

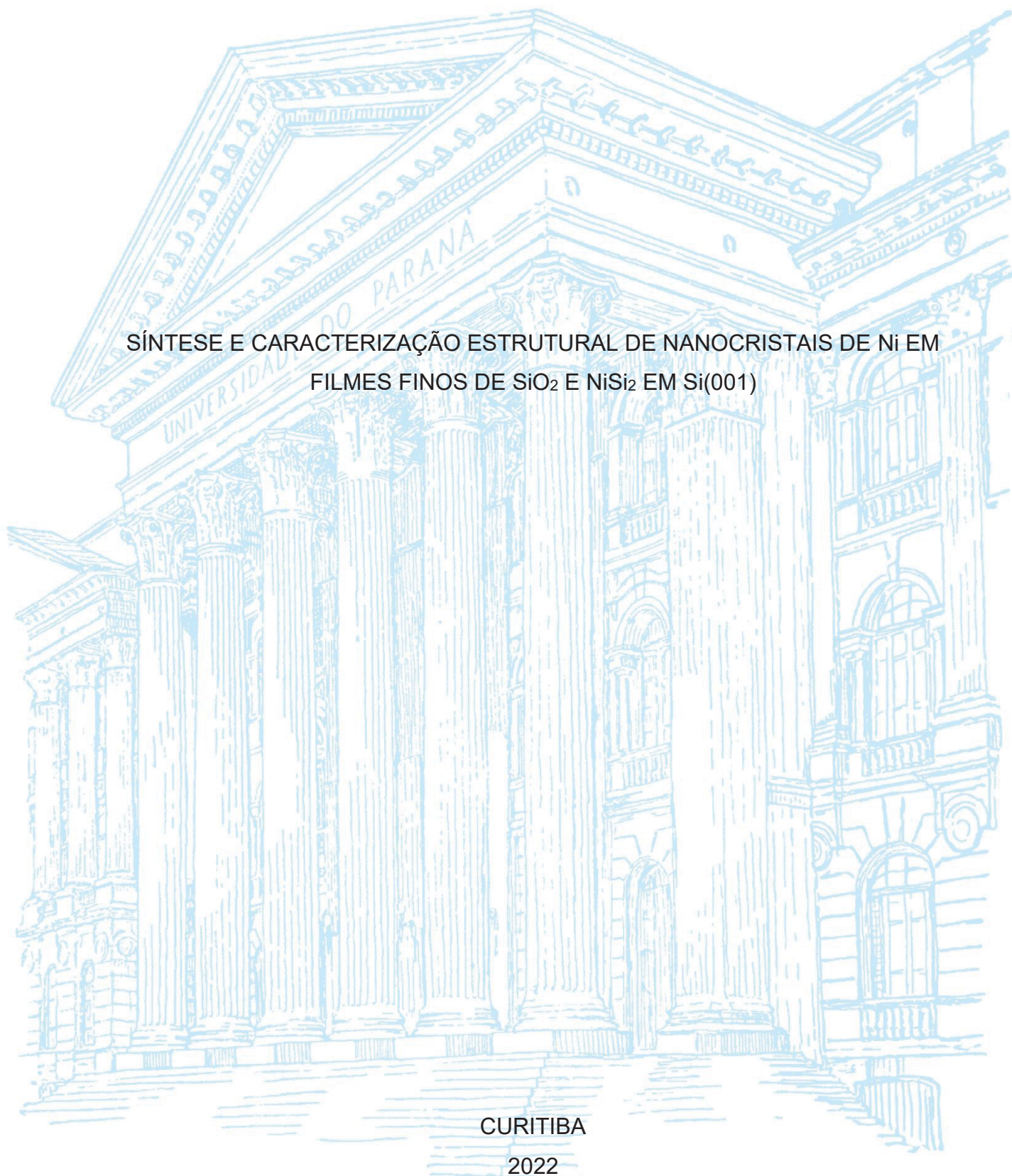
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANIEL DA SILVA COSTA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NANOCRISTAIS DE Ni EM
FILMES FINOS DE SiO₂ E NiSi₂ EM Si(001)

CURITIBA

2022



DANIEL DA SILVA COSTA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NANOCRISTAIS DE Ni EM
FILMES FINOS DE SiO₂ E NiSi₂ EM Si(001)

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia dos Materiais, Setor de
Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como
requisito parcial à obtenção do título de Doutor em
Ciência e Engenharia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Guinther Kellermann

CURITIBA

2022

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

C837s

Costa, Daniel da Silva

Síntese e caracterização estrutural de nanocristais de Ni em filmes finos de SiO₂ e NiSi₂ em Si(001) [recurso eletrônico] / Daniela da Silva Costa -- Curitiba, 2022.

Tese (doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Guinther Kellermann

1. Engenharia. 2. Nanocristais. 3. Filmes finos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Kellermann, Guinther. III. Título.

CDD 620.5

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Junior CRB9/1797



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001018033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **DANIEL DA SILVA COSTA** intitulada: **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NANOCRISTAIS DE NI EM FILME FINO DE SiO₂ E NiSi₂ EM Si(001)**, sob orientação do Prof. Dr. GUINTHER KELLERMANN, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 24 de Fevereiro de 2022.

Assinatura Eletrônica
08/03/2022 14:10:43.0
GUINTHER KELLERMANN
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
03/03/2022 09:12:56.0
FABIO FURLAN FERREIRA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC)

Assinatura Eletrônica
03/03/2022 09:54:27.0
FABIANO YOKAICHIYA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
09/03/2022 10:05:20.0
LUCIANO ANDREY MONTORO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS)

Assinatura Eletrônica
03/03/2022 14:30:45.0
DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico essa tese aos meus pais José da Silva Costa (*in memoriam*), Saly Bernadete Marchioro Costa e a minha esposa Soraya Rodrigues Kulicheski.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela minha saúde ao longo dessa jornada de trabalho. Agradeço também a minha família pelo apoio e conselhos, em especial ao meu pai José da Silva Costa (*in memoriam*) e minha mãe Saly Bernadete Costa, por sempre me incentivarem a estudar. Sou grato a família de minha esposa Soraya Rodrigues Kulicheski, em especial a minha sogra Siomara Rodrigues Kulicheski (*in memoriam*) pelos conselhos e pelo apoio durante o doutorado.

Agradeço ao meu orientador Guinther Kellermann que sempre me ajudou com as discussões, as ideias e as sugestões para conduzir, obter e interpretar os resultados que serão apresentados nesta tese.

Também gostaria de registrar meu muito obrigado para os professores Aldo F. Craievich, Lisandro J. Giovanetti, Cristián H. Iriart, Félix G. Requejo pelas discussões dos resultados apresentados nesta tese; a professora Camilla K. B. Q. M. Oliveira pelas imagens de microscopia de força atômica; os professores Luciano A. Montoro e Conrado. R. M. Afonso pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão; os professores Irineu Mazzaro e Rodrigo P. Cardoso, pelos conselhos na preparação e tratamentos das amostras.

Cumprimento os professores Dante H. Mosca Junior, Evaldo Ribeiro e Fabiano Yokaichiya pelas sugestões de modificações do texto, quanto parte dessa tese ainda era apenas um projeto de pesquisa e também na qualificação do doutorado.

Agradeço os membros da banca de defesa professores Dante H. Mosca Junior, Fabiano Yokaichiya, Luciano A. Montoro e Fabio Furlan Ferreira que sugeriram modificações para a versão final do texto desta tese.

Estes cumprimentos se estendem também para os senhores Igor G. Zanella e Erico S. Szameitat, pela ajuda no tratamento das amostras e pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura; os senhores Ilton C. Guimarães e Douglas S. D. da Silva pela ajuda na confecção da instrumentação necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

Parte desta pesquisa utilizou recursos do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no uso da instalação aberta de Microscopia, instalações nacionais abertas do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC), operada pelo Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Agradecemos à equipe da

estação experimental XRD2 do LNLS, pela assistência durante os experimentos, em particular, aos senhores Antônio A. M. Gasperini e Fabio R. Zambello.

Por último, também agradeço o programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a UFPR, o CNPq e a CAPES que financiaram parte da pesquisa, cujos resultados serão mostrados nesta tese.

A todos e todas, cumprimento-os com o meu mais sincero muito obrigado.

“Faça o teu melhor, na condição que você tem,
enquanto você não tem condições melhores,
para fazer melhor ainda!”

Mário Sérgio Cortella

RESUMO

Nanocompósitos formados por nanocristais de NiSi_2 em Si monocristalino têm atraído a atenção de diversos pesquisadores devido ao potencial deste material para aplicações em nanotecnologia. No entanto, os métodos atualmente aplicados em sua preparação às vezes não impedem a aglomeração desses nanocristais e requerem instrumentação sofisticada. Esta tese teve como objetivos: (i) desenvolver um método original e alternativo para a preparação de nanocristais de NiSi_2 isolados e ordenados, endotaxialmente crescidos em *wafers* de silício e (ii) o estudo deste nanocompósito utilizando diversas técnicas experimentais para determinar sua morfologia, estrutura, composição química e a cinética de crescimento das nanopartículas. No método proposto, um filme fino de SiO_2 dopado com Ni, preparado pelo processo sol-gel, foi depositado sobre a superfície de *wafers* de Si(001) nos quais a camada de óxido nativo havia sido removida. Os tratamentos térmicos durante a preparação da amostra permitiram a difusão dos átomos de Ni e através da interface filme-*wafer*, que reagiram com os átomos de Si do *wafer* para formar os nanocristais de siliceto. Amostras submetidas a tratamentos térmicos a 500 °C por 40 min foram estudadas por AFM, SEM, XEDS, XRR, STEM e GISAXS. As técnicas de AFM e SEM/XEDS foram utilizadas para investigar a morfologia da superfície, bem como a composição do filme fino. A técnica de XRR foi usada para determinar a porosidade do filme fino. Imagens de STEM permitiram determinar o tamanho e a forma das nanopartículas incorporadas no filme fino e no *wafer* de Si, próximo à sua superfície externa. As imagens de STEM mostraram que nanoplacas, com a forma de hexágonos quase regulares, estão enterradas em uma fina camada abaixo da superfície do *wafer* de Si. As faces hexagonais dessas nanoplacas eram sempre paralelas a um dos quatro planos da forma cristalográfica {111} do Si com os valores médios da espessura e diâmetro diagonal máximo de 12,9 e 146 nm, respectivamente. As imagens de HR-STEM mostraram que as nanoplacas eram silicetos de Ni, todos da fase NiSi_2 . As interfaces entre as nanoplacas e a matriz hospedeira de Si são planas e têm configuração do tipo 7A. Imagens de STEM e HR-STEM também mostraram que nanopartículas esféricas, apresentando alguma dispersão de tamanho e raio médio igual a 1,56 nm, se formam no filme fino de SiO_2 dopado com Ni e em uma camada corroída do *wafer* de Si próximo à sua superfície externa. A análise por FFT das imagens de HR-STEM dessas regiões mostrou que essas nanoesferas são nanocristais de Ni aleatoriamente orientadas, cuja presença já era esperada devido à difusão dos átomos de Ni inicialmente dispersos no filme fino. Também realizamos um estudo *in situ* por GISAXS para investigar a cinética de formação e crescimento das nanopartículas durante um tratamento isotérmico a 405 °C. Os resultados mostraram que as nanoplacas de NiSi_2 crescem muito rapidamente, atingindo o seu tamanho final após cerca de 15 minutos de tratamento. Por outro lado, a formação de novas nanoplacas ocorre durante um tempo muito maior (~1 hora). No que se refere aos nanocristais esféricos de Ni, os resultados de GISAXS *in situ* sugerem que o seu crescimento ocorre nos poros do filme fino de SiO_2 e na camada corroída com o seu tamanho final limitado pelo tamanho desses poros.

Palavras-chave: NiSi_2 , nanocristais, filme fino, GISAXS, STEM, silício, níquel.

ABSTRACT

Nanocomposites formed by NiSi_2 nanocrystals embedded in single-crystalline Si have attracted the attention of several researchers due to the potential of this material for applications in nanotechnology. However, current methods applied in their preparation sometimes do not prevent the agglomeration of these nanocrystals and require sophisticated instrumentation. This thesis aimed: (i) to propose an original and alternative method for the preparation of isolated and ordered NiSi_2 nanocrystals that grown on silicon wafers and (ii) the study of this nanocomposite using several experimental techniques to determine its morphology, structure, composition, and kinetics of the nanoparticles growth. In the proposed method a Ni-doped SiO_2 thin film, prepared by the sol-gel process, was deposited on the bare surface of Si(001) wafers. Thermal treatments during the sample preparation allow the Ni atoms to diffuse across the film-wafer interface, reacting with the Si atoms in the wafer to form the silicide nanocrystals. Samples submitted to thermal treatments at 500 °C for 40 minutes were studied by AFM, SEM, XEDS, XRR, STEM, and GISAXS. AFM and SEM/XEDS were applied to investigate the surface morphology as well as the composition of the thin film. XRR technique was used to determine the porosity of the thin film. STEM allowed us to determine the size and shape of the nanoparticles embedded in the thin film and Si wafer close to its external surface. The STEM images showed that nanoplates having the shape of near regular hexagons are buried in a thin layer below the surface of the Si wafer. The large surfaces of the nanoplates were always parallel to one of the four planes of the $\text{Si}\{111\}$ crystallographic form. Its average thickness and maximum diagonal diameter are equal to 12.9 and 146 nm, respectively. HR-STEM images showed the hexagonal nanoplates were Ni silicides, all of them of the NiSi_2 phase. The interfaces between the nanoplates and the Si host matrix are flat and have a coherent 7A-type configuration. STEM and HR-STEM images also showed that spherical nanoparticles presenting some size dispersion and mean radius equal to 1.56 nm are embedded in the Ni-doped SiO_2 thin film and a corroded layer of the Si wafer close to its external surface. FFT analysis of HR-STEM images of these regions showed that these spherical particles are Ni nanocrystals randomly oriented, whose formation is expected as consequence of the Ni atoms initially dispersed in the Ni-doped SiO_2 thin film. We also performed an *in situ* study by GISAXS to investigate the kinetics of formation and growth of the nanoparticles during an isothermal treatment at 405 °C. The results showed the NiSi_2 nanoplates grow very rapidly reaching the final size after about 15 minutes of annealing. On the other hand, the formation of new nanoplates takes place during a much longer time (~1 hour). Regarding the spherical Ni nanocrystals, the results from *in situ* GISAXS suggest these nanoparticles grow in the pores of the SiO_2 film and corroded layer with their final maximum size being limited by the size of these pores.

Keywords: NiSi_2 , nanocrystals, thin film, GISAXS, STEM, silicon, nickel.

LISTA DE ABREVIATURAS

ADF	– <i>Annular Dark Field</i>
AFM	– <i>Atomic Force Microscopy</i>
BF	– <i>Bright Field</i>
BSE	– <i>Backscattered Electrons</i>
CME	– Centro de Microscopia Eletrônica
CNPEM	– Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
Cz	– <i>Czochralski</i>
<i>e-beam</i>	– <i>electron beam</i>
FET	– <i>Field Emission Transistor</i>
FFT	– <i>Fast Fourier Transform</i>
Fz	– <i>Float Zone</i>
GISAXS	– <i>Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering</i>
HAADF	– <i>High Angle Annular Dark Field</i>
HR-HAADF	– <i>High Resolution High Angle Annular Dark Field</i>
HR-STEM	– <i>High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
HR-TEM	– <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>
LNLS	– Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LNNano	– Laboratório Nacional de Nanotecnologia
LORXI	– Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação
MBE	– <i>Molecular Beam Epitaxy</i>
SAXS	– <i>Small Angle X-ray Scattering</i>
SE	– <i>Secondary Electrons</i>
SEM	– <i>Scanning Electron Microscopy</i>
STEM	– <i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
TEM	– <i>Transmission Electron Microscopy</i>
TEOS	– Tetraetilortosilicato
TMOS	– Tetrametilortosilicato
UFPR	– Universidade Federal do Paraná
XEDS	– <i>X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy</i>
XRD	– <i>X-Ray Diffraction</i>
XRR	– <i>X-Ray Reflectometry</i>

LISTA DE SIGLAS

°C	– grau célsius
cm	– centímetro
g	– grama
K	– kelvin
keV	– quiloelétron-volt
kHz	– quilohertz
kJ	– quilojoule
kV	– quilovolt
m	– metro
min	– minutos
mm	– milímetro
mol	– massa molecular
mrاد	– miliradianos
N	– newton
nm	– nanômetro
pH	– potencial de hidrogênio
s	– segundo
V	– volt
W	– watt
μL	– microlitros
μm	– micrômetro
Ω	– ohm

LISTA DE SÍMBOLOS

%	– porcentagem
©	– copyright
®	– marca registrada
Δq_z	– resolução na vertical em unidades do vetor de espalhamento
Δq_y	– resolução na horizontal em unidades do vetor de espalhamento
$\langle R_i \rangle$	– raio médio da nanoesfera i
$\tilde{k}_z^f$	– vetor de onda espalhado dentro da camada hospedeira na direção z
$\tilde{k}_z^i$	– vetor de onda incidente dentro da camada hospedeira na direção z
$\tilde{k}_z^j$	– componente do vetor de onda perpendicular a superfície da amostra
$\vec{k}_f$	– vetor de onda dos raios X espalhado
$\vec{k}_i$	– vetor de onda dos raios X incidente
$\tilde{q}_z$	– componente na direção z do vetor de espalhamento no do filme fino
$2\theta_i$	– ângulo de incidência do feixe de raios X na horizontal
A_1	– fator de atenuação das nanoesferas de Ni no filme fino de SiO ₂
A_2	– fator de atenuação das nanoesferas de Ni da camada intermediária
A_3	– fator de atenuação das nanoplacas de NiSi ₂ no Si
$\langle D \rangle$	– diagonal média das nanoplacas hexagonais
F_{eff}	– amplitude de espalhamento efetiva
F_{esf}	– amplitude de espalhamento de uma nanoesfera
$H_{(i)}$	– amplitude de espalhamento das nanoplacas de NiSi ₂ na orientação i
N_H	– número total de nanoplacas hexagonais
N_{Ni}	– função distribuição das nanoesferas de Ni
N_{esp}	– função distribuição da espessura das nanoplacas hexagonais de NiSi ₂
N_{poros}	– função distribuição dos poros
$R_{(i)}$	– raio da nanoesfera i
V_∞	– volume final das nanopartículas
V_{esf}	– volume das nanoesferas
V_o	– volume inicial das nanopartículas
V_{plac}	– volume das nanoplacas hexagonais
V_{tot}	– volume total das nanopartículas

$f'(\lambda)$	– parte real da correção do fator de espalhamento atômico
$f''(\lambda)$	– parte imaginária da correção do fator de espalhamento atômico
$f_0(\vec{q})$	– fator de espalhamento atômico
k_{av}	– constante relacionada com a velocidade da reação
k_f	– módulo do vetor de onda espalhado
k_i	– módulo do vetor de onda incidente
k_x	– componente do vetor de onda de raios X incidente na direção x
k_y	– componente do vetor de onda de raios X incidente na direção y
n'	– índice de refração
n_f	– n -ésima franja
$\langle p \rangle$	– espessura média das nanoplacas hexagonais
$\tilde{q}$	– módulo do vetor de espalhamento dentro da camada hospedeira
$\vec{q}$	– vetor de momento transferido ou vetor de espalhamento
q_x	– módulo do vetor de espalhamento na direção x
q'_x	– módulo do vetor de espalhamento na direção x dentro do Si
q_y	– módulo do vetor de espalhamento na direção y
q'_y	– módulo do vetor de espalhamento na direção y dentro do Si
q_z	– módulo do vetor de espalhamento na direção z
q'_z	– módulo do vetor de espalhamento na direção z dentro do Si
r_e	– raio clássico do elétron
r_{ij}	– refletividade entre a interface i e a interface j
t_{ij}	– transmitância entre a interface i e a interface j
α_{n_f}	– ângulo do máximo de intensidade da n_f -franja
α_c	– ângulo crítico de reflexão externa total
α_f	– ângulo de espalhamento de raios X na vertical
α_i	– ângulo de incidência dos raios X na vertical
δ'	– profundidade na qual a partícula está enterrada
θ'	– ângulo de espalhamento de raios X na geometria de SAXS
ρ_H	– densidade eletrônica do NiSi ₂
ρ_{Ni}	– densidade eletrônica do Ni
ρ_{SiO_2}	– densidade eletrônica do SiO ₂
ρ_{Si}	– densidade eletrônica do Si

ρ_{esf}	– densidade eletrônica de uma partícula esférica
ρ_{filme}	– densidade do filme de SiO ₂
ρ_m	– densidade eletrônica da matriz hospedeira
ρ_p	– densidade eletrônica de uma partícula
σ_{R_i}	– dispersão em tamanho da nanoesfera de R_i
σ_D	– dispersão da diagonal máxima média das nanoplacas hexagonais
σ_p	– dispersão da espessura média das nanoplacas hexagonais
φ'	– barreira de potencial
φ_{poros}	– fração de volume dos poros contidos no filme fino de SiO ₂
°	– grau
$2\theta_f$	– ângulo de espalhamento de raios X na horizontal
Ag	– prata
Ar	– argônio
Au	– ouro
BeAg	– behenato de prata
C	– carbono
Co	– cobalto
Co(NO ₃) ₂	– nitrato de cobalto
CoSi ₂	– disiliceto de cobalto
Cu	– cobre
CuO	– óxido de cobre
Fe	– ferro
H ₂	– hidrogênio molecular
H ₂ O	– água
HCl	– ácido clorídrico
He	– hélio
HF	– ácido fluorídrico
HNO ₃	– ácido nítrico
N ₂	– nitrogênio molecular
Ni	– níquel
Ni(NO ₃) ₂	– nitrato de níquel
NiO	– óxido de níquel
NiSi ₂	– disiliceto de níquel

NO_3^-	– nitrato
O	– oxigênio
Si	– silício
Si(001)	– silício monocristalino de superfície perpendicular a direção [001]
Si:NiSi ₂	– interface entre o Si e NiSi ₂
Si:SiO ₂	– interface entre o Si e SiO ₂
SiO ₂	– dióxido de silício
TiO ₂	– dióxido de titânio
Δ	– espessura camada hospedeira
λ	– comprimento de onda dos raios X incidente
D	– diagonal máxima da nanoplaca hexagonal
F	– amplitude de espalhamento
I	– intensidade dos raios X espalhados
L	– lateral da nanoplaca hexagonal
M	– espessura do filme fino
R	– radical alquila
R	– raio da esfera
$R(\alpha_f)$	– função de reflexão de Fresnel do feixe de raios X espalhados
$R(\alpha_i)$	– função de reflexão de Fresnel do feixe de raios X incidente
S	– coeficiente de Seebeck
T	– temperatura
$T(\alpha_f)$	– função de transmissão de Fresnel do feixe de raios X espalhados
$T(\alpha_i)$	– função de transmissão de Fresnel do feixe de raios X incidente
$V(t)$	– volume das nanopartículas em função do tempo
W'	– energia de um elétron
Z	– número atômico do átomo espalhador
ZT	– parâmetro termoelétrico
b	– fração de nanoesferas de Ni no filme de SiO ₂
j	– dimensionalidade da nanopartícula
n	– constante relacionada com o processo de formação de nanopartículas
p	– espessura da nanoplaca hexagonal
q	– módulo do vetor de espelhamento
t	– tempo de tratamento térmico

u	– taxa de nucleação das nanopartículas
v	– fator de controle de difusão
x	– eixo horizontal na direção x em relação a superfície da amostra
y	– eixo horizontal na direção y em relação a superfície da amostra
z	– eixo vertical na direção z em relação a superfície da amostra
β	– fator de absorção índice de refração de um material
γ	– ângulo entre as direções [111] e [001] do Si
δ	– fator de dispersão do índice de refração de um material
κ	– condutividade térmica
$\rho(\vec{r})$	– densidade eletrônica dos elétrons na posição $\vec{r}$
σ	– condutividade elétrica
ϕ	– ângulo azimutal em torno do eixo z

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA.....	18
1.2 OBJETIVOS	20
1.2.1 Objetivo geral	20
1.2.2 Objetivos específicos.....	20
1.3 JUSTIFICATIVA	20
2 REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1 DIFUSÃO DOS ÁTOMOS DE Ni EM Si E TEMPERATURA PARA A FORMAÇÃO DE SILICETOS DE NÍQUEL	23
2.2 ESTRUTURA CRISTALINA DOS SILICETOS DE NÍQUEL E DO SILÍCIO	25
2.3 FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE NiSi ₂ EM Si MONOCRISTALINO	27
2.3.1 Defeitos em silícios monocristalinos.....	27
2.3.2 As energias e os tipos de configurações atômicas da interface Si:NiSi ₂	29
2.3.3 Tamanho final das nanopartículas de NiSi ₂	31
2.4 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS	32
2.5 PROPRIEDADES DAS NANOPARTÍCULAS DE NiSi ₂ EM Si	35
2.5.1 Termoeletricidade.....	35
2.5.2 Campo elétrico de ativação	36
2.5.3 Absorção do espectro solar.....	37
2.5.4 Barreira Schottky	38
2.6 RESUMO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	39
3 MATERIAL E MÉTODOS	41
3.1 PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS DE SiO ₂ E DAS NANOPARTÍCULAS DE Ni E NiSi ₂	41
3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	45
3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	48
3.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	49
3.5 REFLETOMETRIA DE RAIOS X.....	51
3.6 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO	54
4 INSTRUMENTAÇÃO DESENVOLVIDA PARA OS TRATAMENTOS TÉRMICOS	60
4.1 FORNO PARA TRATAMENTO <i>EX SITU</i>	60

4.2 FORNO PARA MEDIDAS DE GISAXS <i>IN SITU</i>	63
5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	67
5.2 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	70
5.3 REFLETOMETRIA DE RAIOS X.....	72
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO POR VARREDURA.....	75
5.5 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO	82
5.5.1 Análise dos dados experimentais de GISAXS.....	82
5.5.2 Ajuste da função de intensidade sobre os dados experimentais de GISAXS...	87
5.5.3 Remoção do filme fino de SiO ₂ e padrão de GISAXS das nanoplacas de NiSi ₂	91
5.5.4 Temperatura de formação das nanoplacas de NiSi ₂	96
5.5.5 Cinética de crescimento das nanoesferas de Ni e das nanoplacas de NiSi ₂	98
6 CONCLUSÕES	108
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	111
8 TRABALHOS PUBLICADOS, APRESENTADOS EM CONGRESOS E PREMIAÇÕES EM CONGRESSOS	112
8.1 TRABALHOS PUBLICADOS.....	112
8.2 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS	112
8.3 PREMIAÇÕES EM CONGRESSOS	113
REFERÊNCIAS.....	114
APÊNDICE 1 – ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE UM MATERIAL.....	124
APÊNDICE 2 – AMPLITUDE DE ESPALHAMENTO DAS NANOESFERAS	125
APÊNDICE 3 – AMPLITUDE DE ESPALHAMENTO DAS NANOPLACAS HEXAGONAIS	127
APÊNDICE 4 – CÁLCULO DA ATENUAÇÃO DOS RAIOS X INCIDENTE E ESPALHADO.....	129
APÊNDICE 5 – REPRESENTAÇÃO DO ESPALHAMENTO DAS NANOPLACAS HEXAGONAIS DE NiSi₂ ENTERRADAS NO Si	132

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA

A busca por novos materiais nanocompósitos integrados as tecnologias do Si já existentes é um tema da atualidade, pois esses materiais têm potencial tecnológico para aplicação nos campos da nanoeletrônica, spintrônica, conversores de energia solar e catalisadores (CHENG et al., 2007; CHUNG-YANG et al., 2009; KITAGAWA et al., 1991; UCHIDA et al., 2016; WARDLE et al., 2005). Em particular, compósitos formados por nanocristais de silicetos crescidos em silício (Si), como os silicetos de níquel e cobalto, apresentam estabilidade em altas temperaturas e baixa resistividade elétrica. Estas propriedades são ideais para a confecção de nanodispositivos com potencial aplicação nos campos citados acima.

Contudo, ainda há diversas dificuldades na síntese desses nanocristais quando se pretende que eles sejam formados isoladamente e integrados com a estrutura cristalina do Si. Como as propriedades físicas desses nanocristais dependem do seu tamanho e orientação na rede hospedeira, é desejável que a dispersão em tamanho dos nanocristais seja a menor possível, que cresçam orientados nessa matriz e que os métodos de síntese permitam o recobrimento de superfícies relativamente grandes, com baixo consumo de energia e a baixo custo (KIM, WANG, MAJUMDAR, 2007; SZCZECZ, HIGGINS, JIM, 2011; YU et al., 2020; VAIDYA, MURARKA, SHENG, 1985).

A maioria dos métodos de preparação de nanossilicetos envolve a difusão, por ativação térmica, dos átomos de metais precursores dos silicetos (como por exemplo o níquel (Ni) e cobalto (Co)) da superfície para o interior dos *wafers* monocristalinos de Si. A reação entre os átomos desses metais e os da matriz de Si formam silicetos sobre a superfície do Si (BERNING, LEVENSON, 1978; CALDWELL et al., 2011; CHEN et al., 2014; CHENG et al., 2007; GRZELA et al., 2015; KITAGAWA et al., 1991; KELZENBERG et al., 2008; EL KOUSSEIFI et al., 2015; NAUDÉ, PRETORIUS, MARAIS, 1982; ONO, YOSHIMURA, UEDA, 1998).

Kellermann et al. (2012) mostraram que sob certas condições de preparação, nanoplacas de disiliceto de cobalto (CoSi_2) podem ser formadas dentro de

monocristais de Si, denominado formação ou crescimento endotaxial¹. O método de síntese das nanoplacas aplicado no trabalho deles é diferente dos processos convencionalmente utilizados para a obtenção de silicetos, nos quais o metal é depositado diretamente sobre o Si (DOERING, NISHI, 2008). A difusão do Co para o interior do Si é feita por ativação térmica, a partir de um filme fino de dióxido de silício (SiO_2), dopado com Co, que é depositado sobre *wafers* de Si monocristalinos (KELLERMANN et al., 2012).

Por possuírem parâmetros de rede próximos ao parâmetro de rede do Si, estes nanocristais de CoSi_2 (i) têm a sua rede cristalina coerente com a rede da matriz hospedeira, (ii) podem crescer isolados com uma pequena dispersão em tamanho e (iii) têm, aproximadamente, a forma de hexágonos regulares com as superfícies hexagonais paralelas aos planos cristalográficos $\{111\}$ do Si (KELLERMANN et al., 2012; KELLERMANN et al., 2015; COSTA et al., 2015). Entretanto, ainda não há estudos envolvendo o método de síntese utilizado por Kellermann et al. (2012) na obtenção de nanocristais de NiSi_2 isolados e altamente orientados.

O interesse nessa fase cristalina é que ela apresenta alta condutividade elétrica (CHUNG-YANG et al., 2009) podendo ser utilizados como material de contato em dispositivos eletrônicos ou na aplicação como material termoelétrico (SACHAN et al., 2013). O NiSi_2 também possui estrutura cristalina e parâmetro de rede próximos ao do Si cristalino, o que favorece o crescimento endotaxial no silício, assim como no caso das nanoplacas de CoSi_2 .

O processo de preparação de nanocristais de NiSi_2 desta tese apresenta uma nova metodologia, semelhante à anteriormente proposta para a formação de nanocristais de CoSi_2 , para a síntese de nanopartículas de NiSi_2 em substratos de silício monocristalinos (KELLERMANN et al., 2012; COSTA et al., 2014). Neste trabalho, a síntese das nanopartículas de NiSi_2 envolve a difusão de parte dos átomos de Ni no Si por ativação térmica, que originalmente estão dispersos no filme fino de SiO_2 . Essa difusão leva à formação das nanoplacas de NiSi_2 em uma única etapa.

Além da síntese das nanopartículas descritas acima, esse trabalho apresenta ainda a caracterização (i) do filme fino de SiO_2 , (ii) das nanoesferas de Ni, que se formam e crescem no filme fino de SiO_2 e em regiões porosas do Si perto da interface

¹ Endotaxial - crescimento de nanopartículas dentro do substrato, neste caso o Si.

entre o Si e o SiO₂ (Si:SiO₂) e (iii) das nanoplacas de NiSi₂, que se formam no Si monocristalino. Também estudamos o processo de formação e crescimento das nanopartículas de Ni e NiSi₂, através de medidas *in situ*, que nos permitiram observar o comportamento da evolução do tamanho dessas nanopartículas ao longo do tempo de tratamento térmico.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Os objetivos principais deste trabalho são: (i) obter um método alternativo e confiável para a preparação do compósito formado por nanoplacas cristalinas de NiSi₂ isoladas, que crescem no interior de substratos de Si(001), (ii) caracterizar a estrutura e a composição química dessas nanoplacas no Si, (iii) caracterizar a estrutura e a composição química do filme fino de SiO₂ e das nanoesferas de Ni, (iv) determinar as condições de tratamento térmico nas quais podemos obter esses nanocristais com tamanho médio e dispersão em tamanho pré-estabelecidos e (v) construir um forno para a preparação dessas amostras.

1.2.2 Objetivos específicos

Estudar os efeitos: (i) da temperatura e (ii) do tempo de tratamento térmico na formação e crescimento das nanoplacas e das nanoesferas. Construir um forno tubular para tratamento das amostras em altas temperaturas (até 900 °C) e em atmosfera controlada, podendo ser utilizado com misturas gasosas contendo gases reativos (como o hidrogênio (H₂)), inertes (como o hélio (He), nitrogênio (N₂) ou argônio (Ar)) ou em vácuo.

1.3 JUSTIFICATIVA

Nanocompósitos formados por disilicetos de níquel apresentam propriedades físicas interessantes para a aplicação em nanoeletrônica e dispositivos termoeletrônicos. Além disso, elas podem ser integradas ao silício, tornando-se candidatas promissoras para uso em nanodispositivos (CHEN et al., 2014; SACHAN et al. 2013).

Porém, os processos de formação e crescimento de nanopartículas não são conhecidos em sua totalidade. O controle do tamanho e da dispersão em tamanho de nanopartículas ainda requer maior investigação. Sabe-se que processos de síntese distintos promovem a formação nanopartículas com fases cristalinas e tamanhos distintos.

Em alguns métodos há uma grande dificuldade no controle da aglomeração de nanopartículas (VAIDYA, MURARKA, SHENG, 1985). Para tentar evitar esses problemas é necessário o uso de equipamentos específicos em ambiente com alto vácuo, como a deposição de átomos utilizando técnicas avançadas como epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy* – BEM). Entretanto, o custo para fabricação de nanopartículas nesses equipamentos é alto. Por isso, buscam-se métodos alternativos de síntese com menor custo e aplicação em larga escala, mas que mantenham o controle no tamanho e evitem a aglomeração de nanopartículas.

Para o desenvolvimento deste trabalho propomos uma nova metodologia para a preparação de nanopartículas de NiSi_2 integradas à rede do Si em *wafers* de Si monocristalinos. No método proposto, os nanocristais podem ser formados sobre grandes áreas dos *wafers* de Si. Como será descrito no capítulo 5, os nanocristais formados no Si apresentam forma e orientação bem definidas e ainda crescem de maneira isolada com tamanho final que depende das condições de preparação e de tratamento térmico.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Nanocristais de silicetos de metais de transição, como CoSi_2 e NiSi_2 , são temas de estudo de vários pesquisadores devido ao seu potencial como material de contato em dispositivos termoeletrônicos e para a nanoeletrônica, pois apresentam elevada condutividade elétrica, excelente estabilidade térmica e estruturas cristalinas compatíveis com a rede cristalina do Si (CHENG et al., 2007; CHUNG-YANG et al., 2009; GRZELA et al., 2015; KITAGAWA et al., 1991).

Em particular, o estudo da formação de estruturas de NiSi_2 é realizado desde a década de 70, bem como, a caracterização de suas propriedades físicas. Atualmente, devido ao potencial observado para os materiais nanoestruturados, buscam-se novos processos para se obter esse siliceto em escala nanométrica, com propriedades físicas adequadas para o uso em nanodispositivos eletrônicos, como os de memórias e em células solares (CHUNG-YANG et al., 2009; UCHIDA et al., 2016; WARDLE et al., 2005).

Há trabalhos que demonstraram que as nanopartículas desses silicetos, em geral, possuem grande potencial para uso em dispositivos de memória com baixo consumo de energia e com características físicas (estabilidade térmica, termoeletricidade e campo elétrico de ativação baixos) superiores às dos nanocristais semicondutores (BOYERINAS, ROYTBURD, BRUCK, 2014).

A alta velocidade de gravação e leitura, bem como o baixo consumo de energia esperados para as memórias baseadas nestes nanocristais, fazem deles excelentes candidatos para uso em dispositivos que podem substituir as memórias *flash*, por exemplo (CHEN et al., 2010; YEH, YU, CHEN, 2005).

Por mais que nanocristais desses silicetos possam ser usados como material de contato em conjunto com a tecnologia de Si já existente, os métodos de crescimento utilizados por vezes apresentam aglomeração dessas nanopartículas e alto consumo de Si (VAIDYA, MURARKA, SHENG, 1985).

Embora existam diversas formas de síntese desses silicetos, ainda não há um método altamente reprodutível que faça com que eles se formem livre de aglomeração em escala nanométrica (CHEN et al., 2014; ONO, YOSHIMURA, UEDA, 1998). Por isso, atualmente, são procuradas metodologias novas e confiáveis, de síntese de nanopartículas de NiSi_2 para aplicação em processos de produção de dispositivos em larga escala.

Mais do que buscar uma metodologia para síntese dessas nanopartículas, entender os processos da sua formação e crescimento são importantes para se obter uma rota de síntese com algum controle do tamanho das nanopartículas formadas.

Portanto, nas próximas seções desse capítulo nós apresentamos uma revisão de alguns aspectos que são relevantes para a formação de nanopartículas de NiSi_2 dentro de silícios monocristalinos. Apresentaremos também, algumas técnicas para a síntese de nanopartículas; quais características do Si que podem interferir na síntese e formação das nanopartículas de NiSi_2 ; quais são as menores energias de interface entre o Si e NiSi_2 (Si:NiSi_2); e ao final descrevemos algumas propriedades que esses materiais compósitos podem apresentar, a depender do seu processo de confecção.

2.1 DIFUSÃO DOS ÁTOMOS DE Ni EM Si E TEMPERATURA PARA A FORMAÇÃO DE SILICETOS DE NÍQUEL

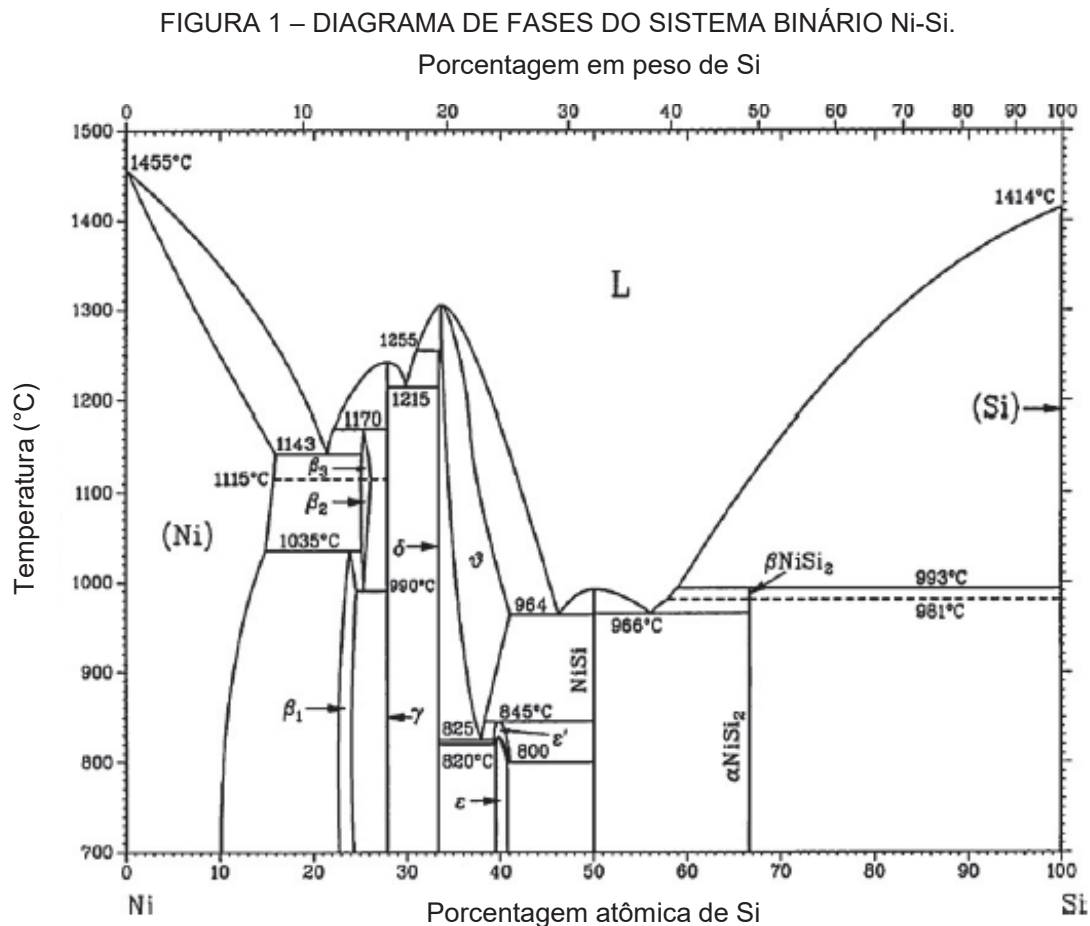
É conhecido que o coeficiente de difusão dos átomos de Ni no Si tem valores entre 10^{-9} e $10^{-2} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ para temperaturas entre a ambiente e 1300°C . Nesse mesmo intervalo de temperatura, a difusão do Si no Ni é cerca de dez vezes menor (DOERING, NISHI, 2008; TEODORESCU, NISTOR, 2001). Sendo assim, em processos termicamente ativados, a mobilidade dos átomos de Ni no Si é maior do que a do Si no Ni. O Ni é um dos metais que tem maior facilidade de difusão no Si (DOERING, NISHI, 2008; TEODORESCU, NISTOR, 2001; YOSHIMURA, ONO, UEDA, 1998).

A difusão dos átomos de Ni no Si ocorre de modo intersticial, ou seja, eles se difundem através dos interstícios da rede do Si. É comum pensar que defeitos na rede do Si, principalmente os defeitos pontuais como a vacância, facilitam essa difusão, mas a quantidade de defeitos é muito pequena na rede do Si e, portanto, elas não interferem na difusão dos átomos de Ni, podendo ser desprezadas quando se estuda o processo de difusão deste metal no Si (LINDROOS, 2013).

À medida que os átomos de Ni se difundem no Si (a partir de processos térmicos, por exemplo) ocorre a reação química entre eles formando os silicetos de níquel (CONNÉTABLE, THOMAS, 2011; KELTON, GREER, 2010; LEE et al., 2000).

A FIGURA 1, mostra o diagrama de fases do sistema binário Ni-Si. Apesar de existirem diferentes fases cristalinas possíveis de silicetos de níquel para temperaturas maiores que 700°C , apenas seis delas são estáveis à temperatura

ambiente: β_1 Ni₃Si, γ Ni₅Si₂ ou (Ni₃₁Si₁₂), N₂Si, ε Ni₃Si₂, NiSi e NiSi₂. Como mostra o diagrama de fases do sistema binário Ni-Si, além da temperatura de formação dessas fases cristalinas, a concentração de níquel em relação ao silício afeta a fase cristalina desses silicetos a ser formada (CONNÉTABLE, THOMAS, 2011; KELTON, GREER, 2010; LEE et al., 2000).



Estudos feitos com a deposição de filmes de Ni sobre Si em função da temperatura mostraram que há a formação de silicetos de níquel na interface entre o Ni e o Si. A fase do silicetos formados nessa interface mudam à medida que a temperatura aumenta. Doering e Nishi (2008) relataram que a transformação de fases ocorre na seguinte ordem Ni₂Si, NiSi e NiSi₂, com temperaturas de formação de aproximadamente 300 °C, 500 °C e 800 °C, respectivamente.

