

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

THIAGO PAULINO SCHUITEK

CRESCIMENTO ENDOTAXIAL DE NANOPLACAS DE  $\text{NiSi}_2$  E  $\text{CoSi}_2$  EM Si

CURITIBA PR

2024

THIAGO PAULINO SCHUITEK

CRESCIMENTO ENDOTAXIAL DE NANOPLACAS DE  $\text{NiSi}_2$  E  $\text{CoSi}_2$  EM Si

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física no Programa de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Área de concentração: *Física*.

Orientador: Guinther Kellermann.

CURITIBA PR

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Schuitek, Thiago Paulino  
Crescimento endotaxial de nanoplacas de NiSi<sub>2</sub> e CoSi<sub>2</sub> em Si /  
Thiago Paulino Schuitek. - Curitiba, 2024.  
1 recurso on-line: PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de  
Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.  
Orientador: Prof. Dr. Guinther Kellermann

1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Nanocristais. 3. Silicetos.  
I. Kellermann, Guinther. II. Universidade Federal do Paraná. III. Programa  
de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **THIAGO PAULINO SCHUITEK** intitulada: "**Crescimento Endotaxial de Nanoplacas de NiSi<sub>2</sub> e CoSi<sub>2</sub> em Si**", 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 mestre 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, 01 de Março de 2024.



GUINTHER KELLERMANN  
Presidente da Banca Examinadora



MARIO DE OLIVEIRA  
NETO  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA)



DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*Este trabalho é dedicado a todos que  
estão presentes, e aqueles que já se  
foram.*

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer a meu orientador Guinther Kellermann, pela ajuda e orientação durante a pesquisa, e pelo exemplo de como um bom físico deve ser.

Agradeço aos membros das bancas Drs. Dante Homero Mosca Júnior, José Pedro Mansueto Serbena, Camilla Karla Brites Queiroz Martins de Oliveira, Mario de Oliveira Neto e Fábio Furlan Ferreira. As sugestões e correções ajudaram e ajudarão na melhoria deste trabalho.

A minha família, que sempre esteve presente quando mais foi preciso. A meus amigos, pela companhia, risadas e discussões. A Valéria, pelo amor, companhia e sentido.

Ao suporte financeiro do CNPq.

A Myla, que não poderá estar no fim deste percurso.

*Talvez o que mais faça sentido,  
Seja a ausência deste,  
Cante uma música,  
Você é o homem piano.*

## RESUMO

Nanocompósitos formados por nanocristais de silicetos metálicos, tais quais  $\text{NiSi}_2$  e  $\text{CoSi}_2$ , crescidos em silício monocristalino têm atraído a atenção de diversos pesquisadores, uma vez que podem ser aplicados em aprimoramento de células solares, em contatos de circuitos integrados, emissores de elétrons por campo de ativação, controle da barreira em diodos do tipo Schottky e na construção de dispositivos termoelétricos. Por outro lado, como as propriedades desses materiais dependem do tamanho, forma e orientação das nanopartículas desses silicetos é importante conhecer os processos de preparação que permitam produzi-los com a morfologia que confira aos mesmos as propriedades desejadas. Esta dissertação teve como objetivos principais: (i) melhorar a reprodutibilidade do processo utilizado na preparação desses dissilicetos em uma fina camada próxima da superfície de *wafers* de Si monocristalinos, (ii) estudar o efeito da temperatura de tratamento térmico na faixa entre 320 °C e 700 °C no tamanho final dos nanocristais de  $\text{NiSi}_2$  e  $\text{CoSi}_2$ , e (iii) estudar o efeito da orientação cristalográfica da superfície dos *wafers* de Si no tamanho final e orientação dos nanocristais de  $\text{NiSi}_2$ . As amostras foram estudadas pelas técnicas de espalhamento de raios X a baixo ângulo, reflectometria de raios X, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e fotoluminescência. No método de preparação proposto, após a remoção do óxido nativo, deposita-se o sal do nitrato metálico diretamente sobre o *wafers* e submete-se a amostra a tratamento térmico em atmosfera redutora de 5%  $\text{H}_2$  + 95% He. A mesma quantidade de sal foi depositada em todas as amostras. O tratamento térmico em temperaturas favoráveis permite a difusão dos átomos metálicos no *wafers* e a posterior formação e crescimento dos dissilicetos de Ni e Co. Os resultados mostraram a formação de nanoplacas desses silicetos com forma aproximadamente hexagonal e com certa dispersão em tamanho. Observou-se que a formação das nanoplacas se dá em uma fina camada a cerca de 40 nm da superfície do *wafers*. Entre esta camada e a superfície do Si ocorre a formação de uma camada de Si poroso com poros de diâmetro médio de 30 Å que se originam do processo de ataque químico utilizado na remoção da camada de óxido nativa. Os resultados de espalhamento de raios X a baixo ângulo mostraram que independentemente da orientação cristalinas dos *wafers* a superfície maior das nanoplacas é sempre paralela a um dos planos da família cristalográfica {111} do Si. O estudo do efeito da temperatura de tratamento térmico na morfologia das nanoplacas mostrou que as temperaturas mínimas de formação dos dissilicetos de Ni e Co são 350 e 500 °C, respectivamente. Este estudo mostrou ainda que para temperaturas superiores a 400 °C as nanoplacas de  $\text{NiSi}_2$  atingem um tamanho limite com valores médios de diâmetro e espessura de 800 Å e 20 Å, respectivamente. Para as nanoplacas de  $\text{CoSi}_2$  não se observou variação significativa do tamanho final com a temperatura. Nesse caso os valores médios de diâmetro e espessura foram 300 Å e 15 Å, respectivamente.

