95$  and  $\epsilon_2(\lambda_0) \approx 1.201$ . These values have been obtained using a reference table,<sup>29</sup> where the dielectric function  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  was computed taking into account the complex index of refraction  $n + ik$ , remembering that  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$  and  $\epsilon_2 = 2nk$ , for nearest photon energy corresponding to  $\lambda_0 = 610$  nm (2.00 eV). Since for PMMA  $\epsilon_m \approx 4.5$ ,<sup>29</sup> we obtain  $\epsilon_1/\epsilon_m \approx -2.21$ , and according to Kreibig and Vollmer,<sup>10</sup> when the embedding media (here the polymer) have  $\epsilon_m \neq 1$  and  $\epsilon_1/\epsilon_m \approx -2$ , the absorption is due to plasmon resonance. We estimate<sup>4</sup> the mean cluster diameter us-

ing the light absorbance process described by Eq. (1), obtaining  $D=4.1$  nm. This value lies within the TEM and STM histograms [Figs. 5(c) and 7(c), respectively].

Note that the shapes of the two absorbance  $A(\lambda)$  spectra in Fig. 8 are different. For the insulating film ( $\phi=0.8 \times 10^{16}$  cm $^{-2}$ ) we have a single well-defined peak, corresponding to a SPR effect due to well-separated nanoclusters of diameter  $D_{\text{mean}}=5.12$  nm, whereas the high dose sample ( $\phi=1.5 \times 10^{16}$  cm $^{-2}$ ) with nanocluster diameter  $D_{\text{mean}}=6.30$  nm shows two close peaks (or a “peak split”), an effect that occurs because of agglomeration; with greater gold content the aggregates are larger and begin to make physical contact with each other, promoting SPR coupling of nearby nanoclusters. Thus we can relate it to electrical percolation, as the SPR effect is size and agglomeration state-dependent. Indeed, since  $1.5 \times 10^{16}$  cm $^{-2} > \phi_c$ , the gold nanoclusters begin to coalesce, providing electrical conductivity by geometric contact.

SAXS analysis<sup>3,30,31</sup> of the conducting film was carried out. The conducting film has a monodispersive character with fractality and correlation effects. Preliminary analysis of SAXS results for the insulating film, and for another film fabricated at the percolation dose, shows that they are polydispersive. Thus we have good indication that early in the subplantation process the Au-PMMA composite is more disordered, and transitions from a polydispersive state to a monodispersive state with increasing dose and, consequently, with increasing conductivity.

Parenthetically, we point out an advantage of our fabrication process. Ion implantation is conventionally carried out using an ion beam formed by an appropriate ion source, but this approach becomes difficult and involved when very low ion energy is required. We have instead used a streaming (unidirectionally drifting) charge-neutral plasma formed by a vacuum arc plasma gun. This streaming plasma can be thought of as, and is indeed, a low energy ion beam with its own background sea of cold, space-charge-neutralizing electrons, and provides a very convenient way of doing extremely low energy ion implantation. A number of technical difficulties are avoided and the required experimental setup becomes quite simple. The plasma technique involved is simple and low cost. Since other metal plasma formed in this way has similar ion energies, we suggest that other metal species can also be used to form self-organized cluster structures in a soft matrix, similar to our gold structures. Other polymers may also be used, including conductors or semiconductors. The metal-polymer combinations can be varied according to the requirements of a given application.

#### IV. CONCLUSION

We have explored the characteristics of Au-PMMA composites and described the results of conductivity measurements, TRIDYN simulations, SPR activity, TEM, SAXS, AFM, and STM. The Au-PMMA thin film ( $\sim 6.5$  nm in width) is buried as a shallow layer in the polymer,  $\sim 7$  nm deep, and is formed of embedded Au nanoclusters with average size of about 6 nm. The electrical conductivity of the

composite, dependent on the metal/polymer concentration ratio, can be explained by percolation theory. SPR optical behavior is observed. The conducting composites have a monodispersive structure while the insulating composites have a polydispersive arrangement. The information published here provides an important reference point to the use of these materials for technological purposes.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil. The authors are grateful to the Institute of Ion Beam Physics and Materials Research at the Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, Germany, for the TRIDYN\_FZR computer simulation code. They thank the “Laboratório de Cristalografia” (LCr-IFUSP) for the use of SAXS Nanostar (Bruker) equipment as well the support given by M. C. A. Fantini and A. C. Franco. They are also very grateful to S. M. Carneiro from the “Instituto Butantã, Laboratório de Biologia Celular” for specimen preparation and TEM imaging.