Além disso, em geral, *wafers* de Si possuem uma camada de óxido de silício nativo. Essa camada de óxido atua como uma barreira, impedindo a difusão do Ni no Si quando o Ni é depositado sobre os *wafers* de Si, pois o coeficiente de difusão do Ni no SiO₂ é muito menor (entre 10⁻²⁰ e 10⁻¹⁴ cm²s⁻¹ para o intervalo de temperatura

entre a ambiente e 1300°C). Ghoshtagore (1969) observou que quanto maior for a espessura dessa camada menor é a probabilidade de difusão do Ni para o Si em baixas temperaturas.

A remoção desta camada de óxido de silício nativo faz com que se favoreça a difusão dos átomos de Ni no Si proporcionando a formação das fases cristalinas de silicetos de níquel em temperaturas mais baixas do que aquelas apresentadas no diagrama de fases Ni-Si (BERNING, LEVENSON, 1978; FALKE et al., 1997; IKARASHI, 2010; MONDON et al., 2014).

Uma forma de remover o SiO₂ nativo é através de processos químicos que geralmente utilizam ácido fluorídrico (HF) como principal agente da solução removedora (FALKE et al., 1997; LEE et al., 2000; MONDON et al., 2014). Entretanto, esse ataque químico pode corroer irregularmente a superfície do Si criando defeitos a partir da sua superfície. Esses defeitos criam regiões porosas dentro do Si em forma de dendritos. (CHARTIER, BASTIDE, LÉVY-CLÉMENT, 2008; HADJERSI et al., 2005; HARADA et al., 2001; KARBASSIAN, 2018).

Quando os átomos de Ni ocupam essas regiões ocorre um aumento na concentração de Ni na superfície do Si devido ao aumento da área de interface. Esse aumento da concentração pode facilitar o processo de difusão desse átomos de Ni para dentro do Si monocristalino.

Também foi observado que se a deposição dos filmes de Ni sobre o Si é controlada, de modo que seu tamanho final seja da ordem de dezenas de nanômetros, um filme contínuo de NiSi₂ se forma em temperaturas menores que 475 °C (BERNING, LEVENSON, 1978; FALKE et al., 1997; IKARASHI, 2010; MONDON et al., 2014).

Em resumo, a temperatura para a formação das fase de siliceto de níquel depende da remoção da camada de óxido de silício nativo da superfície de silícios monocristalinos e da concentração dos átomos de Ni na matriz hospedeira. O controle desses dois parâmetros favorecem a formação de algumas fases silicetos de níquel em temperaturas mais baixas do que as mostradas no diagrama de fases Ni-Si, na FIGURA 1.

2.2 ESTRUTURA CRISTALINA DOS SILICETOS DE NÍQUEL E DO SILÍCIO

Como relatado anteriormente, há seis fases cristalinas estáveis dos silicetos de níquel em temperatura ambiente. Entretanto, de todas as fases cristalinas

possíveis, somente a NiSi_2 cúbico, possui sistema cristalino e parâmetro de rede compatíveis com a formação de uma fase endotaxialmente crescida.

Isso indica que esta fase cristalina tem maior probabilidade de formação que as demais, apresentadas na seção anterior. A TABELA 1 mostra com maiores detalhes o sistema cristalino das fases de silicetos de níquel e seus respectivos parâmetros de rede. Para efeito comparativo também inserimos as mesmas informações do Si nessa tabela.

TABELA 1 – SILICETOS DE Ni, SUA ESTRUTURA CRISTALINA BEM COMO SEUS PARÂMETROS DE REDE, COM DESTAQUE PARA AS FASES CRISTALINAS NA REGIÃO ESVERDEADA QUE POSSUEM O MESMO SISTEMA CRISTALINO E PARÂMETROS DE REDE SEMELHANTES.

fase cristalina	sistema cristalino	parâmetro de rede (nm)			β
		a	b	c	
$\beta_1 - \text{Ni}_3\text{Si}$	cúbico	0,3506	-	-	
$\beta_2 - \text{Ni}_3\text{Si}$	monoclínico	0,6972	0,6254	0,7656	87,75°
$\beta_3 - \text{Ni}_3\text{Si}$	monoclínico	0,7047	0,6264	0,7663	84,14°
$\beta_3 - \text{Ni}_3\text{Si}$	ortorrômbico	0,550	0,650	0,435	
$\gamma - \text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$	hexagonal	0,6671	-	1,288	
$\delta - \text{Ni}_2\text{Si}$	ortorrômbico	0,5009	0,3732	0,7066	
$\theta - \text{Ni}_2\text{Si}$	hexagonal	0,3805	-	0,4890	
$\varepsilon - \text{Ni}_3\text{Si}_2$	ortorrômbico	1,2229	1,0805	0,6924	
NiSi	ortorrômbico	0,5177	0,3325	0,5616	
$\alpha - \text{NiSi}_2$	cúbico	0,541	-	-	
Si	cúbico	0,543	-	-	

FONTE: Adaptado de CONNÉTABLE E THOMAS. (2011).

Pela tabela nota-se que a fase cristalina NiSi_2 cúbica é compatível com o sistema cristalino e com o parâmetro de rede do Si. Os parâmetros de rede dessas duas fases cristalinas são 0,543 nm e 0,541 nm, respectivamente. E a diferença entre eles é cerca de 0,4%, na temperatura ambiente.

Em temperaturas maiores que a ambiente, essa diferença diminui, pois o coeficiente de dilatação do NiSi_2 é maior que do Si. Eles atingem o mesmo parâmetro de rede em temperaturas próximas de 400 °C (DOERING, NISHI, 2008; VRIJMOETH et al., 1992).

Apesar de não ser o único fator que determina o processo de formação e crescimento de nanopartículas dentro do Si monocristalino, é esperado que nanopartículas de NiSi_2 do sistema cúbico possam se formar e crescer dentro dessa

matriz hospedeira devido a compatibilidade entre as estruturas cristalinas desses dois materiais.

A partir da difusão dos átomos de Ni no Si por ativação térmica, em certas regiões do Si monocristalino adequadas para esse processo, haveria a consequente reação entre estes átomos de Ni e Si da matriz hospedeira promovendo a formação e crescimento das nanopartículas de NiSi_2 (BERNING, LEVENSON, 1978; IKARASHI, 2010; MONDON et al., 2014).

2.3 FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE NiSi_2 EM Si MONOCRISTALINO

Nas seções anteriores relatamos que a formação de silicetos dentro do Si monocristalino depende de alguns fatores como a semelhança entre a estrutura cristalina das nanopartículas e da matriz hospedeira, a concentração de Ni disponível na matriz hospedeira e a temperatura de tratamento térmico.

Por outro lado, os defeitos favorecem a formação das nanopartículas no Si. Além disso, o tipo de interface entre as nanopartículas e a matriz hospedeira, em geral, é definido por aquelas que apresentam menor energia.

O tamanho final das nanopartículas, pode depender da concentração Ni disponível e das tensões de rede geradas por essas nanopartículas quando crescem na matriz hospedeira. Nas próximas subseções será feito um maior detalhamento acerca desses pontos.

2.3.1 Defeitos em silícios monocristalinos

Os defeitos em cristais são inerentes ao seu processo de fabricação. Esses defeitos são classificados em categorias de acordo com a sua geometria. Essas categorias são denominadas defeitos de dimensão zero, uma, duas e três dimensões, também denominados defeitos pontuais, lineares, planares e volumétricos, respectivamente (CALLISTER, RETHWISCH, 2008).

Como defeitos pontuais temos vacâncias, intersticiais, de Schottky, de Frenkel e extrínsecos. Defeitos lineares são conhecidos como discordâncias e existem dois tipos, os de cunha ou aresta e os de hélice ou espiral. Os planares são classificados como de superfície, falha de empilhamento e de contorno de grãos, de fase e de macla. Os volumétricos pode ser poros, trincas e partículas de segunda fase que

podem formar precipitados ou inclusões na rede cristalina (CALLISTER, RETHWISCH, 2008).

As quantidades de defeitos no Si monocristalinos estão relacionadas com os seu processo de fabricação. Os métodos de fabricação mais comuns para o crescimento de Si monocristalinos são o *Czochralski* (Cz) e o *Float Zone* (Fz).

Os silícios crescidos pelo método Cz são os que apresentam uma maior quantidade de defeitos, podem ser fabricados em tamanhos maiores e possuem um menor custo, comparado com o crescimento pelo método Fz (GRANT et al., 2016; KELTON, GREER, 2010; VANABLES, GIORDANO, HARDING, 2006; YAMADA-KANETA et al., 2008).

O uso de impurezas na confecção de Si monocristalinos favorece a formação de defeitos na sua rede cristalina (GRANT et al., 2016; KELTON, GREER, 2010; VANABLES, GIORDANO, HARDING, 2006; YAMADA-KANETA et al., 2008). Essas impurezas são denominadas dopantes. Os metais das famílias do boro e do nitrogênio da tabela periódica são os dopantes mais comuns usados em silícios monocristalinos.

Os defeitos, em geral, não influenciam na difusão de átomos de Ni no silício, como foi discutido na seção 2.1, mas eles podem formar regiões favoráveis para a formação e crescimento de nanopartículas dentro desses silícios monocristalinos (VANABLES, GIORDANO, HARDING, 2006).

Entretanto, os defeitos originados no processo de crescimento de silícios monocristalinos tem densidade baixa e, portanto, não influenciam significativamente na formação de nanopartículas dentro do Si (LINDROOS, 2013).

Uma forma de aumentar a quantidade de defeitos em silícios monocristalinos é através de ataques químicos com soluções contendo ácido fluorídrico (CHARTIER, BASTIDE, LÉVY-CLÉMENT, 2008; HADJERSI et al., 2005; HARADA et al., 2001; KARBASSIAN, 2018).

Diferentes tipos de defeitos podem ser criados sobre o Si a partir de diferentes tipos de ataques químicos. Esses defeitos possuem tamanho da ordem de dezenas de nanômetros e são denominados como porosidades no Si (CHARTIER, BASTIDE, LÉVY-CLÉMENT, 2008; HADJERSI et al., 2005; HARADA et al., 2001; KARBASSIAN, 2018).

Essas porosidades se formam orientadas em Si monocristalinos, podem ser ramificadas, estar preenchidas ou vazias e variam sua profundidade de acordo com a forma de ataque químico. Elas favorecem o aumento na área de superfície do Si, o

que pode facilitar a difusão do Ni em certas regiões do Si, ocasionando a formação de silicetos de Ni dentro do Si. (CHARTIER, BASTIDE, LÉVY-CLÉMENT, 2008; HADJERSI et al., 2005; HARADA et al., 2001; KARBASSIAN, 2018).

2.3.2 As energias e os tipos de configurações atômicas da interface Si:NiSi₂

As energias de interface entre as nanopartículas de silicetos e o Si podem depender da orientação cristalográfica entre as essas duas fases cristalinas. O crescimento de nanopartículas do tipo MSi₂ (M representa qualquer metal de transição como por exemplo níquel, cobalto ou ferro) pode ser favorável ao longo de certas famílias de planos cristalinos da matriz hospedeira, sendo esperado que as nanopartículas se formem e cresçam com interface(s) de menor energia (WARDLE et al., 2005; WU, TSAI, 2008).

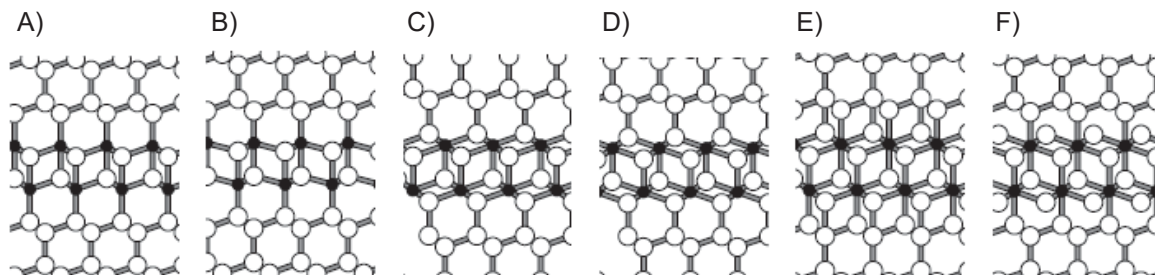
Nanopartículas do tipo MSi₂ em geral crescem com superfície maior paralela a família de planos {111} do Si. Em particular, para o crescimento da fase cristalina NiSi₂ nessa família de planos, existem duas estruturas de interface entre o Si e o NiSi₂: a de tipo A e a de tipo B.

Olhando os átomos da rede cristalina do Si na direção cristalográfica [111], a interface de tipo A é aquela que possui os átomos dos metais de transição com a mesma orientação com relação aos átomos da rede hospedeira. Já na interface de tipo B os átomos dos metais de transição estão rotacionados em 180° em relação aos átomos dessa matriz (WARDLE et al., 2005; WU, TSAI, 2008). Além da classificação de tipos A e B, também existem 3 números de coordenação² possíveis (5, 7 e 8) da interface Si:NiSi₂ (WARDLE et al., 2005).

A partir disso, a interface Si:NiSi₂ pode ser classificada como tipo 5A, 5B, 7A, 7B, 8A e 8B. Entretanto, a interface com coordenação 5 é energeticamente desfavorável, pois requer maior energia de formação (VRIJMOETH et al., 1992; WARDLE et al., 2005). A FIGURA 2 mostra o arranjo atômico desses tipos de interfaces.

² Número de coordenação é o número de átomos vizinhos em relação ao átomo escolhido como referência na rede cristalina.

FIGURA 2 – INTERFACES Si:NiSi₂ PROJETADAS AO LONGO DA DIREÇÃO [110] DO Si. EM A) 5A, B) 5B, C) 7A, D) 7B, E) 8A E F) 8B. A DIREÇÃO [111] ESTÁ NA VERTICAL E OS CÍRCULOS EM PRETO REPRESENTAM OS ÁTOMOS DE Si E EM BRANCO OS DE Ni.



FONTE: WARDLE et al. (2005).

A TABELA 2 mostra os valores das energias de interface de cada um dos possíveis tipos de interface Si:NiSi₂ que foram mostradas na FIGURA 2. Esses valores foram calculados por Wardle et al. (2005).

TABELA 2 – VALORES CALCULADOS DAS ENERGIAS DE INTERFACES MOSTRADAS NA FIGURA 2.

Interface	5A	5B	7A	7B	8A	8B
Energia entre a interface Si e NiSi ₂ (eV)	0,54	0,56	0,00	0,01	0,46	0,24

FONTE: Adaptado de WARDLE et al. (2005).

Para filmes espessos de NiSi₂ crescido sobre o Si, os dois tipos de interfaces A e B coexistem com diferentes números de coordenação. Para filmes finos de Ni depositados sobre o Si, o tipo de interface formada, entre os nanocompósitos de NiSi₂ e o Si, depende da espessura do filme de Ni depositado sobre o Si, (WU, TSAI, 2008).

Em filmes com espessuras de 0,1 a 0,7 nm somente as interfaces tipo B se formam, enquanto as interfaces tipo A se formam a partir de filmes com espessura entre 1,6 a 2 nm. Wu e Tsai (2008) relatam que a dependência do tipo de interface com a espessura do filme fino de Ni, depositado sobre o Si, pode estar relacionada com os valores da energia de interface Si:NiSi₂, que é menor nas do tipo 8B do que 8A, por exemplo. Através de um modelo teórico da cinética de crescimento, foi sugerido que a interface B se forma em uma camada mais fina de Ni, porque esse processo envolve menos deslocamento de átomos de Si na transformação NiSi₂ (WU, TSAI, 2008).

Por outro lado, Wu e Tsai (2008) conseguiram formar nanopartículas, com 500 nm de altura e forma de pirâmides, crescidas endotaxialmente no Si com a interface do tipo A. A partir destes resultados, os autores atribuíram que a interface do tipo B é formada devido à quantidade de óxido residual entre o Si e o filme fino de Ni enquanto

a interface do tipo A é formada quando a superfície do Si é livre desse óxido, como no caso deles.

O desafio das últimas décadas foi sintetizar filmes ou nanopartículas de NiSi_2 com um único tipo de interface e coordenação. Considerando todas as informações descritas nesta subseção, podemos concluir que a interface mais provável a ser formada entre as nanopartículas de NiSi_2 e o Si, através do controle da quantidade de átomos de Ni disponíveis para a formação desse siliceto e desde que o Si utilizado esteja livre de óxidos residuais, é a do tipo 7A (VRIJMOETH et al., 1992; WARDLE et al., 2005; WU, TSAI, 2008).

2.3.3 Tamanho final das nanopartículas de NiSi_2

O tamanho final das nanopartículas que crescem endotaxialmente em uma matriz pode depender das tensões na rede provocadas por elas nesse substrato quando os parâmetros de rede são diferentes (BENNETT, 2011). Além disso, sabe-se também que as tensões em um material cristalino dependem da direção cristalográfica no qual essa tensão é medida. Ou seja, em direções diferentes há valores de tensões distintos.

A medida de tensão por unidade de área em uma dada direção é chamada de módulo de Young. Para um material que se forma aleatoriamente a tensão é a média de todas as tensões em todas as direções cristalográficas possíveis desse material.

Para o silício são encontrados valores do módulo de Young de 188 GPa para cristais que crescem na direção [111]. E valores desse módulo de 130 GPa e 169 GPa para cristais que crescem nas direções [100] e [110], respectivamente (ZHANG et al. 2014). É natural pensar que nanopartículas que crescem dentro de um silício monocristalino estarão sujeitas a tensões distintas ao longo das diferentes direções cristalográficas. Então, é esperado que nanopartículas que crescem em um sistema de tensão compressiva tenham um crescimento maior na direção [100] do que na direção [111] dessa matriz hospedeira (KIM, 1996; KIM, CHO, MULLER, 2001; ZHANG et al. 2014; WORTMAN, EVANS, 1965).

Mas se a quantidade de Ni disponível para a formação das nanopartículas de NiSi_2 não é o suficiente para que as nanopartículas cresçam até estarem sujeitas a essas tensões ou ainda que a temperatura ou o tempo de tratamento não sejam o suficiente, o seu tamanho final não será definido pelas tensões dentro da rede do Si,

mas pela quantidade de Ni, temperatura e/ou tempo do tratamento térmico como foi observado para o crescimento endotaxial de nanoplacas de CoSi_2 em Si (COSTA et al., 2015).

2.4 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS

Diversas técnicas são empregadas para a preparação de nanopartículas de silicetos integradas a dispositivos semicondutores. Elas podem ser classificadas dentro de dois grandes grupos: *top down* e *bottom up*.

A primeira parte da escala macro para a escala nano, através de métodos de moagem ou litografia como os utilizados em corrosões por feixe de elétrons (*electron beam* – *e-beam*), feixe de íons focalizado e litografia por raios X.

A segunda se refere ao crescimento pela síntese química, auto-organização ou organização determinada como as utilizadas no crescimento de nanoestruturas a partir da agregação de átomos, utilizando aparelhos como *Molecular Beam Epitaxy* ou por crescimento de nanopartículas pela síntese química, através de soluções orgânicas com metal embebido pelo processo de sol-gel (CALDWELL et al., 2011; FALKE et al., 1997; HOU, GAO, 2003; IKARASHI, 2010; KELLERMANN et al., 2012; KELZEMBERG et al., 2008; LUTZ et al., 2005).

O crescimento de nanopartículas através de filmes sintetizados pelo processo sol-gel com algum outro material embebido, como um metal por exemplo, possui a vantagem de não necessitar de instrumentos sofisticados para a preparação dos filmes sobre substratos, nem ambientes de alto vácuo ou altas temperaturas. Além disso, a matriz SiO_2 formada pelo processo sol-gel é inerte (ATTIA et al., 2002; BUCKLEY, GREENBLATT, 1994; GOMES, FURTADO, SOUZA, 2018; KESMEZ et al., 2011; LI, ZHANG, YAO, 2004; SAKKA, 1989).

O processo sol-gel é composto por duas fases denominadas sol e gel. A fase sol é constituída de uma dispersão coloidal de nanopartículas do precursor em uma fase líquida enquanto a fase gel é constituída por partículas que podem formar uma rede contínua. São as reações de hidrólise e condensação que promovem o crescimento coloidal e a formação das partículas da rede contínua.

A hidrólise e a condensação ocorrem simultaneamente na solução precursora. O tempo necessário para ocorrer toda a hidrólise e a condensação não é bem determinado, pois ele depende de fatores como o potencial de hidrogênio (pH), a

razão água/precursor e a temperatura na qual ocorrem essas reações (KESMEZ et al., 2011).

Os precursores mais comuns utilizados nessas soluções são o tetrametilortosilicato (TMOS) ou o tetraetilortosilicato (TEOS). Normalmente eles são misturados com algum solvente (como isopropanol) e são adicionados ácidos ou bases para catalisar a reação (BUCKLEY, GREENBLATT, 1994; KESMEZ et al., 2011; LI, ZHANG, YAO, 2004; SAKKA, 1989; SILVA, VASCONCELOS, 1999).

Para soluções preparadas em meios ácidos observa-se a formação de filmes finos³ porosos com partículas de SiO₂ menores do que aqueles preparados com meios básicos (BUCKLEY, GREENBLATT, 1994; KESMEZ et al., 2011; LI, ZHANG, YAO, 2004; SAKKA, 1989; SILVA, VASCONCELOS, 1999).

Outro fator que influencia nos tamanhos de partículas que constituem o filme de SiO₂ é a razão entre água e o TEOS. Quando essa razão aumenta, os tamanhos das partículas de SiO₂ que constituem o filme ficam maiores, podendo chegar a valores da ordem de 40 nm (KESMEZ et al., 2011).

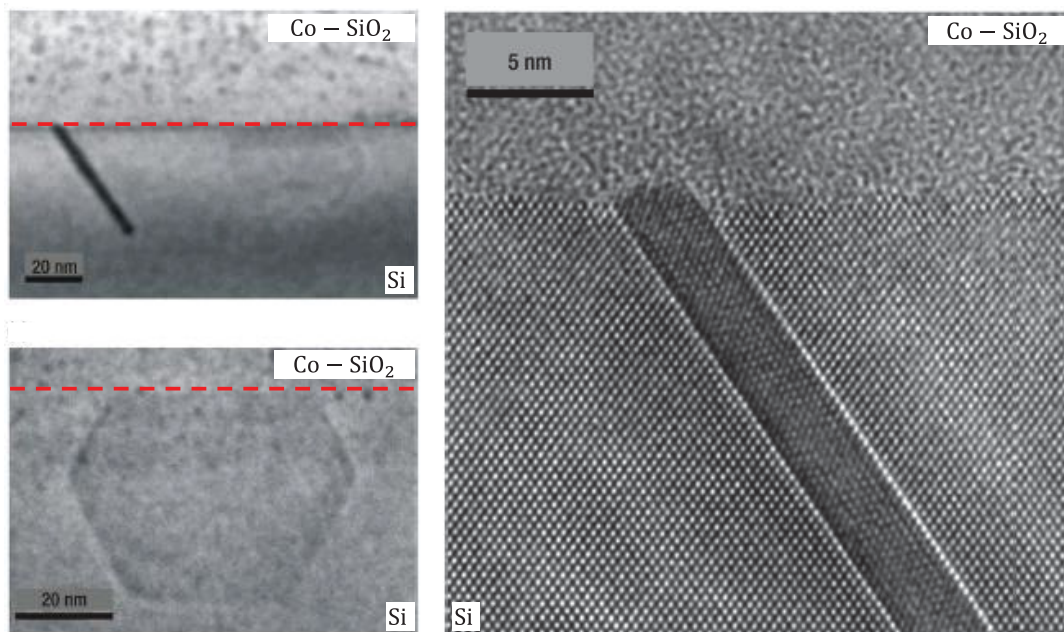
Por outro lado, o ácido usado influencia no tamanho final dos poros desse filme SiO₂. Filmes preparados a partir da solução de TEOS com ácido fluorídrico (HF) apresentam poros com raio médio da ordem de 30 nm, enquanto aqueles preparados com ácido nítrico (HNO₃) apresentam raio médio de alguns nanômetros (SILVA, VASCONCELOS, 1999). Quando essa solução é depositada sobre substratos, o solvente evapora, formando filmes de SiO₂ sobre eles, com as características acima descritas, a depender do seu processo de preparação.

Kellermann et al. (2012) mostram uma nova rota, através do processo sol-gel, para formação e crescimento de nanopartículas de CoSi₂ isoladas e integradas à rede do Si. Através da deposição por *spin coating* de uma solução composta por TEOS, ácido clorídrico (HCl), isopropanol (C₃H₈O) e nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO₃)₂·6H₂O) sobre o Si e em condições adequadas de tratamento térmico, sob fluxo de hidrogênio, eles verificaram que além de formarem nanoesferas de Co no filme de sílica, parte dos átomos de Co difundiu para o interior do silício formando nanoplacas hexagonais cristalinas e isoladas de CoSi₂.

³ Neste trabalho filmes finos são entendidos como aqueles que possuem algumas dezenas ou centenas de nanômetros de espessura.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* – TEM) mostraram que essas nanoplacas hexagonais de CoSi_2 cresciam a partir da interface $\text{Si}:\text{SiO}_2$ em direção ao interior do Si monocristalino, FIGURA 3.

FIGURA 3 – (ESQUERDA) IMAGENS DE TEM CORRESPONDENTES À SEÇÃO TRANSVERSAL AO LONGO DA DIREÇÃO [110] DO Si MOSTRANDO AS NANOPLACAS CRISTALINAS DE CoSi_2 . NA PARTE DE CIMA DA IMAGEM SE OBSERVAM NANOPARTÍCULAS DE Co COM FORMA, APROXIMADAMENTE, ESFÉRICA FORMADAS NO INTERIOR DO FILME FINO. (DIREITA) IMAGEM DE TEM EM ALTA RESOLUÇÃO (HR-TEM) DE UM DOS NANOHEXÁGONOS. A LINHA TRACEJADA EM VERMELHO EVIDENCIA A INTERFACE $\text{Si}:\text{SiO}_2$.



FONTE: KELLERMANN et al. (2012).

Estes nanocristais de CoSi_2 são placas finas com forma, aproximadamente, hexagonal. Um dos seus lados coincide com a interface $\text{Si}:\text{SiO}_2$ e o outro é paralelo a família de planos $\{111\}$ do Si. Sua formação e crescimento ocorrem independentemente da orientação cristalográfica da superfície do Si sobre a qual o filme de sílica dopado com Co é depositado (KELLERMANN et al., 2012; KELLERMANN et al., 2015).

Uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de formação das nanoplacas hexagonais de CoSi_2 foi obtida mediante experimentos *in situ* durante o seu crescimento. Esse estudo foi realizado monitorando a intensidade de espalhamento de raios X a baixo ângulo por incidência rasante (*Grazing incidence Small Angle X-ray Scattering* – GISAXS), durante o tratamento térmico a 700 °C, (COSTA et al., 2015).

Através das curvas de intensidade GISAXS, no decorrer do tempo de tratamento térmico, foi possível determinar o tamanho das nanoplacas hexagonais de

CoSi₂ em função do tempo de tratamento térmico. Para isso, foi utilizada uma câmara de alta temperatura instalada na estação experimental XRD2 do LNLS (COSTA et al., 2015).

Entretanto, a rota desenvolvida por Kellermann et al. (2012), ainda não foi usada para a formação e crescimento de nanopartículas de silicetos de níquel enterrados no Si. Como será descrito na seção 3.1, utilizamos essa metodologia de síntese, com pequenas adaptações, para a confecção de nanopartículas de NiSi₂ que também crescem isoladas dentro do Si.

2.5 PROPRIEDADES DAS NANOPARTÍCULAS DE NiSi₂ EM Si

Quando materiais são sintetizados em escala nanométrica suas propriedades termodinâmicas, elétricas, ópticas, elásticas e magnéticas são alteradas ou podem apresentar novos comportamentos que podem ser diferentes daqueles em escala macroscópica (ABDULLAH, OMAR, JIANG, 2018).

Nos próximos parágrafos nós apresentaremos algumas propriedades (termoelétricas, elétricas e ópticas) para as nanopartículas de NiSi₂ que crescem no interior de silícios monocristalinos ou na sua superfície. Esses trabalhos mostraram que esses nanocompósitos apresentam potencial para aplicação em dispositivos que podem ser integrados com a tecnologia do Si já existente.

2.5.1 Termoeletricidade

Uma das formas de descrever a eficiência de um material termoelétrico é pelo parâmetro ZT (também conhecido como figura de mérito de um material termoelétrico). Ele é obtido através da expressão:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}, \quad (1)$$

onde S é o coeficiente de Seebeck, σ é a condutividade elétrica, T é a temperatura e κ é a condutividade térmica do material. Materiais com alto valor do coeficiente de Seebeck possuem baixos valores de condutividade térmica e elevada condutividade elétrica. Os melhores materiais termoelétricos na atualidade apresentam valores de

ZT de cerca de 2,5 (ZHANG, ZHAO, 2015). Esses materiais com parâmetro ZT elevados são os mais promissores para aplicação em dispositivos termoelétricos.

Silicetos crescidos em substratos monocristalinos estão sendo considerados para uso em dispositivos termoelétricos, pois a nanoinclusão desses materiais no Si, diminui a sua condutividade térmica sem diminuir sua condutividade elétrica (SZCZECZ, HIGGINS, JIM, 2011; YU et al., 2020). Isso acontece porque esses nanocristais são pequenos – da ordem de nanômetros – e possuem a sua interface coerente com a rede cristalina da matriz hospedeira (KIM, WANG, MAJUMDAR, 2007).

Nanopartículas de NiSi_2 são termicamente estáveis no Si e possuem temperatura de fusão de 993 °C. A inclusão dessas nanopartículas no Si, faz com que esses materiais compósitos, sejam um dos mais adequados para aplicação de dispositivos termoelétricos.

Mingo et al. (2009) calcularam a condutividade térmica de nanopartículas de silicetos, com diâmetro em torno de 10 nm com 0,8% em volume no Si, e obtiveram o valor de $35 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 300 K. Esse valor é em torno de 0,24 vezes menor que o do Si puro a mesma temperatura. Eles também relatam que essas inclusões não afetaram significativamente a mobilidade elétrica no Si.

Além disso, quando essas nanopartículas crescem orientadas no interior do silício há uma melhora nas propriedades termoelétricas desse material quando comparadas ao mesmo sistema, mas com nanopartículas crescidas aleatoriamente nessa matriz. Essa melhora ocorre devido ao aumento do espalhamento de fônons pela rede da matriz hospedeira através da inclusão dessas nanopartículas. Esse espalhamento diminui da condutividade térmica deste material compósito sem perder suas características elétricas (UCHIDA et al., 2013; UCHIDA et al., 2016).

2.5.2 Campo elétrico de ativação

Outra possibilidade de aplicação para os disilicetos de níquel, em escala nanométrica, é em dispositivos eletrônicos de emissão de campo, como por exemplo os FET (*Field Emission Transistor*). Esses dispositivos funcionam a partir do efeito de tunelamento. Ele acontece devido à dualidade onda-partícula e pode ocorrer quando um elétron com energia W' incide sobre uma barreira de potencial φ' tal que $W' < \varphi'$.

Dessa forma, quando essa partícula é detectada do outro lado dessa barreira dizemos que ela tunelou através desta (BARBOSA, 2012).

Aplicando-se um campo elétrico intenso sobre materiais que possuem a propriedade descrita acima, podemos estudar a emissão de elétrons desse material por tunelamento. O valor mínimo do campo elétrico de ativação desse material ou limiar de emissão é obtido quando começa a ocorrer o tunelamento de um material (BARBOSA, 2012).

Chuang e Cheng (2014) conseguiram produzir nanofios de NiSi_2 altamente orientados sobre Si e mediram o campo elétrico de ativação desses nanofios. O valor obtido por eles foi de $1.1 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$. Nesse trabalho eles discutiram que esse campo de ativação possui valor baixo devido ao alinhamento dos nanofios que eles sintetizaram sobre o Si.

Liu et al. (2011) também produziram nanofios de NiSi_2 altamente orientados sobre Si e obtiveram o valor de $0.82 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$, para o campo elétrico de ativação. Eles também concluem que o valor obtido está altamente relacionado com o alinhamento dos nanofios sobre o Si.

Em síntese, materiais que possuem valores de campo elétrico de ativação baixo propiciam a ele potencial para aplicação em dispositivos de emissão de campo. Entretanto, não encontramos trabalhos que mostram medidas dessa propriedade para nanopartículas dessa fase cristalina enterradas em Si monocristalino.

2.5.3 Absorção do espectro solar

O silício é um dos materiais mais utilizados para a confecção de células fotovoltaicas. Essas células são capazes de absorver uma grande faixa do espectro solar e converter essa energia absorvida em energia elétrica, conhecido como efeito fotovoltaico. Entretanto, o silício é um material que possui baixa absorção do espectro solar.

Nos últimos anos houve um aumento na confecção de filmes finos com nanopartículas de SiO_2 , prata (Ag), ouro (Au) ou dióxido de titânio (TiO_2) sobre o Si que proporcionaram, a esse material compósito, uma maior absorção do espectro de luz (SACHAN et al. 2013). Além de filmes finos, a inclusão de nanopartículas de Ag sobre ou no interior do Si, também aumentaram a absorção do espectro solar por esses compósitos (ARIAS et al., 2019).

Sachan et al. (2013) sintetizaram um filme fino de silício amorfo com nanopartículas de NiSi_2 sobre $\text{Si}(001)$. Eles conseguiram aumentar a absorção óptica desse material compósito em cerca de 85% na faixa do espectro visível (350-750 nm) e de 150% na faixa do espectro infravermelho (750-3000 nm) em relação ao Si sem esse filme fino.

Apesar de haver diversos trabalhos que descrevem um aumento da absorção do espectro solar a partir deposição de nanopartículas sobre o Si, destacamos nessa subseção apenas dois deles que mostram um aumento dessa eficiência, a fim de enfatizar que nanopartículas, de metais ou de silicetos sobre o Si, têm potencial para melhorar a eficiência das células solares de Si.

2.5.4 Barreira Schottky

Quando é formado um compósito metal-semicondutor sua interface apresenta uma barreira de potencial entre o nível de Fermi⁴ do metal e do semicondutor. A altura dessa barreira de potencial regula o fluxo de elétrons entre o metal e o semicondutor (MOURA, 1992; ZANDONAY, 2007).

Uma barreira de potencial baixa ou negativa apresenta baixa resistência do fluxo de elétrons em ambos os sentidos. Esse fenômeno é conhecido como contato ôhmico. Por outro lado, quando a barreira de potencial é alta, o fluxo de elétrons ocorre somente em um sentido. Esse fenômeno é conhecido como contato não ôhmico ou retificador (MOURA, 1992).

A diferença entre as funções trabalho do metal e do semicondutor de um contato não ôhmico é denominado barreira Schottky (MOURA, 1992; ZANDONAY, 2007). Como a barreira de Schottky é altamente dependente da interface entre dois materiais é esperado que tipos de interfaces distintas levem a barreira de Schottky distintas.

Essa característica faz com que estes materiais compósitos tenham potencial para aplicação em dispositivos eletrônicos conhecidos como diodos Schottky⁵. Esses

⁴ É a energia do nível mais energético do material à temperatura de zero absoluto.

⁵ São dispositivos que apresentam contatos não ôhmicos com propriedades retificadoras intencionais (Moura, 1992).

diodos são amplamente usados em sistemas em que se necessita aumentar a velocidade de resposta deste dispositivo e minimizar a corrente de fuga e a temperatura, quando é invertida a polarização nesses componentes eletrônicos (HSU et al., 2013). Essa característica é diferente dos diodos Zener⁶ que apresentam uma velocidade de resposta menor e corrente de fuga maior que as do diodo Schottky.

Rees e Matthai (1989) relatam que na literatura encontram-se valores das barreiras de Schottky para a interface Si:NiSi₂ do tipo A e B de 0,65 e 0,79 eV, respectivamente. Entretanto, em seus cálculos eles encontraram valores distintos de 0,75 e 0,63 eV, para interfaces do tipo A e B, respectivamente. Mesmo tendo discrepâncias entre os valores da barreira de Schottky, qualquer uma das duas interfaces apresenta valores altos da barreira de Schottky (REES, MATTHAI, 1989).

2.6 RESUMO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo descrevemos os aspectos que influenciam na difusão do Ni no Si e na formação e crescimento das nanopartículas de NiSi₂ em Si monocristalinos. Além disso, observamos que as nanopartículas de silicetos de Ni podem alterar as propriedades físicas de materiais compósitos tendo como base o Si.

Os processos de preparação da superfície do Si somados com os processos de síntese de nanopartículas influenciam significativamente na confecção das nanopartículas de NiSi₂. Além disso, as condições de mínima energia da interface entre esse siliceto de níquel e o silício, as tensões e a quantidade de Ni disponível na matriz hospedeira, bem como a temperatura e tempo de tratamento térmico influenciam na formação, crescimento, tamanho final e forma destas nanopartículas de NiSi₂.

Portanto, estabelecemos, a partir dessa revisão, que a difusão dos átomos de Ni e, conseqüentemente, a formação de silicetos de níquel em escala nanométrica Ni sobre Si depende da(s): (i) concentração de átomos de Ni disponível no Si, (ii) espessura do óxido de silício nativo de SiO₂ sobre o Si, (iii) temperatura de tratamento das amostras, (iv) características da superfície do substrato, (v) das energias de

⁶ São dispositivos com contato semiconductor-semicondutor com algum dopante, o mais conhecido são aqueles com o contato p-n. Eles também têm contatos não ôhmicos, mas quando a tensão elétrica reversa se aproxima de um valor nominal, abaixo do seu valor de ruptura, o diodo conduz corrente elétrica mantendo uma diferença de potencial constante entre os terminais deste dispositivo.

interface Si:SiNi₂, (vi) das tensões entre a nanopartícula e a rede da matriz do Si e (vii) tempo de tratamento térmico das amostras.

Apesar de haver vários estudos sobre a formação e crescimento da fase NiSi₂ e da estrutura de interface Si:NiSi₂, nenhum deles apresenta a formação de nanoestruturas isoladas com esta única fase cristalina. Como será descrito nesta tese, nós conseguimos sintetizar e estudar a formação e crescimento de nanoplacas de NiSi₂, com baixa dispersão em tamanho, que crescem isoladas sob substratos de Si, através da adaptação da metodologia usada para síntese de CoSi₂ descrita na seção 2.4.

Como foi descrito, esse siliceto que se forma em escala nanométrica no Si pode modificar algumas características deste, deixando-o mais eficiente para aplicação em dispositivos eletrônicos e termoelétricos.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo vamos descrever brevemente o método de preparação e as técnicas utilizadas para a caracterização, estrutural e química, das amostras produzidas e estudadas neste trabalho.

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy* – SEM), microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy* – AFM), refletometria de raios X (*X-Ray Reflectometry* – XRR), microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* – TEM), microscopia eletrônica de transmissão por varredura (*Scanning Transmission Electron Microscopy* – STEM) e GISAXS foram utilizadas para a caracterização estrutural *ex situ* do filme fino de SiO₂ com as nanoesferas de Ni e das nanoplacas de NiSi₂ que se formam dentro do Si. Esta última técnica também foi utilizada para medidas *in situ*, obtendo a cinética de formação e crescimento tanto das nanoesferas de Ni quanto das nanoplacas de NiSi₂.

Nas próximas seções apresentaremos o procedimento para síntese do filme fino com as nanoesferas de Ni e das nanoplacas de NiSi₂ que crescem no Si. Também apresentaremos um resumo de cada uma das técnicas que foram utilizadas para a caracterização estrutural e química dessas duas formas de nanopartículas, bem como as condições experimentais para obter os resultados que serão apresentados nesta tese. Este breve resumo tem a finalidade de situar o leitor sobre as características gerais de cada técnica, bem como, mostrar os conceitos gerais de cada uma delas.

3.1 PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS DE SiO₂ E DAS NANOPARTÍCULAS DE Ni E NiSi₂

Na preparação dos filmes finos de SiO₂ sobre o Si e das nanopartículas de Ni e NiSi₂, foram testados dois processos diferentes de preparação das soluções precursoras: a primeira idêntica àquela apresentada por Kellermann et. al. (2012) na preparação de nanocristais de CoSi₂, mas trocando o sal de Co pelo de Ni e (ii) a outra, trocando, além dos sais, o HCl pelo HNO₃.

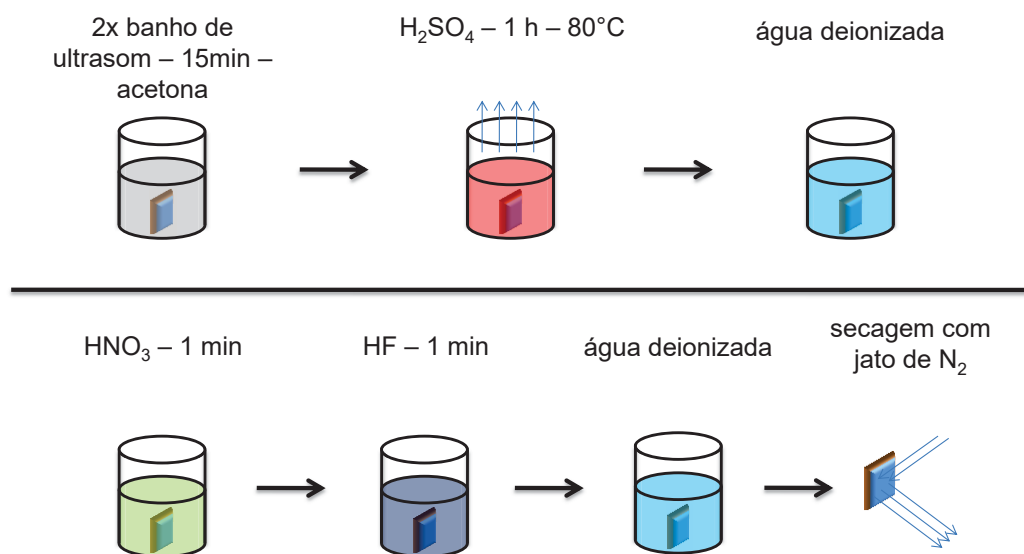
A segunda preparação foi a que apresentou o melhor resultado, pois foi observado que na primeira preparação parte do sal de Ni reagia quimicamente com HCl formando precipitados de cloreto de níquel.

O processo de preparação das amostras foi feito a partir da limpeza da superfície do substrato de Si no qual o filme fino foi depositado. Posteriormente, foram preparadas as soluções a serem depositadas e, finalmente, foi realizado o tratamento térmico para a difusão do Ni no filme fino de SiO_2 e no Si.

A limpeza da superfície dos substratos de Si(001) foi feita mergulhando pedaços de aproximadamente $1 \times 1 \text{ cm}^2$ em um béquer com acetona que foi agitado em banho ultrassônico. Posteriormente, os pedaços de *wafers* ficaram submersos em ácido sulfúrico (H_2SO_4), o qual foi aquecido até 80°C . Para a eliminação dos resíduos desse ácido, os substratos foram mergulhados em água deionizada. Esse procedimento fez com que a superfície dos substratos de Si ficasse livre de contaminantes, como óleos ou graxas.

Para remover o óxido de silício nativo da superfície dos substratos de Si, eles foram mergulhados em ácido nítrico e na sequência em ácido fluorídrico, permanecendo 1 minuto em cada um deles. Por último, essas amostras foram mergulhadas em água deionizada e secas com jato de gás nitrogênio. A FIGURA 4 mostra um fluxograma dos processos de limpeza e remoção do óxido de silício nativo dos substratos de Si.

FIGURA 4 – DIAGRAMA DE LIMPEZA E ATAQUE QUÍMICO DA SUPERFÍCIE DOS SUBSTRATOS DE Si. SUPERIOR: LIMPEZA PARA REMOÇÃO DE QUALQUER RESÍDUO ADERIDO À SUPERFÍCIE. INFERIOR: ATAQUE QUÍMICO DA SUPERFÍCIE DO Si PARA REMOÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDO SILÍCIO NATIVO.



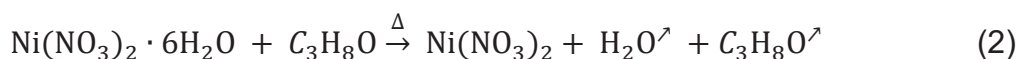
FONTE: O autor (2019).