Palavras-chave: Nanocompósitos,  $\text{NiSi}_2$ ,  $\text{CoSi}_2$

## ABSTRACT

Nanocomposites formed by nanocrystals of metallic silicides, such as NiSi<sub>2</sub> and CoSi<sub>2</sub>, grown in monocrystalline silicon, have attracted the attention of various researchers, as they can be applied in enhancing solar cells, integrated circuit contacts, field emission electron emitters, Schottky diode barrier control, and as thermoelectric material. On the other hand, since the properties of these materials depend on the size, shape, and orientation of the nanoparticles of these silicides, it is important to understand the preparation processes that allow them to be produced with the morphology that confers the desired properties to them. This dissertation had the following main objectives: (i) to improve the reproducibility of the process used in the preparation of these disilicides in a thin layer near the surface of monocrystalline Si wafers, (ii) to study the effect of heat treatment temperature in the range between 320 °C and 700 °C on the final size of the nanocrystals of NiSi<sub>2</sub> and CoSi<sub>2</sub>, and (iii) to study the effect of the crystallographic orientation of the Si wafer surface on the final size and orientation of the nanocrystals of NiSi<sub>2</sub>. The samples were studied by small-angle X-ray scattering, X-ray reflectometry, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and photoluminescence techniques. In the proposed preparation method, after removing native oxide, the metal nitrate salt is directly deposited onto the wafer, and the sample is subjected to a thermal treatment in a reducing atmosphere of 5% H<sub>2</sub> + 95% He. The same amount of salt was deposited on all samples. The thermal treatment at a favorable temperature allows for the diffusion of metal atoms into the wafer and the subsequent formation and growth of Ni and Co disilicides. The results showed the formation of nanoplates of these silicides with an approximately hexagonal shape and with some size dispersion. It was observed that the formation of the nanoplates occurs in a thin layer of Si about 40 nm from the wafer surface. Between this layer and the Si surface, the formation of a porous Si layer with pores of an average diameter of 30 Å occurs, originating from the chemical etching process used to remove the native oxide layer. Small-angle X-ray scattering results showed that regardless of the crystallographic orientation of the wafer surface, the larger surface of the nanoplates is always parallel to one of the planes of the Si{111} crystallographic form. The study of the effect of the thermal treatment temperature on the morphology of the nanoplates showed that the minimum formation temperatures of Ni and Co disilicides are 350 and 500 °C, respectively. This study also showed that for temperatures above 400 °C, the NiSi<sub>2</sub> nanoplates reach a limit size with average diameter and thickness values of 800 Å and 20 Å, respectively. For the CoSi<sub>2</sub> nanoplates, no significant variation in the final size with temperature was observed. In this case, the average diameter and thickness values were 300 Å and 15 Å, respectively.

Keywords: Nanocomposites, NiSi<sub>2</sub>, CoSi<sub>2</sub>

## LISTA DE FIGURAS

2.1	Diagrama de fases do sistema binário Ni-Si. . . . .	17
2.2	Estrutura cristalina dos silicetos de níquel. . . . .	18
2.3	Estruturas cristalinas dissilicetos e silício. . . . .	18
2.4	SEM fases com e sem camada de SiO <sub>2</sub> . . . . .	19
2.5	Aumento da absorção do espectro solar . . . . .	20
2.6	Densidade de corrente de emissores de elétrons de NiSi <sub>2</sub> . . . . .	22
2.7	ZT de termoelétrico de nanopartículas de NiSi <sub>2</sub> . . . . .	24
3.1	Fluxograma de preparação das amostras . . . . .	25
3.2	Crescimento in situ das nanopartículas hexagonais. . . . .	27
3.3	Curvas de tratamento térmico. . . . .	28
3.4	Arranjo experimental para medidas de SAXS e GISAXS . . . . .	29
3.5	Esquema de montagem para uma medida de reflectometria . . . . .	31
3.6	Esquema de reflexão e refração para incidência de feixe de raios X. . . . .	32
3.7	Esquema de correção de área refletida em medida de reflectometria. . . . .	33
3.8	Esquema de medida de difração por ângulo rasante. . . . .	35
3.9	Esquema da varredura de uma medida de SEM. . . . .	36
3.10	Arranjo de uma medida convencional de microscopia eletrônica. . . . .	36
3.11	Esquema de uma medida de fotoluminescência . . . . .	38
4.1	GID do níquel residual e teórico de pó de níquel. . . . .	41
4.2	GID antes e depois da remoção em amostra. . . . .	42
4.3	Ajuste de reflectometria da superfície das diferentes orientações. . . . .	43
4.4	Densidade eletrônica obtida por reflectometria. . . . .	44
4.5	Medidas de luminescência para o intervalo de 500-1100 nm. . . . .	45
4.6	Medidas de luminescência para o intervalo de 300-600 nm . . . . .	45
4.7	Imagem de SEM com diâmetro de nanopartículas. . . . .	46
4.8	Imagem de SEM com EDS . . . . .	47
4.9	Imagem de SEM com forma hexagonal. . . . .	48
4.10	Imagem de SEM mostrando uma nanoplaca com ângulo de plano indicado. . . . .	48
4.11	Identificação de espalhamento isotrópico e anisotrópico característico das amostras. . . . .	49
4.12	Identificação das grandezas caracterizadas das nanopartículas. . . . .	50
4.13	Comparação de Ajuste de dados com e sem espalhamento isotrópico. . . . .	51
4.14	Ajuste de imagem 2D de amostra de níquel em orientação 001. . . . .	52