<sup>1</sup>M. C. Salvadori, M. Cattani, F. S. Teixeira, and I. G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 073102 (2008).

<sup>2</sup>M. Cattani, M. C. Salvadori, and F. S. Teixeira, <http://arXiv.org-abs/0903.3587>.

<sup>3</sup>F. S. Teixeira, M. C. Salvadori, M. Cattani, and I. G. Brown, *J. Appl. Phys.* **105**, 064313 (2009).

<sup>4</sup>F. S. Teixeira, M. C. Salvadori, M. Cattani, S. M. Carneiro, and I. G. Brown, *J. Vac. Sci. Technol. B* **27**, 2242 (2009).

<sup>5</sup>F. S. Teixeira, M. C. Salvadori, M. Cattani, and I. G. Brown, *J. Appl. Phys.* **106**, 056106 (2009).

<sup>6</sup>M. Cattani, M. C. Salvadori, and F. S. Teixeira, <http://arXiv.org-abs/0907.3131>.

<sup>7</sup>G. Mie, *Ann. Phys.* **330**, 377 (1908).

<sup>8</sup>A. Heilmann, *Polymer Films with Embedded Metal Nanoparticles* (Springer, New York, 2008).

<sup>9</sup>S. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, Berlin, 2007).

<sup>10</sup>U. Kreibitz and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, Berlin, 1995).

<sup>11</sup>L. Nicolais and G. Carotenuto, *Metal-Polymer Nanocomposites* (Wiley, New Jersey, 2005).

<sup>12</sup>I. H. El-Sayed, X. Huang, and M. A. El-Sayed, *Nano Lett.* **5**, 829 (2005).

<sup>13</sup>W. Zhou and Z. L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology—Techniques and Applications* (Springer, New York, 2006).

<sup>14</sup>M. Aktary, M. Stepanova, and S. K. Dew, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 768 (2006).

<sup>15</sup>K. Suzuki and B. W. Smith, *Microlithography: Science and Technology*, 2nd ed. (Taylor & Francis, London, 2007).

<sup>16</sup>M. J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication—The Science of Miniaturization*, 2nd ed. (CRC, New York, 2002).

<sup>17</sup>D. R. Martins, M. C. Salvadori, P. Verdonk, and I. G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1969 (2002).

<sup>18</sup>M. C. Salvadori, I. G. Brown, A. R. Vaz, L. L. Melo, and M. Cattani, *Phys. Rev. B* **67**, 153404 (2003).

<sup>19</sup>A. Anders and G. Y. Yushkov, *J. Appl. Phys.* **91**, 4824 (2002).

<sup>20</sup>I. G. Brown, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28**, 243 (1998).

<sup>21</sup>A. Anders, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 2272 (2007).

<sup>22</sup>W. Möller and W. Eckstein, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **2**, 814 (1984).

<sup>23</sup>W. Möller, W. Eckstein, and J. P. Biersack, *Comput. Phys. Commun.* **51**, 355 (1988).

<sup>24</sup>S. Chun, *J. Ceramic Proc. Res.* **4**, 115 (2003).

<sup>25</sup>See the web site [www.SRIM.org](http://www.SRIM.org).

<sup>26</sup>J. F. Ziegler, *J. Appl. Phys.* **85**, 1249 (1999).

<sup>27</sup>H. Amekura, Y. Takeda, and N. Kishimoto, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **222**, 96 (2004).

<sup>28</sup>S. Link and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8410 (1999).

<sup>29</sup>J. M. Weber, *Handbook of Optical Materials* (CRC Press, Florida, 2003).

<sup>30</sup>A. Guinier and G. Fournet, *Small Angle Scattering X-Rays* (Wiley, New York, 1955).

<sup>31</sup>O. Glatter and O. Kratky, *Small Angle Scattering X-Rays* (Academic, New York, 1982).