Como veremos no capítulo 5 desta tese o procedimento de ataque químico da superfície, descrito acima, também cria regiões porosas no Si em forma de

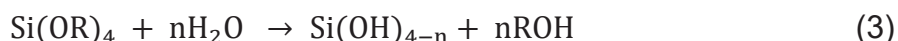
dendritos perpendiculares a superfície do Si e formam uma superfície com óxido de silício poroso.

Para a síntese do filme de SiO₂ contendo Ni, foram preparadas duas soluções precursoras. A primeira, era composta de 0,150 g de nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O) e 1,150 g de isopropanol (C₃H₈O). A segunda, era composta de 0,050 g de TEOS (SiC₈H₂₀O₄), 0,300 g de HNO₃ e 0,900 g de isopropanol.

Na solução com o sal Ni(NO₃)₂·6H₂O, o isopropanol dissolve esse sal dissociando o Ni(NO₃)₂ em íons de Ni²⁺ e NO₃¹⁻. Durante a deposição desta solução (sobre o substrato de Si) e a secagem das amostras a 100 °C, o isopropanol e H₂O evaporam. Como resultado temos um filme de nitrato de níquel:



A segunda solução é deixada em repouso por 24 horas antes da sua deposição sobre o substrato, para promover as reações de hidrólise e condensação. Dependendo das condições de preparação dessa solução e da razão entre a quantidade de água e silício nessa solução, mais de um grupo alcoxi pode ser hidrolisado (DANKS, HALL, SCHNEPP, 2016):



Onde, R é o radical alquila⁷ que devido aos nossos reagentes representa o etil e, conseqüentemente, ROH forma o etanol nas etapas de reação. Na preparação da solução precursora a ser depositada a razão H₂O/TEOS foi de 1,6.

A taxa de cada etapa da hidrólise depende da estabilidade do estado de transição. Como resultado temos que etapas sucessivas de hidrólise ficam mais lentas em condições ácidas e mais rápidas em condições básicas (DANKS, HALL, SCHNEPP, 2016).

A condensação pode ser catalisada por um meio ácido ou básico e depende das reações de hidrólise ocorridas. Em condições básicas, onde as etapas de hidrólise são progressivamente mais rápidas, o processo de condensação resulta em

⁷ Alquila é um radical orgânico monovalente da fórmula (C_nH_{2n+1}), formado pela remoção de um átomo de hidrogênio de um hidrocarboneto saturado.

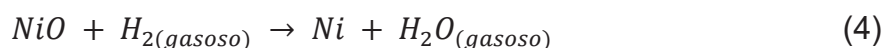
aglomerados pequenos e altamente ramificados na etapa sol que, eventualmente, reticulam para formar um gel coloidal. Em condições ácidas, onde a primeira etapa de hidrólise é tipicamente a mais rápida, a condensação começa antes que a hidrólise esteja completa, resultando em estruturas semelhantes a cadeias no sol e em géis semelhantes a redes (DANKS, HALL, SCHNEPP, 2016).

A quantidade depositada, sobre o Si limpo, de cada uma das soluções é de 4 µL sobre a superfície dos substratos Si limpos, por *spin coating*, na mesma ordem apresentadas nessa seção. Ao final desse processo, forma-se um filme fino de SiO₂ poroso, quimicamente inerte, com nitrato de níquel em seu interior depositado sobre a superfície do Si (GOMES, FURTADO, SOUZA, 2018). Além disso, o processo de deposição em duas etapas faz com que se tenha uma maior concentração de nitrato de níquel perto da interface Si:SiO₂.

A porosidade do filme fino de SiO₂ é esperada devido ao processo de hidrólise e condensação em meio ácido como descrito na seção 2.4 desta tese (BUCKLEY, GREENBLATT, 1994; KESMEZ et al., 2011; LI, ZHANG, YAO, 2004; SAKKA, 1989; SILVA, VASCONCELOS, 1999).

Deposições das soluções precursoras sem a limpeza da superfície do Si e sem o ataque químico e com a limpeza e ataque químico com solução de HF em HNO₃ na proporção 1:5 de foram feitas, mas sem sucesso para a formação de nanoplacas de NiSi₂ dentro Si, independente da temperatura utilizadas nos tratamentos térmicos.

As amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 300 °C sob o fluxo de uma mistura gasosa de 5% de H₂ em 95 % hélio (He). Nessa temperatura o Ni(NO₃)₂ se decompõe em NiO e óxidos de nitrogênio (NO_x). Devido o fluxo de H₂ o NiO é reduzido:



Dessa forma, a reoxidação do Ni é evitada, pois não há oxigênio disponível nem do ambiente de tratamento nem da matriz de SiO₂ que é inerte (GOMES, FURTADO, SOUZA, 2018). Como será visto no capítulo 5, não foi observada a reoxidação do Ni após os tratamentos térmicos, devido ao contato das amostras com o ambiente externo. O tempo total de tratamento foi de 1 hora dos quais 30 minutos foram a temperatura de 300 °C.

O forno utilizado para esse tratamento foi especialmente desenvolvido para esta finalidade e será descrito com mais detalhes na seção 4.1. Como resultado obtiveram-se filmes finos de SiO_2 porosos, com espessuras entre 85 e 250 nm, contendo Ni dispersos em seu interior.

Posteriormente, as amostras foram tratadas em temperaturas acima de 350 °C sob a mesma atmosfera no mesmo forno. Depois de resfriadas, elas foram estudadas *ex situ* na temperatura ambiente. Para as medidas *in situ*, utilizamos outro forno, no qual o tratamento térmico foi feito a 405 °C e em atmosfera inerte de He, sob pressão positiva. Mais detalhes deste forno serão descritos na seção 4.2.

Esses tratamentos promovem a difusão dos átomos de Ni no interior do filme fino de SiO_2 e através da interface Si: SiO_2 para o interior do *wafer* de Si monocristalino. Essa difusão promove a formação de nanoesferas de Ni no interior do SiO_2 e de nanoplacas hexagonais de siliceto NiSi_2 no interior do Si próximas da interface Si: SiO_2 .

Para verificar a partir de qual temperatura ocorre a formação das nanoplacas hexagonais de NiSi_2 , preparamos seis amostras com o mesmo substrato Si(001) e mantendo as mesmas condições de preparação descritas acima. Essas amostras foram submetidas a tratamentos térmicos em várias temperaturas no intervalo entre 300 °C e 500 °C, depois essas amostras foram estudadas por GISAXS.

Observamos que para as amostras tratadas a 500 °C as nanoplacas de NiSi_2 formadas tinham tamanho e quantidades maiores. Por produzir uma intensidade de espalhamento maior essas amostras foram estudadas com mais detalhes.

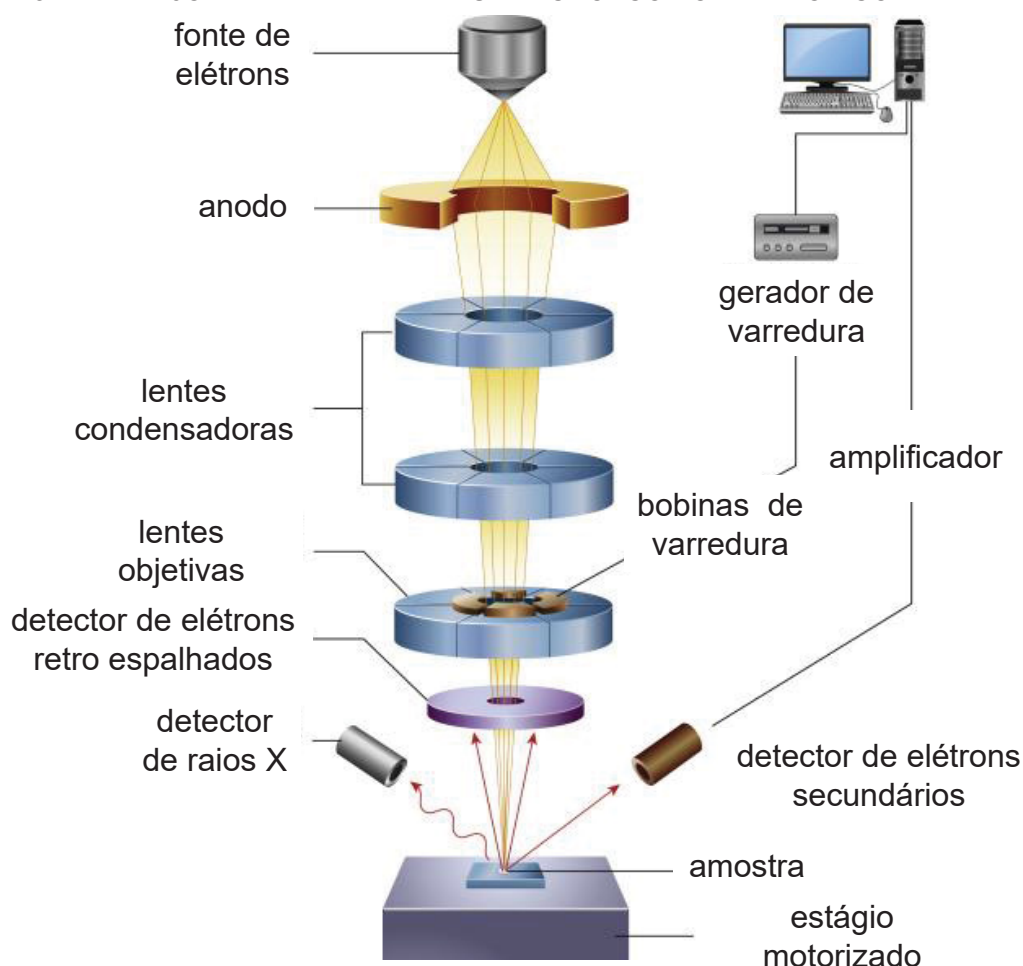
Medidas *in situ* foram feitas a 405 °C medindo-se a intensidade de GISAXS a cada 60 segundos de modo a obter a evolução da formação e crescimento das nanopartículas de Ni e NiSi_2 em função do tempo de tratamento térmico.

3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Microscópios eletrônicos de varredura possuem uma fonte de elétrons que são acelerados e formam um feixe de elétrons. Esse feixe é colimado, através das lentes condensadoras e das lentes objetivas. Eles chegam na superfície da amostra com energia de algumas dezenas de keV com uma seção reta da ordem de alguns angstroms (INKSON, 2016).

Para obter a imagem da superfície da amostra, o feixe se movimenta ordenadamente por ela, através das bobinas magnéticas, denominadas de bobinas de varredura, FIGURA 5.

FIGURA 5 – ARRANJO EXPERIMENTAL DE UM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.



FONTE: Adaptado de INKSON (2016).

A amostra é fixa sobre um estágio motorizado que pode se movimentar. Todo esse sistema fica em vácuo, com pressões da ordem de 10^{-6} Torr.

Quando o feixe de elétrons atinge a superfície da amostra, parte dele é absorvido pela amostra e parte interage com os elétrons da sua superfície. O resultado dessa interação é a produção de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, catodo luminescência e raios X, que possuem informações da morfologia e composição química da superfície da amostra. Todas essas interações podem ser captadas por detectores solidários ao microscópio. A partir delas podemos reconstruir a imagem ou obter a espectroscopia da composição química elementar da superfície analisada (INKSON, 2016).

Ressaltamos que as superfícies das amostras que são analisadas nesses microscópios precisam ser condutoras de eletricidade e estar aterradas com a estrutura do microscópio. Isso não quer dizer que não podemos analisar amostras não condutoras. Para isso, é necessário que elas sejam preparadas para que sua superfície seja condutora, como por exemplo, a metalização de amostras através da deposição de algum metal, com condução elétrica adequada, por *sputtering* (INKSON, 2016).

Em casos em que se queira analisar a camada de um filme fino depositado sobre substratos ao longo da sua profundidade, pode-se seccionar a amostra na transversal e analisar essa superfície.

Neste trabalho, as imagens de SEM foram obtidas através de um microscópio da Marca TESCAN® modelo VEGA3-XM com filamento de tungstênio e que possui detectores de elétrons secundários (*Secondary Electrons – SE*), de elétrons retroespalhados (*Backscattered Electrons – BSE*) e de espectroscopia de raios X (*X-ray Energy Dispersive Spectroscopy – XEDS*), solidários a esse microscópio. Esse microscópio pertence ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) onde as imagens de SEM apresentadas nesta tese foram obtidas.

As imagens foram feitas em modo SE e BSE. As obtidas em modo SE nos mostraram a topografia da superfície das amostras revelando como é a morfologia da superfície do material estudado.

Por outro lado, as obtidas em modo BSE, mostraram regiões com densidades distintas na sua superfície. Esse modo é muito indicado quando se quer observar o local de interface entre dois materiais, por exemplo.

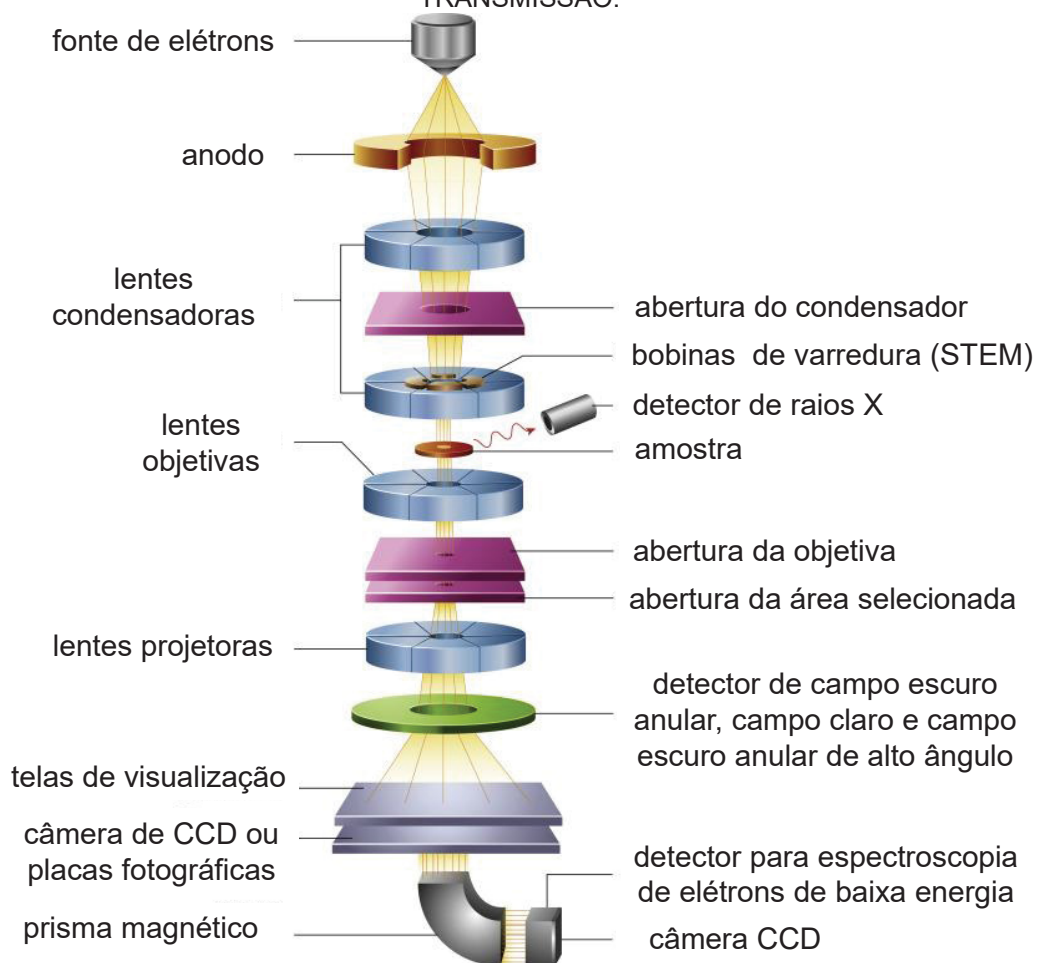
Além desses modos de visualização da superfície, ainda utilizamos o detector de espectroscopia de raios X, que mostra a composição química elementar presente na superfície da amostra de forma semiquantitativa do material estudado.

As análises foram feitas a partir da observação das imagens e comparando os valores da composição química elementar em diferentes regiões da amostra. Os resultados obtidos e a discussão acerca deles serão apresentados no próximo capítulo desta tese.

3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Os microscópios eletrônicos de transmissão possuem uma fonte de elétrons que são acelerados e formam um feixe de elétrons. Eles são colimados, através das lentes condensadoras e da abertura da condensadora. Após essa etapa, eles atravessam a amostra, com energia de algumas centenas de keV, interagindo com os elétrons da amostra à medida que eles a atravessam, FIGURA 6.

FIGURA 6 – ARRANJO EXPERIMENTAL DE UM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO.



FONTE: Adaptado de INKSON (2016).

Há microscópios que podem obter imagens no modo de varredura (STEM), pois possuem bobinas específicas e conseguem fazer o movimento do feixe de elétrons sobre a amostra. Nesses microscópios podemos fazer imagens de campo claro (*Bright Field – BF*), campo escuro anular (*Annular Dark Field – ADF*), campo escuro anular de alto ângulo (*High Angle Annular Dark Field – HAADF*) e transmissão em alta resolução (*High Resolution Transmission Electronic Microscopy – HR-TEM*).

Além disso, podemos obter a composição química elementar por espectroscopia de raios X e a estrutura cristalina por difração de elétrons (INKSON, 2016).

Em geral as imagens de microscopia eletrônica de transmissão são utilizadas para observação da fase cristalina, de defeitos cristalinos, de partículas muito pequenas, de regiões com diferentes densidades atômicas e da estrutura cristalina da amostra.

As medidas realizadas neste trabalho foram feitas no modo STEM utilizando um microscópio eletrônico de transmissão de varredura duplamente corrigido de modelo FEI *Titan Themis Cubed* da THERMOFISHER SCIENTIFIC® operando a 300 kV, equipado com *super-XEDS* com quatro detectores de silício sem janelas. Este microscópio se encontra instalado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), onde as imagens deste trabalho foram obtidas.

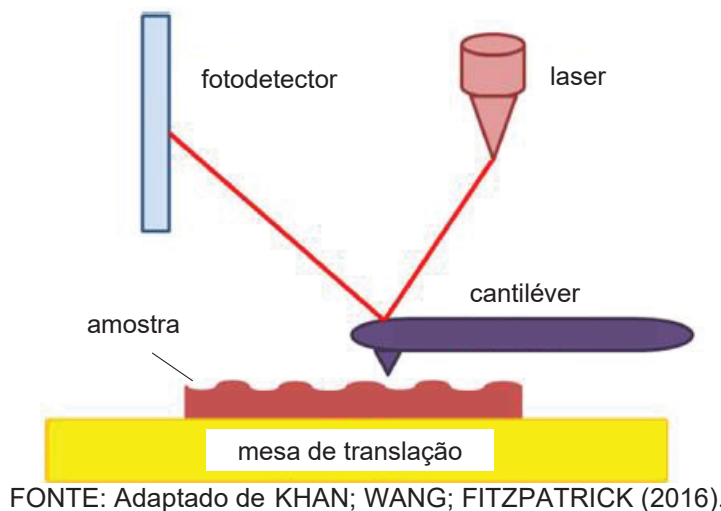
As imagens de campo escuro anular de alto ângulo foram adquiridas com ângulos de coleta entre 66 e 200 mrad. As amostras foram alinhadas no eixo da zona [110] do Si em todas as medidas realizadas. Elas foram preparadas utilizando polimento manual seguido de afinamento do feixe de íons Ar⁺ com energias de 3,5 e 2 keV em ângulos de incidência que foram diminuindo gradualmente de 6° para 2°. As análises foram feitas a partir da observação das imagens, dos mapas químicos e dos espectros de difração de elétrons.

3.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Imagens de microscopia de força atômica são obtidas através de uma sonda cantiléver com uma ponta muito fina que se movimenta pela superfície de uma região da amostra analisada. Essas sondas são sensíveis à força que surge da interação entre os átomos da superfície e da ponteira da sonda. Essas forças podem ser atrativas ou repulsivas ocasionando a deflexão dessa ponteira.

A posição dessa ponteira é monitorada por um feixe laser que incide sobre a superfície da sonda e é refletida pela mesma até um fotodetector sensível à posição, FIGURA 7.

FIGURA 7 – ARRANJO EXPERIMENTAL DE UM MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA.



FONTE: Adaptado de KHAN; WANG; FITZPATRICK (2016).

Esse movimento, somado com o movimento da mesa de translação, no qual a amostra está em repouso, reconstrói a imagem da superfície da amostra com alta resolução (KHAN; WANG; FITZPATRICK, 2016).

Esses microscópios, normalmente, funcionam em três modos de operação: de contato, de não contato e o dinâmico. No modo de contato a ponteira experimenta forças repulsivas. No modo não contato e dinâmico a ponteira experimenta forças atrativas. Sendo que nesses dois últimos modos, a ponteira se mantém ligeiramente distante da superfície da amostra analisada (KHAN; WANG; FITZPATRICK, 2016).

Nessa técnica podemos medir amostras sólidas ou líquidas sem a necessidade de que as medidas sejam feitas em vácuo, como nas microscopias eletrônicas de transmissão e de varredura. Ressaltamos aqui que existem diversos tipos de ponteiros que podem ser usadas nesse microscópio. Sua escolha depende dos modos de operação e da resolução que se pretende obter nas imagens reconstruídas.

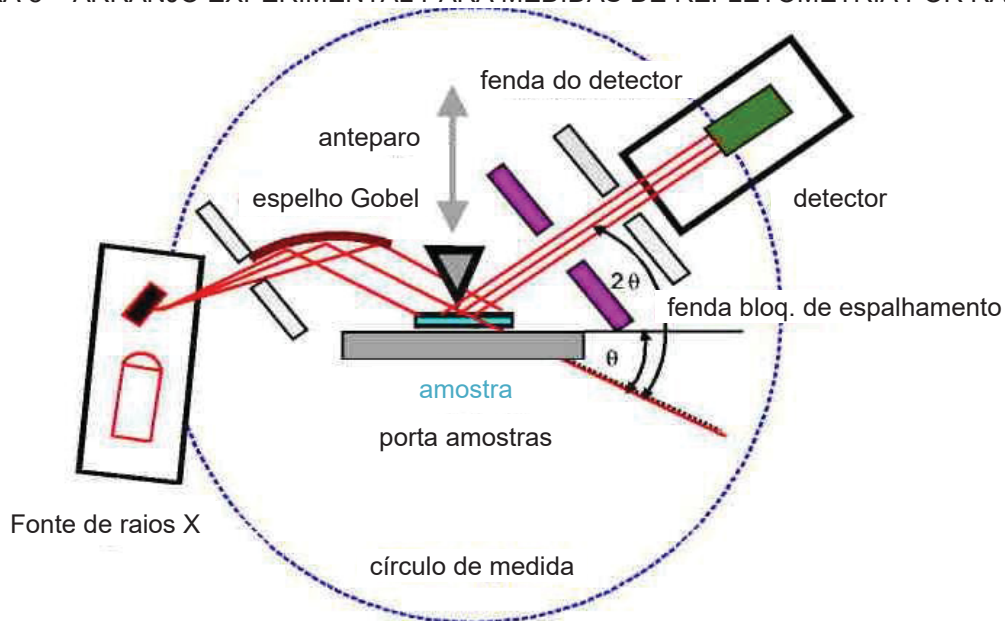
Neste trabalho, obtivemos as imagens por AFM utilizando um microscópio de modelo SPM-9700 da marca SHIMADZU®. As imagens da superfície das amostras foram coletadas utilizando o modo dinâmico e realizadas em ar. As medidas foram realizadas com ponteiros de silício. A constante de mola possuía o valor nominal entre 21 a 78 Nm^{-1} e a frequência de ressonância possuía o valor entre 250 a 390 kHz.

Posteriormente, as imagens AFM foram processadas (nivelamento, análise de partículas) usando o *software offline* SHIMADZU® que acompanha o equipamento. Este microscópio se encontra instalado no Departamento de Química da UFPR, onde as imagens deste trabalho foram obtidas.

3.5 REFLETOMETRIA DE RAIOS X

A técnica de refletometria de raios X é bastante usada para a caracterização de filmes finos que crescem ou são depositados sobre substratos. Ela consiste em medir a intensidade dos raios X refletidos em função do ângulo do feixe de raios X incidentes α_i , FIGURA 8.

FIGURA 8 – ARRANJO EXPERIMENTAL PARA MEDIDAS DE REFLETOMETRIA POR RAIOS X.



FONTE: Adaptado de HELMHOLTZ (2014).

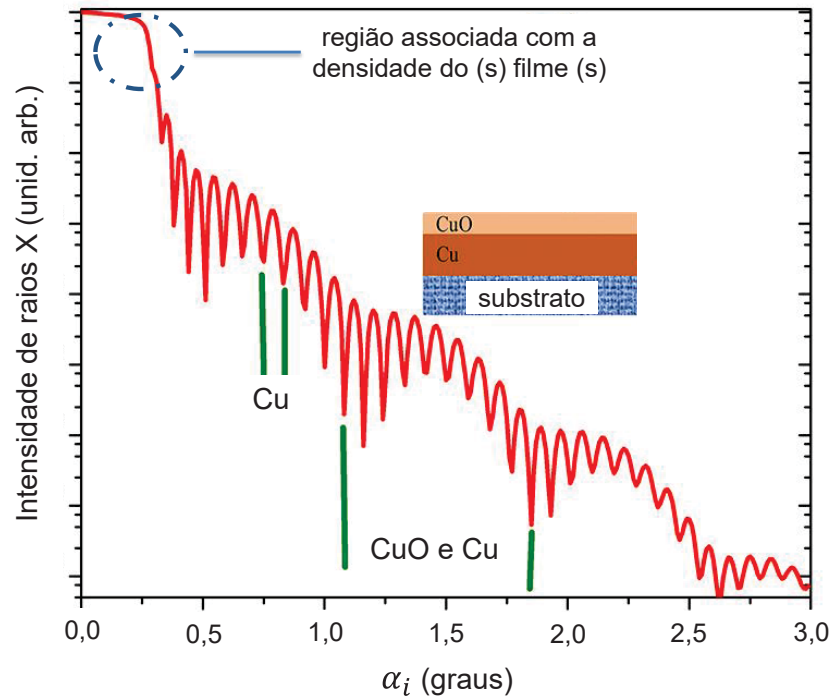
Para medidas com comprimento de onda dos raios X o ângulo crítico de reflexão externa total é pequeno – entre $0,1^\circ$ a $0,7^\circ$ – e as medidas de refletometria são, normalmente, realizadas em até 6° . A partir desse perfil de intensidade *versus* α_i podemos obter a densidade, a espessura e a rugosidade dos filmes finos depositados sobre o substrato (YASAKA, 2010).

O arranjo experimental consiste em usar uma fonte de raios X com uma óptica especial. Essa óptica faz com que os feixes de raios X incidentes sejam paralelos minimizando a sua divergência. Também é comum usar uma fenda bem estreita perto do detector e um anteparo que translada na vertical perto da superfície da amostra. Este anteparo bloqueia o espalhamento produzido pelo porta-amostra uma vez que a incidência do feixe é rasante e pode não interagir somente com a superfície da amostra.

A intensidade de raios X detectada apresenta um padrão de máximos e mínimos a partir do ângulo crítico do material devido a combinação das ondas de raios

X refletidas e refratadas pela superfície e pela interface de um filme fino ou pelas interfaces de um filme com multicamadas. Essas oscilações na intensidade são conhecidas como franjas de Kiessig, (TOLAN, 1999). A FIGURA 9 mostra uma medida típica do perfil de intensidade em função do ângulo de incidência α_i obtida por essa técnica, (TIWARI, 2018).

FIGURA 9 – INTENSIDADE DE REFLETOMETRIA POR RAIOS X DE UMA AMOSTRA COM DUAS CAMADAS (DOIS FILMES FINOS). A CAMADA SUPERIOR MAIS FINA DE CuO APRESENTA FRANJAS MAIS LONGADAS E A CAMADA MAIS GROSSA DE Cu APRESENTA FRANJAS MAIS CURTAS EM RELAÇÃO AO ÂNGULO DE INCIDÊNCIA.



FONTE: Adaptado de TIWARI (2018).

A região indicada na parte superior da FIGURA 9 está relacionada com a densidade do material. O ângulo para o qual a intensidade de raios X é a metade do seu valor máximo é denominado ângulo crítico. Esse ângulo é aproximadamente a raiz quadrada de duas vezes o fator δ do índice de refração do material⁸:

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta}, \quad (5)$$

⁸ A expressão do índice de refração, bem como os seus fatores de dispersão δ e absorção β estão descritos no APÊNDICE 1.

com $\delta \cong 1.3\rho\lambda^2 10^{-6}$, onde ρ é a densidade do material e λ é o comprimento de onda dos raios X incidente (GUINIER, 1963; YASAKA, 2010).

Para multicamadas de filmes finos sobre um substrato a periodicidade das franjas está relacionada com a espessura total das multicamadas. Existem diversos métodos para se obter o valor médio da espessura da camada do filme fino, uma das mais simples é obtida pela expressão:

$$\sin^2 \alpha_{n_f} = \sin^2 \alpha_c + \left(n_f + \frac{1}{2}\right)^2 \left(\frac{\lambda}{2M}\right)^2, \quad (6)$$

onde, n_f é a n -ésima franja, α_{n_f} é o ângulo em radianos do máximo da intensidade da n_f -franja, α_c é o ângulo crítico em radianos, λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes e M é espessura do filme fino (KOPPEL, PAROBK, 1998). A partir da determinação do ângulo da n_f -franja, do ângulo crítico e utilizando o valor do comprimento de onda dos raios X incidente nas medidas experimentais podemos determinar a espessura do filme fino.

As oscilações da FIGURA 9 foram simuladas supondo um feixe de raios X com comprimento de onda de 0,103 nm. As de menor frequência estão relacionadas basicamente com a espessura média (~4 nm) do filme fino de óxido de cobre (CuO) enquanto as de maior frequência estão relacionadas com a espessura total (~30 nm) da multicamada, filme de CuO e de cobre (Cu) (TIWARI, 2018).

Entretanto, as rugosidades da superfície e da interface entre o filme fino e o substrato podem alterar o valor da intensidade de raios X medida por essa técnica. A rugosidade da superfície faz com que a intensidade de raios X medido diminua mais rapidamente. Já a rugosidade da interface entre filmes finos ou de um filme que possui diferenças de densidade eletrônica ao longo da sua espessura, faz com que as franjas de Kiessig possuam menor amplitude (YASAKA, 2010).

Dependendo dessa diferença de densidade ao longo do filme há amostras nas quais não será possível obter as franjas de Kiessig e, nestes casos, a intensidade de raios X medida é uma linha contínua decrescente (YASAKA, 2010).

As medidas de refletometria de raios X, que serão mostradas neste trabalho, foram feitas no equipamento da BRUKER® modelo D8 DISCOVER. O tubo de raios X possui um alvo de cobre da ordem de micrometros. Na saída do feixe de raios X

incidente é colocado um espelho óptico Montel⁹ ($\lambda_{k\alpha} = 0,15406$ nm). O detector de raios X é do tipo cintilador, posicionado a uma distância de 300 mm da amostra. O feixe de raios X usado era de baixa divergência angular e possuía largura a meia altura de 0,5 mm.

Em todas as medidas a superfície das amostras analisadas foram alinhadas pelo feixe de raios X refletido. Para minimizar o espalhamento especular foi colocado um anteparo à 0,2 mm da superfície da amostra e a fenda do detector era de 0,1 mm. As medidas de refletometria de raios X foram feitas em um intervalo $\Delta\alpha_i$ entre 0,2 e 2,5 graus.

O equipamento utilizado encontra-se instalado no Departamento de Física da UFPR, mais especificamente no Laboratório Multiusuário de Difração e Espalhamento de Raios X, onde os dados apresentados foram obtidos.

3.6 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO

A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (*Small Angle X-ray Scattering* – SAXS) consiste em medir a intensidade de raios X espalhados em ângulos baixos, próximos ao feixe de raios X incidente (este último também denominado de feixe de raios X primário¹⁰).

A intensidade dos raios X espalhados produzida a partir da interação entre o feixe de raios X incidente e as nanoestruturas presentes em uma amostra é proporcional ao quadrado da diferença entre a densidade eletrônica das nanopartículas e da matriz, onde elas estão imersas, e a amplitude de espalhamento das nanoestruturas¹¹.

⁹ É um colimador 2D com dois espelhos elípticos multicamadas que são perpendiculares entre si e estão montados lado a lado. Como resultado obtemos um feixe de raios X de baixa divergência e focalizado. Para efeito comparativo a FIGURA 8 mostra um colimador com um único espelho elíptico multicamada e, neste caso, o espelho óptico é conhecido com espelho Gobel. Quando dois espelhos Gobel são colocadas perpendiculares entre si obtemos o espelho Montel.

¹⁰ Consiste no feixe de raios X antes da sua interação com a amostra.

¹¹ A amplitude de espalhamento depende da forma e orientação do nano-objeto espalhador na matriz hospedeira. A amplitude de espalhamento das esferas e placas hexagonais usadas nesta tese estão definidas nos APÊNDICES 2 e 3, respectivamente.

A intensidade dos raios X espalhados é dada em função do vetor de espalhamento¹² (ou vetor de momento transferido) $\vec{q}$, que é a diferença entre os vetores de onda espalhando $\vec{k}_f$ e incidente $\vec{k}_i$:

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (7)$$

A intensidade versus vetor de espalhamento, possui informações sobre a forma, tamanho e distribuição de tamanhos das nanoestruturas analisadas. Quando o espalhamento é isotrópico a intensidade de espalhamento pode ser escrita em termos do módulo do vetor de espalhamento:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta', \quad (8)$$

onde θ' é o ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes.

Na geometria convencional da técnica de SAXS o feixe de raios X incide perpendicularmente em relação a superfície da amostra. Entretanto, para amostras com filmes finos nas quais nanoestruturas ficam sobre a superfície de um substrato espesso, essa geometria não é a mais adequada, pois a intensidade de espalhamento é muito baixa devido a absorção dos raios X incidentes pelo substrato.

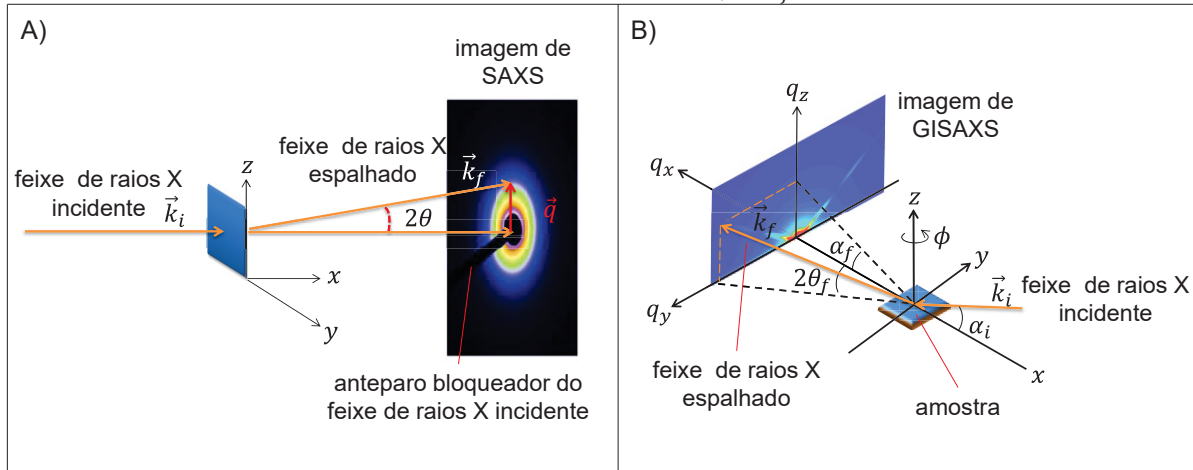
Para estudar amostras espessas, podemos usar a geometria de incidência rasante. Nesse caso, o ângulo com o qual o feixe de raios X primário incide na superfície da amostra é pequeno e sua escolha depende da profundidade na qual estão localizadas as nanoestruturas (sobre ou sob a superfície do substrato ou ainda dentro de um filme fino). Essa geometria é denominada como espalhamento de raios X a baixo ângulo por incidência rasante ou GISAXS.

Contudo, na geometria de incidência rasante o vetor de onda incide $\vec{k}_i$ atinge a superfície da amostra com um certo ângulo de incidência α_i . Após a interação com

¹² Nesse trabalho não trataremos sobre a técnica de SAXS especificamente, pois utilizamos para a nossa análise a de GISAXS, na qual se leva em conta também a interação do feixe de raios X incidente e espalhados com a superfície da amostra e com a interface entre dois materiais como no caso de amostras com filmes finos depositados sobre a sua superfície. Nesse caso o vetor de espalhamento depende dos ângulos de incidência do feixe de raios X primário e dos espalhados na vertical e na horizontal.

a amostra, forma-se um padrão 2D de espalhamento. A FIGURA 10 mostra as geometrias de medidas das técnicas de SAXS e GISAXS, bem como os vetores de onda incidente e espalhado.

FIGURA 10 – ARRANJO EXPERIMENTAL PARA MEDIDAS DE A) SAXS E B) GISAXS. NAS IMAGENS SÃO MOSTRADOS O VETOR DE ESPALHAMENTO BEM COMO OS VETORES DE ONDA DO FEIXE INCIDENTE E ESPALHADO, $\vec{k}_i$ E $\vec{k}_f$, RESPECTIVAMENTE.



FONTE: O autor (2019).

Podemos relacionar a posição de espalhamento, no detector, com o vetor de espalhamento em cada uma das suas direções (q_x , q_y e q_z) pela expressão (LAZZARI, 2006):

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos \alpha_f \cos 2\theta_f - \cos \alpha_i \cos 2\theta_i \\ \cos \alpha_f \sin 2\theta_f - \cos \alpha_i \sin 2\theta_i \\ \sin \alpha_f + \sin \alpha_i \end{pmatrix}, \quad (9)$$

onde, α_i e $2\theta_i$ são os ângulos na vertical e horizontal, respectivamente, entre o feixe de raios X incidente e a superfície da amostra; α_f e $2\theta_f$ são os ângulos na vertical e horizontal, respectivamente, entre o feixe de raios X espalhado e a superfície da amostra; ϕ é o ângulo azimutal em torno do eixo z .

A análise da curva de intensidade de raios X em função do vetor de espalhamento consiste em ajustar uma função correspondente ao modelo teórico da intensidade de espalhamento sobre os dados experimentais, que leva em conta a forma, o tamanho e a distribuição de tamanhos das nanoestruturas bem como a diferença de densidade eletrônica entre a matriz hospedeira e essas nanoestruturas.

Em geral, em um sistema onde a concentração de nanopartículas é baixa a intensidade de GISAXS I é proporcional a soma das amplitudes de espalhamento F

ao quadrado de cada nanopartícula de densidade ρ_p embebidas em uma matriz de densidade ρ_m (LAZZARI, 2006; GUINIER, 1963):

$$I \propto \sum |F|^2 \quad (10)$$

Quando o espalhamento não é isotrópico, ou seja, no qual a intensidade de espalhamento é diferente se escolhermos diferentes direções de $\vec{q}$, a análise pode ser feita obtendo diversos perfis de intensidade de espalhamento de raios X em função do módulo do vetor de espalhamento em uma direção e ajustando simultaneamente a função correspondente ao modelo teórico sobre os dados experimentais.

Como nas medidas de GISAXS a incidência é rasante, a transmitância e a refletividade nas superfícies e interfaces¹³ devem ser levadas em conta na análise, pois nessa técnica os feixes incidente e espalhado são refratados pela superfície da amostra e pela interface entre dois materiais, em amostras com filme fino, antes de interagir com as suas nanoestruturas¹⁴.

Entre as vantagens das técnicas de SAXS e GISAXS, está a possibilidade de estudos *in situ* sem que se demandem processos complexos de preparação das amostras, como aqueles necessários para a técnica de TEM, por exemplo.

Além disso, como o feixe de raios X incidente se distribui sobre uma grande região da amostra, informações como o tamanho médio e a dispersão em tamanho das nanoestruturas podem ser obtidas sobre um número maior de partículas.

As medidas *ex situ* da intensidade de GISAXS nesta tese foram feitas em um equipamento da BRUKER® modelo D8 ADVANCE com tubo de cobre microfoco e espelho Montel ($\lambda_{K\alpha} = 0,15406$ nm) de alto brilho com detector 2D VANTEC 500 que possui uma resolução espacial de 400 μm .

Os padrões de intensidade 2D foram coletados durante 40 minutos para se obter uma boa estatística da intensidade de GISAXS. A distância entre a amostra e o detector era de 333,2 mm, que foi determinada através da medida de uma amostra padrão de alumina. Para minimizar o espalhamento do ar foi colocado, entre a amostra

¹³ Os detalhes sobre a transmitância e a refletividade estão descritos no APÊNDICE 2.

¹⁴ Nesse caso estamos considerando que as nanoestruturas estão abaixo da superfície da amostra cujo ângulo de incidência é maior que o ângulo crítico da matriz hospedeira para comprimentos de ondas da ordem dos raios X.

e o detector, uma câmara com vácuo em seu interior. A seção transversal do feixe de raios X era 1 mm. O ângulo de incidência utilizado foi $\alpha_i = 0,40^\circ$.

O equipamento utilizado para as medidas de GISAXS encontra-se instalado no Departamento de Física da UFPR, mais especificamente no Laboratório Multiusuário de Difração e Espalhamento de Raios X, onde as imagens de GISAXS apresentadas nesta tese foram obtidas.

Para as medidas *in situ* foi necessário um maior fluxo do feixe de raios X incidente, pois a formação e o crescimento das nanopartículas ocorrem mais rapidamente do que o tempo necessário para se obter uma imagem com qualidade estatística apropriada, para a análise dos resultados de GISAXS, em aparelhos com fontes de raios X convencionais.

Para essas medidas as fontes de luz síncrotron são as mais indicadas. Nós obtivemos os dados experimentais de GISAXS *in situ* na estação experimental XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron do CNPEM.

No estudo *in situ* a amostra foi tratada a 405 °C em um forno, que será descrito na seção 4.2, com gás He sob pressão positiva e, simultaneamente, feita a coleta da intensidade de GISAXS.

Os padrões de intensidade 2D foram obtidos por um detector *Pilatus* 300K com pixels de 172x172 μm^2 a cada 60 segundos durante todo o tratamento térmico. O comprimento de onda dos raios X incidente utilizado foi de $\lambda = 0,15495$ nm, cuja energia é ligeiramente menor que a energia da borda de absorção do NiSi_2 . Esse comprimento de onda dos raios X também está no intervalo de maior fluxo de fótons da estação experimental XRD2.

A distância entre a amostra e o detector era de 395,2 mm que foi determinada pela difração de uma amostra padrão de behenato de prata (BeAg). Para minimizar o espalhamento do ar, foi colocada uma câmara com vácuo entre o forno de tratamento e o detector. A seção transversal do feixe de raios X era de 0,1 mm na vertical e 2,0 mm na horizontal e o ângulo de incidência entre o feixe de raios X primário e a superfície da amostra foi de $\alpha_i = 0,36^\circ$.

A intensidade do feixe de raios X incidente foi medida ao longo de todo o tempo de tratamento por um detector de cintilação a partir do espalhamento produzido

por uma janela de *Mylar*^{®15}, situada antes do feixe de raios X atingir a amostra. Esse monitoramento é necessário para normalizar a intensidade espalhada, uma vez que a intensidade do feixe de raios X incidente diminui ao longo do tempo, característica dessa fonte de luz síncrotron.

¹⁵ Esse material consiste em um filme de poliéster.

4 INSTRUMENTAÇÃO DESENVOLVIDA PARA OS TRATAMENTOS TÉRMICOS

Para o pré-tratamento das amostras para a redução do NiO em Ni metálico, construímos um forno especialmente desenhado para tratamentos em altas temperaturas e ambiente com gás reativo. Os principais motivos para a sua confecção foram (i) ter um menor custo para fabricação em comparação com a compra de um forno comercial e (ii) adquirir conhecimento no desenvolvimento dessa instrumentação. Esse forno também foi usado para o tratamento das amostras para as medidas de GISAXS *ex situ*.

Nas medidas de GISAXS *in situ* o tratamento das amostras foi feito em um forno projetado para medidas de SAXS na geometria de transmissão que foi adaptado o seu porta-amostra para a geometria de incidência rasante GISAXS. Os detalhes dessa modificação serão descritos na seção 4.2 deste capítulo.