4.15	Diâmetro e espessura das nanoplacas de NiSi <sub>2</sub> em função da temperatura de tratamento térmico. . . . .	53
4.16	Ajuste imagem amostra 700 °C cobalto de orientação (001). . . . .	54
4.17	Ajuste amostra níquel orientação 110. . . . .	57
4.18	Ajuste amostra níquel orientação 111. . . . .	57
4.19	Orientação nanoplacas em silícios de orientação [001], [110] e [111] . . . . .	59

## LISTA DE TABELAS

4.1	Parâmetros de ajuste das medidas de reflectometria. . . . .	43
4.2	Tamanhos associados as nanoplacas hexagonais de níquel em função da temperatura de tratamento. . . . .	53
4.3	Tamanhos associados as nanoplacas hexagonais de cobalto em função da temperatura de tratamento. . . . .	54
4.4	Tamanhos associados aos nanoporos esféricos em função do tempo de ataque químico. . . . .	56
4.5	Tamanhos associados as nano-placas hexagonais de NiSi <sub>2</sub> em função do tempo de ataque químico. . . . .	56
4.6	Tamanhos associados as nano-placas hexagonais de NiSi <sub>2</sub> em função da orientação do substrato de Si. . . . .	60
4.7	Tamanhos associados aos nanoporos esféricos e função da orientação do substrato de Si. . . . .	61

## LISTA DE ACRÔNIMOS

ACS	<i>American Chemical Society</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
GID	<i>Grazing Incidence Diffraction</i>
GISAXS	<i>Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering</i>
PA	<i>pro analyse</i>
PLS	<i>Photoluminescence Spectroscopy</i>
PM	Peso Molecular
SAXS	<i>Small-Angle X-ray Scattering</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
TEOS	Tetraetilortosilicato
UFPR	Universidade Federal do Paraná

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
1.1	JUSTIFICATIVA	15
1.2	OBJETIVOS	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>17</b>
2.1	DIFUSÃO DE ÁTOMOS DE NÍQUEL EM SILÍCIO E TEMPERATURA DE FORMAÇÃO DE SILICETOS DE NÍQUEL.	17
2.2	APLICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE $\text{NiSi}_2$ EM SILÍCIO	20
2.2.1	Absorção de Espectro Solar.	20
2.2.2	Barreira Schottky	21
2.2.3	Campo elétrico de ativação	21
2.2.4	Termoeletricidade.	22
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>25</b>
3.1	PRODUÇÃO DAS NANOPLACAS	25
3.1.1	Corte e Limpeza das Lâminas de Silício	26
3.1.2	Remoção da camada de óxido de silício	26
3.1.3	Deposição do nitrato de níquel hexa-hidratado	26
3.1.4	Tratamento Térmico.	27
3.2	ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO	28
3.3	REFLECTOMETRIA DE RAIOS X	30
3.3.1	Arranjo instrumental	30
3.3.2	Índice de refração	32
3.3.3	Efeito do tamanho finito da amostra e seção reta do feixe de raios X	33
3.3.4	Comportamento para grandes valores de ângulo de incidência	34
3.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR ÂNGULO RASANTE.	34
3.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	35
3.6	ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA	37
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>39</b>
4.1	OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE SÍNTESE DAS NANOPLACAS	39
4.2	MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM ÂNGULO RASANTE	40
4.3	MEDIDAS DE REFLECTOMETRIA DE RAIOS X	42
4.4	ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA	44
4.5	MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	46