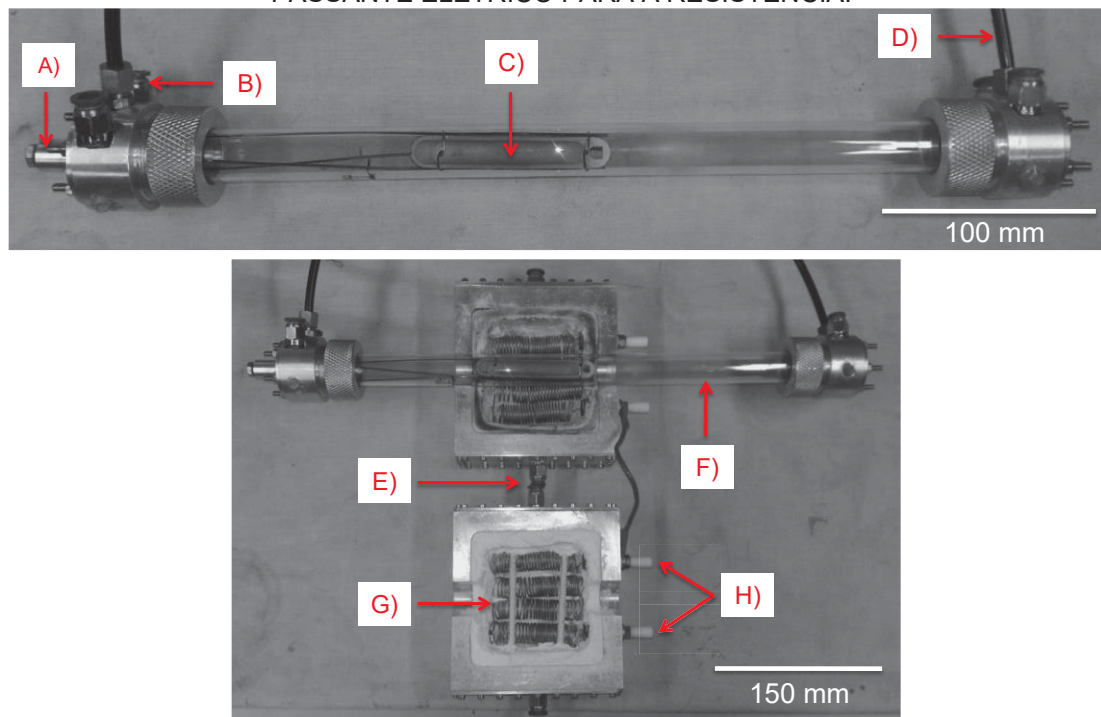
4.1 FORNO PARA TRATAMENTO *EX SITU*

Para o tratamento térmico *ex situ* das amostras foi especialmente projetado e construído um forno para altas temperaturas. Ele foi utilizado para tratamentos em ambiente controlado, sob fluxo de uma mistura gasosa de 5% de H₂ em 95% de He.

Ele consiste em um tubo de quartzo de aproximadamente 32 mm de diâmetro interno, fechado nas suas extremidades por duas flanges, pelas quais pode passar um fluxo de gás ou para retirada do ar para tratamentos em vácuo. Elas também possuem canais internos para o fluxo de água usado para o seu resfriamento. Parte desse tubo é posicionado dentro de uma câmara contendo resistências elétricas que permitem o aquecimento da amostra.

Uma das flanges possui uma passagem isolada para um termopar. Para cobrir um maior intervalo de temperatura utilizamos um termopar do tipo K. Para evitar vazamentos do gás aprisionado (ou entrada de contaminantes) pelas flanges, o tubo de quartzo é isolado com anéis *O-rings*[®]. Essas flanges possuem um sistema de rosca que prende dois desses anéis contra o diâmetro externo do tubo, em cada uma das suas extremidades. Esse sistema de isolamento, faz com que o ambiente externo fique isolado do interno. A FIGURA 11 mostra este forno já construído.

FIGURA 11 – FORNO DE ALTA TEMPERATURA UTILIZADO NA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS. IMAGEM SUPERIOR A) PASSANTE PARA TERMOPAR; B) ENTRADA PARA REFRIGERAÇÃO DA FLANGE; C) PORTA-AMOSTRA DE ALUMINA E D) ENTRADA DE GASES PARA O TUBO DE QUARTZO. IMAGEM INFERIOR: E) REFRIGERAÇÃO DAS DUAS PEÇAS DA CÂMARA DE AQUECIMENTO DO FORNO; F) TUBO DE QUARTZO; G) RESISTÊNCIA DE *KANTHAL*® E H) PASSANTE ELÉTRICO PARA A RESISTÊNCIA.



FONTE: O autor (2019).

Parte deste tubo de quartzo é encapsulado pela câmara de aquecimento, denominada região de aquecimento. Essa região fica isolada da resistência elétrica de *Kantha*® dessa câmara. A resistência foi dimensionada para que o aquecimento seja homogêneo e se obtenha a maior potência possível sem que ocorra a sua fusão.

A câmara de aquecimento é feita de alumínio, pois esse material é bom condutor de calor e é mais leve do que outros metais, o que ajuda na refrigeração do forno e facilita o seu transporte. Esse material também evita a oxidação das suas galerias internas quando feita a passagem da água. Para evitar a fusão das paredes de alumínio da câmara foi cimentada uma cerâmica de alumina no seu interior bem como feita a refrigeração com água das duas peças que compõem a câmara.

Em cada uma dessas peças há um total 5,5 metros de fio de *Kantha*® com diâmetro de 1,2 mm, colocados sobre a cerâmica de alumina, que possui uma resistência de 17,5 Ω e fornece uma potência de no máximo 900 W. A temperatura máxima do forno é de 900 °C.

As amostras são colocadas sobre o porta-amostra de alumina que é fixo a três hastes solidárias a uma das flanges do tubo de quartzo. Todas essas partes do forno

são encapsuladas dentro do tubo de quartzo com porta-amostra na região de aquecimento. Um termopar do tipo K, solidário ao porta-amostra, permite a medida e o controle da temperatura do forno.

Para verificarmos se havia vazamentos de gás (ou contaminação do ambiente externo) pelas flanges do tubo de quartzo, mergulhamos todo o tubo em um recipiente com água, contendo 5% de H_2 em 95% de He sob pressão positiva em seu interior. Verificamos que não havia formação de bolhas oriundas do gás aprisionado nesse tubo e nem a entrada de água para dentro dele.

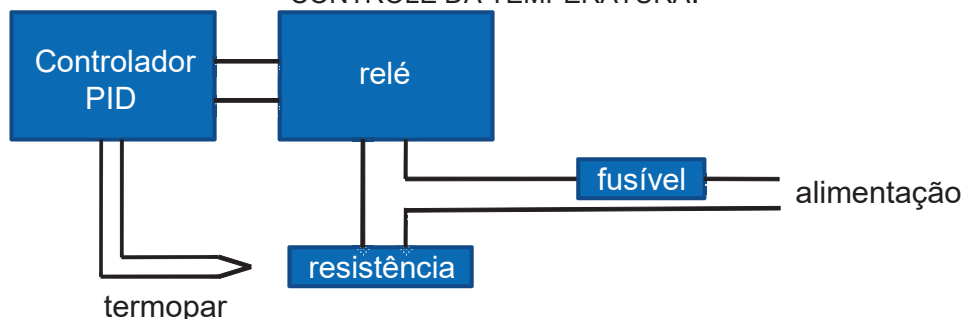
Observamos que a variação da temperatura na região de aquecimento é de 1 °C e a reprodutibilidade da temperatura de aquecimento é garantida pelo sistema de controle de temperatura.

O sistema de controle da temperatura deste forno consiste em um controlador comercial N1200 (marca Novus®) que fornece a potência necessária para a resistência elétrica através de um relé de estado sólido, modelo SSR 4810 (marca Novus®).

A potência é controlada através da curva de PID (proporcional, integral e diferencial) do controlador, cujos valores são ajustados antes do tratamento nas amostras. A medida da temperatura é feita através do termopar, colocado no centro da região de aquecimento.

Para evitar danos aos componentes do sistema de aquecimento, colocamos no circuito elétrico um fusível de segurança que se rompe caso seja necessário. A FIGURA 12 mostra o diagrama em blocos do sistema de controle de temperatura.

FIGURA 12 – DIAGRAMA EM BLOCOS MOSTRANDO OS COMPONENTES DO SISTEMA DE CONTROLE DA TEMPERATURA.

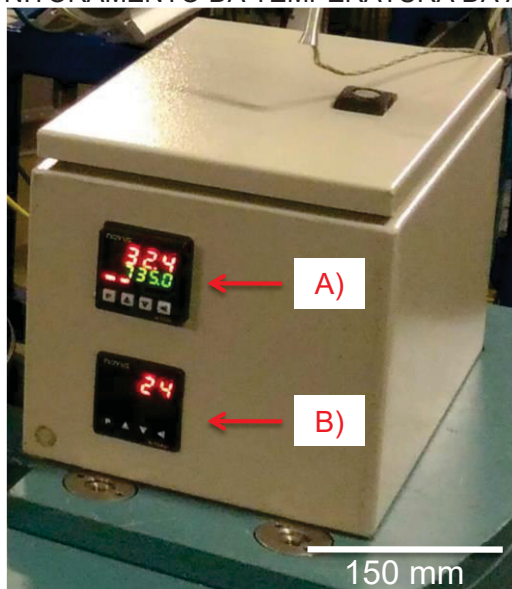


FONTE: O autor (2019).

Solidário a caixa do sistema de controle, há um medidor de temperatura N1100 (marca Novus®) que possui um termopar tipo K, usado para o monitoramento da temperatura perto da amostra.

Este monitoramento é necessário quando a região de aquecimento onde é colocada a amostra está longe da resistência do forno utilizado (como é o caso do forno para medida *in situ*)¹⁶. A partir dos valores de temperatura medidos por este termopar, podemos monitorar a temperatura da amostra de modo independente. A FIGURA 13 mostra o sistema de controle e monitoramento desenvolvido.

FIGURA 13 – SISTEMA DE CONTROLE E MONITORAMENTO DE TEMPERATURA: A) CONTROLADOR E MEDIDOR DE TEMPERATURA DA RESISTÊNCIA DO FORNO E B) MEDIDOR PARA MONITORAMENTO DA TEMPERATURA DA AMOSTRA.



FONTE: O autor (2019).

4.2 FORNO PARA MEDIDAS DE GISAXS *IN SITU*

Já para as medidas de GISAXS *in situ*, utilizamos um forno construído no Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI). Este forno foi projetado para medidas de SAXS e difração de raios X (*X-ray Diffraction* – XRD) em temperaturas e ambientes controlados.

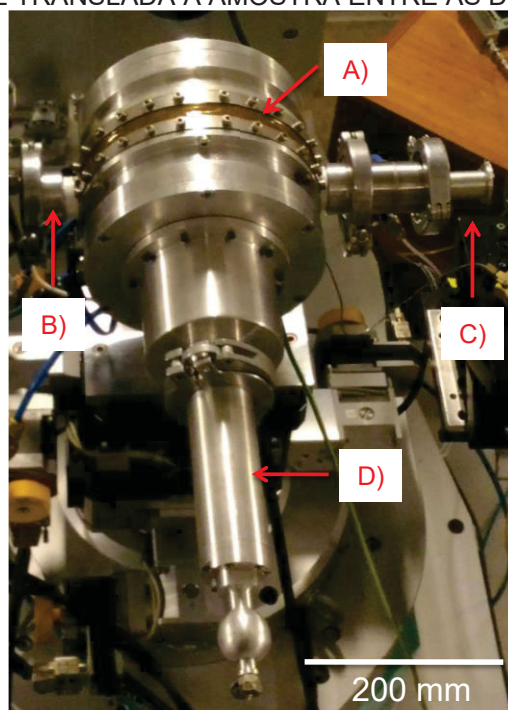
¹⁶ Mais detalhes desse processo de monitoramento serão descritos na próxima subseção desta tese.

Ele consiste em uma câmara principal e uma antecâmara. Na câmara principal a temperatura é mantida constante através de uma resistência elétrica, enquanto na antecâmara a temperatura permanece próxima a do ambiente externo.

A atmosfera interna das duas câmaras pode ser controlada usando gases inertes ou por meio de vácuo. Para colocar a amostra na câmara principal, quando essa está na temperatura almejada, faz-se o uso de um braço que translada a amostra entre as duas câmaras.

Há dois termopares solidários ao forno, um fixo na câmara principal e outro no porta-amostra, para controle da temperatura do forno e monitoramento da temperatura da amostra, respectivamente. A câmara principal ainda possui três janelas de *Kapton*[®]: (i) para entrada do feixe de raios X primários, com abertura de 20 mm, (ii) saída dos feixes de raios X espalhados por GISAXS, com abertura de 20 mm e (iii) saída dos raios X difratados, com abertura de 10 mm e cobertura angular de 150 graus, FIGURA 14.

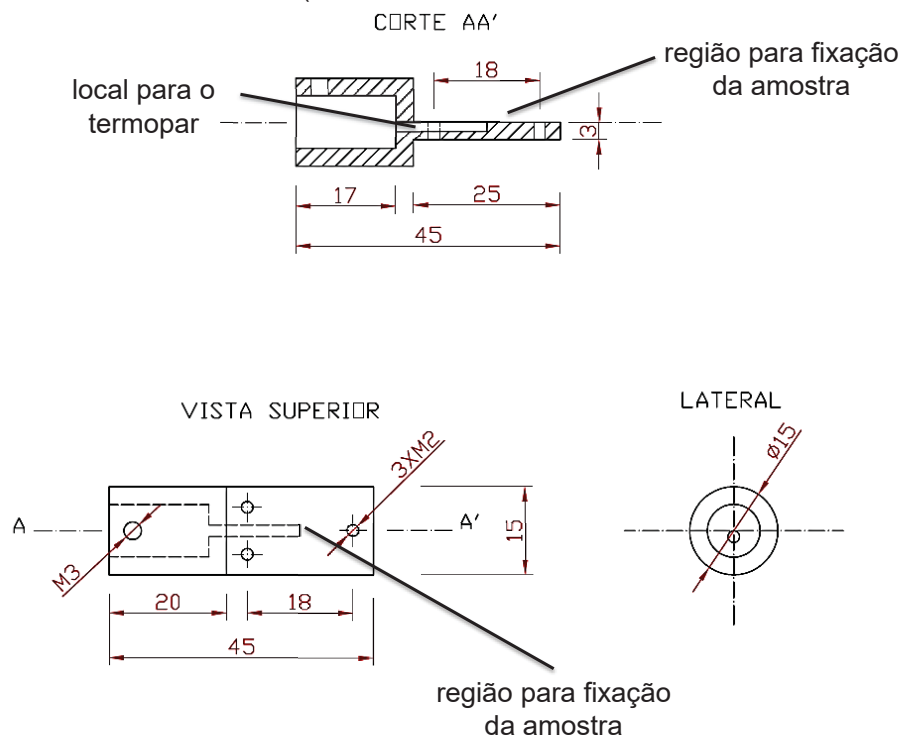
FIGURA 14 – FORNO PARA MEDIDAS DE DIFRAÇÃO E ESPALHAMENTO DE RAIOS X: A) JANELA PARA MEDIDAS DE DIFRAÇÃO, B) JANELA PARA SAÍDA DO ESPALHAMENTO DOS RAIOS X E C) JANELA PARA ENTRADA DO FEIXE INCIDENTE DE RAIOS X. EM D) É MOSTRADA A REGIÃO DO BRAÇO QUE TRANSLADA A AMOSTRA ENTRE AS DUAS CÂMARAS DO FORNO.



FONTE: O autor (2019).

Como para medidas de GISAXS há a necessidade do controle da altura e do ângulo de incidência entre a amostra e o feixe de raios X incidente, projetamos e construímos um novo porta-amostra para o forno, FIGURA 15.

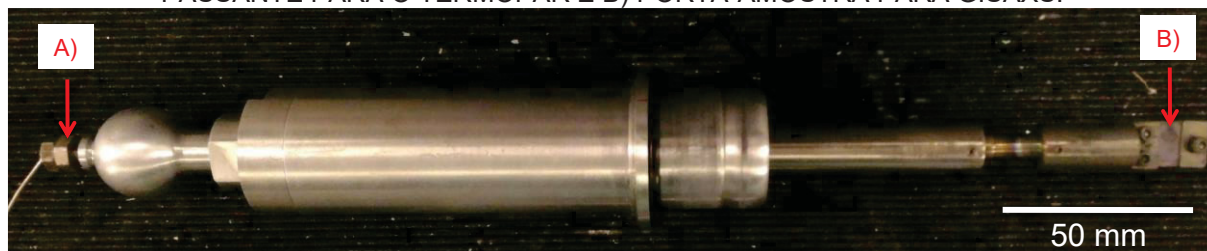
FIGURA 15 – PROJETO DO PORTA-AMOSTRA DA CÂMARA DE ALTA TEMPERATURA PARA MEDIDAS DE GISAXS *IN SITU* (AS MEDIDAS DO DESENHO ESTÃO EM MILÍMETROS).



FONTE: O autor (2019).

O porta-amostra foi dimensionado para que o termopar ficasse o mais perto possível da amostra e minimizar a sua perda de calor para o braço trocador de amostras, no qual ele é solidário. A FIGURA 16 mostra o porta-amostra fixado no braço trocador de amostras.

FIGURA 16 – BRAÇO COM O PORTA-AMOSTRA PARA MEDIDAS DE GISAXS *IN SITU*: A) PASSANTÊ PARA O TERMOPAR E B) PORTA-AMOSTRA PARA GISAXS.



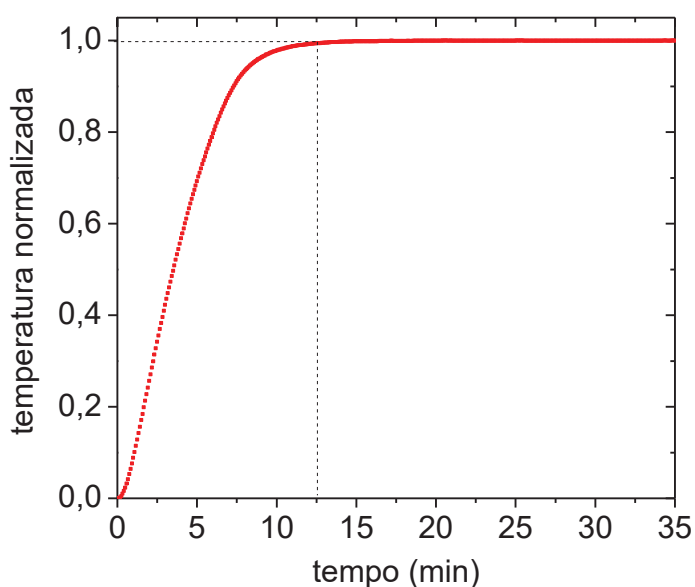
FONTE: O autor (2019).

A resistência deste forno foi projetada de forma que ela possuíisse o mesmo tamanho daquela do forno de preparação de amostras, utilizando o mesmo material.

Seu projeto foi pensado para melhorar a homogeneidade da temperatura dentro do forno e para poder ser operada através do mesmo sistema de controle do forno de preparação de amostras, já descrito na subseção anterior.

Observamos que ao longo do tempo de tratamento a temperatura do porta-amostra se mantém constante quando colocado na câmara principal após os primeiros 12,5 minutos de aquecimento, FIGURA 17.

FIGURA 17 – TEMPERATURA DO PORTA-AMOSTRA EM FUNÇÃO TEMPO. AS LINHAS EM PRETO INDICAM O INTERVALO DE 12,5 MINUTOS NO QUAL HÁ VARIAÇÃO DE TEMPERATURA DO PORTA-AMOSTRA. O TEMPO ZERO CORRESPONDE AO INSTANTE EM QUE O PORTA-AMOSTRA É INSERIDO NA CAMARA PRINCIPAL.



FONTE: O autor (2019).

A câmara com o porta-amostra adaptado foi usada para medidas de GISAXS *in situ*. Os resultados dos padrões de intensidade de GISAXS mostraram que a tanto a amostra quanto o porta-amostra não apresentaram variações significativas no ângulo de incidência e/ou na altura, o que mostra que a adaptação foi adequada.

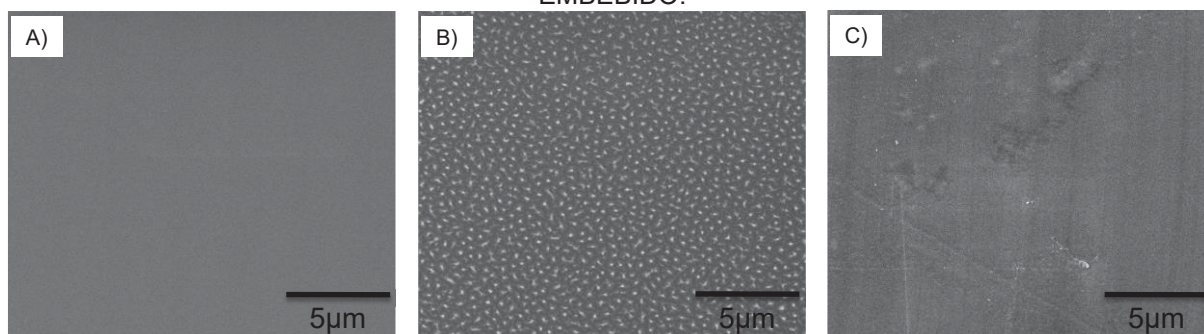
5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos utilizando os materiais e métodos descritos no capítulo 3. Ele foi dividido em seções que abordam esses resultados a partir de cada uma das técnicas de caracterização estrutural utilizadas nesta tese. Em cada uma das próximas seções, também são feitas as discussões dos resultados apresentados.

5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para estudar a morfologia da superfície do substrato de Si e do filme fino de SiO_2 obtivemos imagens da superfície de três amostras pela técnica de SEM. Uma delas com polimento padrão de fábrica, outra com o ataque químico feito após a limpeza do Si e a última com o filme fino de SiO_2 . As FIGURAS 18A, 18B e 18C mostram a morfologia da superfície de cada uma delas.

FIGURA 18 – IMAGENS DE SEM OBTIDAS COM DETECTOR DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS DA SUPERFÍCIE A) DO Si COM POLIMENTO PADRÃO DE FÁBRICA, B) DO Si ATACADO QUIMICAMENTE COM OS ÁCIDOS HNO_3 E HF E C) DO Si COM O FILME DE SiO_2 COM Ni EMBEBIDO.



FONTE: O autor (2018).

Comparando as imagens das FIGURAS 18A e 18B notamos que o ataque químico, com os ácidos nítrico e fluorídrico sobre o Si, afeta a morfologia da superfície do Si com polimento padrão de fábrica. Observamos que após esse ataque há a formação de regiões heterogenias sobre superfície do Si.

Essas regiões se formam devido a não uniformidade da corrosão sofrida pelo Si. Provavelmente, ela ocorre nas imperfeições dessa superfície, que se formam no processo de fabricação e polimento deste material.

Qualitativamente, a FIGURA 18C mostra que a morfologia da superfície do Si com o filme de SiO₂ contendo Ni, que é mais rugosa do que a superfície do Si com polimento padrão de fábrica, mostrado na FIGURA 18A.

Essa maior rugosidade pode ser atribuída à natureza do filme que é formado por partículas de sílica amorfa, densamente empacotadas e inertes. Os valores da rugosidade foram determinados pela técnica de AFM e serão descritos na próxima subseção deste capítulo.

Também foram feitas análises da composição química da superfície dessas amostras. Na superfície do Si com polimento padrão de fábrica, obtiveram-se concentrações semiquantitativas em peso de $(97,2 \pm 0,3)\%$ de Si e $(2,8 \pm 0,3)\%$ de C.

Para a superfície do Si atacado quimicamente com os ácidos HNO₃ e HF, encontramos Si, O e C em concentrações semiquantitativas em peso de $(76,3 \pm 0,3)\%$ de Si, $(11,6 \pm 0,1)\%$ de O e $(12,1 \pm 0,4)\%$ de C, respectivamente.

A análise da superfície do Si com o filme de SiO₂ contendo Ni, revelou concentrações semiquantitativas em peso de $(75,8 \pm 0,4)\%$ Si, $(19,1 \pm 0,4)\%$ de O e $(5,1 \pm 0,1)\%$ de C.

O carbono medido nas três amostras é derivado de contaminantes comuns na câmara do microscópio. Os valores relacionados ao oxigênio e Si são provenientes da camada de óxido sobre a superfície das amostras e do substrato de Si.

Pelos valores encontrados de oxigênio notamos que há mais óxido formado após a síntese do filme fino de SiO₂ do que o Si com a superfície atacada quimicamente, como era esperado.

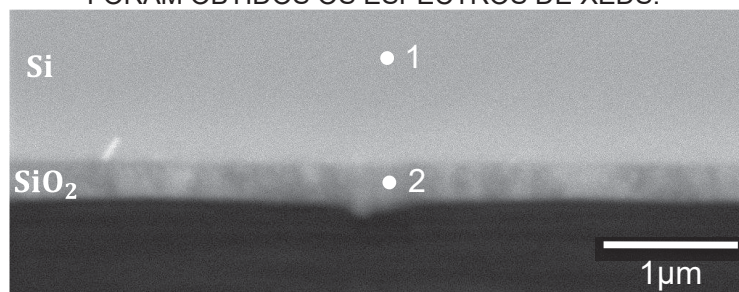
Apesar do silício conter uma camada de óxido de silício nativo, não foi obtido nenhum sinal do oxigênio nessa amostra, provavelmente devido ao fato desta camada possuir um volume muito pequeno comparado com o volume total de interação entre o feixe de elétrons do microscópio e a amostra.

Não foi detectada a presença de Ni no filme fino de SiO₂, também pelo fato da quantidade desse material ser muito pequena no volume de interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra. Entretanto, como será mostrado nos parágrafos seguintes, observamos a presença do Ni quando analisamos o filme fino em uma seção transversal da amostra.

O conjunto dos resultados obtidos – morfologia e composição química – para as superfícies mostradas na FIGURA 18, indicam que a metodologia empregada na síntese do filme de SiO_2 foi adequada, pelo menos para a formação do filme de SiO_2 ¹⁷.

Para obter a espessura do filme fino de SiO_2 , uma amostra foi seccionada perpendicularmente à superfície e foram obtidas imagens de microscopia da superfície dessa seção transversal. O resultado obtido é mostrado na FIGURA 19. Através dessa imagem foi possível determinarmos que a espessura do filme fino desta amostra era 250 nm.

FIGURA 19 – IMAGEM POR ELÉTRONS RETRO ESPALHADOS DA SEÇÃO RETA DA AMOSTRA COM FILME DE ÓXIDO DE Si CONTENDO Ni. OS PONTOS 1 E 2 INDICAM AS REGIÕES ONDE FORAM OBTIDOS OS ESPECTROS DE XEDS.



FONTE: O autor (2018).

Imagens de outras amostras preparadas em condições similares mostraram que as espessuras do filme fino têm valores entre 85 e 300 nm. A diferença entre os valores de espessura dos filmes fino de SiO_2 produzido é devida as diferentes velocidades de rotação utilizadas na deposição das soluções precursoras por *spin coating*.

Apesar de não ser mostrado nesta tese, nós verificamos que a camada de SiO_2 é homogênea com, aproximadamente, a mesma espessura em toda a superfície da amostra e está totalmente aderida no Si.

A composição química semiquantitativa também foi analisada na seção perpendicular, no substrato e no filme fino de SiO_2 , nas regiões indicadas na FIGURA 19. O espectro do ponto 1 na região do substrato de Si, forneceu as seguintes concentrações semiquantitativas em peso: $(78,4 \pm 0,3)\%$ para Si, $(4,6 \pm 0,1)\%$ para O e $(17,0 \pm 0,3)\%$ para C.

¹⁷ Como veremos na próxima subseção desse capítulo, o filme fino de SiO_2 não forma um filme compacto.

O espectro do ponto 2 na região do filme fino de SiO_2 depositado sobre o Si, forneceu $(47,5 \pm 0,4)\%$ para Si, $(16,3 \pm 0,4)\%$ para O, $(14,2 \pm 0,2)\%$ para Ni e $(22,0 \pm 0,3)\%$ para C.

O carbono obtido nos dois espectros é proveniente de contaminantes na câmara do microscópio. Como esperado, a concentração de Si é muito maior do que de O no espectro do ponto 1, pois este último elemento químico é proveniente da camada de óxido silício nativo que cresce quando a amostra foi seccionada perpendicularmente em relação à superfície.

Por outro lado, o espectro do ponto 2 mostrou que há Ni na matriz do filme de SiO_2 . Adiantamos que esse Ni é proveniente de nanoesferas que estão dispersas no filme fino de SiO_2 , que se formam como consequência do processo de difusão dos átomos Ni neste filme fino pelo tratamento térmico. Elas não são vistas por essa técnica, pois não há resolução desses microscópios para observar com nitidez nanoesferas de Ni com dimensões de alguns nanômetros¹⁸.

Além disso, observa-se também que a concentração do O no espectro do ponto 2 é maior do que no espectro do ponto 1, o que era esperado uma vez que no espectro 2 estamos observando somente o filme fino de SiO_2 com as nanoesferas de Ni.

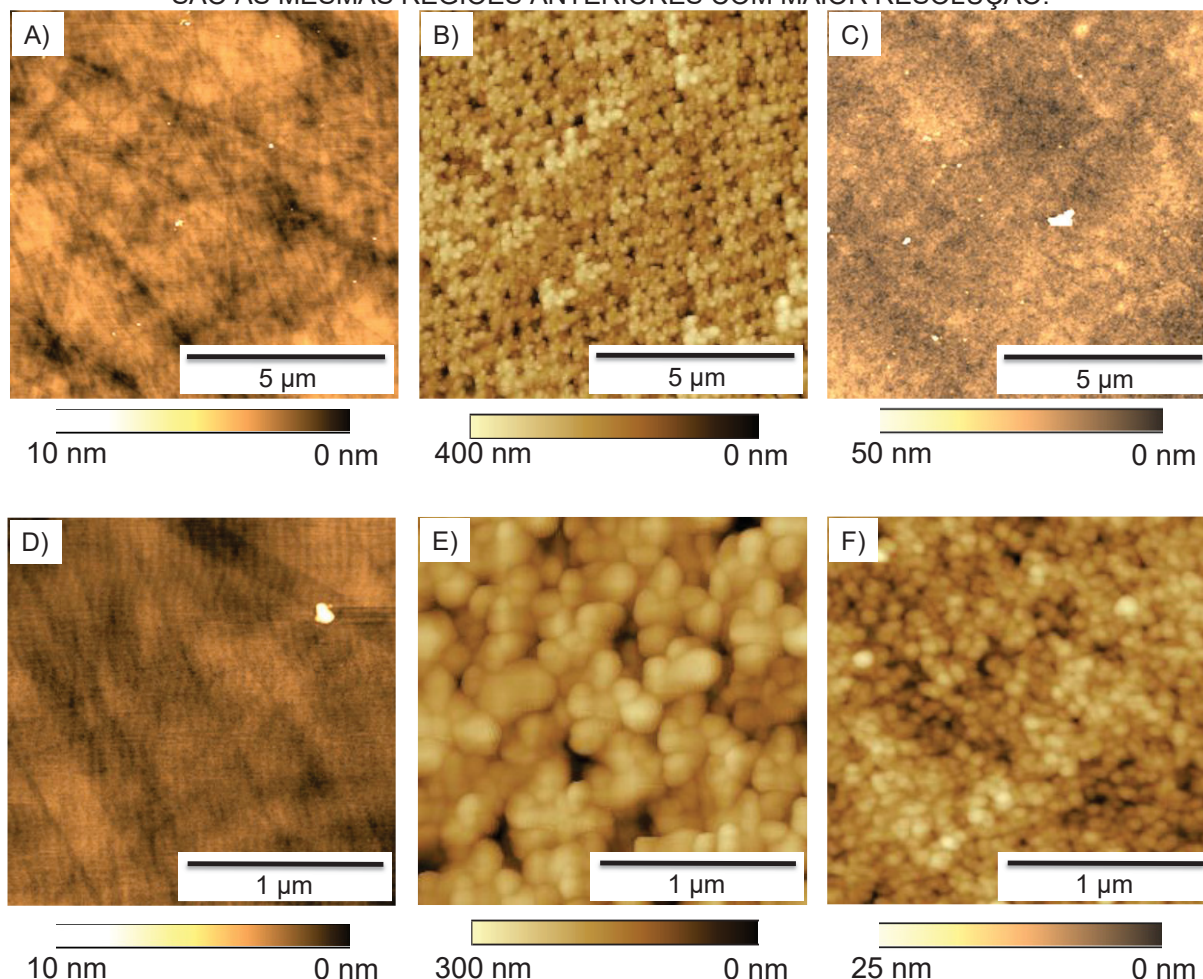
5.2 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Imagens de microscopia de força atômica foram obtidas a fim de investigar a morfologia da superfície nas mesmas três amostras analisadas na seção anterior, mas com maior resolução, FIGURA 20. As FIGURAS 20A e 20D mostram a superfície do Si com polimento padrão de fábrica. Pela imagem é possível notar que a camada de óxido de silício nativo não é formada por partículas esféricas como as que são mostradas na FIGURA 20F. Pelas imagens das FIGURAS 20B e 20E, observa-se que o processo de ataque químico com HNO_3 e posteriormente HF, além de retirar a camada de óxido de silício nativo, resulta em uma superfície corroída, com estruturas semelhantes a esferas com raio de aproximadamente 70 nm. Esse aglomerado de

¹⁸ Mais detalhes do tamanho, forma e estrutura cristalina dessas nanopartículas serão mostradas na subseção 5.4.

partículas não é compacto como a camada de óxido de silício nativo antes do ataque químico, ou seja, há regiões de vazios entre as partículas esféricas.

FIGURA 20 – IMAGENS DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS PELA TÉCNICA DE AFM A) DO Si COM POLIMENTO PADRÃO DE FÁBRICA, B) DO Si ATACADO QUIMICAMENTE COM OS ÁCIDOS HNO_3 E HF E C) DO Si COM O FILME DE SiO_2 CONTENDO Ni. AS IMAGENS D), E) E F) SÃO AS MESMAS REGIÕES ANTERIORES COM MAIOR RESOLUÇÃO.



FONTE: O autor (2019).

É sobre essa superfície irregular que a solução precursora com sal de Ni é depositada. Essa solução ocupa os vazios dessa região e da região corroída dentro do Si. A região corroída no Si será mostrada nas próximas seções deste capítulo. Esse processo faz com que o Ni fique perto do Si. Essa forma irregular também facilita a aderência do filme fino de SiO_2 que se forma após a deposição da solução precursora com TEOS.

Pelas FIGURAS 20C e 20F, observamos que o filme fino de SiO_2 contendo Ni é formado por um aglomerado de nanoesferas com tamanhos entre 13 a 40 nm e que também tem regiões de vazios entre elas, indicando que o filme de SiO_2 é poroso. Essa característica é consequência do processo de preparação do filme fino de SiO_2

com TEOS em meios ácidos, produzindo filmes finos de SiO_2 com poros da ordem alguns nanômetros.

Pelas análises químicas dessa região pela técnica de SEM, descritas na seção anterior, essas são partículas de SiO_2 amorfo¹⁹, consequência do método de preparação (processo sol-gel) como descrito na seção 2.4.

A rugosidade média em cada uma das superfícies mostradas nas FIGURAS 20A a 20C, foi determinada e os valores obtidos foram 0,54, 38,8 e 3,4 nm, respectivamente. A diferença de rugosidade é uma consequência do processo de ataque químico e da conformação do filme fino de SiO_2 após o seu tratamento térmico.

5.3 REFLETOMETRIA DE RAIOS X

Para tentar obter a espessura da camada do filme fino de SiO_2 sobre uma superfície maior da amostra foram realizadas medidas de refletometria de raios X em amostras, as quais foram preparadas sem a deposição da solução com o sal de Ni. Contudo as medidas experimentais não apresentaram franjas de Kiessig como se esperaria para os filmes finos de SiO_2 de espessura de algumas centenas de nanômetros. Na realidade nenhuma franja foi visualizada pelos resultados dessa técnica em nenhuma das amostras analisadas.

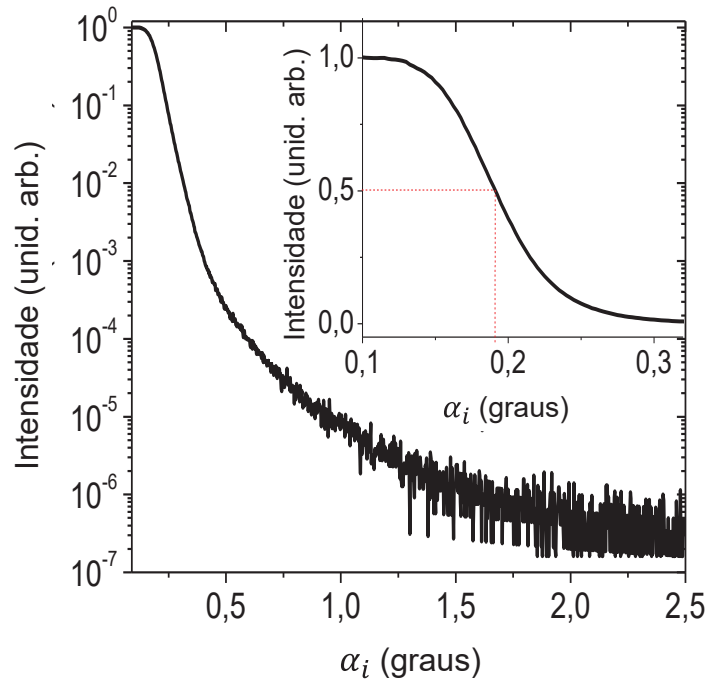
A FIGURA 21 mostra a curva de refletometria de raios X medida experimentalmente em uma das amostras. No gráfico ampliado, dentro da FIGURA 21, não se observa as franjas de Kiessig. Isso ocorre devido à alta rugosidade da interface²⁰ entre o filme e o Si e ao fato de que a densidade do filme não é constante²¹ em toda a região iluminada pelo feixe de raios X incidente. Como descrito na seção 3.5, filmes finos com alta rugosidade nas suas interfaces, resultam em uma diminuição na amplitude das oscilações.

¹⁹ Como será relatado nas próximas seções a estrutura cristalográfica dessas nanopartículas que compõe o filme fino de SiO_2 apresentam características de um material amorfo.

²⁰ Essa rugosidade foi observada nas imagens de AFM, mostradas na seção anterior, e de STEM que serão mostradas na próxima seção deste capítulo.

²¹ A densidade do filme não é constante devido a regiões de vazios em seu interior como foi observado pelas imagens de AFM.

FIGURA 21 – PERFIL DE INTENSIDADE DA REFLETIVIDADE DE RAIOS X MEDIDO EXPERIMENTALMENTE EM FUNÇÃO DO ÂNGULO α_i . A LINHA EM VERMELHO INDICA O VALOR DE α_i NO QUAL A INTENSIDADE FOI A METADE DO SEU VALOR MÁXIMO.



FONTE: O autor (2019).

Por outro lado, determinamos o ângulo crítico α_c de reflexão externa total, como mostrado pela linha vertical vermelha no gráfico dentro da FIGURA 21. O valor do ângulo crítico obtido foi de $\alpha_c = (0,19 \pm 0,01)^\circ$, que é ligeiramente menor para o SiO_2 amorfo $\alpha_c = 0,22^\circ$. Isso indica que a densidade do filme fino sobre o silício é menor do que a esperada para o SiO_2 amorfo (TOLAN, 1999).

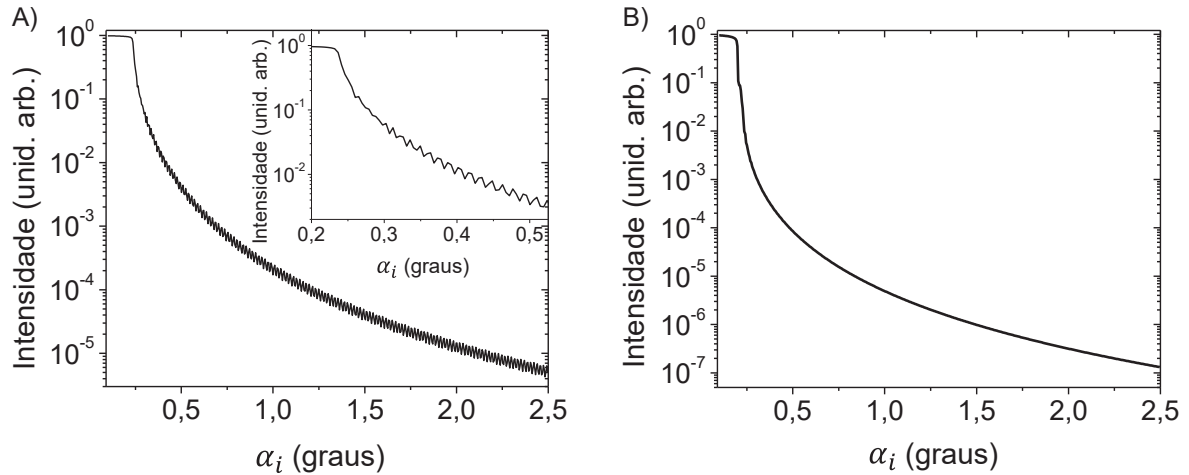
Através destes dois valores dos ângulos críticos e da densidade do SiO_2 amorfo ($\rho_{\text{SiO}_2} = 2,2 \text{ g/cm}^3$), determinamos que o valor da densidade do filme de SiO_2 medido experimentalmente é $\rho_{\text{filme}} = (1,9 \pm 0,1) \text{ g/cm}^3$. Como observado nas imagens de AFM da seção anterior, essa densidade menor pode ser atribuída ao fato de que o filme de SiO_2 apresenta porosidade.

A partir dos valores das densidades do SiO_2 amorfo e da densidade do filme fino, calculada anteriormente, determinamos a fração de volume dos poros contidos no filme fino de SiO_2 . Para isso, utilizou-se a relação $\varphi_{\text{poros}} = 1 - (\rho_{\text{filme}}/\rho_{\text{SiO}_2})$. O valor determinado para a fração de volume dos poros foi de $0,16 \pm 0,01$. Ou seja, 16% do volume total do filme fino de SiO_2 depositado sobre o Si é composto por poros.

A partir desses resultados, realizamos a simulação de duas curvas de refletometria de raios X, sem e com a rugosidade entre a interface Si: SiO_2 , esperadas

para uma amostra com filme fino de SiO₂ de 250 nm e com a densidade de *bulk*, para comparar com a curva obtida experimentalmente, FIGURA 22.

FIGURA 22 – SIMULAÇÃO DOS PERFIS DE INTENSIDADE DE REFLETOMETRIA DE RAIOS X EM FUNÇÃO DE α_i . EM A) FILME DE SiO₂ COM 250 nm DE ESPESSURA, SEM RUGOSIDADE E B) PERFIL DE INTENSIDADE SIMULADO LEVANDO EM CONTA A RUGOSIDADE E A DENSIDADE DO FILME FINO DE SiO₂.



FONTE: O autor (2019).

A FIGURA 22A mostra a simulação da intensidade de raios X em função do ângulo α_i supondo um filme fino de SiO₂ de 250 nm sobre o substrato de Si (o valor da espessura foi estimado a partir das medidas de microscopia eletrônica de varredura).

No intervalo da FIGURA 22A não é possível observar nitidamente as franjas de Kiessig, porém no gráfico com intervalo de α_i de até 0,5 graus (dentro da FIGURA 22A) observa-se as franjas de Kiessig esperadas para o filme fino com espessura de 250 nm.

A FIGURA 22B mostra a simulação da curva de intensidade refletida em função de α_i . Essa curva foi calculada levando em conta a rugosidade da interface²², estimada em 40 nm, e utilizando a densidade do filme fino poroso, anteriormente determinada.

Essa simulação se mostra similar a obtida experimentalmente mostrada na FIGURA 21. Concluimos que os resultados obtidos por essa técnica, densidade e

²² A estimativa da rugosidade da interface foi obtida a partir das imagens da superfície pela técnica de AFM apresentados anteriormente e da imagem da seção transversal do filme fino pela técnica de STEM cujos resultados serão apresentados nas próximas seções deste capítulo.

fração de poros do filme fino de SiO_2 , concordam com as observações feitas pelas técnicas de AFM e SEM.