4.6	MEDIDAS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO EM INCIDÊNCIA RASANTE . . . . .	49
4.6.1	Estudo da relação Morfologia x Temperatura de Tratamento. . . . .	52
4.6.2	Influência do ataque químico nos tamanhos finais . . . . .	55
4.6.3	Efeito da orientação cristalográfica da superfície dos <i>wafers</i> de Si na formação das nanoplacas de dissiliceto de níquel e nos nanoporos . . . . .	56
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>63</b>
<b>6</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS . . . . .</b>	<b>64</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>65</b>
	<b>APÊNDICE A – AMPLITUDE DE ESPALHAMENTO DAS NANOESFERAS . . . . .</b>	<b>69</b>
	<b>APÊNDICE B – AMPLITUDE DE ESPALHAMENTO DAS NANOPLACAS . . . . .</b>	<b>70</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais nanocompósitos vêm sendo um tópico de crescente interesse de diversos pesquisadores. Isso ocorre devido às propriedades distintas apresentadas por esses materiais, que permitem uma grande diversidade de aplicações, tais como: a miniaturização de circuitos, melhoria de propriedades ópticas, atuação como catalizadores, e no transporte de medicamentos.

Nanopartículas de silicetos de níquel podem ser aplicadas na nanoeletrônica dado a sua alta condutividade elétrica, como foi demonstrado na produção de nanofios de  $\text{NiSi}_2$  por Lee et al. 2009. Estes silicetos possuem ainda propriedades de histerese elétrica, permitindo a fabricação de dispositivos de memória de baixo consumo, quando envoltos em  $\text{SiO}_2$  (Yeh et al., 2005). Possuem ainda propriedades magnéticas dependentes da temperatura, com ferromagnetismo fraco em temperatura ambiente e super-magnetismo em altas temperaturas, o que os tornam candidatos em aplicações como ferro-fluidos, imageamento e separação magnética (Chen et al., 2014).

A fase de siliceto formada pode ser controlada por diferentes métodos de produção. Em estudo realizado por Teodorescu et al. 2001, a estabilidade térmica das fases  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  foi obtida, com temperatura de degradação em outras fases de 400 °C, e 860 °C respectivamente. A fase  $\text{NiSi}_2$  possui temperatura de degradação obtida por métodos de primeiros princípios por Connétable e Thomas 2011 próxima a 1000 °C. De forma que esta é a fase de dissiliceto com maior estabilidade térmica em matrizes de silício.

Por conta destas propriedades e suas possíveis aplicações, métodos de preparação desses silicetos são de grande interesse. Em particular, nanopartículas de  $\text{NiSi}_2$  em silício. Este siliceto é um bom condutor elétrico e possui estrutura cristalina próxima da do silício, podendo ser utilizado como material de contato em circuitos miniaturizados, diodos de barreira Schottky para aplicações em altas frequências (Schwarz et al., 2023) e aumento da absorção do espectro luminoso em células solares a base de Si (Sachan et al., 2013b). Estudos teóricos e experimentais mostraram ainda o que o compósito formado por nanocristais de  $\text{NiSi}_2$  em Si possui excelentes propriedades termoelétricas (Eaksuwanchai et al., 2017).

Um método descrito por (da Silva Costa et al., 2022) permite a produção de nanoplacas de  $\text{NiSi}_2$  bem orientadas em *wafers* de silício de orientação (001). Neste método, a produção dos dissilicetos de Ni é obtida a partir da preparação de um filme fino dopado com Ni sobre o Si seguido de tratamento térmico em temperatura que permita a difusão dos átomos de Ni do filme fino para o *wafers*, próximo a superfície do *wafers*, e a posterior reação dos átomos de Ni com os átomos de Si. A deposição do filme se dá em duas etapas. Primeiro se deposita uma solução de um sal de Ni e em seguida um filme fino de um gel de TEOS(Tetraetilortossilicato). Durante o tratamento térmico ocorre a evaporação dos voláteis e a formação de um filme poroso de  $\text{SiO}_2$  recobrando o filme fino do sal. O tratamento térmico ocorre na presença de  $\text{H}_2$ , que difunde através do filme de  $\text{SiO}_2$  poroso, permitindo a redução do óxido de Ni que se forma depois da decomposição do sal. Por fim, obtém-se um filme fino sobre o *wafers* contendo átomos de Ni dispersos em seu interior.

Foi demonstrado que esse método de preparação leva à formação de nanocristais de  $\text{NiSi}_2$  em uma fina camada do Si próximo à superfície do *wafers*. Medidas de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que esses nanocristais tinham forma de placas aproximadamente hexagonais. Observou-se que essas nanoplacas cresciam com suas superfícies maiores sempre paralelas aos planos da forma cristalográfica {111} do silício.

Quando crescidos no interior de matrizes de silício, nanocristais de silicetos de níquel e de cobalto possuem fases em que o crescimento é facilitado, sendo estas  $\text{NiSi}_2$  e  $\text{CoSi}_2$ , por possuírem uma estrutura cristalina cúbica e com parâmetros de rede muito próximos ao da estrutura cristalina do Si, evitando o aparecimento de tensões na rede cristalina.

O mesmo método de preparação havia sido anteriormente utilizado com sucesso na preparação de nanocristais de  $\text{CoSi}_2$  nos *wafers* de Si(001), Si(110) e Si(111) (Kellermann et al., 2012). Entretanto, o método descrito em (da Silva Costa et al., 2022) não permitia a síntese de nanocristais do siliceto  $\text{NiSi}_2$  em *wafers* de silícios com orientações distintas da Si(001), como por exemplo nos *wafers* Si(110) e Si(111). Além disso, o método não é tão reproduzível, uma vez que nem sempre se observava a formação dos nanocristais de  $\text{NiSi}_2$  nos *wafers* de Si(001).

O estudo de síntese de nanopartículas de níquel em diferentes orientações é importante uma vez que, as diversas aplicações tecnológicas costumam utilizar *wafers* de silício com orientação preferencial, por conta da dependência da orientação do substrato na solubilidade de dopantes (Fair, 1975), na oxidação e na taxa de ataque químico (Sato et al., 1998).

Nessa dissertação é apresentado um processo de preparação de nanocristais de  $\text{NiSi}_2$  baseado na proposta dada em (da Silva Costa et al., 2022), que pode ser estendido para formação de  $\text{CoSi}_2$ , mas com algumas alterações que mostraram conduzir à sínteses mais confiáveis, sempre resultando na formação dos dissilicetos em todas as preparações realizadas. O novo método foi utilizado para a preparação de nanocristais de  $\text{NiSi}_2$  em *wafers* de silícios com superfícies Si(110) e Si(111) resultado exitoso na obtenção dos silicetos de  $\text{NiSi}_2$  também nesses *wafers*.

Além do aperfeiçoamento do processo de síntese foram estudados os efeitos da orientação cristalográfica dos *wafers* de Si na formação dos dissilicetos de Ni e o efeito da temperatura de tratamento térmico no tamanho final e número de nanocristais de dissilicetos de Ni e Co.

A dissertação descreve a caracterização da morfologia final dos nanocristais nas diferentes amostras utilizando diversas técnicas de caracterização estrutural, que incluíram: a microscopia eletrônica de varredura, a difração de raios X, a reflectometria de raios X e o espalhamento de raios X a baixo ângulo.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Nanocompósitos formados por dissilicetos de níquel em Si apresentam propriedades físicas com possíveis aplicações tanto em nanoeletrônica, quanto em dispositivos termoeletrônicos e em células solares. Podem ainda ser integrados em tecnologias atuais usadas para o silício para aplicações em nanodispositivos (Lee et al. 2009; Sachan et al. 2013a).

Entretanto, alguns dos mecanismos de formação desses silicetos em Si não são conhecidos em sua totalidade, uma vez que diferentes métodos de síntese levam à formação de silicetos com tamanho médio e dispersão em tamanho distintos. Desta forma os processos de produção e crescimento de nanopartículas de siliceto de níquel e cobalto requerem uma maior investigação.

Alguns dos métodos de produção possuem dificuldade no controle da aglomeração de nanopartículas. Além disso, métodos que conseguem evitar a aglomeração, necessitam muitas vezes da utilização de equipamentos sofisticados, ambientes de alto vácuo, e técnicas avançadas. Por conta disto, o custo de preparação das nanopartículas utilizando esses métodos é alto. Buscam-se então métodos alternativos de síntese, com baixo custo e aplicação em larga escala, mas que ainda permitam o controle no tamanho e evitem a aglomeração destas nanopartículas.

No desenvolvimento deste trabalho é proposto uma nova metodologia para a preparação de nanopartículas de di-silicetos de níquel ( $\text{NiSi}_2$ ) e de cobalto ( $\text{CoSi}_2$ ) integradas à rede do silício em *wafers* de Si monocristalinos que permite a obtenção dos nanocristais sobre grandes áreas de superfície, com forma e orientação bem definidas.

## 1.2 OBJETIVOS

A dissertação possui os seguintes objetivos:

1. Aperfeiçoar o método de síntese utilizado na preparação de nanocristais de  $\text{NiSi}_2$  em *wafers* de Si(001) monocristalino. Os melhoramentos visam aumentar a taxa de sucesso na obtenção dos nanocristais desses dissilicetos e maior reprodutibilidade na síntese. Desse modo será possível determinar o efeito de diferentes parâmetros de preparação no tamanho médio e número de nanocristais formados;
2. Sintetizar nanocristais de  $\text{NiSi}_2$  em *wafers* de silício com as orientações cristalográficas (111) e (110);
3. Utilizar o método aprimorado na síntese de nanosilicetos de  $\text{NiSi}_2$  e  $\text{CoSi}_2$  em Si(100) para estudar o efeito da temperatura de tratamento térmico na morfologia final dos nanocristais para cada tipo de siliceto.
4. Realizar um estudo da dependência dos nanoporos formados no ataque químico de  $\text{HF}+\text{HNO}_3$  nos tamanhos finais das nanoplacas de  $\text{NiSi}_2$