Ressaltamos que realizamos as mesmas medidas em outras amostras preparadas nas mesmas condições e as curvas de refletometria de raios X eram semelhantes, de modo que a densidade e a fração de poros não se modificam drasticamente de uma amostra para outra.

Em suma, os resultados de SEM, AFM e XRR mostraram que o ataque químico, na superfície do Si com polimento padrão de fábrica, remove a camada de óxido de silício nativo da superfície do Si e promove a corrosão irregular sobre essa superfície. Após esse ataque químico a superfície reoxida formando uma camada com nanopartículas de SiO_2 , de aproximadamente 70 nm de raio, sobre a superfície de Si.

Eles também mostraram que o filme fino de SiO_2 depositado sobre o Si é composto por partículas esféricas de SiO_2 com raios entre 13 a 40 nm. As espessuras do filme fino de SiO_2 analisadas por SEM variam entre 85 e 250 nm e estes filmes finos estão totalmente aderidos à superfície do Si.

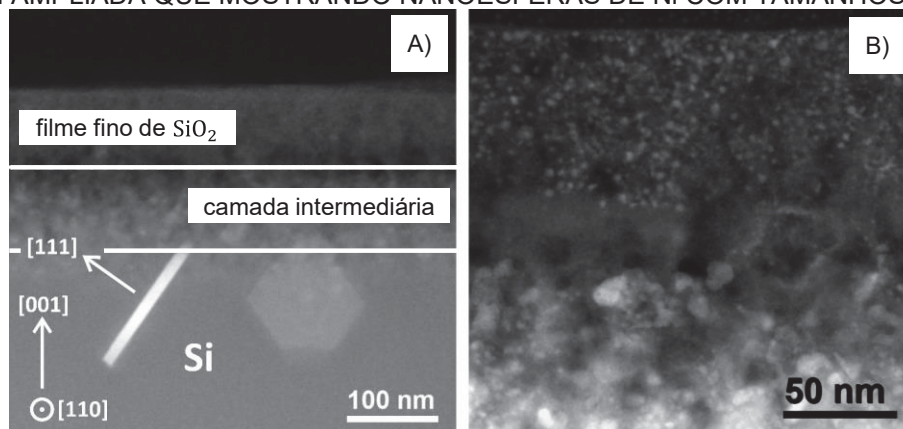
A partir dos resultados de XRR foi possível obter a densidade do filme fino de SiO_2 que é menor do que a da sílica fundida ($2,2 \text{ g/cm}^3$). Esse resultado confirma que o filme fino de SiO_2 é poroso, como era esperado para o caso de filmes finos preparados pelo processo sol-gel. A fração em volume dos poros contidos no filme fino, determinado a partir dos resultados de refletometria de raios X, foi de 16%.

Todos os resultados até aqui apresentados nos levam a concluir que o método empregado na limpeza, remoção da camada de óxido silício nativo e na síntese do filme fino de SiO_2 sobre a superfície do Si(001) produzem regiões de corrosão irregular sobre a superfície do Si e produzem filmes formado por partículas de SiO_2 com densidade menor que a do SiO_2 amorfo não poroso.

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO POR VARREDURA

Para visualizar as nanoesferas de Ni com maior resolução, obtemos imagens de microscopia eletrônica de transmissão por varredura na configuração de alto ângulo anular de campo escuro de uma amostra seccionada na transversal, FIGURA 23. Essa amostra foi trata a 500°C em atmosfera de 5% de H_2 em 95% de He.

FIGURA 23 – IMAGENS DE STEM DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA COM O FILME FINO DE SiO_2 PERTO DA INTERFACE $\text{Si}:\text{SiO}_2$. EM A) É MOSTRADA AS DUAS CAMADAS A DO FILME FINO DE SiO_2 E A CAMADA INTERMEDIÁRIA DE Si COM AS NANOESFERAS DE Ni, AS LINHAS BRANCAS DELIMITAM AS INTERFACES $\text{Si}:\text{SiO}_2$ E A REGIÃO DA CAMADA INTERMEDIÁRIA. EM B) IMAGEM AMPLIADA QUE MOSTRANDO NANOESFERAS DE Ni COM TAMANHOS DISTINTOS.



FONTE: O autor (2020).

Pela FIGURA 23A podemos observar três regiões distintas. A primeira mais em cima, é o filme fino de SiO_2 com aproximadamente 85 nm de espessura, contendo nanoesferas de Ni. A segunda é uma região intermediária (denominada como camada intermediária) dentro do Si de, aproximadamente, 85 nm de espessura, também com nanoesferas de Ni. A terceira região é na qual encontram-se nanoplacas hexagonais. Maiores detalhes sobre essas nanoplacas serão descritos ao longo desta seção.

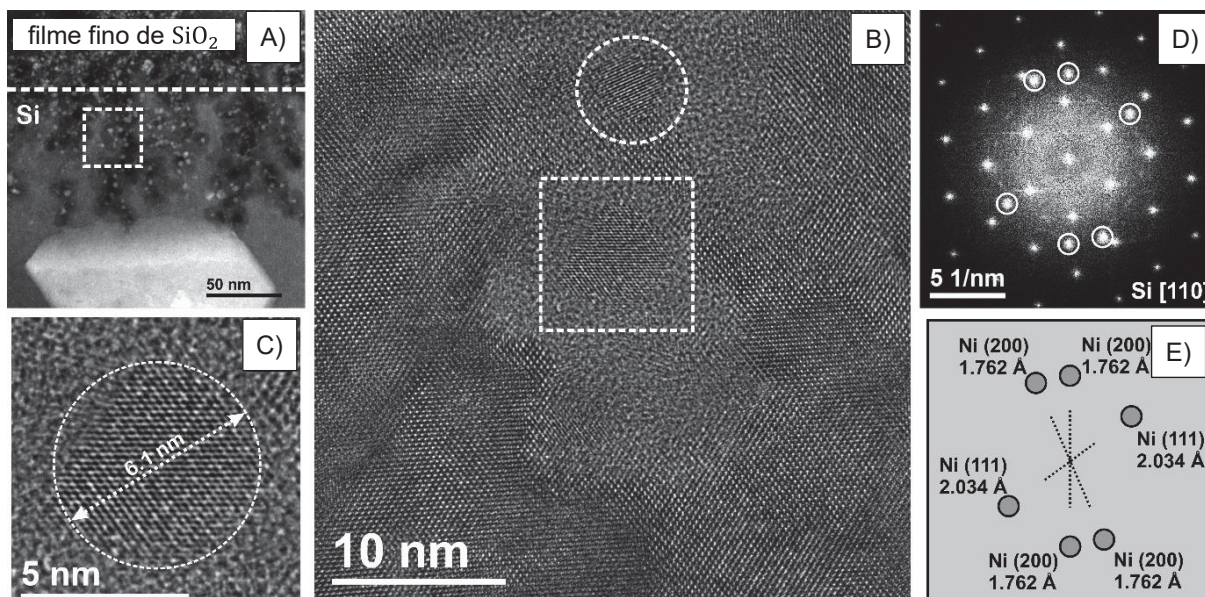
A FIGURA 23B é uma ampliação da interface $\text{Si}:\text{SiO}_2$. Através dela é possível observar que há nanopartículas com diversos tamanhos, mas com forma, aproximadamente, esférica. Determinamos que o raio médio dessas nanoesferas nas duas regiões (filme fino de SiO_2 e camada intermediária) onde elas crescem é de $(1,56 \pm 0,05)$ nm.

Além disso, observamos que há regiões mais escuras no filme fino de SiO_2 e na camada intermediária indicando que essas regiões são porosas. Essa porosidade é consequência do processo de síntese do filme fino e do ataque químico sobre a superfície do Si durante o processo de remoção da camada de óxido de silício nativo.

Por outro lado, pelas imagens observamos que há uma certa rugosidade entre o filme fino de SiO_2 e o Si, região mais escura da imagem mostrada na FIGURA 23B. Pela imagem estimamos que essa rugosidade é em torno de 30 nm, valor que é semelhante aos encontrados nos resultados de AFM mostrados na seção anterior.

A FIGURA 24 apresenta imagens em alta resolução na configuração de campo escuro anular de alto ângulo (HR-HAADF) de uma outra região da amostra.

FIGURA 24 – IMAGENS DE STEM. EM A) IMAGEM DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA COM O FILME FINO DE SiO_2 PERTO DA INTERFACE $\text{Si}:\text{SiO}_2$ INDICADO PELA LINHA PONTILHADA. EM B) IMAGEM AMPLIADA EM ALTA RESOLUÇÃO DA ÁREA EM A) CADA UMA DAS REGIÕES DESTACADAS CONTÉM UMA NANOPARTÍCULA CRISTALINA DE Ni. EM C) IMAGEM AMPLIADA EM ALTA RESOLUÇÃO DO QUADRADO EM B). EM D) TRANSFORMADA DE FOURIER DE TODA ÁREA MOSTRADA EM B) NA DIREÇÃO $[110]$ DO Si. EM E) INDEXAÇÃO DOS PONTOS ENVOLTOS PELAS CIRCUNFERÊNCIAS EM D) E SEUS RESPECTIVOS PLANOS INTERPLANARES.



FONTE: O autor (2020).

A FIGURA 24A mostra a morfologia perto da interface $\text{Si}:\text{SiO}_2$ bem como as nanopartículas presentes nessas regiões. A linha pontilhada branca na figura indica a interface entre o $\text{Si}:\text{SiO}_2$. Pela imagem percebemos que parte nanoesferas de Ni se formam dentro do Si, próximo da superfície, em regiões não cristalinas. Além disso nota-se a presença de uma nanoplaca dentro do Si, mais detalhes desta nanoestrutura será apresentado ao longo desta seção.

As regiões não cristalinas que estão representadas pelos locais escuros e irregulares da FIGURA 24A evidenciam a existência de regiões porosas no Si (na forma de dendritos) que são produzidas pela corrosão durante o ataque com HF, no processo limpeza e remoção do óxido de silício nativo (KARBASSIAN, 2018). Essas regiões são preenchidas pela soluções precursoras (com sal de Ni e a outra com TEOS) que formam o filme fino de SiO_2 contendo Ni depositado sobre o silício.

Ressaltamos que esses poros em forma de dendritos no Si podem facilitar a difusão do Ni para dentro do Si durante o tratamento térmico e, conseqüentemente, podem afetar a formação e crescimento das nanoplacas no Si monocristalino.

A FIGURA 24B mostra a imagem da área da FIGURA 24A. Nela foi possível identificar duas nanopartículas cristalinas que apresentam forma, aproximadamente,

esférica. Elas crescem dentro da região porosa de SiO_2 , que preenchem os dendritos no Si. A maior delas é mostrada na FIGURA 24C com raio de cerca de 3 nm. Para melhor visualização do leitor foi colocado uma circunferência pontilhada em torno da sua borda.

A FIGURA 24D mostra vários pontos brilhantes, resultado do processo da transformada rápida de Fourier (*Fast Fourier Transform* – FFT) de toda a imagem da FIGURA 24B. A maioria dos pontos mostrados nesta imagem correspondem ao Si. Entretanto, outros, envoltos pelas circunferências em branco, correspondem as nanoesferas cristalinas embebidas na região porosa do Si da FIGURA 24B.

A partir deste padrão, determinamos que elas são nanoesferas de Ni, pois o espaçamento entre os planos cristalinos que originam os pontos de difração, tem valores de 1,76 e 2,03 angstroms. Estes espaçamentos correspondem aos planos (200) e (111) do Ni, FIGURA 24E. Os resultados ainda mostram que elas não crescem orientadas em uma única direção.

Também obtivemos o padrão da transformada de Fourier do filme fino de SiO_2 com as nanoesferas que lá se encontravam. O resultado encontrado foi semelhante para as nanoesferas de Ni. O filme fino não apresentou pontos associados a difração de elétrons indicando que este é amorfo.

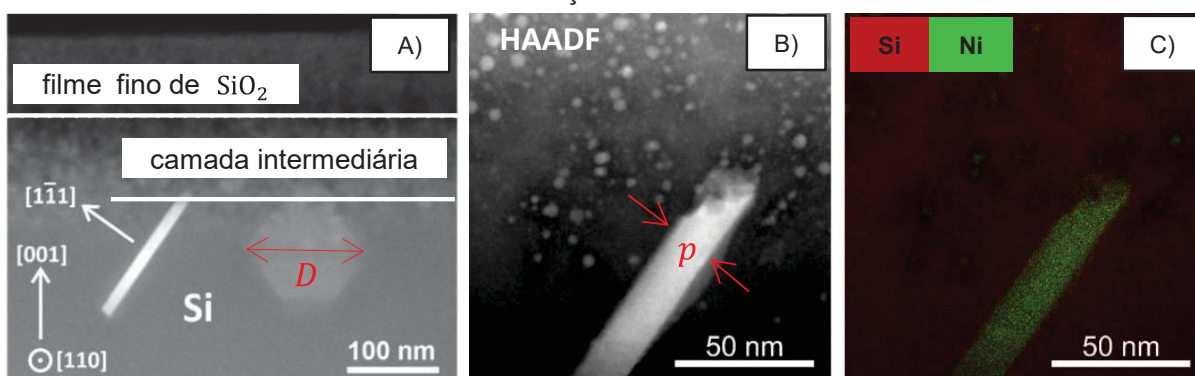
Na presença de oxigênio é esperada a oxidação, pelo menos da parte mais externa, das nanoesferas de Ni. Entretanto, não foram encontradas evidências dessa oxidação do Ni após os tratamentos térmicos realizados nas amostras apresentadas nesta tese.

As temperaturas de tratamento não fornecem a energia suficiente (aproximadamente 6,5 kJ/mol) para a dissolução do SiO_2 (798 kJ/mol). Além disso, o SiO_2 do filme fino é quimicamente inerte e atua como uma barreira para a difusão do oxigênio do ambiente externo para dentro desse filme. Dessa forma, a oxidação da nanoesferas de Ni é evitada (GOMES, FURTADO, SOUZA, 2018).

Podemos concluir que as nanoesferas de Ni se formam tanto nos poros do filme fino de SiO_2 quanto nas regiões porosas dentro Si. Sendo que nesta última, elas se formam em regiões forma de dendritos, consequência do processo de corrosão da superfície do Si. Ainda observamos que as nanoesferas de Ni tem raio médio de $(1,56 \pm 0,05)$ nm.

A FIGURA 25 mostra três imagens de STEM da seção transversal do filme fino de SiO_2 contendo nanocristais de Ni e as nanoplacas hexagonais que crescem orientadas dentro do Si de uma das amostras.

FIGURA 25 – IMAGEM DE STEM E MAPA QUÍMICO. EM A) IMAGEM DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA COM FILME FINO DE SiO_2 PERTO DA INTERFACE $\text{Si}:\text{SiO}_2$ AO LONGO DA DIREÇÃO CRISTALOGRÁFICA $[110]$ DO Si. A IMAGEM MOSTRA, EM CIMA, O FILME DE SiO_2 E, EM BAIXO, AS NANOPARTÍCULAS EM FORMA DE PLACAS DENTRO DO SILÍCIO. UMA DELAS ESTÁ DE LADO, COM ESPESSURA $p = 17 \text{ nm}$ E A OUTRA DE FRENTE, COM DIAGONAL MÁXIMA $D = 121 \text{ nm}$. A QUE SE APRESENTA DE LADO ESTÁ PERPENDICULAR A DIREÇÃO $[1-11]$ E A DE FRENTE ESTÁ NA DIREÇÃO $[111]$ DO Si. EM B) É MOSTRADO UMA IMAGEM AMPLIADA DA REGIÃO COM ESSAS NANOPLACAS. EM C) É MOSTRADO O MAPA QUÍMICO OBTIDO POR XEDS DA MESMA ÁREA MOSTRADA EM B) COM AS RESPECTIVAS DISTRIBUIÇÕES DE Ni E Si



FONTE: O autor (2020).

A FIGURA 25A é a mesma imagem da FIGURA 23A, apresentada anteriormente, e mostra a morfologia geral das nanopartículas que compõem a amostra. A FIGURA 25B mostra uma ampliação da FIGURA 25A em HAADF. A FIGURA 25C é a imagem do mapa da composição química elementar da mesma região mostrada na FIGURA 25B. O feixe de elétrons foi alinhado de modo que ele está paralelo à direção cristalográfica $[110]$ do Si.

Pela FIGURA 25A observamos duas nanoplacas que crescem orientadas com a rede do Si. Uma delas, à esquerda, é uma visão lateral, com a sua superfície maior perpendicular à direção $[1-11]$ do Si e a outra, à direita, é perpendicular à direção $[111]$ do Si e exibe a sua forma hexagonal. Pela imagem, também observamos que as nanoplacas estão totalmente enterradas dentro do Si sem contato com a interface $\text{Si}:\text{SiO}_2$ e estão localizadas abaixo da camada intermediária.

A forma hexagonal dessas nanoplacas pode ser explicada pelos seis sentidos de igual probabilidade de crescimento das nanoplacas, quando estas se formam com essa superfície paralela a família de planos $\{111\}$ do Si.

A partir da medida da diagonal máxima (representada pela letra D na FIGURA 25A) e da espessura de diferentes nanoplacas visualizadas pela técnica de STEM, determinamos que a diagonal máxima média e a espessura média dessas nanoplacas têm valores de $\langle D \rangle = (146 \pm 8) \text{ nm}$ e $\langle p \rangle = (12,9 \pm 0,6) \text{ nm}$, respectivamente. A dispersão em tamanho da diagonal máxima e da espessura são σ_D de $(20 \pm 6) \text{ nm}$ e σ_p de $(1,8 \pm 0,3) \text{ nm}$, respectivamente. A partir dos resultados obtidos determinamos que a proporção $D/p = (11 \pm 1)$, ou seja, a diagonal máxima é aproximadamente 11 vezes maior que a espessura dessas nanoplacas.

A FIGURA 25B mostra a imagem ampliada da área próxima à interface Si:SiO₂. Nela, é observado uma visão parcial da lateral de uma nanopartícula hexagonal, além de um grande número das nanoesferas de Ni.

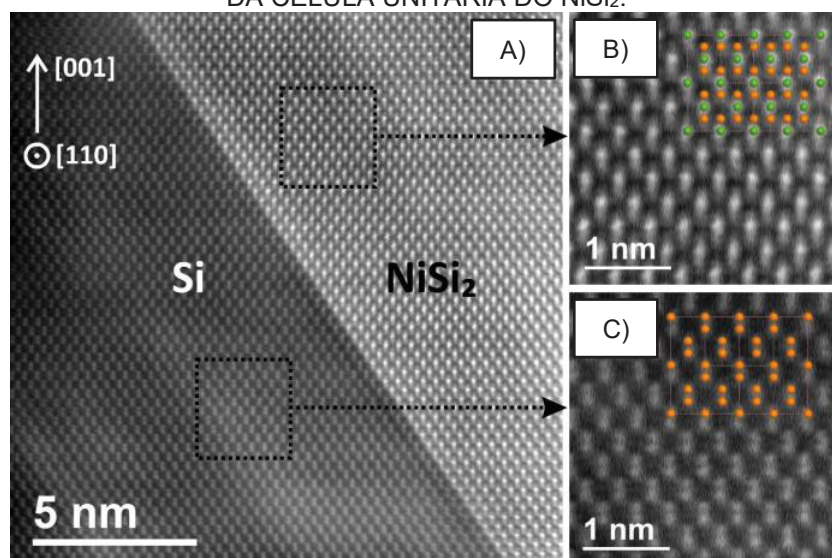
Como descrito anteriormente essas nanoesferas de Ni se formam dentro das regiões corroídas no Si e estão envoltas pelo SiO₂ devido ao processo de preparação das amostras descrito na seção 3.1. Na imagem elas aparecem sobrepostas a placa hexagonal mostrada nessa figura.

A imagem da FIGURA 25C mostra que as nanoesferas são ricas em Ni e também a presença de níquel e silício nas nanoplacas hexagonais, que sugerem que elas são formadas por alguma fase de siliceto de níquel. Para obtermos a fase associada a essas nanoplacas foram realizadas medidas de STEM de alta resolução, FIGURA 26.

A FIGURA 26A mostra uma imagem da interface Si:nanoplacas hexagonais, onde a fase cristalina do silício (à esquerda) é mais escura do que a fase cristalina da nanoplaca (à direita). A interface Si:nanoplacas hexagonais mostrada nessa figura é paralela aos planos cristalográficos (1-11) do Si.

Uma visão ampliada, projetada ao longo da direção Si[110], da estrutura atômica do Si é mostrada na FIGURA 26C. Nela observamos a estrutura do Si ao longo da direção cristalográfica Si[110] com distância entre seus planos atômicos de 1,36 angstroms. As esferas em laranja são as simulações dos átomos de Si da célula unitária ao longo da direção [110] que, sobreposta a imagem experimental, representa com bastante concordância a estrutura visualizada por STEM.

FIGURA 26 – IMAGEM DE STEM DE ALTA RESOLUÇÃO DAS NANOPLOCAS HEXAGONAIS. EM A) IMAGEM DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA INTERFACE ENTRE O Si:NiSi₂. A IMAGEM FOI OBTIDA COM O FEIXE DE ELÉTRONS AO LONGO DA DIREÇÃO [110] DO Si. A SUPERFÍCIE DE CONTATO ENTRE AS REDES CRISTALINAS DO Si E NiSi₂ É PARALELA AO PLANO Si(1-11). EM B) IMAGEM AMPLIADA DA ESTRUTURA CRISTALINA DO Si, COM A SIMULAÇÃO DA SUA ESTRUTURA CRISTALINA REPRESENTADA PELOS CÍRCULOS LARANJAS INDICANDO AS COLUNAS ATÔMICAS DA CÉLULA UNITÁRIA DO Si. EM C) IMAGEM AMPLIADA DA ESTRUTURA DO NiSi₂, COM A SIMULAÇÃO DA SUA ESTRUTURA CRISTALINA REPRESENTADA PELOS CÍRCULOS EM VERDE E LARANJA INDICANDO AS COLUNAS DE Ni E Si, RESPECTIVAMENTE, DA CÉLULA UNITÁRIA DO NiSi₂.



FONTE: O autor (2020).

Uma área selecionada de uma nanoplaca hexagonal mostrando colunas atômicas ao longo de Si[110] é exibida na FIGURA 26B. Uma análise cuidadosa desta imagem permitiu concluir que essas nanoplacas exibem a estrutura atômica cúbica do siliceto de níquel NiSi₂.

A célula unitária da estrutura NiSi₂ retratada na FIGURA 26B evidencia uma combinação perfeita com a imagem experimental tanto para colunas dos átomos de níquel (círculos verdes) quanto para colunas dos átomos de silício (círculos laranjas).

A partir da análise da imagem STEM de alta resolução e das interpretações descritas na seção 2.3.2 do capítulo 2, concluímos que a interface Si:NiSi₂ é do tipo 7A que é a interface de menor energia entre esses dois materiais, Si e NiSi₂.

Isso implica que os átomos de Ni localizados na interface estão em uma coordenação de 7 vezes com os átomos Si, e a estrutura do siliceto está alinhada com o eixo Si [111]. Não foi encontrado nenhum outro tipo de interface entre o Si e as nanoplacas de NiSi₂.

Resumindo, a partir das medidas de STEM, concluímos que as nanoplacas hexagonais possuem uma estrutura cúbica da fase cristalina NiSi₂ e se formam nas famílias de planos {111} do Si. A sua forma hexagonal está associada às

características dessa família de planos do Si. A interface entre o Si e as nanoplacas de NiSi_2 é do tipo 7A com os seus átomos alinhados com os da matriz hospedeira e cuja interface é a de menor energia.

5.5 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO

Amostras foram estudadas também pela técnica de GISAXS para determinar o tamanho médio e a dispersão em tamanho a partir de uma maior quantidade de nanopartículas. Primeiramente, mostraremos quais foram os procedimentos usados para análise dos resultados, bem como a função de intensidade de GISAXS para o nosso sistema. A partir da análise dos resultados determinamos o tamanho médio das nanoesferas de Ni e das nanoplacas de NiSi_2 .

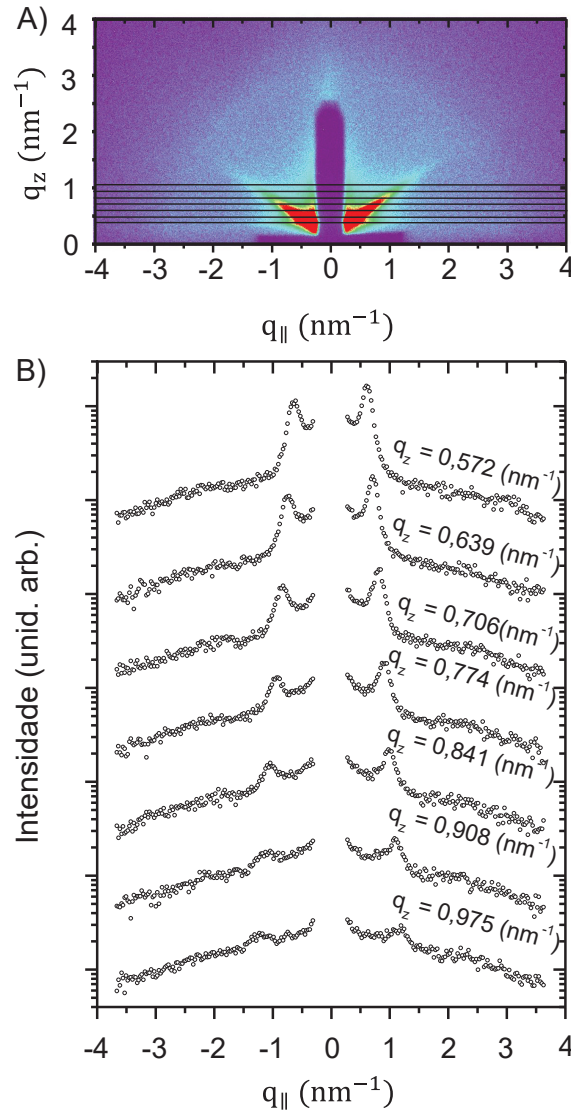
Também determinamos a cinética de formação e crescimento e a temperatura mínima de formação das nanoplacas de NiSi_2 . Esta seção foi dividida em subseções que facilitam a compreensão de como foi feita a análise dos resultados obtidos pela técnica de GISAXS.

5.5.1 Análise dos dados experimentais de GISAXS

Como visto nas seções anteriores deste capítulo, dois tipos de nanoestruturas crescem em nosso sistema: (i) as nanopartículas, aproximadamente, esféricas Ni e (ii) as nanoplacas hexagonais de NiSi_2 .

As nanoesferas de Ni crescem no filme fino de SiO_2 e em regiões corroídas no Si (camada intermediária). E as nanoplacas de NiSi_2 crescem dentro do Si (001). Para poder analisar os dados experimentais obtivemos os perfis de intensidade de espalhamento em função do módulo do vetor de espalhamento $q_{\parallel} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ para vários valores do módulo vetor de espalhamento q_z , do padrão 2D da intensidade de GISAXS, FIGURA 27.

FIGURA 27 – IMAGEM E PERFIL DE INTENSIDADE DE GISAXS. EM A) PADRÃO 2D DA INTENSIDADE DE GISAXS COM A REPRESENTAÇÃO DOS CORTES PARA OS PERFIS DE INTENSIDADE E EM B) PERFIS DE INTENSIDADE DE GISAXS $I \times q_{II}$ PARA CADA VALOR DE q_z DESTACADO.



FONTE: O autor (2019).

Para obter informações quantitativas sobre as estruturas que produzem o padrão de espalhamento medido, os perfis de intensidade foram analisados através do ajuste simultâneo ao longo de q_z de uma função teórica sobre os dados experimentais.

Para esse ajuste, nós assumimos que a intensidade de espalhamento total é a soma das intensidades de espalhamento (i) das nanoesferas de Ni (na qual se formam no filme fino de SiO₂ e na camada intermediária no Si – na região corroída), (ii) dos poros do filme fino de SiO₂ (consequência do processo de formação desse

filme) e (iii) das nanoplacas de NiSi_2 hexagonais (que se formam no Si próximo a interface Si: SiO_2).

Usando os resultados de STEM, assumimos que as nanopartículas de Ni são esféricas. Elas se formam sem guardar nenhuma relação de orientação com a matriz na qual está contida. Também foi levado em conta que essas nanoesferas de Ni possuem alguma dispersão em tamanho.

Como foi observado por AFM e XRR o filme fino apresenta alguma porosidade. Nas análises de GISAXS nós consideramos que parte da intensidade de espalhamento de raios X a baixo ângulo é proveniente dessa porosidade. Por simplicidade consideramos que esses poros no filme fino de SiO_2 são formados por nanoesferas vazias. Contudo, após as análises dos resultados de GISAXS observamos que a imprecisão nos valores do raio das nanoesferas associadas aos poros é alta, pois para determinar esse valor do raio médio dessas nanoesferas, com maior precisão, seriam necessárias medidas de intensidade de GISAXS em valores de $q_{\parallel}$ maiores do que os utilizados nesta tese.

Dessa forma, não foi possível uma análise precisa dos valores do raio médio dos nanoporos presentes no filme fino de SiO_2 . O que podemos afirmar ,após as análises em todas as amostras, é que esses nanoporos tem valores de raio médio de alguns poucos angstroms, o que é compatível com o esperado para filmes finos de SiO_2 preparados pelo processo sol-gel em soluções ácidas.

Consideramos que as nanoplacas hexagonais de NiSi_2 , também tem alguma dispersão no seu tamanho. Como parâmetro para o tamanho dessas nanoplacas utilizamos a diagonal máxima D (que é a maior distância entre dois vértices opostos de um hexágono regular de lado L , ou seja, $D = 2L$) e a espessura p .

Para a diagonal máxima, não consideramos na função de intensidade de espalhamento, uma dispersão de tamanho, devido à baixa sensibilidade das medidas de GISAXS nesta direção de espalhamento. Contudo, para a sua espessura, a função de intensidade leva em conta uma dispersão em espessura, pois temos uma maior sensibilidade nesta direção de espalhamento. Na função de intensidade também consideramos que essas nanoplacas crescem orientadas com as suas superfícies hexagonais paralelas a família de planos $\{111\}$ do Si, como observado nas análises de STEM.

A função de intensidade de raios X espalhados pelas nanoesferas de Ni, nanoplacas hexagonais de NiSi₂ e pelos poros do filme fino de SiO₂ em função módulo do vetor de espalhamento q é proporcional a:

$$I \propto |T(\alpha_i)|^2 |T(\alpha_f)|^2 \left[b \frac{(\rho_{Ni}-\rho_{SiO_2})^2}{A_1} + (1-b) \frac{(\rho_{Ni}-\rho_{Si})^2}{A_2} \right] \int_{R=0}^{\infty} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)^2 |F_{esf}(q_{\parallel}, \tilde{q}_z, R)|^2 N_{Ni}(R) dR +$$

$$\frac{(\rho_{SiO_2})^2}{A_1} \int_{R=0}^{\infty} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)^2 |F_{esf}(q_{\parallel}, \tilde{q}_z, R)|^2 N_{poros} dR + \frac{(\rho_H-\rho_{Si})^2}{A_3} \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \int_{d=0}^{\infty} |H_i[\gamma, \phi, q_{\parallel}, q'_z, D, p]|^2 N_{esp} dp, \quad (11)$$

com $T(\alpha_i)$ e $T(\alpha_f)$ sendo as funções de transmissão de Fresnel do feixe de raios X incidente e espalhado através da interface filme fino e o ar, respectivamente; b é a fração de nanoesferas de Ni no filme de SiO₂; ρ_{Ni} , ρ_{SiO_2} , ρ_H e ρ_{Si} são as densidades eletrônicas do Ni, SiO₂, NiSi₂ e Si, respectivamente; A_1 e A_2 são os fatores de atenuação da intensidade das nanoesferas de Ni no filme fino de SiO₂ e na camada intermediária corroída do Si, respectivamente; A_3 é o fator de atenuação da intensidade das nanoplacas de NiSi₂ no Si; $F_{esf}(R)$ é a amplitude de espalhamento normalizada de uma nanopartícula esférica de raio R ; $N_{Ni}(R)$ e $N_{poros}(R)$ são as funções distribuições que representam a quantidade de nanoesferas com raio entre R e $R + dR$ para as nanoesferas de Ni e as nanoesferas vazias, respectivamente; $H_i(D, p)$ é a amplitude de espalhamento das nanoplacas de NiSi₂ com diagonal máxima D e espessura p , os índices i (de 1 a 4) estão associadas as quatro orientações possíveis das nanoplacas hexagonais dispostas na rede do Si, de igual probabilidade, com a sua superfície hexagonal paralela a família de planos {111} do Si; N_{esp} é a função distribuição da espessura das nanoplacas hexagonais de NiSi₂; $\tilde{q}_z$ e q'_z são as componentes na direção z do vetor de espalhamento no filme fino e no Si; α_i e α_f são os ângulos de incidência e espalhados em relação à superfície do plano da amostra; γ é o ângulo entre as superfícies hexagonais das nanoplacas de NiSi₂ e a direção [001] do Si; ϕ é o ângulo azimutal que gira em torno do eixo z , perpendicular a superfície da amostra (COSTA et al. 2014; KELLERMANN et al., 2012). Usamos a relação de proporcionalidade, pois nas nossas medidas obtemos o perfis de intensidade em unidades arbitrárias.

Mais detalhes sobre as amplitudes de espalhamento de cada uma das nanopartículas de Ni e NiSi₂ e dos valores calculados dos fatores de atenuação A_1 , A_2 e A_3 , estão mostrados no APÊNDICES 2, 3 e 4, respectivamente.

Usamos uma distribuição log-normal para a dispersão dos tamanhos das nanoesferas de Ni e das nanoesferas vazias, e uma distribuição gaussiana para a dispersão em espessura das nanoplacas hexagonais de NiSi₂.

Os parâmetros livres para o ajuste da função teórica dada pela equação (11) sobre os dados experimentais foram os valores da diagonal máxima média e espessura média, a dispersão da espessura e o número das nanoplacas hexagonais de NiSi₂ e o raio médio, a dispersão do raio e número das nanoesferas de Ni e das vazias.

O índice de refração usado para a simulação da função de intensidade foi calculado a partir da energia do feixe de raios X incidente para cada um dos arranjos experimentais e da densidade determinada pelas medidas de XRR para cada uma das amostras.

A rotina usada para obter os cortes ao longo de q_z , para o ajuste função de intensidade sobre os dados experimentais e para simulação do padrão 2D de intensidade de GISAXS, foi escrita no *software* de programação *mathematica* (WOLFRAM, 2005).

Além disso, em todas as análises foi levada em conta a largura instrumental devida ao arranjo experimental utilizado na coleta dos dados experimentais. Essa largura instrumental depende basicamente do tamanho e da divergência do feixe de raios X incidente e da resolução do detector utilizado para a coleta da intensidade espalhada.

Para as medidas *ex situ* utilizamos um feixe de seção transversal de 1 mm e para as medidas *in situ* o feixe de raios X possuía uma seção transversal de 0,1 mm de altura por 2 mm de largura. Uma forma de encontrar o valor da largura instrumental é realizar uma medida de uma amostra padrão.

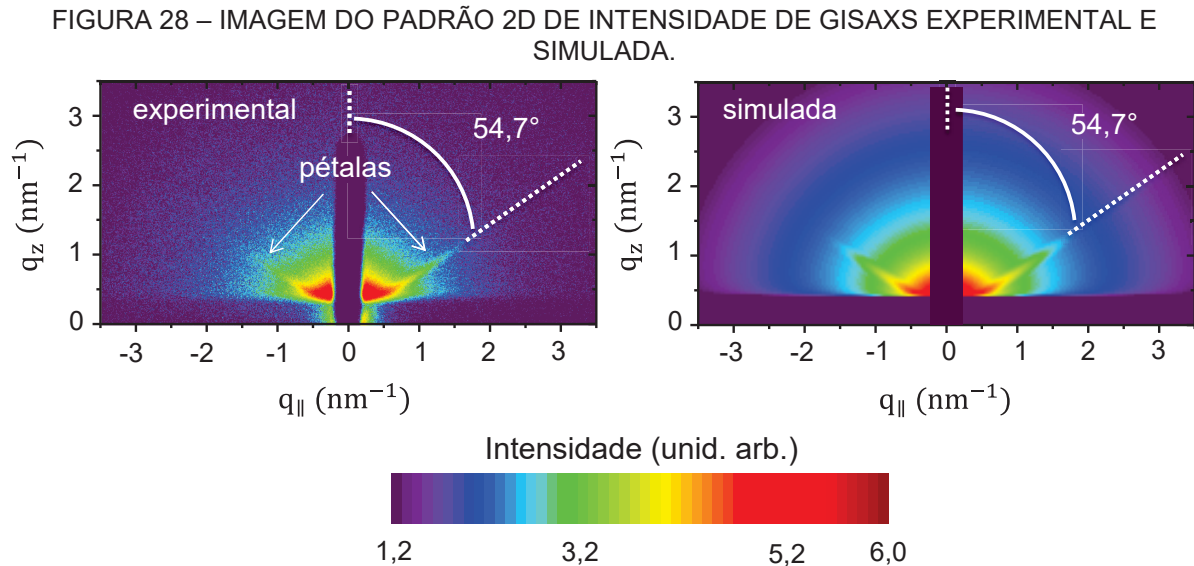
Em nossas medidas, para obter a resolução em unidades do vetor de espalhamento, nós usamos duas amostras padrões policristalinas, uma delas era feita de parafina e outra de BeAg para as medidas *ex situ* e *in situ*, respectivamente. Elas são indicadas para medir a largura instrumental, pois apresentam anéis de difração de raios X bem definidos e estreitos em ângulo menores que 10 graus em relação ao feixe de raios X incidente.

A partir das larguras a meia altura dos picos de difração de raios X das duas amostras padrões, encontramos que a resolução instrumental na horizontal $\Delta q_y = 0,12 \text{ nm}^{-1}$ e na vertical $\Delta q_z = 0,12 \text{ nm}^{-1}$, para as medidas *ex situ*, e $\Delta q_y = 0,14 \text{ nm}^{-1}$ e $\Delta q_z = 0,08 \text{ nm}^{-1}$, para as medidas *in situ*.

Assumimos que de intensidade de raios X espalhada medida experimentalmente é uma convolução da largura instrumental determinada acima e que a função que descreve essa largura é uma função gaussiana. Os ajustes da curva teórica sobre dados experimentais, que serão apresentados na próxima subseção, levam em conta esse fator de alargamento.

5.5.2 Ajuste da função de intensidade sobre os dados experimentais de GISAXS

Depois do resfriamento até a temperatura ambiente as mesmas amostras estudadas por STEM, previamente tratadas à 500°C , foram analisadas pela técnica GISAXS. Como resultado obtivemos os padrões 2D de intensidade como o mostrado na FIGURA 28 em função de $q_{\parallel} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ e q_z .



FONTE: O autor (2019).

A distribuição da intensidade espalhada é semelhante à obtida anteriormente para a intensidade de GISAXS provenientes de compósitos similares, formados por um filme fino de SiO_2 contendo nanoesferas de Co e nanoplacas de CoSi_2 que se formavam no interior do $\text{Si}(001)$, coerentemente com a rede deste substrato (KELLERMANN et al., 2012).

O padrão de intensidade de GISAXS apresentado na esquerda da FIGURA 28 está sem o espalhamento parasita²³. A imagem apresentada na direita da FIGURA 28 é o padrão simulado, calculado através dos parâmetros de melhor ajuste da função dada pela equação (11) aos dados experimentais, que serão mostrados e discutidos nos próximos parágrafos desta subseção.

Pela FIGURA 28 observamos que há um espalhamento isotrópico difuso. Esse espalhamento é devido às nanoesferas de Ni, observadas nas imagens de STEM, e aos poros do filme fino de SiO₂. A mesma contribuição para o espalhamento difuso aqui atribuída aos poros foi observada em amostras que tinham somente o filme fino de SiO₂ sem o Ni.

Nota-se também na FIGURA 28 uma contribuição anisotrópica no padrão de intensidade de GISAXS, em forma de pétalas que formam um ângulo de 54,7° com a direção vertical. Esse é o mesmo ângulo formado entre as direções [111] e [001] do Si.

A forma e orientação desse espalhamento sugere que ele é devido a estruturas planares com a sua superfície maior paralelas à família de planos {111} do Si. Portanto, este espalhamento foi atribuído às nanoplacas hexagonais de NiSi₂ enterradas no Si como foram visualizadas nas imagens de STEM.

Destacamos que a largura e o comprimento dessas pétalas são proporcionais ao inverso do diâmetro máximo e da espessura das nanoplacas de NiSi₂, respectivamente. Pela figura observamos que o comprimento dessas pétalas é diferente a partir de $q_{\parallel} = 0$, essa diferença é devido a projeção do feixe incidente na superfície da amostra que não estar paralela a direção [110] do Si.

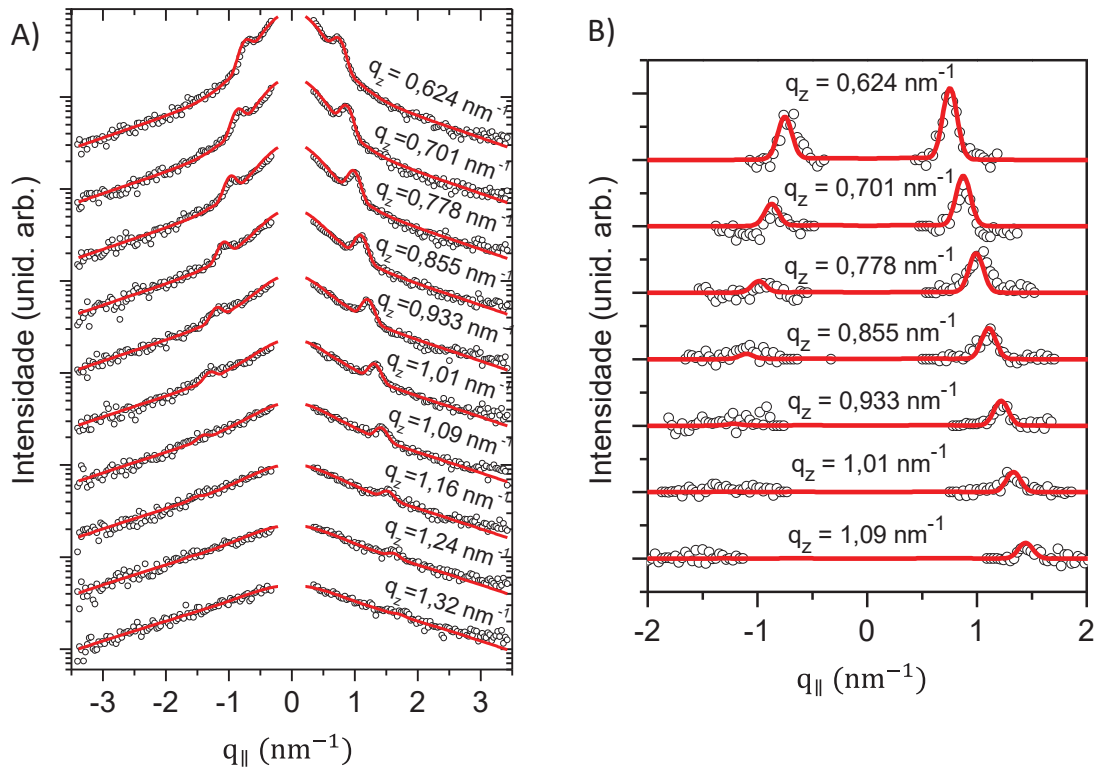
A região escura no centro da imagem da FIGURA 28, faixa vertical, é a sombra do anteparo que bloqueia o feixe de raios X incidente e refletido. Devido a sua alta intensidade, eles são atenuados para não danificar o detector de raios X.