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 DIFUSÃO DE ÁTOMOS DE NÍQUEL EM SILÍCIO E TEMPERATURA DE FORMAÇÃO DE SILICETOS DE NÍQUEL

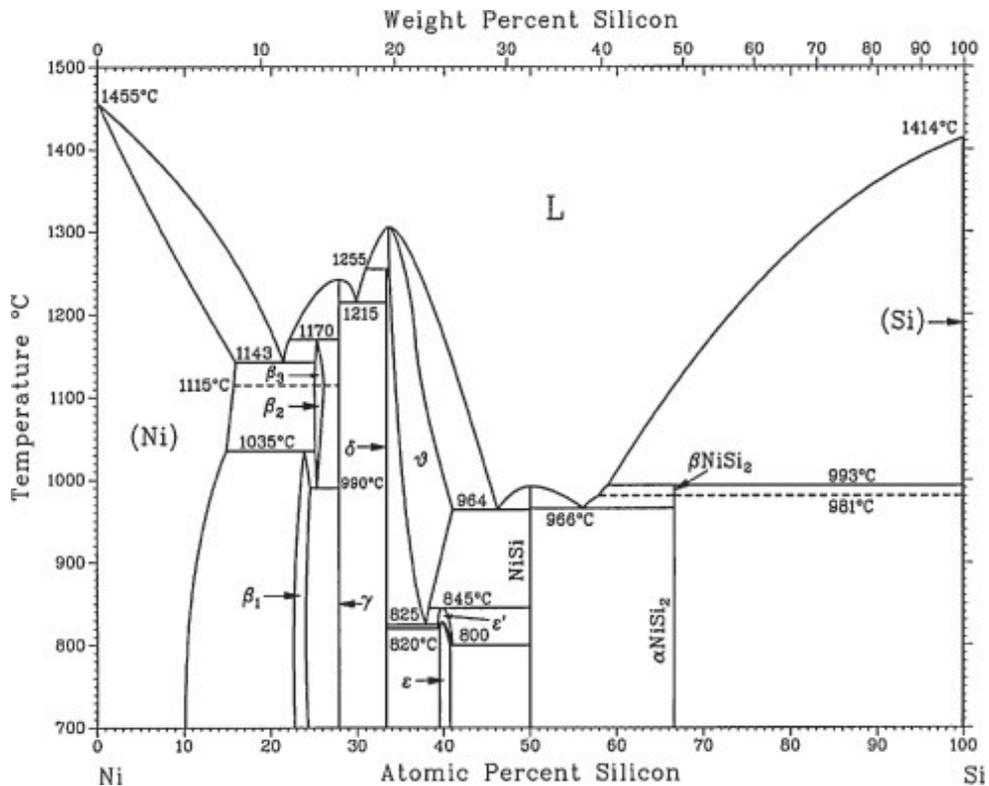
É dado na literatura por (Nishi e Doering, 2000) que a difusão do níquel em silício segue a lei de Flick:

$$D = D_0 \exp\left\{-\frac{Q}{k_B T}\right\} \quad (2.1)$$

sendo  $D_0$  uma constante de valor  $(1.69 \pm 0.74) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ , e  $Q$  a energia de ativação com valor  $(-0.15 \pm 0.04) \text{ eV}$ , obtidos em medidas recentes por (Lindroos et al., 2013). O coeficiente de difusão do níquel no silício é dez vezes maior que o coeficiente de difusão do silício no níquel, desta maneira em um sistema Ni + Si, o níquel difunde no silício.

Conforme os átomos de Ni são difundidos na matriz de Si, ocorre a reação química destes, formando silicetos de níquel. A fase formada, e o tamanho dos silicetos pode depender de vários parâmetros, tais como quantidade de níquel disponível, temperatura de tratamento térmico, existência de defeitos facilitadores de nucleação, entre outros.

Figura 2.1: Diagrama de fases do sistema binário Ni-Si.



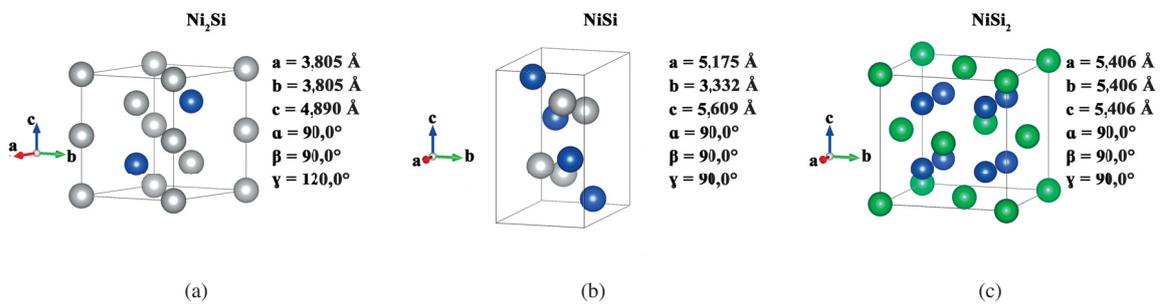
FONTE: Connétable e Thomas 2011.