Para realizar uma análise quantitativa acerca das nanoesferas de Ni e das nanoplacas de NiSi₂ que produzem o padrão de espalhamento mostrado na FIGURA 28, foram analisados os perfis de intensidade de espalhamento I versus $q_{\parallel}$ para vários valores de q_z , FIGURA 29A. Para obtermos os valores do tamanho das nanoplacas

²³ O espalhamento parasita é devido a interação do feixe de raios X com os demais componentes do arranjo experimental, como as janelas de *Kapton*[®] do caminho com vácuo, que é colocado entre a amostra e o detector de raios X, as fendas de definição do feixe e o ar.

de NiSi₂ com maior precisão, a contribuição do espalhamento das nanoesferas de Ni e da porosidade do filme fino de SiO₂ foram subtraídos dos perfis mostrados na FIGURA 29A. As curvas resultantes são mostradas na FIGURA 29B.

FIGURA 29 – PERFIS DE INTENSIDADE DE GISAXS $I \times q_{\parallel}$ PARA CADA VALOR DE q_z DESTACADOS. AS LINHAS EM VERMELHO SÃO AJUSTES DA FUNÇÃO DE INTENSIDADE SOBRE OS DADOS EXPERIMENTAIS.



FONTE: O autor (2020).

As linhas contínuas em vermelho na FIGURA 29A correspondem ao ajuste da função dada pela equação (11), sobre os dados experimentais. Por outro lado, as linhas contínuas em vermelho na FIGURA 29B são os ajustes da função dada pela equação (11) sobre os dados experimentais somente das nanoplaquetas hexagonais de NiSi₂, considerando somente o último termo da equação (11). Nesses dois ajustes consideramos o alargamento das curvas experimentais devido a largura instrumental, como descrito na seção 5.5.1.

O ajuste de cada uma das curvas em vermelho sobre os dados experimentais, mostrados nas FIGURAS 29A e 29B, foi feito simultaneamente utilizando os mesmos valores de parâmetros estruturais (raio médio, distribuição em tamanho e quantidade das nanoesferas de Ni e espessura média, diâmetro máximo médio, distribuição em espessura e quantidade das nanoplaquetas de NiSi₂).

O ajuste das curvas em vermelho mostradas na FIGURA 29B, foi obtido variando os parâmetros da diagonal máxima média $\langle D \rangle$, da espessura média $\langle p \rangle$, da dispersão da espessura média σ_p e da quantidade total N_H das nanoplacas hexagonais de NiSi_2 . Para a dispersão em espessura utilizamos uma função gaussiana.

Apesar de sabermos que há uma dispersão nos valores de tamanho da diagonal máxima das nanoplacas, na nossa análise assumimos que elas tinham o mesmo tamanho. Isso se deve ao fato de que a largura das pétalas é pequena, impossibilitando uma análise mais detalhada dos perfis e a determinação desse parâmetro com precisão.

Após o ajuste da função sobre os dados experimentais os valores encontrados desses parâmetros foram $\langle D \rangle = (118 \pm 4)$ nm, $\langle p \rangle = (12 \pm 3)$ nm e $\sigma_p = (3,5 \pm 0,9)$ nm, semelhantes àqueles observados por STEM. O valor de ϕ obtido pelo ajuste foi de -1° .

A partir dos parâmetros obtidos anteriormente, nós simulamos a função de intensidade, mostrada em vermelho na FIGURA 29A, utilizando a equação (11) e o padrão de espalhamento 2D mostrado na FIGURA 28B.

Obtivemos, a partir do ajuste da função de intensidade da equação (11) sobre os dados experimentais, o raio médio, a distribuição de raios e a quantidade das nanoesferas, de Ni e vazias, e a quantidade total das nanoplacas de NiSi_2 em unidades arbitrárias.

O valor do raio médio, para as nanoesferas de Ni, obtido foi $\langle R \rangle = (1,7 \pm 0,2)$ nm com dispersão em tamanho de $\sigma_R = (0,9 \pm 0,3)$ nm. Observamos que o valor de $\langle R \rangle$ é bem próximo daquele encontrado nas imagens de STEM da subseção anterior. Para a distribuição em tamanho utilizamos uma função log-normal.

A relação entre a quantidade de nanoplacas de NiSi_2 e as nanoesferas de Ni é $9,5 \times 10^3$. Essa relação mostra que a quantidade de nanoesferas de Ni que se formam no filme fino de SiO_2 é muito maior que a quantidade das nanoplacas de NiSi_2 no Si. Atribuímos que essa maior quantidade de nanoesferas de Ni é devido a maior facilidade na difusão do Ni pelos poros do filme fino de SiO_2 do que no Si monocristalino.

A pequena diferença nos valores dos tamanhos médios das nanoesferas de Ni e das nanoplacas de NiSi_2 encontrada pelas técnicas de STEM e GISAXS, foi

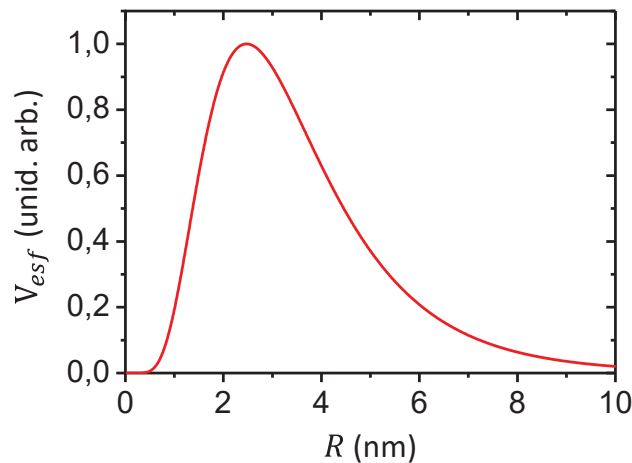
atribuída à diferença na quantidade de nanopartículas analisadas. Pela técnica de GISAXS essa quantidade é muito maior, uma vez que o volume de amostra analisada é maior do que pela técnica de STEM.

A partir dos parâmetros obtidos pela equação (11) determinamos o volume $V_{esf}(R)$ das nanoesferas de Ni através da expressão:

$$V_{esf} = \int_{R=0}^{\infty} \frac{4\pi}{3} R^3 N_{esf} \quad (12)$$

A FIGURA 30 mostra a função de distribuição de volumes $V_{esf}(R)$ em função de R das nanoesferas de Ni, que foi determinado a partir da equação (12).

FIGURA 30 – FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO DE VOLUME $V_{esf}(R)$ EM FUNÇÃO DE R DAS NANOESFERAS DE Ni.



FONTE: O autor (2019).

A partir do resultado obtido observamos que o espalhamento isotrópico mostrado na FIGURA 28 é devido majoritariamente às nanoesferas de Ni que se formam no filme fino de SiO_2 .

5.5.3 Remoção do filme fino de SiO_2 e padrão de GISAXS das nanoplacas de NiSi_2

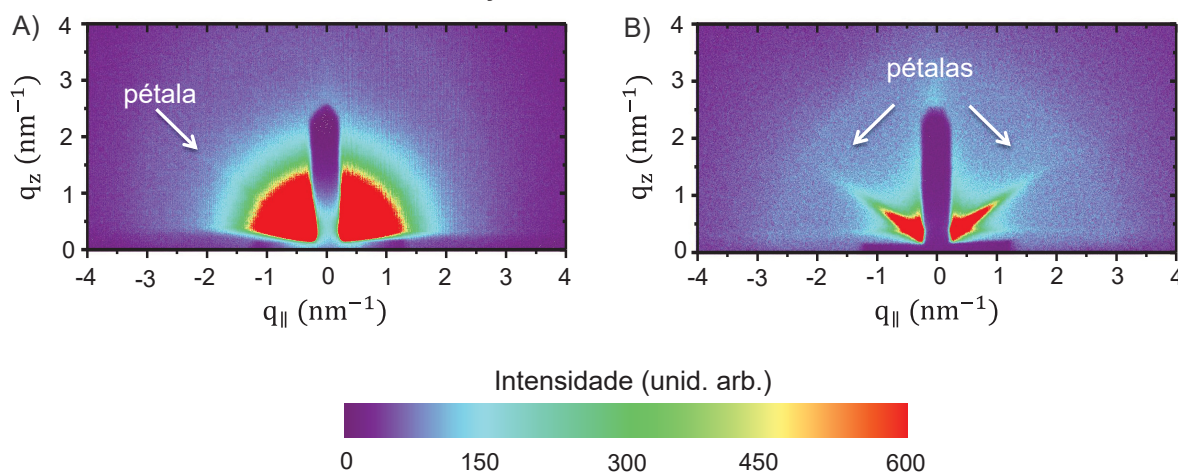
Para suprimir a contribuição do espelhamento de raios X, das nanoesferas de Ni e dos poros, e determinar a intensidade de espalhamento das nanoplacas hexagonais de NiSi_2 com maior precisão, em uma outra amostra, removemos o filme fino de SiO_2 através do ataque químico com HF.

A amostra, analisada nessa seção, foi feita em um outro forno que utiliza H_2 puro em baixas concentrações quando ainda não tínhamos o forno de tratamento apresentado nesta tese, na seção 4.1. A temperatura de tratamento foi de 700 °C e as condições de preparação das amostras são as mesmas apresentadas na seção 3.1.

A temperatura de tratamento térmico aplicada a esta amostra foi maior do que a temperatura de tratamento dos resultados mostrados anteriormente, pois ainda não tínhamos determinado qual a temperatura mínima para a formação das nanoplacas de $NiSi_2$, como será mostrado na próxima subseção deste capítulo.

A FIGURA 31 mostra o padrão de espalhamento antes e após a remoção do filme fino de SiO_2 . Comparando as FIGURAS 31A e 31B, notamos que, nesta última, é mais evidente a contribuição do espalhamento das nanoplacas de $NiSi_2$ enterradas no Si. Entretanto, ainda é possível ver um pequeno espalhamento isotrópico. Atribuímos que essa contribuição ainda é das nanoesferas de Ni e dos poros do SiO_2 que estão nas regiões corroídas do Si (regiões dendríticas observadas nas imagens de STEM).

FIGURA 31 – PADRÕES 2D DE INTENSIDADE DE GISAXS DA AMOSTRA A) ANTES E B) APÓS A REMOÇÃO DO FILME DE SiO_2 .

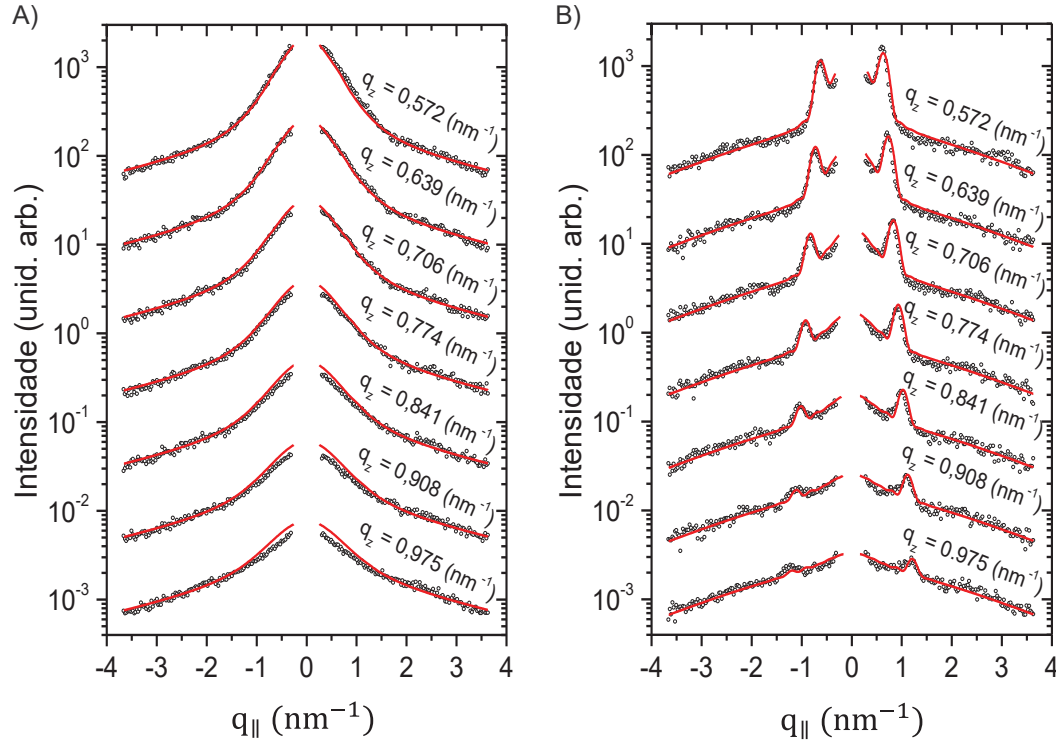


FONTE: O autor (2019).

A FIGURA 32 mostra o perfil de intensidade de espalhamento I versus $q_{||}$ para vários valores de q_z , antes e depois da remoção do filme fino de SiO_2 . Pelos perfis de intensidade notamos que os picos que correspondem às nanoplacas hexagonais são mais evidentes após o ataque químico da amostra. Esses picos não apresentam a

mesma intensidade por causa da assimetria introduzida pelo fato de que a projeção do feixe incidente na superfície da amostra não estava paralela a direção [110] do Si.

FIGURA 32 – PERFIS DE INTENSIDADE DE GISAXS $I \times q_{\parallel}$ PARA CADA VALOR DE q_z INDICADO. EM A) ANTES E B) APÓS A REMOÇÃO DO FILME FINO DE SiO_2 . AS LINHAS EM VERMELHO SÃO OS AJUSTES DA FUNÇÃO DE INTENSIDADE SOBRE OS DADOS EXPERIMENTAIS.



FONTE: O autor (2019).

Para obtermos informações quantitativas das nanoesferas de Ni e das nanoplacas de NiSi_2 , foi realizado o ajuste da função dada pela equação (11) aos perfis de intensidade de GISAXS. As linhas contínuas em vermelho nas FIGURAS 32A e 32B correspondem às curvas ajustadas.

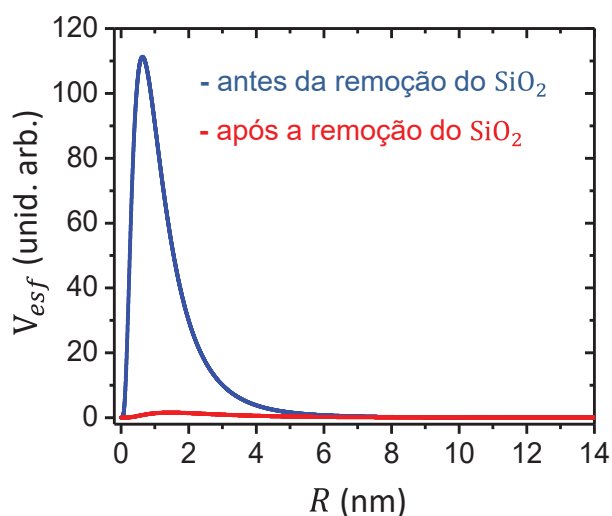
Os parâmetros obtidos após o ajuste foram: (i) a diagonal máxima média $\langle D \rangle$, a espessura média $\langle p \rangle$, a dispersão da espessura média σ_p e a quantidade total N_H das nanoplacas hexagonais de NiSi_2 e (ii) o raio médio $\langle R \rangle$ e a dispersão em tamanho σ_R das nanoesferas de Ni. Em todos esses ajustes levamos em conta o efeito do alargamento instrumental.

Os valores da diagonal máxima média, da espessura média e da dispersão em espessura das nanoplacas hexagonais encontrados, a partir desses ajustes, foram $\langle D \rangle = (60 \pm 3) \text{ nm}$, $\langle p \rangle = (8,5 \pm 0,4) \text{ nm}$ e $\sigma_p = (4,0 \pm 0,8) \text{ nm}$, respectivamente. O valor de ϕ obtido do ajuste foi de 0,85 graus.

Ressaltamos que os tamanhos finais das nanoplacas são os menores que os encontrados nas amostras tratadas nas atmosferas de 5% de H_2 em 95% em He. Isso provavelmente é devido à baixa concentração de H_2 durante o tratamento térmico nesta amostra, que fez com que houvesse menos redução química do óxido de níquel em Ni e, conseqüentemente, menor quantidade de Ni para difusão no Si.

O raio médio e a dispersão em tamanho das nanoesferas de Ni obtidos foram $\langle R \rangle = (2,7 \pm 0,5)$ nm e $\sigma_R = (0,50 \pm 0,05)$ nm, respectivamente. O que observamos após a remoção do filme é uma queda significativa da intensidade. Mesmo após a remoção da quase totalidade do filme fino de SiO_2 por ataque com HF durante 1 minuto, o valor do raio médio da pequena fração das nanoesferas de Ni remanescentes permanece o mesmo. Essa queda do valor da intensidade fica mais evidente quando se observa a FIGURA 33 que mostra a função de distribuição de volumes das nanoesferas de Ni antes e após a remoção do filme fino de SiO_2 .

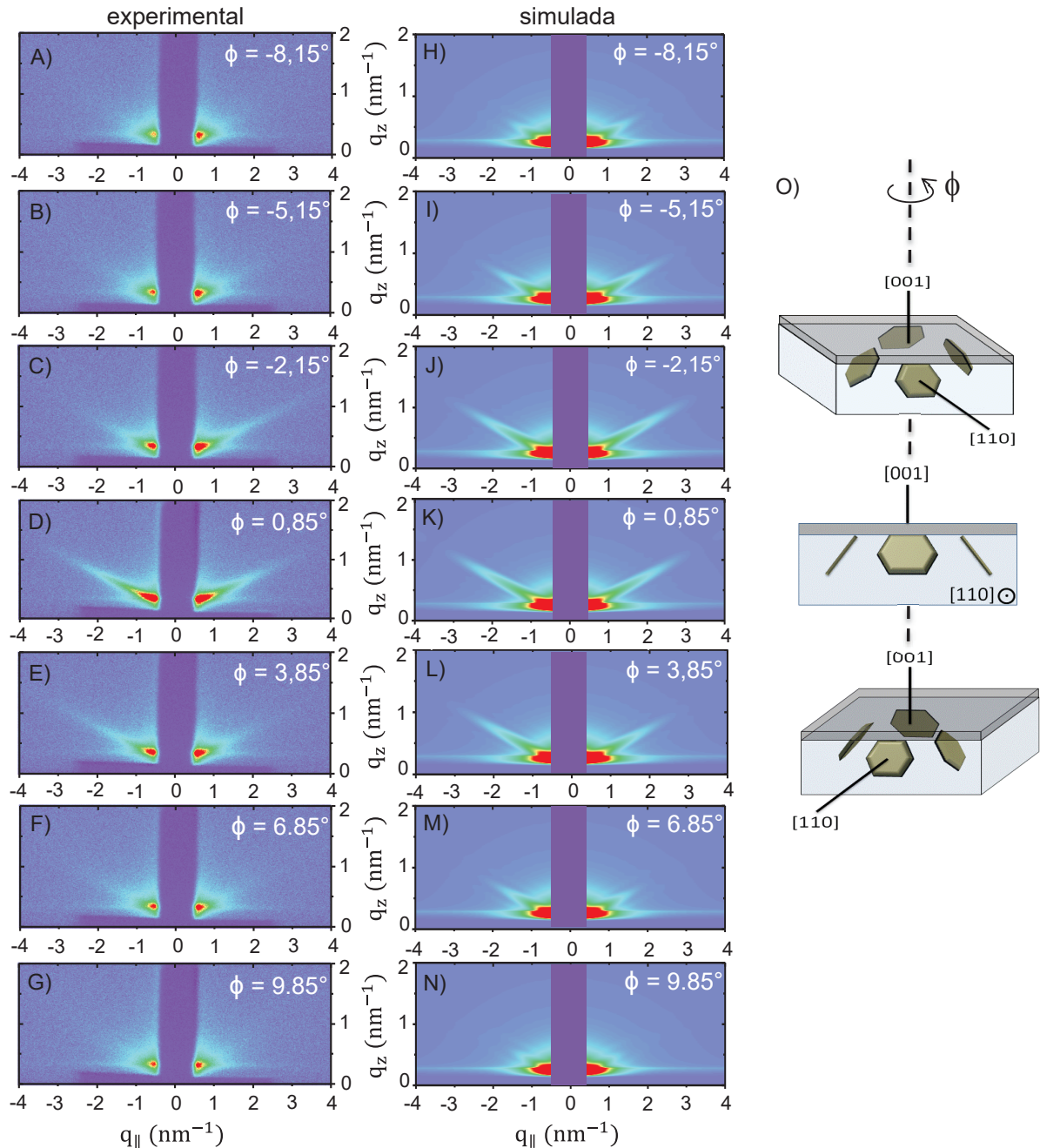
FIGURA 33 – FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO DE VOLUME $V_{esf}(R)$ DAS NANOESFERAS DE Ni ANTES E APÓS A REMOÇÃO DO FILME FINO DE SiO_2 .



FONTE: O autor (2019).

Porém, a intensidade de espalhamento das nanoplacas de $NiSi_2$ se tornou mais evidente após a remoção do filme fino de SiO_2 . Medidas do padrão de intensidade em função do ângulo azimutal ϕ , rotacionando num intervalo de $-8,15$ a $9,85$ graus com variação de 3 graus no sentido horário e anti-horário foram feitas e estão mostradas nas FIGURAS 34A a 34G.

FIGURA 34 – PADRÕES 2D DE GISAXS EM FUNÇÃO DO ÂNGULO AZIMUTAL ϕ . A COLUNA DA DIREITA DE A) A G) SÃO OS PADRÕES INTENSIDADE DE GISAXS COLETADOS EXPERIMENTALMENTE. A COLUNA DA ESQUERDA DE H) A N) SÃO OS PADRÕES DE GISAXS SIMULADOS A PARTIR DOS AJUSTES DA FUNÇÃO DE INTENSIDADE SOBRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E EM O) É MOSTRADO O EIXO NO QUAL A AMOSTRA FOI GIRADA EM RELAÇÃO AO FEIXE DE RAIOS X INCIDENTE. A REGIÃO CENTRAL ESCURA NOS PADRÕES EXPERIMENTAIS É DEVIDO AO ANTEPARO COLOCADO NA FRENTE DO FEIXE DE RAIOS X, INCIDENTE E REFLETIDO, PARA NÃO DANIFICAR O DETECTOR DE RAIOS X.



FONTE: O autor (2019).

Esse mesmo padrão é encontrado quando a amostra é girada de 90, 180 e 270 graus em torno do eixo z, mostrando uma simetria de rotação 4. Essa simetria é

consistente com a formação das nanoplacas de NiSi_2 em todas as famílias de planos $\{111\}$ do Si.

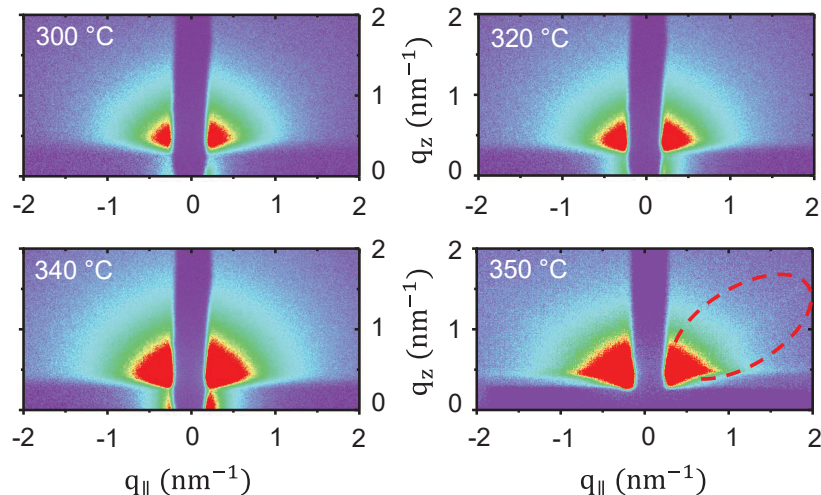
As FIGURAS 34K a 34N mostram o padrão de espalhamento 2D simulado a partir dos parâmetros de ajuste da função dada pela equação (11) sobre os dados experimentais. Nota-se que os padrões de espalhamento obtidos experimentalmente e os simulados são semelhantes, validando o modelo de ajuste utilizado para a análise dos padrões de GISAXS. A FIGURA 34O mostra como essas nanoplacas estão orientadas no Si.

A assimetria observada no padrão de espalhamento para diferentes valores de ϕ é consequência da assimetria de orientação entre as nanoplacas hexagonais de NiSi_2 e o feixe de raios X incidente para valores de ϕ diferente de zero, essa assimetria é descrita com maiores detalhes no APÊNDICE 5.

5.5.4 Temperatura de formação das nanoplacas de NiSi_2

Para obter a temperatura de formação das nanoplacas de NiSi_2 , foram feitas seis amostras sob as mesmas condições de preparação descritas na seção 3.1, em temperaturas de tratamento térmico de 300 a 350 graus célsius, variando de 10 em 10 graus. Todos os tratamentos foram feitos em ambiente de 5% de H_2 em 95% de He. A FIGURA 35 mostra quatro padrões 2D de intensidade de GISAXS, de quatro amostras, medidos nesse intervalo de temperatura.

FIGURA 35 – PADRÃO 2D DE INTENSIDADE DE GISAXS DAS AMOSTRAS TRATADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS. A ELIPSE EM VERMELHO EM D) É PARA EVIDENCIAR A REGIÃO QUE APRECE UMA DAS PÉTALAS.



FONTE: O autor (2020).

Pela análise qualitativa das imagens de GISAXS dessas amostras foi possível notar que todas apresentam o mesmo espalhamento isotrópico associado aos poros e às nanoesferas de Ni dentro da matriz do filme fino de SiO₂. Entretanto, somente na imagem de GISAXS da amostra tratada a 350 °C percebemos o espalhamento anisotrópico em forma de pétala, atribuído às nanoplacas hexagonais de NiSi₂, que crescem dentro do Si. Esse espalhamento é mais evidente do lado direito da imagem devido a projeção do feixe incidente na superfície da amostra não estar paralelo a direção [110] do Si.

Não determinamos o tamanho dessas nanoplacas devido à baixa intensidade do espalhamento produzido por elas, o que levaria a um ajuste com parâmetros imprecisos. O que podemos afirmar é que essas nanoplacas são pequenas em espessura, pois o espalhamento associado a elas é alongado.

A partir desses resultados determinamos que as nanoplacas hexagonais de NiSi₂ se formam em temperaturas de no mínimo 350 °C. A temperatura, para formar a fase NiSi₂, é baixa e esses resultados corroboram com os apresentados por outros autores que conseguiram sintetizar filmes finos de NiSi₂ em temperaturas de 475 °C, como foi discutido na seção 2.3.

Uma análise quantitativa, para se obter o tamanho das nanoesferas de Ni mostradas na FIGURA 35, foi realizada obtendo os perfis de intensidade em função de $q_{\parallel}$ para vários valores de q_z .

O ajuste da função dada pela equação (11), considerando somente os dois primeiros termos da equação, nos forneceu que o tamanho médio e a dispersão em tamanho das nanoesferas de Ni não dependem das temperaturas de tratamento. O raio médio dessas nanoesferas de Ni obtido foi $\langle R \rangle = (3,6 \pm 0,5)$ nm com dispersão em tamanho de $\sigma_R = (0,7 \pm 0,3)$ nm. Valores semelhantes aos apresentados nas análises anteriores com outras amostras.

Por outro lado, o que observamos um aumento da intensidade de GISAXS que atribuímos ao aumento da quantidade de nanoesferas de Ni. A intensidade de GISAXS entre a primeira e a última temperatura de tratamento da aumenta por um fator 2, FIGURA 35.

Como observados nas medidas de GISAXS *in situ*, que mostraremos na próxima subseção, esse resultado é esperado já que à medida que aumentamos a temperatura aumenta a difusão dos átomos de Ni no filme fino de SiO₂ os quais se

aglomeram e preenchem os poros do filme fino de SiO_2 . Esse preenchimento faz com que se tenha um aumento da intensidade de GISAXS devido ao aumento do contraste entre as nanoesferas de Ni e o filme fino de SiO_2 .

5.5.5 Cinética de crescimento das nanoesferas de Ni e das nanoplacas de NiSi_2

Para uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na formação e crescimento das nanoesferas de Ni e das nanoplacas de NiSi_2 , medimos a intensidade de GISAXS *in situ* durante o tratamento térmico da amostra a 405 °C. A escolha da temperatura de tratamento foi feita de forma que tivéssemos intensidade de GISAXS suficiente para a análise dos resultados e observássemos a evolução no crescimento das nanoesferas de Ni e das nanoplacas de NiSi_2 .

Como as medidas *in situ* foram feitas utilizando a técnica de GISAXS e não dispúnhamos de um forno especialmente desenvolvido para essa técnica, nós adaptamos o porta-amostra de um forno, já existente no nosso laboratório.

Esse forno é compatível com o nosso sistema de controle e monitoramento de temperatura e foi instalado na estação experimental XRD2 do LNLS, onde essas medidas foram realizadas. Maiores detalhes deste forno foram descritos na seção 4.2.

O procedimento para a medida das intensidades de GISAXS foi feito da seguinte maneira: a amostra foi alinhada com relação ao feixe de raios X incidente na câmara principal, quando ela está na temperatura ambiente. Posteriormente, ela foi retirada para a antecâmara, através do braço que translada entre as duas câmaras. Quando a câmara principal estava na temperatura pré-estabelecida, a amostra foi inserida novamente na mesma posição na qual ela foi alinhada.

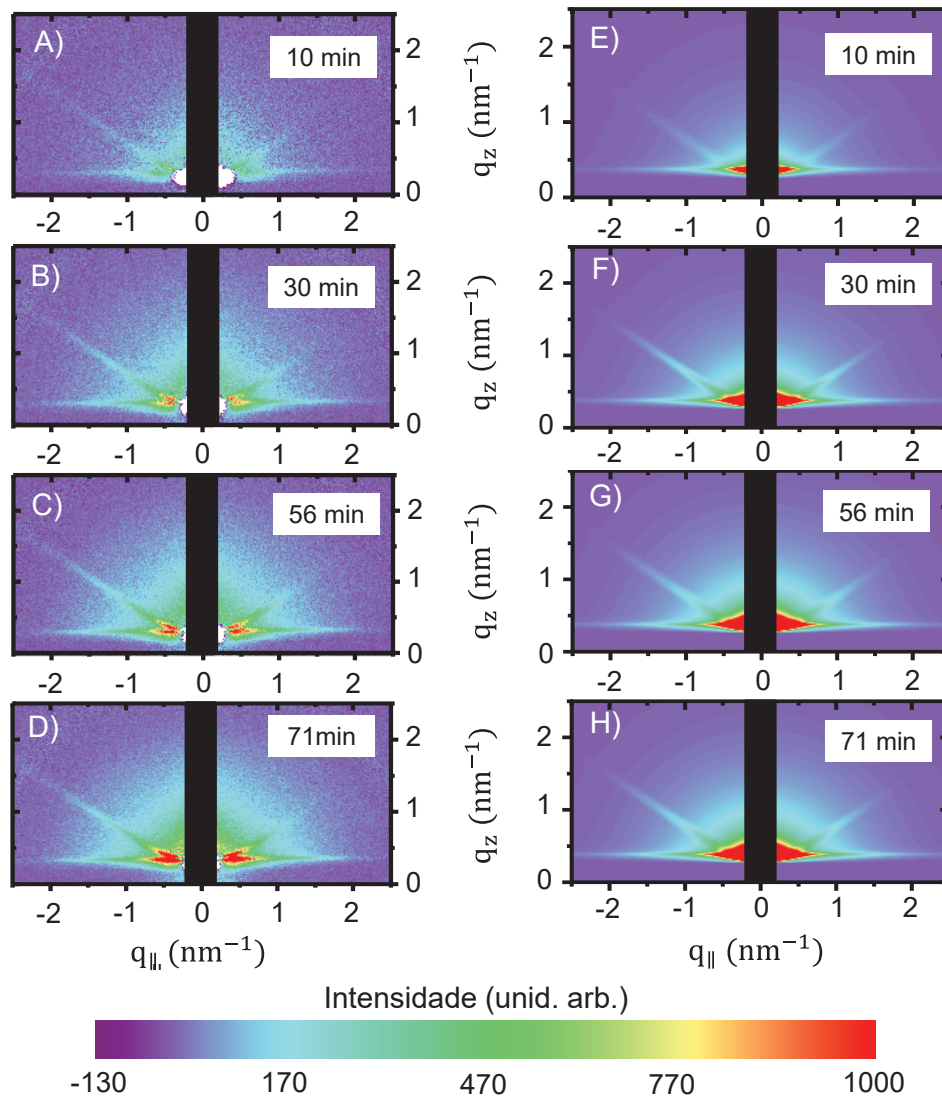
O tempo para a amostra e o porta-amostra alcançarem a temperatura de 405 °C é de 12,5 minutos a partir da temperatura ambiente (inércia do porta-amostra), como observado na FIGURA 17 na seção 4.2. Entretanto, a formação das nanoplacas só ocorre a partir dos 350 °C, como determinado na seção anterior. Portanto, a variação de temperatura entre 350 °C e 405 °C se dá em um intervalo de tempo de apenas 3,5 minutos.

Dessa forma, podemos assumir que todo o experimento *in situ* se deu temperatura de tratamento constante, pois as primeiras imagens do padrão 2D de intensidade de GISAXS foram obtidas após os primeiros 2 minutos de tratamento, devido ao tempo necessário para fechar as portas da estação experimental da linha

XRD2, liberar o feixe de raios X incidente e habilitar a coleta de dados pelo detector de raios X.

As FIGURAS 36A a 36D mostram os padrões 2D de intensidade GISAXS medidos experimentalmente e as FIGURAS 36E a 36F as intensidades calculadas utilizando os parâmetros obtidos pelo melhor ajuste da função da intensidade de GISAXS aos dados experimentais para cada um dos diversos tempos t de tratamento térmico.

FIGURA 36 – PADRÕES DE INTENSIDADE DE GISAXS EM A) 10, B) 30, C) 56 e D) 71 MINUTOS COLETADAS EXPERIMENTALMENTE E AS SIMULADAS EM E) 10, F) 30, G) 56 e H) 71 MINUTOS DE TRATAMENTO TÉRMICO, A PARTIR DOS TAMANHOS DOS DOIS TIPOS DE NANOPARTÍCULAS, Ni E NiSi₂, OBTIDOS ATRAVÉS DO AJUSTE DA FUNÇÃO DE INTENSIDADE SOBRE OS DADOS EXPERIMENTAIS. A REGIÃO PRETA NO CENTRO DE CADA IMAGEM EXPERIMENTAL ESTÁ ASSOCIADA AO ANTEPARO UTILIZADO NAS MEDIDAS DE GISAXS.



FONTE: O autor (2020).

Pelos padrões de intensidade 2D de GISAXS é possível notar que surge um espalhamento diagonal anisotrópico (em forma de pétala) sobreposto ao espalhamento isotrópico central. Como foi descrito anteriormente, esse espalhamento é devido às nanoplacas hexagonais de NiSi_2 enterradas no Si. A assimetria do espalhamento padrão de espalhamento de GISAXS se deve ao fato de que o ângulo ϕ tinha valor ligeiramente diferente de zero.

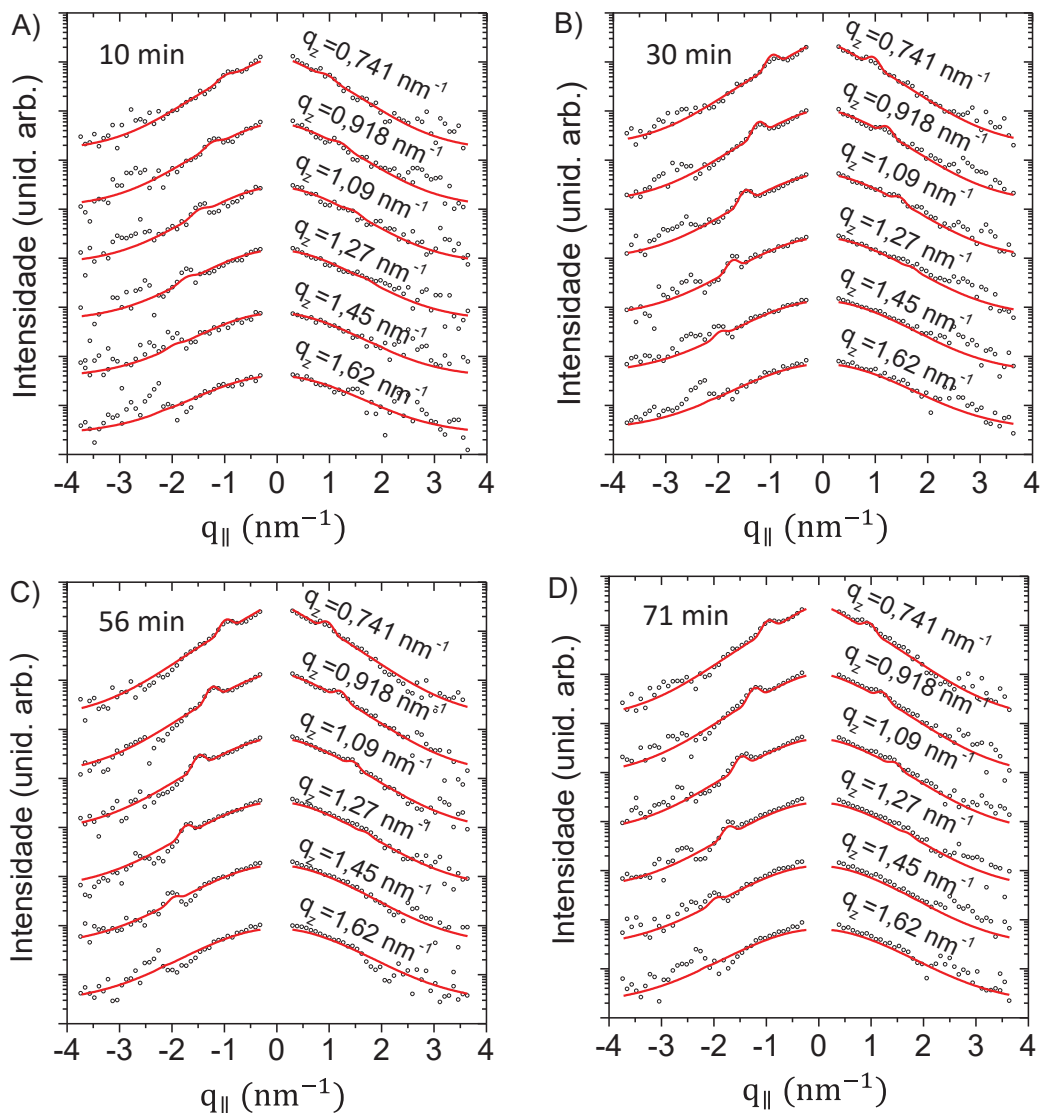
Assim como foi demonstrado nas medidas *ex situ*, o espalhamento isotrópico é devido as nanoesferas de Ni e aos poros que estão no interior de SiO_2 depositado sobre o Si e na camada intermediária devidos as corrosões pelo HF no Si. Pelas imagens também observamos que a intensidade de espalhamento dessas duas formas de nanopartículas (esferas de Ni e placas de NiSi_2) aumentam à medida que o tempo de tratamento avança.

Entretanto, para análise das medidas *in situ* nós utilizamos uma medida do espalhamento antes do tratamento da amostra como padrão de espalhamento parasita, que foi subtraído de todos os padrões de espalhamento durante o tratamento térmico. Dessa forma, o termo da equação (11) que leva em conta uma contribuição para intensidade de GISAXS devido aos poros foi desconsiderado em nossas análises *in situ*.

Através das imagens da intensidade de GISAXS obtivemos os perfis de intensidade GISAXS em função de $q_{\parallel}$ para vários valores de q_z . Para o ajuste do modelo sobre os dados experimentais, utilizamos a mesma função de intensidade usada nas medidas *ex situ*, equação (11), desconsiderando o termo associado aos poros do filme fino de SiO_2 .

Ajustamos as funções desse modelo para cada uma das imagens obtidas ao longo de diversos tempos de tratamento térmico. A FIGURA 37 mostra as curvas experimentais e a função de intensidade ajustada, para quatro temperaturas distintas. Esses ajustes também foram feitos nos demais tempos de tratamento, optamos por apresentar somente quatro deles para observar com maior clareza a sua evolução ao longo do tempo de tratamento.

FIGURA 37 – GRÁFICOS DAS INTENSIDADE DE GISAXS EM FUNÇÃO DE $q_{\parallel}$ PARA CADA UM DOS VALORES DE q_z INDICADOS. AS LINHAS EM VERMELHO SÃO O AJUSTE DA FUNÇÃO DE INTENSIDADE SOBRE OS DADOS EXPERIMENTAIS (PONTOS EM PRETO). EM A) 10, B) 30, C) 56 E D) 71 MINUTOS DE TRATAMENTO TÉRMICO.



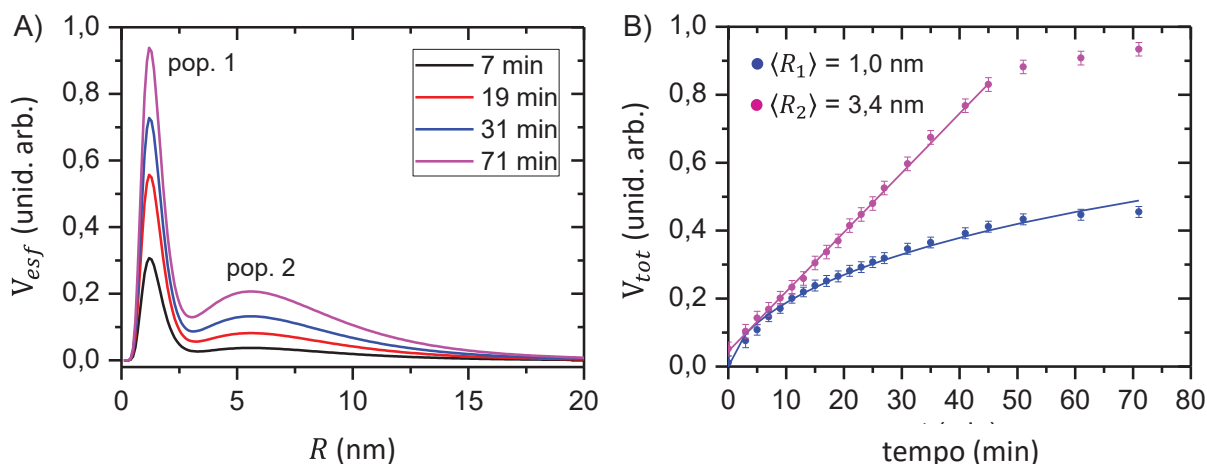
FONTE: O autor (2020).

A partir da análise dos resultados foi observado que as nanoesferas de Ni apresentam uma distribuição bimodal. Além disso, os raios médios e as dispersões de tamanhos se mantiveram constantes ao longo do tratamento térmico. Os valores dos raios médios e da dispersão em tamanho encontrados foram $\langle R_1 \rangle = (1,0 \pm 0,8) \text{ nm}$, $\langle R_2 \rangle = (3,4 \pm 0,4) \text{ nm}$, $\sigma_{R_1} = (0,35 \pm 0,05) \text{ nm}$ e $\sigma_{R_2} = (0,5 \pm 0,1) \text{ nm}$, respectivamente.

Entretanto, a intensidade de espalhamento produzido pelas nanoesferas de Ni aumenta ao longo do tempo de tratamento. Para melhor visualizar esse efeito, calculamos as curvas de distribuição de volumes em função do R e o volume total das nanoesferas de Ni ($V_{tot(i)} = \int_{R=0}^{\infty} V_{esf(i)} dR$, onde $i = (1,2)$ que se refere a população 1

e 2, respectivamente) em função do tempo de tratamento para cada uma das duas populações. Essas funções estão mostradas na FIGURA 38. Como a medida de intensidade de GISAXS é em unidades arbitrárias, o volume também foi calculado em unidades arbitrárias.

FIGURA 38 – EVOLUÇÃO DAS DUAS POPULAÇÕES DE NANOESFERAS DE Ni AO LONGO DO TRATAMENTO TÉRMICO A 405 °C. EM A) DISTRIBUIÇÃO DE VOLUMES EM FUNÇÃO DO RAIO E EM B) VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE NANOESFERAS DE Ni EM FUNÇÃO DO TEMPO.



FONTE: O AUTOR (2020).

A FIGURA 38A mostra a função distribuição de volumes para cada uma das populações de nanoesferas de Ni ao longo do tempo de tratamento térmico. Ao final, o volume total das nanoesferas de Ni da população 1 é em torno de 2,5 vezes maior que da população 2.

Pela FIGURA 38B é possível observar que há um aumento do volume total das duas populações de nanoesferas de Ni até os primeiros 50 minutos de tratamento térmico e que após esse tempo o volume delas se mantém constante.

O aumento do volume das nanoesferas de Ni, em função do tempo tratamento térmico e em temperaturas relativamente baixas, é devido a difusão dos átomos de Ni ser facilitada pelos poros do SiO_2 (CASOTTI et al., 2015; CAI et al., 1998). Em outras palavras, a difusão dos átomos de Ni dispersos no SiO_2 ocorre através dos caminhos que interligam os poros deste filme fino.

Pela FIGURA 38B observamos que os dados experimentais formam duas tendências diferentes para o crescimento das duas populações de nanoesferas de Ni. As curvas que descrevem essas tendências foram inseridas no gráfico da FIGURA 38B, são as curvas em azul e magenta. Elas foram obtidas realizando o ajuste de funções sobre os dados experimentais. Os resultados desses ajustes mostraram que

as nanoesferas de Ni com raio médio $\langle R_1 \rangle$ apresentam um crescimento em função de $\sqrt{t}$, curva em azul, enquanto as com raio médio $\langle R_2 \rangle$ com t , curva em magenta.

Atribuímos que a diferença entre as funções que descrevem o aumento de volume de cada uma das populações de nanoesferas de Ni é devido às diferenças nos mecanismos de difusão dos átomos de Ni no SiO₂ e ao tamanhos dos poros dessa matriz.

Observamos que a taxa de aumento de volume em função do tempo para as duas populações é semelhante até os 10 minutos de tratamento. Essa taxa é de $1,8 \cdot 10^2 \text{ nm}^3\text{s}^{-1}$, aproximadamente. Entretanto, para as nanoesferas com raio médio menor $\langle R_1 \rangle$ essa taxa diminui após os 10 minutos de tratamento enquanto permanece constante até 45 minutos para a população com raio médio maior $\langle R_2 \rangle$.

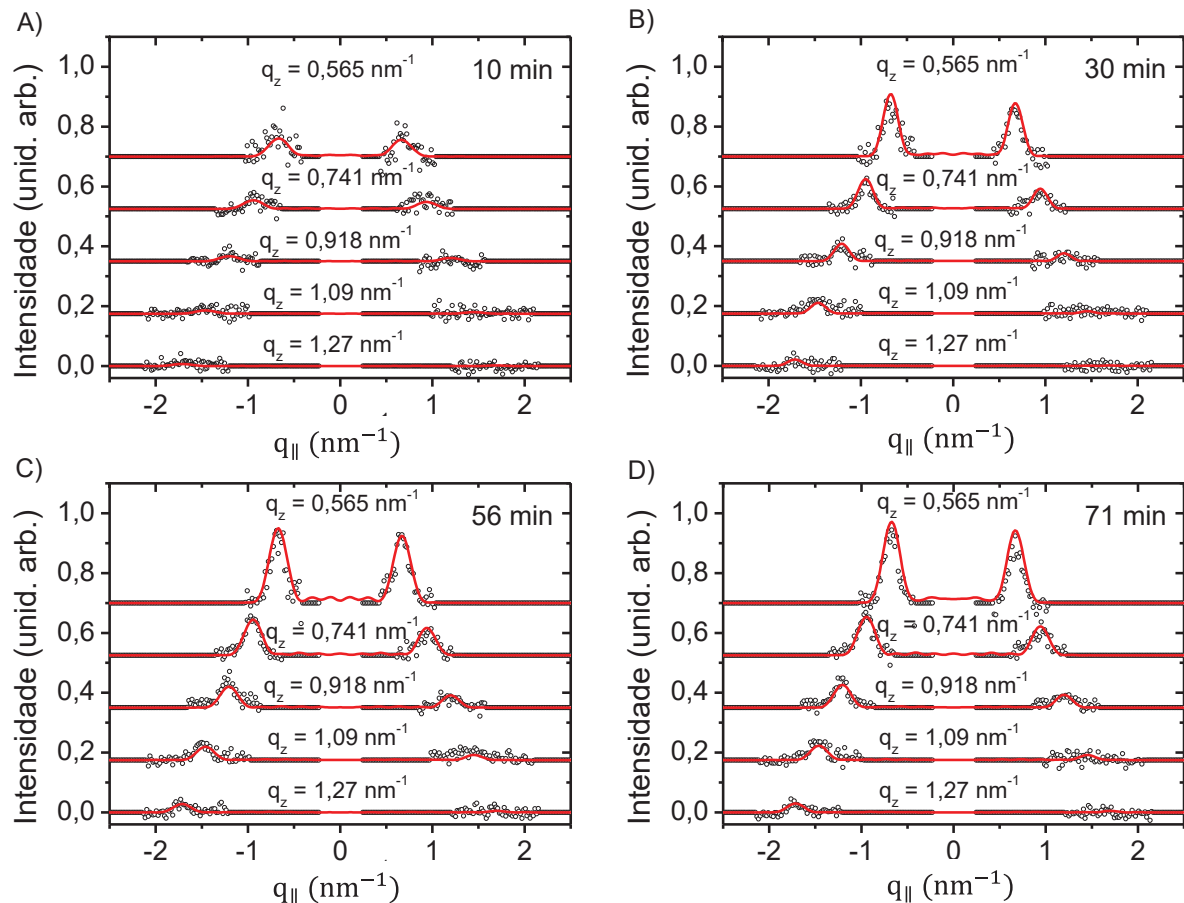
O aumento do volume das duas populações de nanoesferas de Ni cessa após o consumo de todos os átomos de Ni disponível no SiO₂, ou seja, o crescimento cessa após a difusão e ocupação dos poros do SiO₂ pelo Ni disponível nessa matriz. Esse resultado é semelhante ao obtido por Cai et al. (1998) para o crescimento de partículas de Ag em filmes finos de SiO₂ poroso.

Como o tamanho médio e a dispersão em tamanho das duas populações de nanoesferas de Ni permanecem constantes, o aumento da intensidade de espalhamento para tempos crescentes pode ser atribuído ao aumento no número de nanoesferas de Ni que se formam nos poros do filme fino de SiO₂ e na camada intermediária (regiões corroídas) dentro do Si.

O fato do raio médio e da dispersão em tamanhos dessas nanoesferas permanecerem constantes no tempo, sugere que o tamanho final delas é limitado pelo tamanho dos poros inicialmente presentes no filme fino.

Por outro lado, para obtermos com maior precisão o valor médio da diagonal máxima, a espessura média e a dispersão em espessura das nanoplacas hexagonais de NiSi₂, nós subtraímos a contribuição das nanoesferas de Ni da intensidade de GISAXS. Sobre essas curvas ajustamos a função para os diversos tempos de tratamento, considerando somente último termo da equação (11), FIGURA 39.

FIGURA 39 – GRÁFICOS DAS INTENSIDADE DAS NANOPACAS DE NiSi_2 EM FUNÇÃO DE $q_{\parallel}$ PARA CADA UM DOS VALORES DE q_z INDICADOS. A) 10, B) 30, C) 56 E D) 71 MINUTOS DE TRATAMENTO TÉRMICO. AS LINHAS EM VERMELHO REPRESENTAM O AJUSTE DA FUNÇÃO DE INTENSIDADE SOBRE OS DADOS EXPERIMENTAIS.



FONTE: O autor (2020).

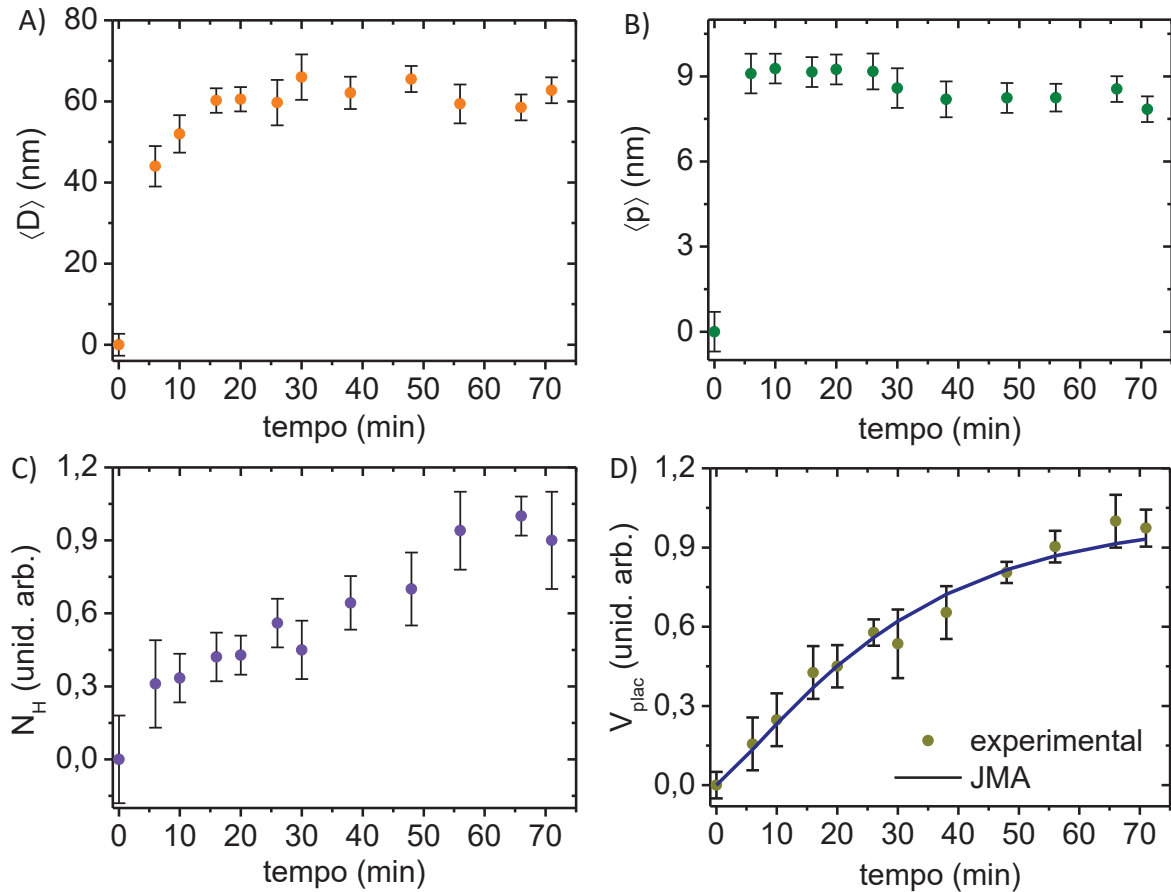
Pelas FIGURAS 39A a 39D observa-se que é mais evidente a contribuição dos picos das nanopacas, bem como sua evolução ao longo do tempo de tratamento térmico. As curvas em vermelho são os ajustes da função dada pela equação (11), considerando somente o último termo, aos perfis de intensidade que correspondem somente às nanopacas.

O ajuste das várias curvas de cada gráfico (para vários valores de q_z) foi feito simultaneamente utilizando os mesmos valores de parâmetros estruturais (diagonal máxima, espessura e dispersão em espessura). A análise dos perfis de intensidade, (extraídos dos padrões de GISAXS) correspondentes às intensidades medidas em diferentes instantes de tempo, nos permitiu determinar o tamanho das nanopacas em função do tempo de tratamento térmico.

A partir do ajuste sobre os dados experimentais para cada uma das imagens 2D de GISAXS ao longo do tempo de tratamento térmico, foram obtidos os valores do

número total N_H , diagonal máxima média $\langle D \rangle$ e espessura média $\langle p \rangle$ das nanoplacas hexagonais de NiSi_2 , que crescem enterradas no Si, para vários instantes de tempo do tratamento isotérmico a 405 °C, FIGURA 40.

FIGURA 40 – VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DAS NANOPLACAS HEXAGONAIS AO LONGO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO. EM A) TAMANHO DA DIAGONAL MÁXIMA MÉDIA, B) ESPESSURA MÉDIA, C) A QUANTIDADE E D) O VOLUME TOTAL. A CURVA EM AZUL EM D) É O AJUSTE DO MODELO DE JOHNSON-MEHL-AVRAMI (JMA).



FONTE: O autor (2020).

A partir desses parâmetros calculamos o volume total $V_{plac}(D, p)$ para cada um dos tempos de tratamento térmico pela expressão:

$$V_{plac} = \frac{3}{8} \sqrt{3} \langle D \rangle^2 \int_{p=0}^{\infty} p N_{esp} dp, \quad (13)$$

onde, N_{esp} é a função distribuição da espessura das nanoplacas e p é espessura de uma dada nanoplaca. Os valores desses parâmetros em função do tempo de tratamento térmico estão mostrados na FIGURA 40D.

Pela FIGURA 40A percebe-se que as nanoplacas hexagonais atingem sua diagonal máxima final já nos primeiros 15 minutos de tratamento térmico enquanto, pela FIGURA 40B, a sua espessura máxima é atingida nos primeiros 5 minutos de tratamento térmico.

Por outro lado, pela FIGURA 40C notamos que a quantidade dessas nanoplacas aumenta ao longo dos primeiros 50 minutos de tratamento. As nanoplacas atingem os valores finais de $\langle p \rangle = (8,5 \pm 0,5)$ nm e $\langle D \rangle = (62 \pm 4)$ nm, para os valores médios da espessura e diagonal máxima, respectivamente. Esse comportamento é totalmente diferente daqueles observados para as nanoplacas de CoSi_2 (COSTA et al., 2015). No sistema estudado por Costa et al. (2015) o crescimento da diagonal máxima ocorreu durante todo o tempo de tratamento enquanto a quantidade dessa nanopartículas se mantinha constante.

Para o caso do NiSi_2 , os resultados sugerem que nesse sistema o processo de formação das nanoplacas ocorre através de nucleação heterogênea, com pequena barreira energética, o que leva ao rápido crescimento das nanoplacas de NiSi_2 .

A FIGURA 40D mostra a evolução da fração do volume dessas nanoplacas hexagonais de NiSi_2 em função do tempo de tratamento térmico. O volume total aumenta até os primeiros 50 minutos de tratamento e se mantém constante após esse período. Atribuímos que o volume total tanto das nanoesferas de Ni como das nanoplacas hexagonais de NiSi_2 param de aumentar devido ao consumo de todo o Ni disponível.

Ajustamos a função teórica proposta por Johnson-Mehl-Avrami (JMA) que descreve como varia a fração de volume de nanopartículas em função do tempo de tratamento térmico em temperaturas constantes (AVRAMI, 1939; AVRAMI, 1940; AVRAMI, 1941; MARANGONI, 1998; CHRISTIAN, 2002). Nesse modelo, o volume das nanopartículas em função do tempo de tratamento t é dada pela expressão:

$$\frac{(V_0 - V(t))}{(V_0 - V_\infty)} = 1 - \exp^{-k_{av} t^n}, \quad (14)$$

onde V_0 e V_∞ são os volumes totais inicial e final das nanopartículas, respectivamente, $V(t)$ é o volume das nanopartículas ao longo do processo de transformação, k_{av} é uma constante e está relacionada com a velocidade da reação e n está relacionada com a forma e/ou com o processo de formação e crescimento das nanopartículas.

O expoente n do modelo de JMA pode ser escrito em termos da taxa de nucleação de nanopartículas u , do fator de controle de difusão v e da dimensionalidade da nanopartícula j pela expressão $n = u + vj$, quando a nucleação não pode ser desconsiderada (MANDAL, LEE, PARK, 2020).

O termo u pode apresentar valores iguais a 1, 0, maior que 1 ou entre 0 e 1, que significam que a taxa de nucleação é constante, é zero, aumenta e diminui durante o tempo de tratamento térmico, respectivamente. O fator de controle de difusão v pode assumir apenas dois valores 1 ou 0,5 que significam que a formação e crescimento das nanopartículas é controlada pela sua interface com a matriz hospedeira ou pela difusão de átomos pela matriz hospedeira durante o tratamento térmico, respectivamente. O termo j pode assumir valores de 1, 2 ou 3 que está relacionada com a dimensão 1, 2 ou 3 das nanopartículas, respectivamente (MANDAL, LEE, PARK, 2020).

A partir do ajuste função sobre os dados experimentais mostrados na FIGURA 40D, obtivemos $n = (1,18 \pm 0,05)$. De acordo com o modelo descrito acima, assumindo que o valor de n obtido é composto $u = 0,18$, $v = 0,5$ e $j = 2$. Portanto, atribuímos que (i) a formação e crescimento das nanoplacas de NiSi_2 é limitado pela difusão dos átomos de Ni, (ii) há formação de estruturas planares (nanoplacas hexagonais de NiSi_2) através de um processo de nucleação heterogêneo e (iii) a taxa de nucleação diminui ao longo do tempo de tratamento térmico (CHRISTIAN, 2002; MANDAL, LEE, PARK, 2020).

Resumindo, verificamos que o tratamento térmico a 405 °C faz com que parte do Ni disponível no filme fino de SiO_2 se difunda (i) por todo os poros do filme fino de SiO_2 levando a formação das nanoesferas de Ni nesses poros e parte (ii) para dentro do *wafer* Si(001) formando as nanoplacas hexagonais de NiSi_2 (nanomateriais 2D), que crescem rapidamente e aumentam a quantidade até um valor máximo de núcleos ao longo do tratamento térmico.

Nos dois casos a quantidade dessas duas formas de nanopartículas se mantiveram constante após os 50 minutos de tratamento térmico indicando o fim do seu processo de formação e crescimento, que pode ser entendido como consequência de que todos os átomos de Ni acima da concentração crítica, inicialmente disponíveis no filme de SiO_2 , tenham migrado para essas duas formas de nanopartículas.

6 CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido propõe um método alternativo e inovador para a preparação de nanocristais de NiSi_2 altamente orientados que crescem coerentemente em *wafers* de $\text{Si}(001)$ em temperaturas maiores que 350°C . Diferentemente de outros métodos de preparação, no qual esta fase cristalina é obtida através de sucessivas fases intermediárias, nesta tese descrevemos um procedimento no qual a fase NiSi_2 se forma em uma única etapa.

O procedimento de preparo das amostras que dão origem às nanoplacas de NiSi_2 , não utilizou de nenhuma instrumentação sofisticada como nos casos em que nanocristais de NiSi_2 são preparados por métodos como MBE, por exemplo.

Esse preparo é feito através da formação de um filme fino de SiO_2 dopado com Ni sobre *wafers* de Si pelo processo sol-gel. Tratamentos térmicos em temperaturas adequadas promoveram a difusão de átomos de Ni através da interface $\text{Si}:\text{SiO}_2$. Esses átomos de Ni reagem com o Si levando a formação de nanocristais de NiSi_2 em forma de placas hexagonais.

Antes da deposição do filme fino de SiO_2 dopado com Ni, é necessário a limpeza do *wafers* de Si, bem como a remoção do óxido de silício nativo da sua superfície através de soluções ácidas de HNO_3 e HF .

As soluções precursoras dos átomos de Ni ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ +isopropanol) e do SiO_2 ($\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4+\text{HNO}_3$ +isopropanol) foram depositadas em duas etapas sucessivas por *spin coating*. Posteriormente, o filme depositado é seco e tratado em atmosfera redutora com H_2 para permitir a redução do óxido de níquel em Ni e promover a sua difusão tanto no filme fino de SiO_2 quanto para dentro dos *wafers* de $\text{Si}(001)$.

Testes de preparação anteriores, sem a limpeza e a remoção do óxido de silício nativo, não possibilitaram a formação dessas nanoplacas de NiSi_2 no Si. Isso mostra que o coeficiente de difusão do Ni no filme de óxido de silício nativo é muito baixo.

Várias técnicas de caracterização foram utilizadas para determinar a estrutura cristalina e composição química das nanopartículas que se formavam tanto no filme fino quanto no $\text{Si}(001)$.

Imagens de STEM da seção transversal de uma das amostras mostraram que o tratamento da superfície do silício com o ataque químico com HNO_3 e HF , antes da deposição do precursor de TEOS que forma o filme fino de SiO_2 , faz com que essa

superfície fique altamente rugosa e cria regiões de corrosão em forma de dendritos que são preenchidos pelo SiO_2 com Ni embebido. Atribuímos que esses dendritos são os caminhos que facilitam a difusão do Ni na matriz do Si.

O processo de deposição por *spin coating* do filme fino de SiO_2 contendo Ni mostrou-se eficiente, pois o filme fino ficou com espessura constante, mesmo após a retirada do óxido de silício nativo, com valores entre 85 e 250 nm, como observado pelas análises de SEM.

As medidas de XEDS mostraram que esse filme fino continha Ni disperso em sua matriz. Já as análises de AFM e TEM mostraram que esses filmes finos são compostos de partículas esféricas de SiO_2 com tamanhos entre 13 a 40 nm e que ele é poroso, consequência do processo hidrólise e condensação do precursor (TEOS) em meio ácido (HNO_3).

A partir da análise de XRR determinamos a fração de volume desses poros no filme fino de SiO_2 – aproximadamente 16%. Determinamos também que a densidade do filme fino de SiO_2 era de $1,9 \text{ g/cm}^3$. Medidas do padrão 2D da intensidade de GISAXS *ex situ* de algumas amostras, sem o Ni disperso no filme fino, mostraram que esses poros apresentam um padrão de espalhamento isotrópico semelhantes àqueles observados nas medidas com as nanoesferas de Ni, mas com intensidade menor.

Determinamos que os tratamentos térmicos fazem com que parte do Ni, disponível no filme fino de SiO_2 , se difunda pelos poros do filme fino de SiO_2 formando as nanopartículas esféricas cristalinas de Ni com raios da ordem de 3 nm.

As análises da intensidade de GISAXS *in situ* ao longo do tempo de tratamento, nos mostraram que as nanoesferas de Ni se formam nos poros do filme fino de SiO_2 e seu tamanho final é definido pelo tamanho dos poros formados no processo de síntese do filme. Como visto nas medidas de GISAXS *ex situ*, essas nanoesferas de Ni são facilmente removidas quando retiramos o filme fino de SiO_2 através da imersão das amostras em HF por alguns segundos.

Os resultados também mostraram que parte do Ni disponível no filme fino de SiO_2 se difunde para dentro do silício. Esses átomos de Ni reagem com os de Si formando nanoplacas cristalinas de NiSi_2 hexagonais. Elas têm tamanhos finais em torno de algumas dezenas e algumas unidades de nanômetros para a sua diagonal máxima e espessura, respectivamente. Seu tamanho final não é influenciado pelas

tensões na rede, uma vez que a diferença entre os parâmetros de rede entre o Si e NiSi_2 é cerca de 0,01% nas temperaturas de tratamentos usados neste trabalho.

Essas nanoplacas crescem orientadas nas famílias de planos {111} do silício com as suas superfícies hexagonais paralelas aos planos da família {111}. O arranjo entre os átomos de Ni e de Si na interface Si: NiSi_2 foi determinado pelas imagens de STEM (configuração 7A), revelando que elas são as de menor energia.

Também determinamos que essas nanoplacas de NiSi_2 se formam a partir de 350 °C e isso só é possível depois de remover a camada de óxido de silício nativo que impede a difusão do Ni no Si. Foram feitos tratamentos térmicos até 900 °C mantendo a camada de óxido nativo do Si e, através das medidas de GISAXS, não foram observados a formação das nanoplacas de NiSi_2 dentro do Si.

Estudos por GISAXS *in situ* na temperatura de 405 °C mostraram que as nanoplacas de NiSi_2 crescem rapidamente atingindo o seu tamanho final após cerca de 15 minutos de tratamento, mas que a sua quantidade aumenta até o consumo total do átomos de Ni disponível na matriz do Si, que ocorre após 50 minutos de tratamento.

O modelo de Johnson-Mehl-Avrami aplicado à curva do volume total das nanoplacas de NiSi_2 em função do tempo de tratamento é consistente com a formação de estruturas planares (nanomateriais 2D) que se formam através de um processo de nucleação heterogêneo.

Além disso, para se obter um maior controle no processo de síntese das duas formas de nanopartículas, estudadas nesse trabalho, nós fabricamos um forno para tratamentos em altas temperaturas com ambiente interno controlado. Ele foi desenvolvido para ser usado para tratamentos térmicos com gases reativos, com gases inertes ou em vácuo.

A caracterização deste forno mostrou que na região quente deste, a temperatura é homogênea com variações de no máximo 1 °C. O seu ambiente interno é isolado do externo, não tendo vazamentos de gases ou entradas de contaminantes para dentro do forno. Ele ficará disponível para uso no nosso laboratório para a síntese de amostras que se faz necessário tratamentos em altas temperaturas e ambiente controlado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para além desta tese, temos ainda que verificar se ocorre a formação dessas nanoplacas hexagonais de NiSi_2 nas mesmas famílias de planos, mas em substratos de Si com diferentes orientações como por exemplo os Si(111) e Si(110). E se o seu tamanho e forma são semelhantes aos das nanoplacas de NiSi_2 deste trabalho, bem como a temperatura mínima para sua formação. Além disso, ainda podemos estudar se a taxa de aquecimento pode influenciar no tamanho na quantidade final dessas nanoplacas.

Também deixamos como trabalho futuro, as medidas das propriedades físicas das nanoplacas hexagonais de NiSi_2 , como aquelas comentadas na revisão dessa tese, ou seja, a termoeleticidade, o campo elétrico de ativação, a absorção do espectro solar e barreira Schottky, bem como outras propriedades físicas que não foram discutidas neste trabalho.

8 TRABALHOS PUBLICADOS, APRESENTADOS EM CONGRESSOS E PREMIAÇÕES EM CONGRESSOS

8.1 TRABALHOS PUBLICADOS

COSTA, D. S.; KELLERMANN, G; CRAIEVICH, A. F.; GIOVANETTI, L. J.; HUCK-IRIART, CRISTIÁN; REQUEJO, F. G. *In situ study of the process of formation of hexagonal NiSi₂ nanoplates and spherical Ni nanoparticles embedded in a Si(001) wafer covered by a Ni-doped SiO₂ thin film*. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 879, n. 25, p. 160345, jan./mai. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160345>. Fator de impacto de 5,136.

COSTA, D. S.; KELLERMANN, G; CRAIEVICH, A. F.; MONTORO, L. A.; OLIVEIRA, C. K. B. Q. M.; AFONSO, C. R. M.; HUCK-IRIART, C.; GIOVANETTI, L. J.; REQUEJO, F. G.; ZANELLA, I. G.; MAZZARO, I.; SZAMEITAT, E. S.; CARDOSO, R. P. *Highly oriented NiSi₂@Si thin-nanocomposite produced by solid state diffusion: morphological and crystallographic characterization*. **Surfaces and Interfaces**, v. 29, p. 101763 ago./jan. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101763>. Fator de impacto de 4,837.

8.2 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

COSTA, D. S.; KELLERMANN, G.; CRAIEVICH, A. F.; GIOVANETTI, L. J.; HUCK-IRIART, CRISTIÁN; REQUEJO, F. G.; ZANELLA, I. G.; CARDOSO, R. P.; MAZZARO, I. *Formation of NiSi₂ nanocrystalline platelets endotaxially grown on a Si(001) wafer*. In **XVIII Brazillian MRS Meeting**, 2019, Balneário Camboriú. Livro de resumos do XVIII Brazil MRS Meeting - Proceedings, 2019. p. 2879-2881.

COSTA, D. S.; KELLERMANN, G.; CRAIEVICH, A. F.; GIOVANETTI, L. J.; HUCK-IRIART, CRISTIÁN; REQUEJO, F. G.; ZANELLA, I. G.; CARDOSO, R. P.; OLIVEIRA, C. K. B. Q. M.; MAZZARO, I. *Formation of NiSi₂ nanocrystalline platelets endotaxially grown on a Si(001) wafer*. In **24° Reunião da Associação Brasileira de Cristalografia (ABCr)**, 2019, Curitiba - PR. Livro de resumos da 24° Reunião da Associação Brasileira de Cristalografia (ABCr), 2019.

COSTA, D. S.; KELLERMANN, G; CRAIEVICH, A. F.; MONTORO, L. A.; OLIVEIRA, C. K. B. Q. M.; AFONSO, C. R. M.; HUCK-IRIART, C.; GIOVANETTI, L. J.; REQUEJO, F. G.; ZANELLA, I. G.; MAZZARO, I.; SZAMEITAT, E. S.; CARDOSO, R. P. *Highly oriented NiSi₂@Si thin-nanocomposite produced by solid state diffusion: morphological and crystallographic characterization*. In **30th LNLS Annual Users Meeting (RAU)**, 2020, Campinas – SP. Livro de resumos da 30th LNLS Annual Users Meeting (RAU), 2020, p.80-80.

COSTA, D. S.; KELLERMANN, G.; CRAIEVICH, A. F.; GIOVANETTI, L. J.; HUCK-IRIART, CRISTIÁN; REQUEJO, F. *In situ study of the formation of NiSi₂ nanoplates*

embedded in a Si(001) wafer. In XIX Brazillian MRS Meeting, 2021, online format. Livro de resumos do XIX Brazil MRS Meeting - Proceedings, 2021.

COSTA, D. S.; KELLERMANN, G; CRAIEVICH, A.; GIOVANETTI, L. J; HUCK-IRIART, C.; REQUEJO, F. G.; *In situ study of growth of NiSi₂ nanoplates in Si(001) wafer. In 31th LNLS Annual Users Meeting (RAU), 2021, Campinas – SP. Livro de resumos da 31th LNLS Annual Users Meeting (RAU), 2021, p.42-42.*

8.3 PREMIAÇÕES EM CONGRESSOS

Bernhard Gross Award – Best Poster of symposium J – Glass and Glass-Ceramics: Breakthrough Materials from Synthesis to Applications, XVIII Brazil MRS Meeting, 2019.

ACS publications Best Poster Prizes: Best Poster of symposium J – Formation of NiSi₂ nanocrystalline platelets endotaxially grown on a Si(001) wafer. XVIII Brazil MRS Meeting, 2019.

Bernhard Gross Award – Best Oral presentation of symposium P – Characterization of organic and non-organic materials by X-ray source techniques, XIX Brazil MRS Meeting, 2020.

JACS Prize: Symposium P – Oral. In situ study of the formation of NiSi₂ nanoplates embedded in a Si(001) wafer. XIX Brazil MRS Meeting, 2020.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, B. J.; OMAR M. S.; JIANG Q. Size dependence of the bulk modulus of Si nanocrystals. **Sādhana**, v. 43, n. 174, p. 1-5, jan./set. 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12046-018-0956-1>. Acesso em: 10 Jul. 2020. <https://doi.org/10.1007/s12046-018-0956-1>.

ARIAS, M. *et al.* Optical and electrical properties of silicon solar cells by wet chemical etching. **J. Chil. Chem. Soc.**, v. 64, n. 1, p. 4268-4274, mar. 2019. Disponível em: https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-97072019000104268&lng=en&nrm=iso&tlng=en. Acesso em: 14 Jul. 2020. <http://dx.doi.org/10.4067/s0717-97072019000104268>.

ATTIA, S. M. *et al.* Review on Sol-Gel Derived Coatings: Process, Techniques and Optical Applications. **J. Mater. Sci. Technol.**, Liaoning, v.18, n. 3, p. 211-218, abr./jun. 2002. Disponível em: <https://www.jmst.org/CN/Y2002/V18/I03/211>. Acesso em: 10 Jul. 2020.

AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. **J. Chem. Phys.**, v. 7, n. 12, p. 1103-1112, jul./dez. 1939. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1750380>. Acesso em: 20 Mai. 2020. <https://doi.org/10.1063/1.1750380>.

AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. **J. Chem. Phys.**, v. 8, n. 2, p. 212-224, jul./fev. 1940. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1750631>. Acesso em: 20 Mai. 2020. <https://doi.org/10.1063/1.1750631>.

AVRAMI, M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. **J. Chem. Phys.**, v. 9, n. 2, p. 177-184, fev./ago. 1941. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1750872>. Acesso em: 20 Mai. 2020. <https://doi.org/10.1063/1.1750872>.

BARBOSA, T. C. **Emissão de Elétrons por Efeito de Campo em Dispositivos de Grafeno**. 2012. 59 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal De Minas Gerais, Belo Horizonte (MG), 2012. Disponível em: http://lilith.fisica.ufmg.br/posgrad/Dissertacoes_Mestrado/decada2010/tiago-campolina/TiagoCampolina-diss.pdf. Acesso em: 10 Jul. 2020.

BENNETT, P. A. *et al.* In situ observations of endotaxial growth of CoSi₂ nanowires on Si(110) using ultrahigh vacuum transmission electron microscopy. **Nanotechnology**, v. 22, n. 30, p. 1-7, mar./jul. 2011. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/22/30/305606>. Acesso em: 18 Mai. 2020. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/30/305606>.

BERNING, G. L. P.; LEVENSON, L. L. Diffusion of Nickel in Silicon below 475°C. **Thin Solid Films**, v. 55, n. 3, p. 473-482, jul./ago. 1978. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0040609078901645>. Acesso em: 01 Fev. 2018. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(78\)90164-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(78)90164-5).

BOYERINAS, B. M.; ROYTBURD, A. L.; BRUCK, H. A. Formation of Self-Assembled Nanoplates via Hydrogenation of Epitaxial Pd Film. **Nano Lett.**, v. 14, n. 4, p. 1818-1822, nov./mar. 2014. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl404410v> Acesso em: 15 Fev. 2018. <https://doi.org/10.1021/nl404410v>.

BUCKLEY, A. M.; GREENBLATT, M. The Sol-Gel Preparation of Silica Gels. **Journal of Chemical Education**, v. 71, n. 7, p. 599-602, 1994. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ed071p599>. Acesso em: 2 Mar. 2018. <https://doi.org/10.1021/ed071p599>.

CAI, W. *et al.* Annealing of mesoporous silica loaded with silver nanoparticles within its pores from isothermal sorption. **Journal of Materials Research**, v. 13, p. 2888-2895, set./out. 1998. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1557%2FJMR.1998.0395>. Acesso em: 07 Out. 2021. <https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0395>.

CALDWELL, J. D. *et al.* Plasmonic Nanopillar Arrays for Large-Area, High-Enhancement Surface-Enhanced Raman Scattering Sensors. **ACS Nano**, v. 5, n. 5, p. 4046-4055, 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn200636t>. Acesso em: 2 Fev. 2018. <https://doi.org/10.1021/nn200636t>.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CASOTTI, D. *et al.* Limited Crystallite Growth upon Isothermal Annealing of Nanocrystalline Anatase. **Cryst. Growth Des.**, v.15, n. 5, p. 2282-2290, jan./abr. 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.cgd.5b00068>. Acesso em: 07 Out. 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00068>.

CHARTIER, C.; BASTIDE, S.; LÉVY-CLÉMENT, C. Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H₂O₂. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 17, p. 5509-5516, nov./mar. 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468608003782>. Acesso em: 08 Out. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.009>.

CHEN, X. *et al.* A novel approach to synthesize highly selective nickel silicide catalysts for phenylacetylene semihydrogenation. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 175, p. 77-84, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167299110750102>. Acesso em: 17 Fev. 2018. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(10\)75010-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(10)75010-2).

CHEN, X. *et al.* Preparation and magnetic properties of single phase Ni₂Si by reverse Rochow reaction. **RSC Adv.**, v. 4, n. 2, p. 653-659, jun./out. 2014. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/RA/C3RA43460E>. Acesso em: 12 Fev. 2018. <https://doi.org/10.1039/C3RA43460E>.

CHENG, S. L. *et al.* Fabrication of 2D ordered arrays of cobalt silicide nanodots on (001)Si substrates. **Journal of Crystal Growth**, v. 300, n. 2, p. 473-477, set./dez. 2007. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002202480601579X>. Acesso em: 10 Fev. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.12.023>.

CHRISTIAN, J. W. **The Theory of Transformation in Metals and Alloys**. Netherlands: Pergamon, 2002.

CHUANG, C.; CHENG, S. Fabrication and properties of well-ordered arrays of single-crystalline NiSi₂ nanowires and epitaxial NiSi₂/Si heterostructures. **Nano Research**, v. 7, p. 1592–1603, fev./jun. 2014. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12274-014-0519-7>. Acesso em: 08 Jul. 2020. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0519-7>.

CHUNG-YANG, L. *et al.* Free-Standing Single-Crystal NiSi₂ Nanowires with Excellent Electrical Transport and Field Emission Properties. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, n. 6, p. 2286–2289, out./dez. 2009. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp809029q>. Acesso em: 15 Fev. 2018. <https://doi.org/10.1021/jp809029q>.

CONNÉTABLE, D.; THOMAS, O. First-principles study of nickel-silicides ordered phases. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 6, p. 2639–2644, ago./fev. 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838810026472?via%3Di> hub. Acesso em: 20 Abr. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.118>.

COSTA, D. S. **Projeto e construção de uma câmara para estudos por GISAXS a altas temperaturas e estudo in situ por GISAXS da cinética de crescimento de nanopartículas em filme fino de SiO₂-Co depositado sobre Si**. 2014. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (PR), 2014. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/36044>. Acesso em: 26 Mar. 2018.

COSTA, D. S. *et al.* In situ study of the endotaxial growth of hexagonal CoSi₂ nanoplatelets in Si(001). **Applied Physics Letters**, v. 107, p. 1–5, ago./nov. 2015. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4936377>. Acesso em: 10 Fev. 2018. <https://doi.org/10.1063/1.4936377>.

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. **Mater. Horiz.**, v. 3, n. 2, p. 91–112, nov./jan. 2016. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/MH/C5MH00260E>. Acesso em: 03 Mar. 2022. <https://doi.org/10.1039/C5MH00260E>.

DOERING, R.; NISHI, Y. **Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology**. USA: CRC Press, 2008.

EL KOUSSEIFI, M. *et al.* Direct Observation of NiSi lateral growth at the epitaxial θ-Ni₂Si/Si (100) interface. **Acta Materialia**, v. 99, p. 1–6, abr./ago. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359645415005455>. Acesso em: 16 Abr. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.062>.

FALKE, U. *et al.* XTEM Studies of Nickel Silicide Growth on Si(100) Using a Ni/Ti Bilayer System. **Phys. Stat. Sol. (a)**, v. 162, n. 2, p. 615-621, nov./mar. 1997. Disponível em: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1521-396X\(199708\)162:2<615::AID-PSSA615>3.0.CO;2-Q](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1521-396X(199708)162:2<615::AID-PSSA615>3.0.CO;2-Q). Acesso em: 21 Mai. 2018. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(199708\)162:2<615::AID-PSSA615>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1521-396X(199708)162:2<615::AID-PSSA615>3.0.CO;2-Q).

GHOSH TAGORE, R. N. Diffusion of Nickel in Amorphous Silicon Dioxide and Silicon Nitride Films. **Journal of Applied Physics**, v. 40, n. 11, p. 4374-4376, abr./jul. 1969. Disponível em: [aip.scitation.org/doi/10.1063/1,1657201](http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1657201). Acesso em: 08 Jul. 2021. <https://doi.org/10.1063/1.1657201>.

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. A Sílica e suas Particularidades. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 10, n. 4, p. 1018-1038, jul./ago. 2018. Disponível em: <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v10n4a19.pdf>. Acesso em: 24 Set. 2021.

GRANT, N. E. *et al.* Thermal activation and deactivation of grown-in defects limiting the lifetime of float-zone silicon. **Phys. Status Solidi RRL**, v. 10, n. 6, p. 443-447, mar./abr. 2016. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pssr.201600080>. Acesso em: 21 Fev. 2019. <https://doi.org/10.1002/pssr.201600080>.

GRZELA, T. *et al.* Growth and Evolution of Nickel Germanide Nanostructures on Ge(001). **Nanotechnology**, v. 26, n. 38, p. 1-12, mar./jul. 2015. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/26/38/385701>. Acesso em: 14 Out. 2018. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/38/385701>.

GUINIER, A. **X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies**. São Francisco e Londres: W. H. Freeman and Company, 1963.

HADJERSI, T. *et al.* Blue luminescence from porous layers produced by metal-assisted chemical etching on low-doped silicon. **Vacuum**, v. 80, n. 4, p. 366-370, dez./jun. 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0042207X05002186>. Acesso em: 08 Out. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.06.013>.

HARADA, Y. *et al.* Catalytic Amplification of the Soft Lithographic Patterning of Si. Nonelectrochemical Orthogonal Fabrication of Photoluminescent Porous Si Pixel Arrays. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 123, n. 36, p. 8709-8717, fev./set. 2001. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja010367j>. Acesso em: 08 Out. 2021. <https://doi.org/10.1021/ja010367j>.

HELMHOLTZ ZENTRUM DRESDEN ROSSENDORF Disponível em: <https://www.hzdr.de/db/Cms?pNid=309&pOid=11657>. Acesso em: 29 Set. 2020.

HENKE, B. L.; GULLIKSON, E. M.; DAVIS, J. C. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 54, n. 2, p. 181-342, jul. 1993. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0092640X83710132>. Acesso: 29 Abr. 2021. <https://doi.org/10.1006/adnd.1993.1013>.

HOU, Y.; GAO, S. Monodisperse nickel nanoparticles prepared from a monosurfactant system and their magnetic properties. **Journal of Mat. Chemistry**, v. 13, n. 7, p.1510-1512, mai./mai. 2003. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2003/jm/b303226d/unauth#!divAbstract>. Acesso em: 01 Out. 2019. <https://doi.org/10.1039/B303226D>.

HSU, H. F. *et al.* Fabrication of Ni-silicide/Si heterostructured nanowire arrays by glancing angle deposition and solid state reaction. **Nanoscale research letters**, v. 8, n. 224, p. 1-7 abr./mai. 2013. Disponível em: nanoescalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/1556-276X-8-224. Acesso em: 11 Jun. 2021. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-224>.

IKARASHI, N. Atomic structure of a Ni diffused Si(001) surface layer: Precursor to formation of NiSi₂ at low temperature. **J. Appl. Phys.**, v. 107, n. 3, p. 1-4, ago./fev. 2010. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3294691>. Acesso em: 14 Jan. 2019. <https://doi.org/10.1063/1.3294691>.

INKSON, B. J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In: HÜBSCHEN G.; ALTPETER I.; TSCHUNCKY R.; HERRMANN, H. G. **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods**. Woodhead Publishing, 2016. p. 17-43.

KARBASSIAN, F. Porous Silicon. In: TAHER, G. **Porosity - Process, Technologies and Applications**. Reino Unido: IntechOpen, 2018. p. 3-36.

KELLERMANN, G. *et al.* Formation of an extended CoSi₂ thin nanohexagons array coherently buried in silicon single crystal. **Appl. Phys. Lett.**, v. 100, n. 6, p. 1-4, dez./fev. 2012. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3683493>. Acesso em: 14 Abr. 2018. <https://doi.org/10.1063/1.3683493>.

KELLERMANN, G. *et al.* Controlled growth of extended arrays of CoSi₂ hexagonal nanoplatelets buried in Si(001), Si(011) and Si(111) wafers. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, n. 7, p. 4945-4951, out./dez. 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/cp/c4cp04738a#!divAbstract>. Acesso em: 14 Ago. 2019. <https://doi.org/10.1039/C4CP04738A>.

KELTON, K. F.; GREER, A. L. **Nucleation in Condensed Matter Applications in Materials and Biology**. Reino Unido: Elsevier, 2010.

KELZENBERG, M. D. *et al.* Photovoltaic Measurements in Single-Nanowire Silicon Solar Cells. **Nano Lett.**, v. 8, n. 2, p. 710-714, out./fev. 2008. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl072622p>. Acesso em: 28 Nov. 2019. <https://doi.org/10.1021/nl072622p>.

KESMEZ, O. *et al.* Effect of acid, water and alcohol ratios on sol-gel preparation of antireflective amorphous SiO₂ coatings. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 16-17, p. 3130-3135, nov./mai. 2011. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S002230931100319X>. Acesso em: 02 Dez. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.003>.

KHAN, M. K.; WANG, Q. Y.; FITZPATRICK, M. E. Atomic force microscopy (AFM) for materials characterization. In: HÜBSCHEN G.; ALTPETER I.; TSCHUNCKY R.; HERRMANN, H. G. **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods**. Woodhead Publishing, 2016. p. 1-16.