A figura 2.1, mostra o diagrama de equilíbrio concentração versus temperatura da liga níquel-silício, obtido a partir de simulações de primeiros princípios utilizando DFT (*Density Functional theory*) por Connétable e Thomas 2011.

Os silicetos podem ser formados em temperaturas mais baixas do que as apresentadas no diagrama de fases da figura 2.1, quando têm-se camadas finas de níquel depositadas sobre o silício, assim como observado em Berning e Levenson 1978, Falke et al. 1997, Ikarashi 2010 e Mondon et al. 2014, nos quais há a formação de silicetos para temperaturas inferiores à 500 °C.

As principais fases de silicetos de níquel presentes na literatura são  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$  e  $\text{NiSi}_2$ , e possuem estrutura cristalina hexagonal, ortorrômbica e cúbica respectivamente, como observa-se na figura 2.2. Vale ressaltar que a fase  $\beta\text{NiSi}_2$  é instável e só foram observadas na literatura presente estruturas do dissiliceto com fase  $\alpha\text{NiSi}_2$ , de forma que quando citado nesta dissertação, a fase referida é a  $\alpha$ .

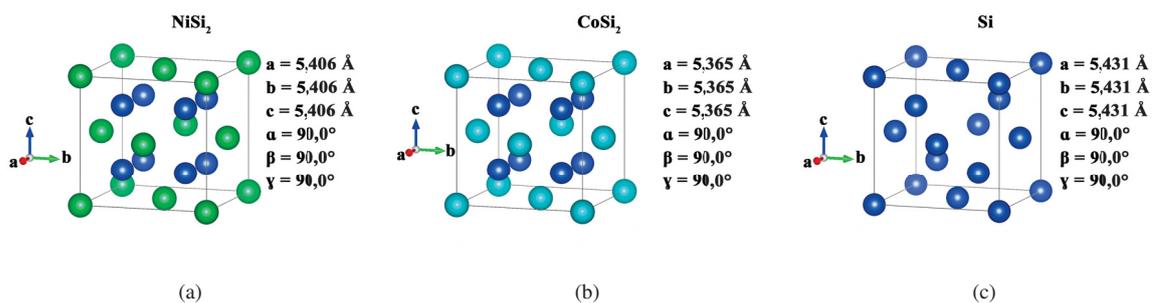
Figura 2.2: Estrutura cristalina dos silicetos de níquel (a)  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , (b)  $\text{NiSi}$  e (c)  $\text{NiSi}_2$ , com parâmetros de rede indicados para cada fase.



FONTE: O autor (2023).

Destaca-se que o dissiliceto de níquel possui estrutura cristalina muito próxima do silício, com rede cúbica e parâmetros de rede próximos. Além disso, o dissiliceto de cobalto, que também é estudado nesta dissertação, possui uma rede cristalina também próxima, como pode ser observado na figura 2.3.

Figura 2.3: Estrutura cristalina de (a)  $\text{NiSi}_2$ , (b)  $\text{NiSi}$  e (c)  $\text{NiSi}_2$ , com parâmetros de rede indicados.



FONTE: O autor (2023).

Esta similaridade entre as estruturas cristalinas favorece a formação destas fases de dissilicetos no interior de uma matriz de silício, uma vez que há uma menor tensão gerada pelo deslocamento dos átomos da matriz. Além disso, por conta desta proximidade espera-se que o crescimento de dissilicetos se dê de forma coerente na matriz, com a orientação cristalina seguindo a do substrato.

Um *wafers* de Si possui geralmente uma camada de óxido de silício nativo advindo dos processos de fabricação, e da própria reação com o oxigênio atmosférico. Esta camada de óxido forma uma barreira de difusão entre o níquel depositado e o silício, devido ao coeficiente de difusão

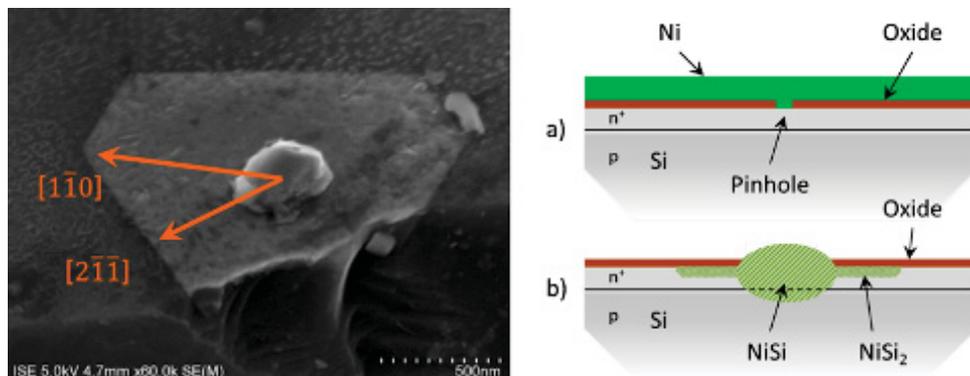
do Ni no  $\text{SiO}_2$  que possui constante de difusibilidade  $D_0$  entre  $[2, 2 \times 10^{-9} \text{ e } 7, 2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}]$ , e energia de ativação  $Q$  de  $(-1, 60 \pm 0, 10 \text{ eV})$ , no intervalo de temperatura de  $[1150\text{K a } 1375\text{K}]$  (Ghoshtagore, 1969), desta forma a difusão do níquel no óxido é diversas ordens de grandeza menor do que a difusão no silício, portanto quanto mais espessa a camada de óxido, menor a probabilidade da difusão do Ni para o Si em baixas temperaturas.