KIM, J.; CHO, D.; MULLER, R. S. Why is (111) Silicon a Better Mechanical Material for MEMS?. In: OBERMEIER E. (EDS) **TRANSDUCERS '01 EUROSensors XV**. SPRINGER, 2001, Berlin. **The 11th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators**, Berlin, 2001, p. 662-665.

KIM, M. T. Influence of substrates on the elastic reaction of films for the microindentation tests. **Thin Solid Films**, v. 283, n. 1-2, p. 12-16, fev./set. 1996. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0040609095084983>. Acesso em: 22 Mai. 2020. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)08498-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)08498-3).

KIM, W.; WANG, R.; MAJUMDAR, A. Nanostructuring expands thermal limits. **Nano Today**, v. 2, n. 1, p. 40-47, fev. 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S174801320770018X>. Acesso em: 09 Jul. 2020. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70018-X](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70018-X).

KITAGAWA, H. *et al.* Electrical Properties of Nickel in Silicon. **Journal of Electronic Materials**, v. 20, p. 441-447, 1991. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02657824>. Acesso em: 10 Dez. 2019. <https://doi.org/10.1007/BF02657824>.

KOPPEL, L. N.; PAROBK, L. Thin-film metrology by rapid x-ray reflectometry. **AIP Conference Proceedings**, v. 449, p. 469-473, 1998. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.56834>. Acesso em: 23 out. 2020. <https://doi.org/10.1063/1.56834>.

A tool for analyzing Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering analysis from nanostructures version 2.6. Disponível em: <https://www.insp.upmc.fr/oxydes/IsGISAXS/figures/doc/manual.html>. Acesso em: 17/05/2019.

LEE, P. S. *et al.* On the Ni-Si phase transformation with/without native oxide. **Microelectronic Engineering**, v. 51-52, p. 583-594, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167931799005213>. Acesso em: 27 Jul. 2019. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(99\)00521-3](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(99)00521-3).

LI, L.; ZHANG, L.; YAO, X. Preparation and characterization of thick porous SiO₂ film for multilayer pyroelectric thin film IR detector. **Ceramics International**, v. 30, n. 7, p. 1843-1846, dez./abr. 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884204001373>. Acesso em: 18 Jun. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.12.059>.

LINDROOS, J. *et al.* Nickel: A very fast diffuser in silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 20, p. 1-7, mar./mai. 2013. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4807799?journalCode=jap>. Acesso em: 15 Mar. 2019. <https://doi.org/10.1063/1.4807799>.

LIU, C. Y. *et al.* An ordered Si nanowire with NiSi₂ tip arrays as excellent field emitters. **Nanotechnology**, v. 22, n. 5, p. 1-7, out./dez. 2011. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21178255/>. Acesso em: 10 Jul. 2020. 10.1088/0957-4484/22/5/055603.

LUTZ, T. *et al.* Nickel particles in soda-lime-silicate glass: Preparation and magnetic properties. **J. of Non-cryst. Solids**, v. 351, n. 37-39, p. 3023-3030, mar./jun. 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022309305005284>. Acesso em: 25 Mar. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.07.004>.

MANDAL, S.; LEE, D. E.; PARK, T. Isothermal crystallization kinetics of (Cu₆₀Zr₂₅Ti₁₅)_{99.3}Nb_{0.7} bulk metallic glass. **Scientific Reports**, v. 10, n. 10577, p. 1-10 fev./jun., 2020. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-020-67390-y#citeas>. Acesso em: 01 Out. 2021. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67390-y>.

MARANGONI, A. G. On the use and misuse of the avrami equation in characterization of the kinetics of fat crystallization. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 10, p. 1465–1467, apr./out. 1998. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11746-998-0203-8>. Acesso em: 21 Mai. 2020. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0203-8>.

MINGO, N. *et al.* “Nanoparticle-in-Alloy” Approach to Efficient Thermoelectrics: Silicides in SiGe. **Nano Letters**, v. 9, n. 2, p. 711-715, out./nov. 2009. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl8031982>. Acesso em: 09 Jul. 2020. <https://doi.org/10.1021/nl8031982>.

MONDON, A. *et al.* Nanoscale investigation of the interface situation of plated nickel and thermally formed nickel silicide for silicon solar cell metallization. **Applied Surface Science**, v. 323, p. 31-39, mar./set. 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433214019357>. Acesso em: 22 Mai. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.157>.

MOURA, V. A. **A Barreira Schottky na Interface Al:nGaAs(100) preparada por MBE**. 1992. 87 f. Dissertação (Mestrado em Física da Universidade Federal Minas Gerais) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (MG), 1992. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUBD-9BTRG6/1/fisica_vaniaaguarmoura_dissertacao.pdf. Acesso em: 22 Set. 2021.

NAUDÉ, M. O.; PRETORIUS, R.; MARAIS, D. J. Bilayer Silicide Formation during the Interaction of Thin Chromium, Nickel and Platinum Films with Silicon. **Thin Solid Films**, v. 89, n. 4, p. 339-348, ago./set.1982. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0040609082903066>. Acesso em: 10 Jun. 2019. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90306-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90306-6).

ONO, I.; YOSHIMURA, M.; UEDA, K. Atomistic study of nickel silicide structures on Si (100) by tunneling microscopy. **J. Vac. Sci. Technol. B**, v. 16, n. 6, p. 2947-2951, abr./ago. 1998. Disponível em: <https://avs.scitation.org/doi/abs/10.1116/1.590324>. Acesso em: 20 Ago. 2019. <https://doi.org/10.1116/1.590324>.

REES, N. V.; MATTHAI, C. C. The Schottky barrier height at the NiSi₂-Si(111) interface. **Semicond. Sci. Technol.**, v. 4, p. 412-415 set./fev. 1989. Disponível em: iopscience.iop.org/article/10.1088/0268-1242/8/014. Acesso em: 11 Jun. 2021. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/4/5/014>.

SACHAN, R. *et al.* Enhanced absorption in ultrathin Si by NiSi₂ nanoparticles. **Nanomaterials and Energy**, v. 2, n. 1, p. 11-19 jun./set. 2013. Disponível em: <https://www.icevirtuallibrary.com/doi/abs/10.1680/nme.12.00020?journalCode=jnaen>. Acesso em: 14 Jul. 2020. <https://doi.org/10.1680/nme.12.00020>.

SAKKA, S. Formation of Particles in Sol-Gel process. **Kona Powder and Particle Journal**, v. 7, p. 106-118, 1989. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/kona/7/0/7_1989017/_article/-char/en. Acesso em: 17 Jun. 2019. <https://doi.org/10.14356/kona.1989017>.

SILVA, R. F.; VASCONCELOS, W. L. Influence of Processing Variables on the Pore Structure of Silica Gels Obtained with Tetraethylorthosilicate. **Materials Research**, v. 2, n. 3, p. 197-200, ago./mar. 1999. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14391999000300014. Acesso em: 12 Jul. 2019. <https://doi.org/10.1590/S1516-14391999000300014>.

SZCZECH, J. R.; HIGGINS, J. M.; JIM, S. Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials. **J. Mater. Chem.**, v. 21, n. 12, p. 4037-4055, ago./mar. 2011. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/jm/c0jm02755c#!divAbstract>. Acesso em: 09 Jul. 2020. <https://doi.org/10.1039/C0JM02755C>.

TEODORESCU, V.; NISTOR, L. In situ transmission electron microscopy study of Ni silicide phases formed on (001) Si active lines. **Jour. Applied Physics**, v. 90, n. 1, p. 167-174, jan./abr. 2001. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1378812>. Acesso em: 18 Dez. 2019. <https://doi.org/10.1063/1.1378812>.

TIWARI, M. K. Recent trends in X-ray fluorescence spectrometry: precise investigation of nanomaterials. **Spectroscopy europeu world**, Madhya Pradesh, v. 30, n. 1, p. 15-19, fev. 2018. Disponível em: <https://www.spectroscopyeurope.com/article/recent-trends-x-ray-fluorescence-spectrometry-precise-investigation-nanomaterials>. Acesso em: 29 Set. 2020.

TOLAN, M. **X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films: Materials Science and Basic Research**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.

UCHIDA, N. *et al.* Heavily doped silicon and nickel silicide nanocrystal composite films with enhanced thermoelectric efficiency. **J. Appl. Phys.**, v. 114, n. 30, p. 134311-1-

134311-6, jul./out. 2013. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4823814>. Acesso em: 07 Jul. 2020. <https://doi.org/10.1063/1.4823814>.

UCHIDA, N. *et al.* Thermoelectric Properties of (100) Oriented Silicon and Nickel Silicide Nanocomposite Films Grown on Si on Insulator and Si on Quartz Glass Substrates. **Materials Transactions**, v. 57, n. 7, p. 1076-1081, out./jul. 2016. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/57/7/57_E-M2016807/_article. Acesso em: 07 Jul. 2020. <https://doi.org/10.2320/matertrans.E-M2016807>.

VAIDYA, S.; MURARKA, S. P.; SHENG, T. T. Formation and thermal stability of CoSi_2 on polycrystalline Si. **J. Appl. Phys.**, v. 58, n. 2, p. 971-978, dez./mar.1985. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.336176>. Acesso em: 15 Jan. 2019. <https://doi.org/10.1063/1.336176>.

VANABLES, J. A.; GIORDANO, L.; HARDING, J. H. Nucleation and growth on defect sites: experiment–theory comparison for Pd/MgO(001). **J. Physics: Condens. Matter**, v. 18, n. 16, p. 411–427, ago./abr. 2006. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/18/16/S03/meta>. Acesso em: 19 Jan. 2020. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/16/S03>.

VRIJMOETH J. *et al.* $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ interface: Determination of the interfacial metal coordination number. **Physical Review B**, v. 45, n. 12, p. 6700-6708, set./mar. 1992. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.45.6700>. Acesso em: 10 Mai. 2020. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.6700>.

X-Ray Interactions With Matter. Disponível em: https://henke.lbl.gov/optical_constants/. Acesso em: 29 Abr. 2021.

ZANDONAY, R. **Preparação e Caracterização de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo p**. 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (SC), 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/89845/243255.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 22 Set. 2021.

ZHANG, L. *et al.* Anisotropic elasticity of silicon and its application to the modelling of X-ray optics. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 21, p. 507-517, mai/abr. 2014. Disponível em: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S1600577514004962>. Acesso em: 02 Mar. 2022. <https://doi.org/10.1107/S1600577514004962>.

ZHANG, X.; ZHAO, L. D. Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity. **Journal of Materiomics**, v. 1, n. 2, p. 92-105, jan./abr. 2015. Disponível em: [sciencedirect.com/science/article/pii/S2352847815000258](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352847815000258). Acesso em: 11 Jun. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.01.001>.

WARDLE, M. G. *et al.* Structural and electronic properties of thin fluorite-structure NiSi_2 , CoSi_2 and FeSi_2 interfaces and precipitates in Si. **Phys. Stat. Sol. (a)**, v. 202, n. 5, p. 883–888, set./mar. 2005. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.200460508>. Acesso em: 12 Mai. 2020. <https://doi.org/10.1002/pssa.200460508>.

WOLFRAM, S. **Mathematica**. *Software* de programação. Versão 5.2, 2005. Disponível em: <http://www.wolfram.com/mathematica>. Acesso em: 22 Mai. 2019.

WORTMAN, J. J.; EVANS, R. A. Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio in Silicon and Germanium. **Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 1, p. 153-156, jun./jan. 1965. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1713863>. Acesso em: 22 Mai. 2020. <https://doi.org/10.1063/1.1713863>.

WU, L. H.; TSAI, C. J. Surface Cleanness Dependence of the Interfacial Orientation of Endotaxial NiSi₂ on Si(001). **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 12, n. 3, p. H73-H76, ago./dez. 2008. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.3058995>. Acesso em: 14 Mai. 2020. <https://doi.org/10.1149/1.3058995>.

YAMADA-KANETA, H. *et al.* Vacancies in Growth-rate-varied CZ Silicon Crystal Observed by Low-temperature Ultrasonic Measurements. **Solid State Phenomena**, v. 131-133, p. 455-460, out. 2008. Disponível em: <https://www.scientific.net/SSP.131-133.455>. Acesso em: 14 Mai. 2019. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.131-133.455>.

YASAKA, M. X-ray thin-film measurement techniques V. X-ray reflectivity measurement. **The Rigaku Journal**, Tokyo, v. 26, n. 2, p. 1-9, 2010. Disponível em: <https://www.rigaku.com/journal/summer-2010-volume-26-no-2/01-09>. Acesso em: 21 Out. 2020

YEH, P. H.; YU, C. H.; CHEN, L. J. Low-power memory device with NiSi₂ nanocrystals embedded in silicon dioxide layer. **Appl. Phys. Lett.**, v. 87, n. 19, p. 1-3, mar./nov. 2005. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2126150>. Acesso em: 19 Abr. 2019. <https://doi.org/10.1063/1.2126150>.

YOSHIMURA, M.; ONO, I.; UEDA, K. STM observation of nickel silicides on Si(001). **Appl. Phys. A**, v. 66, p. 1043-1045, jul./out. 1998. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s003390051293>. Acesso em: 21 Out. 2019. <https://doi.org/10.1007/s003390051293>.

YU, Y. *et al.* Recent development and application of thin-film thermoelectric cooler. **Front. of Chem. Sci. And Eng.**, v.14, p. 492–503, nov./ago. 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11705-019-1829-9>. Acesso em: 09 Jul. 2020. <https://doi.org/10.1007/s11705-019-1829-9>.

APÊNDICE 1 – ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE UM MATERIAL

O índice de refração de um material é expresso por um número complexo (TOLAN, 1999; COSTA et al., 2014):

$$n' = 1 - \delta - i\beta, \quad (15)$$

onde δ é o fator associado com a dispersão e β é o fator associado a absorção do material. Os valores desses fatores são da ordem de 10^{-6} e 10^{-7} para materiais que são incididos com comprimentos de onda da ordem dos raios X. Os valores desses fatores podem ser calculados pelas expressões (TOLAN, 1999; COSTA et al., 2014):

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho(\vec{r}) \sum_{j=1}^n \frac{f_0^j(\vec{q}) + f_j'(\lambda)}{Z} \quad (16)$$

e

$$\beta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho(\vec{r}) \sum_{j=1}^n \frac{f_j''(\lambda)}{Z}, \quad (17)$$

onde λ é o comprimento de onda incidente, r_e é o raio clássico do elétron $2,814 \times 10^{-6}$ nm, $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica dos elétrons na posição $\vec{r}$, $f_0(\vec{q})$ é o fator de espalhamento atômico para energias distantes da borda de absorção do átomo, Z é o número atômico do átomo espalhador e os coeficientes $f'(\lambda)$ e $f''(\lambda)$ estão relacionados com a parte real e imaginária, respectivamente, do fator de correção do espalhamento atômico para energias próximas a energia de absorção do átomo.

APÊNDICE 2 – AMPLITUDE DE ESPALHAMENTO DAS NANOESFERAS

A expressão geral da amplitude de espalhamento efetiva de uma esfera de raio R em uma camada hospedeira de espessura Δ depositado em um substrato semi-infinito é dado por:

$$\begin{aligned}
 F_{\text{eff}}(q_{\parallel}, \tilde{k}_z^i, \tilde{k}_z^f, R) = & T_1(\alpha_i)T_1(\alpha_f) \exp[-i(\tilde{k}_z^f - \tilde{k}_z^i)\delta'] F_{\text{esf}}(q_{\parallel}, \tilde{k}_z^f - \tilde{k}_z^i, R) \\
 & + R_1(\alpha_i)T_1(\alpha_f) \exp[-i(\tilde{k}_z^f + \tilde{k}_z^i)\delta'] F_{\text{esf}}(q_{\parallel}, \tilde{k}_z^f + \tilde{k}_z^i, R) \\
 & + T_1(\alpha_i)R_1(\alpha_f) \exp[-i(-\tilde{k}_z^f - \tilde{k}_z^i)\delta'] F_{\text{esf}}(q_{\parallel}, -\tilde{k}_z^f - \tilde{k}_z^i, R) \\
 & + R_1(\alpha_i)R_1(\alpha_f) \exp[-i(-\tilde{k}_z^f + \tilde{k}_z^i)\delta'] F_{\text{esf}}(q_{\parallel}, -\tilde{k}_z^f + \tilde{k}_z^i, R), \quad (18)
 \end{aligned}$$

com $\tilde{k}_z^i$ e $\tilde{k}_z^f$ os vetores de onda incidente e espalhado dentro da camada hospedeira na direção z ; δ' é a profundidade na qual a partícula está enterrada e $q_{\parallel} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ e ainda:

$$R_1(\alpha) = \frac{r_{12}t_{01}\exp[2i\tilde{k}_z^1\Delta]}{1+r_{12}t_{01}\exp[2i\tilde{k}_z^1\Delta]} \quad (19)$$

e

$$T_1(\alpha) = \frac{t_{01}}{1+r_{01}t_{12}\exp[2i\tilde{k}_z^1\Delta]} \quad (20)$$

são as funções de transmissão e reflexão de Fresnel de saída e entrada das ondas de raios X na camada hospedeira, respectivamente (nesta tese a camada hospedeira é o filme fino de SiO_2); α_i e α_f são os ângulos de incidência e espalhamento dos raios X na direção vertical com relação a superfície da camada hospedeira e ainda:

$$r_{ij} = \frac{(\tilde{k}_z^i - \tilde{k}_z^j)}{(\tilde{k}_z^i + \tilde{k}_z^j)} \quad (21)$$

e

$$t_{ij} = \frac{2\tilde{k}_z^i}{(\tilde{k}_z^i + \tilde{k}_z^j)} \quad (22)$$

que são a transmitância e a refletividade entre a interface i e a interface j , respectivamente. $\tilde{k}_z^j = -\left(n_j'^2 k_i^2 - |k_{\parallel}|^2\right)$ é a componente do vetor de onda perpendicular a superfície da amostra dentro da camada hospedeira, onde $k_{\parallel} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$, k_x e k_y são as componentes do vetor de onda de raios X incidente nas direções x e y , respectivamente; n' é o índice de refração e $k_i = 2\pi/\lambda$ é o módulo do vetor de onda incidente e λ é comprimento de onda incidente.

No caso particular no qual as interfaces são muito rugosas e os ângulos de incidência e de espalhamento estão perto do ângulo crítico de reflexão total e $R_1(\alpha_i) \ll 1$ e $R_1(\alpha_f) \ll 1$, portanto, somente o primeiro termo da equação (18) contribui significativamente para a amplitude de espalhamento. Neste caso a amplitude de espalhamento simplificada é dada por:

$$F_{eff}(q_{\parallel}, \tilde{k}_z^i, \tilde{k}_z^f, R) = T_1(\alpha_i)T_1(\alpha_f) \left(\rho_{esf} - \rho_m\right) V_{esf}(R) F_{esf}(q_{\parallel}, \tilde{q}_z, R), \quad (23)$$

onde $\tilde{q}_z = \tilde{k}_z^f - \tilde{k}_z^i$ é a componente do vetor de espalhamento perpendicular a superfície da amostras dentro da camada hospedeira, $V_{esf}(R) = (4\pi/3)R^3$ é o volume da esfera de raio R , ρ_{esf} e ρ_m são as densidades eletrônicas das esferas e da sua matriz hospedeira. $F_{esf}(q_{\parallel}, \tilde{q}_z, R)$ é a amplitude de espalhamento normalizada de uma esfera, dada por:

$$F_{esf}(q_{\parallel}, \tilde{q}_z, R) = \frac{3[\sin(\tilde{q}R) - \tilde{q}R\cos(\tilde{q}R)]}{(\tilde{q}R)^3}, \quad (24)$$

onde, $\tilde{q} = \sqrt{q_{\parallel}^2 + \tilde{q}_z^2}$ é o módulo do vetor de espalhamento dentro da camada hospedeira.

APÊNDICE 3 – AMPLITUDE DE ESPALHAMENTO DAS NANOPLACAS HEXAGONAIS

Assim como na amplitude de espalhamento da nanoesferas, a amplitude efetiva do espalhamento das nanoplacas é dada por:

$$F_{eff}(q_{\parallel}, \tilde{k}_z^i, \tilde{k}_z^f) = T(\alpha_i)T(\alpha_f)H(q_{\parallel}, \tilde{q}_z), \quad (25)$$

onde $T(\alpha_i)$ e $T(\alpha_f)$ são as funções de transmissão de Fresnel através das interfaces e $H(q_{\parallel}, \tilde{q}_z)$ é a amplitude de espalhamento dos nanoplacas hexagonais.

A amplitude de espalhamento de um hexágono regular com a sua superfície hexagonal paralela a um dos planos cristalográficos $\{111\}$ do Si em relação ao feixe incidente de raios X do Si(001) é dada por (COSTA et al., 2014):

$$H = \frac{1}{q'_x q'_y (q_y'^2 - 3q_z'^2)} \left\{ i \exp \left[-\frac{i(2Lq'_y + \sqrt{3}Lq'_z + q'_x p)}{2} \right] [-1 + \exp(iq'_x p)] \left[-2\sqrt{3}q'_y \exp \left(\frac{i\sqrt{3}Lq'_z}{2} \right) \right] - \right. \\ \left. 2\sqrt{3}q'_y \exp \left[iL(4q'_y + \sqrt{3}q'_z)/2 \right] + (\sqrt{3}q'_y - 3q'_z) \exp \left[\frac{i3Lq'_y}{2} \right] + (\sqrt{3}q'_y - 3q'_z) \exp \left[\frac{iL(q'_y + 2\sqrt{3}q'_z)}{2} \right] + (\sqrt{3}q'_y + 3q'_z) \exp \left[\frac{iLq'_y}{2} \right] + (\sqrt{3}q'_y + 3q'_z) \exp \left[\frac{iL(3q'_y + 2\sqrt{3}q'_z)}{2} \right] \right\}, \quad (26)$$

onde, q'_x , q'_y e q'_z são as componentes do vetor de espalhamento dentro do sílico, nas direções x , y e z , respectivamente; L é o valor da lateral do hexágono que é a metade da diagonal máxima ($D = 2L$) e p é espessura do hexágono, com:

$$\begin{pmatrix} q'_x \\ q'_y \\ q'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_x \cos \gamma - q_z \sin \gamma \\ q_y \\ q_x \sin \gamma + q_z \cos \gamma \end{pmatrix}, \quad (q'_x \neq 0, q'_y \neq 0), \quad (27)$$

no qual $\gamma = 35,3^\circ$, que é o ângulo entre as direções $[111]$ e $[001]$ do Si; as amplitudes de espalhamento, devido às outras orientações das nanoplacas hexagonais, foram determinadas aplicando uma matriz de rotação em torno do eixo azimutal ϕ em 90, 180 e 270 graus.

A amplitude de espalhamento apresentada anteriormente foi calculada com o auxílio do *software* de programação *mathematica* (WOLFRAM, 2005). O cálculo é feito a partir da integração da transformada de Fourier da densidade eletrônica de uma partícula hexagonal, levando em conta que o feixe de raios X incidente não atinge a sua superfície hexagonal perpendicularmente, mas com o ângulo de $35,3^\circ$.

APÊNDICE 4 – CÁLCULO DA ATENUAÇÃO DOS RAIOS X INCIDENTE E ESPALHADO

A partir dos resultados das imagens de STEM nós observamos que há duas nanopartículas que contribuem para o padrão de intensidade de GISAXS, as nanoesferas de Ni e as nanoplacas hexagonais de NiSi₂.

Parte das nanoesferas de Ni estão localizadas no filme fino de SiO₂ e parte em uma camada intermediária dentro do Si (essa camada faz parte da matriz do Si, mas com regiões que sofreram corrosão e apresentam uma morfologia irregular em forma de dendritos, consequência do processo de preparação das amostras). Já as nanoplacas hexagonais de NiSi₂ estão no Si monocristalino, em uma camada mais abaixo dessa camada intermediária.

Como essas nanopartículas estão localizadas em diferentes profundidades a partir da superfície da amostra, o espalhamento por elas produzido, bem como o feixe de raios X incidente são atenuados, a depender do caminho que os raios X percorrem na amostra.

Como foi visto nas imagens de STEM ambas as espessuras, do filme fino e da camada intermediária que contém as nanoesferas de Ni, possuem o valor de aproximadamente 85 nm, enquanto a espessura da camada que contém as nanoplacas hexagonais de NiSi₂ é em torno de 103 nm.

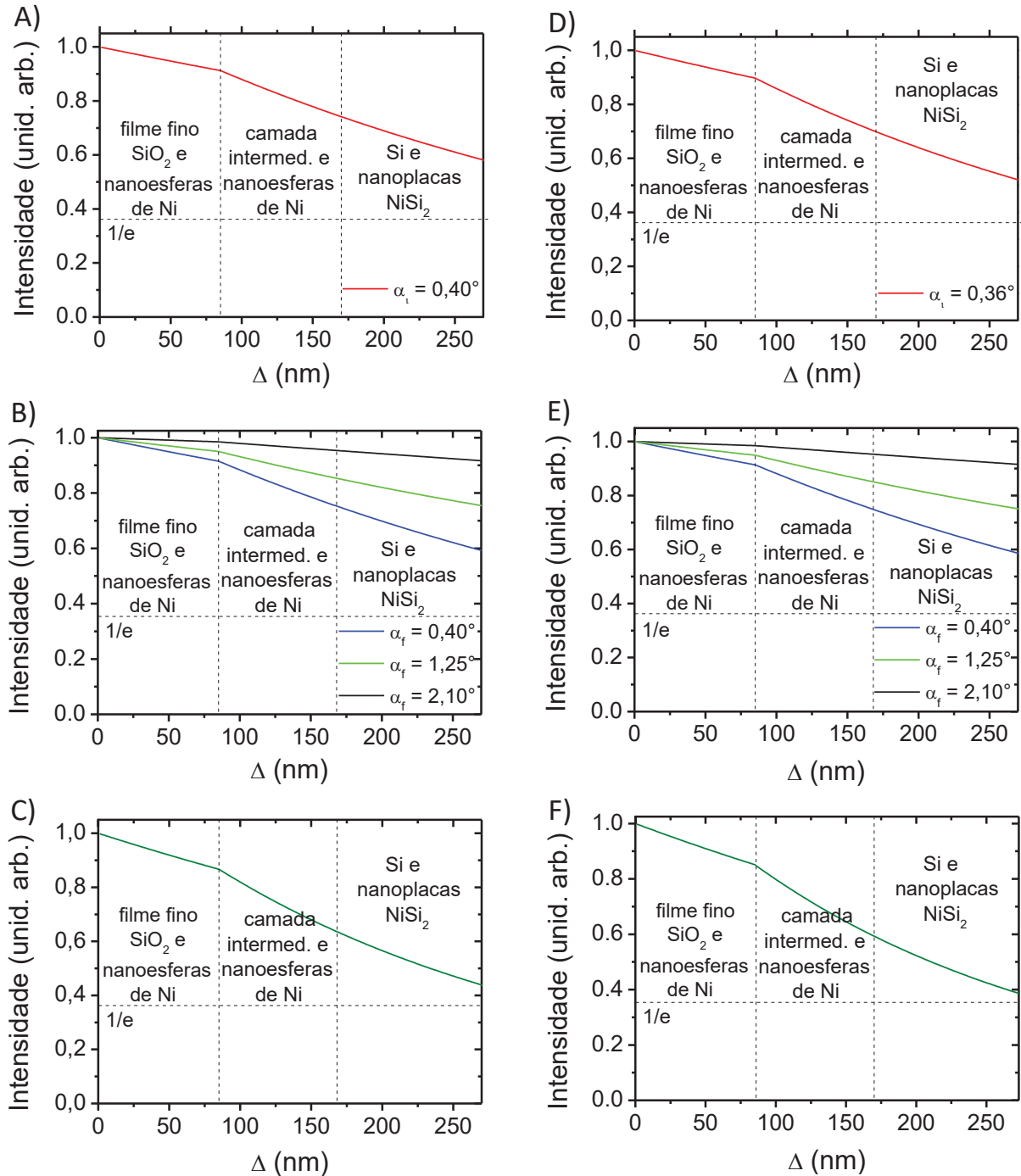
Para levar em conta os efeitos de absorção do feixe de raios X incidente e espalhado pelas nanopartículas em suas diferentes profundidades, nós obtemos os valores médios da atenuação A_1 , A_2 e A_3 das três camadas: filme fino de SiO₂, intermediária e da camada que estão as nanoplacas, respectivamente. Esses valores foram obtidos a partir da curva de atenuação do feixe de raios X em cada uma dessas camadas.

As curvas de atenuações A_1 , A_2 e A_3 nas três regiões foram obtidas considerando o ângulo de incidência α_i , os ângulos espalhados α_f e o comprimentos de onda incidente dos raios X (λ) usando um *software online* denominado *X-Ray Interactions With Matter*, disponível em <https://henke.lbl.gov/>, baseado no texto de Henke, Gullikson e Davis (1993).

Em nossos cálculos, levamos em conta a atenuação do feixe de raios X incidente e a atenuação do feixe de raios X espalhados. Consideramos o menor e o

maior ângulo de espalhamento na direção vertical α_f , calculando a média simples entre eles, obtendo a curva de atenuação espalhada média. A FIGURA 41 mostra as curvas de atenuação do feixe de raios X incidente, espalhado e total tanto para as medidas *ex situ* quanto para as medidas *in situ* realizadas neste trabalho.

FIGURA 41 – CURVA DAS ATENUAÇÕES DOS FEIXES RAIOS X INCIDENTE, ESPALHADO E TOTAL. EM A), B) E C) SÃO AS CURVAS DAS ATENUAÇÕES USADAS NAS AMOSTRAS *EX SITU* E EM D), E) E F) *IN SITU*.



FONTE: O autor (2020).

Para determinarmos a curva de atenuação total, multiplicamos a curva de atenuação do feixe de raios X incidente e a curva de atenuação média do feixe de raios X espalhado. A atenuação do feixe de raios X espalhados associado a cada valor de dos perfis de intensidade ao longo de q_z muda menos 2% e por simplicidade desconsideramos essa variação.

Essas curvas foram calculadas considerando que no nosso sistema não há uma mudança abrupta entre as interfaces Si:SiO₂ e a interface da camada intermediária e do Si devido aos resultados apresentados nesta tese. Por isso, não observamos degraus de atenuações nas interfaces mostradas nos gráficos da FIGURA 41, como seria esperado em sistemas cuja interfaces entre as camadas são bem definidas.

Consideramos que os valores médios das atenuações são os que encontramos quando estamos na metade da profundidade em cada uma das camadas apresentadas na figura anterior. Os valores dessas atenuações obtidas foram organizados na TABELA 3 de acordo com o arranjo experimental para as medidas *ex situ* e *in situ*.

TABELA 3 – ATENUAÇÃO MÉDIA ASSOCIADA A INTENSIDADE DE GISAXS PRODUZIDAS PELAS NANOESFERAS DE Ni E NANOPLACAS HEXAGONAIS DE NiSi₂ LOCALIZADAS NAS DIFERENTES CAMADAS DA AMOSTRA.

Arranjo exper.	Camada	Composição	Atenuação	
<i>ex situ</i>	SiO ₂	SiO ₂ e nanoesferas de Ni	A_1	1,074
	Intermediária do Si	Si e nanoesferas de Ni	A_2	1,353
	Si	Si e nanoplacas de NiSi ₂	A_3	1,912
<i>in situ</i>	SiO ₂	SiO ₂ e nanoesferas de Ni	A_1	1,084
	Intermediária do Si	Si e nanoesferas de Ni	A_2	1,409
	Si	Si e nanoplacas de NiSi ₂	A_3	2,092

FONTE: O autor (2021).

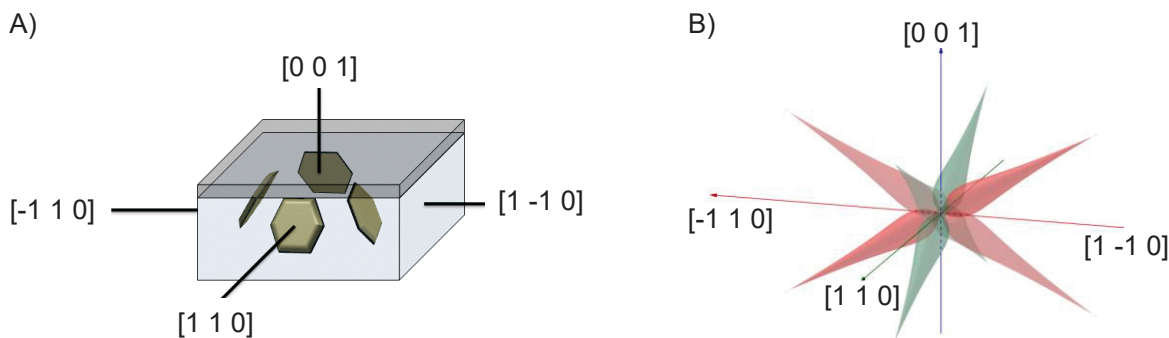
Pelas imagens de STEM e AFM mostradas nesta tese foi observado que a interface Si:SiO₂ é bastante rugosa e difusa. Esses resultados sugerem que as reflexões dos raios X, nessa interface, são suprimidas para valores de ângulo de incidência e espalhado longe do ângulo crítico de reflexão externa total α_c da amostra.

Como os valores dos ângulos de incidência e espalhados dos raios X selecionados para a análise de GISAXS são bem maiores que o α_c e ainda como interface Si:SiO₂ é rugosa, as reflexões internas são pequenas. Portanto, essas reflexões não foram consideradas nos cálculos de atenuação que foram apresentados na TABELA 3.

APÊNDICE 5 – REPRESENTAÇÃO DO ESPALHAMENTO DAS NANOPLACAS HEXAGONAIS DE NiSi_2 ENTERRADAS NO Si

Para melhor compreensão por parte do leitor das afirmações descritas nessa tese, mostraremos nesse apêndice a representação do espalhamento das nanoplacas hexagonais de NiSi_2 . A FIGURA 42 mostra a representação de como é o espalhamento produzido pelas nanoplacas hexagonais nas quatro famílias de plano (111) do Si(001).

FIGURA 42 – EM A) REPRESENTAÇÃO DAS NANOPLACAS HEXAGONAIS QUE CRESCEM ORIENTADAS NOS PLANOS $\{111\}$ DO Si E EM B) SUA INTENSIDADE NO ESPAÇO RECÍPROCO. AS CORES VERDE E VERMELHO UTILIZADAS EM B) SÃO SOMENTE PARA EVIDENCIAR O PLANO QUE OCORREM OS ESPALHAMENTOS. OS ESPALHAMENTOS EM VERDES ESTÃO CONTIDOS NO PLANO FORMADO PELOS VETORES DAS DIREÇÕES $[001]$ E $[110]$ E EM VERMELHO PELOS VETORES DAS DIREÇÕES $[001]$ E $[1-10]$.

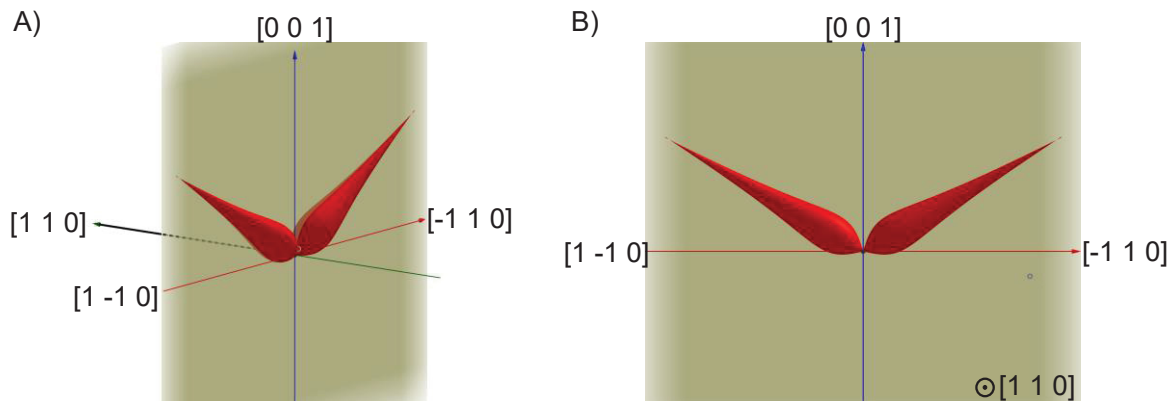


FONTE: O autor (2019).

Pela FIGURA 42B observa-se que existem oito direções possíveis para o espalhamento dessas nanoplacas quando o feixe de raios X incide perpendicularmente ao plano formado pelas direções $[001]$ e $[-110]$ do Si.

Entretanto, nas médias de GISAXS só observamos duas das oito direções de espalhamento, como é representado na FIGURA 43. As que estão na parte inferior ao plano composto pelas direções $[1-10]$ e $[110]$ são absorvidas pela amostra e as duas da parte superior que são paralelas à direção $[110]$ são: uma bloqueada pelo anteparo colocado na frente do detector de raios X e a outra produz o espelhamento no sentido contrário ao detector.

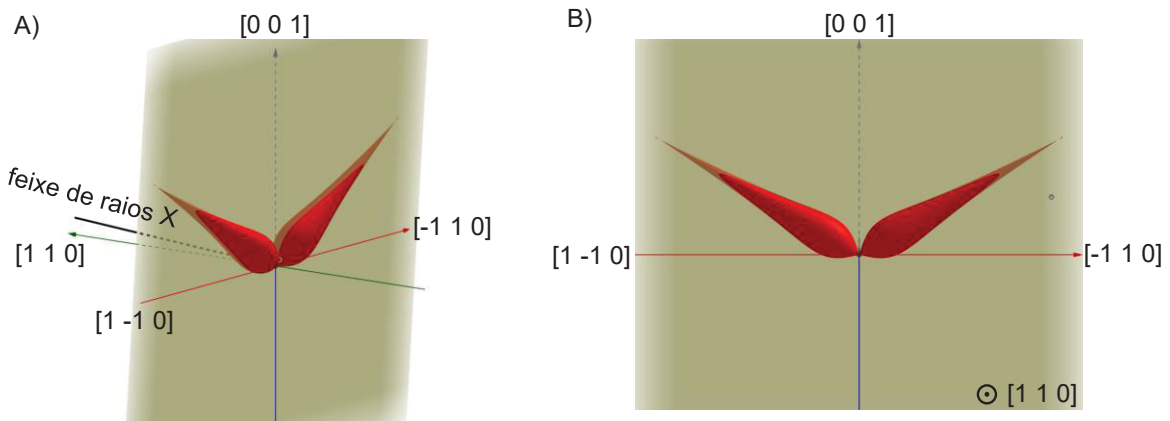
FIGURA 43 – INTENSIDADE DE GISAXS MEDIDA PELO DETECTOR QUANDO O FEIXE DE RAIOS X INCIDE PARALELAMENTE À COMPONENTE DA DIREÇÃO [110] DO Si. EM A) VISTA 3D DESSE ESPALHAMENTO E B) INTENSIDADE MEDIDA PELO DETECTOR.



FONTE: O autor (2019).

Além disso, ainda que temos que considerar que o feixe de raios X incide sobre o Si(001) com um ângulo rasante α_i , em relação à direção [110] do Si e isso faz com que o espalhamento observado no detector é uma fração menor do que o esperado se o feixe incidente fosse paralelo a essa direção, FIGURA 44.

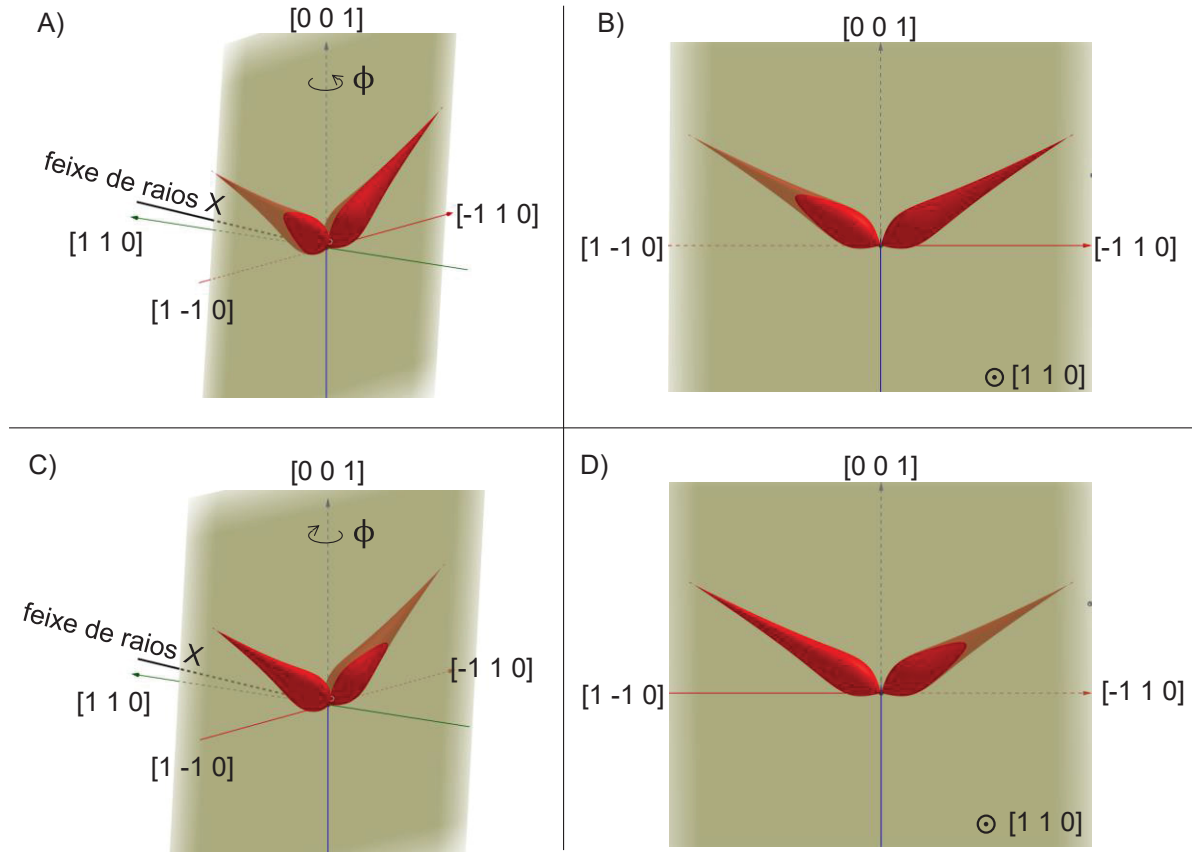
FIGURA 44 – INTENSIDADE DE GISAXS MEDIDA PELO DETECTOR CONSIDERANDO O ÂNGULO DE INCIDÊNCIA DO FEIXE DE RAIOS X EM RELAÇÃO À DIREÇÃO [110] DO Si. EM A) VISTA 3D DESSE ESPALHAMENTO E B) INTENSIDADE MEDIDA NO DETECTOR (A PARTE SOMBREADA NÃO É MEDIDA PELO DETECTOR DE RAIOS X).



FONTE: O autor (2019).

Outra consideração que temos que fazer é que as nanoplaquetas hexagonais podem ter um ângulo (ϕ) em relação a direção [001] do Si (ou eixo azimuthal) devido este não estar alinhado com o feixe de raios X incidente. Isso faz com que o padrão de espalhamento de raios X medido provenientes dessas nanoplaquetas tenham uma assimetria, FIGURA 45.

FIGURA 45 – INTENSIDADE DE GISAXS MEDIDA PELO DETECTOR CONSIDERANDO O ÂNGULO DE INCIDÊNCIA DO FEIXE DE RAIOS X EM RELAÇÃO À DIREÇÃO $[110]$ DO Si E A ROTAÇÃO EM RELAÇÃO À DIREÇÃO $[001]$ DO Si, EM A) VISTA 3D DO ESPALHAMENTO COM ROTAÇÃO ANTI-HORÁRIA, B) INTENSIDADE MEDIDA NO DETECTOR NESTE SENTIDO ANTI-HORÁRIO, C) VISTA 3D DO ESPALHAMENTO COM ROTAÇÃO HORÁRIA E D) INTENSIDADE MEDIDA NO DETECTOR NESTE SENTIDO HORÁRIO.



FONTE: O autor (2019).

Esses são os motivos pelos quais as imagens de GISAXS, obtidas pelo detector de raios X, apresentam assimetria da intensidade das pétalas referente às nanoplaquetas hexagonais de NiSi_2 .