Para a remoção do  $\text{SiO}_2$  nativo, costuma-se fazer um ataque químico utilizando ácido fluorídrico, que serve como agente removedor do óxido. O ataque produzido por este, segue a reação:



De acordo com Mondon et al. 2014, o silício reage rapidamente com o  $\text{O}_2$  atmosférico, e uma camada de  $\text{SiO}_2$  é formada rapidamente após a remoção do óxido, contendo 2 a 3 átomos de silício de espessura, que controla a fase formada do siliceto. De acordo com esse trabalho, quando uma camada fina de óxido está presente, a fase formada predominantemente formada no Si é a de composição  $\text{NiSi}_2$ . Quando não há a camada de óxido e uma camada relativamente espessa de Ni é depositada diretamente sobre o *wafers*, passa a haver uma maior quantidade de Ni disponível para a reação no substrato de Si. Nesse caso, fases com maior concentração de níquel, como o  $\text{NiSi}$  e  $\text{Ni}_2\text{Si}$  são observadas num primeiro momento. A presença destas fases pode ser vista na figura 2.4, que demonstra a dependência da camada de óxido para a fase formada.

Figura 2.4: Imagem de SEM de nanopartícula de  $\text{NiSi}_2$  com nanopartícula de  $\text{NiSi}$ , demonstrando a dependência da camada de  $\text{SiO}_2$  na fase formada do siliceto de níquel (esquerda), e (a) um esquema utilizado para formação destas nanopartículas, tendo sido depositado um filme fino de níquel sobre uma amostra com uma camada fina de óxido de silício, que foi removida deixando o silício exposto em uma pequena área (*pinhole*), e (b) esquema de estrutura formada deste processo.



FONTE: Mondon et al. 2014.

Para tempos e temperaturas de tratamento térmico maiores, os átomos de níquel difundem mais na matriz de silício, e essas fases vão dando lugar a fase mais pobre de níquel  $\text{NiSi}_2$ .

O ácido fluorídrico pode ainda ser utilizado na produção de silício poroso (Karbassian, 2018), através de várias técnicas, sendo uma destas a técnica de *stain etching* que consiste em utilizar uma mistura de HF com um agente oxidante forte, como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{KIO}_3$ , que reagem com o silício formando  $\text{SiO}_2$ , que é removido pelo ácido fluorídrico, e forma poros com ordenação aleatória na superfície.

Quando os átomos de níquel adentram poros, ocorre um aumento na concentração de níquel na superfície, que devido a uma maior área superficial dada pela porosidade, pode facilitar o processo de difusão do Ni para o interior do silício monocristalino, e, por conseguinte um aumento na produção dos silicetos.

## 2.2 APLICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE NiSi<sub>2</sub> EM SILÍCIO

Quando produzidos em escala nanométrica, alguns materiais possuem propriedades termodinâmicas, elétricas, ópticas e elásticas distintas deste mesmo material em escala macroscópica (Abdullah et al., 2018).

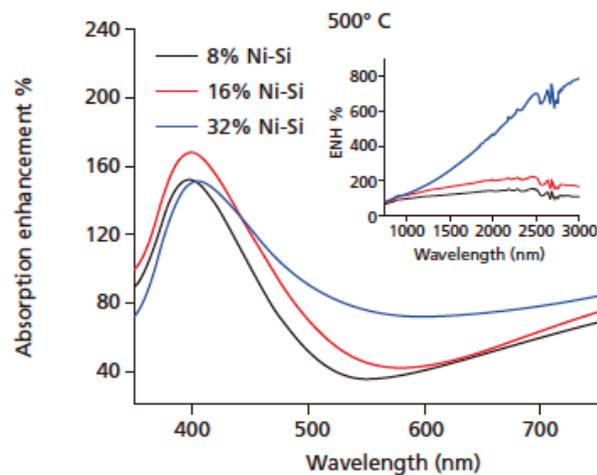
Nas próximas subseções serão apresentadas propriedades e aplicações das nanopartículas de NiSi<sub>2</sub>.

### 2.2.1 Absorção de Espectro Solar

Atualmente um dos materiais mais utilizados para a confecção de células solares é o silício. Estas são capazes de absorver uma grande faixa do espectro solar e converter esta energia absorvida em energia elétrica através do efeito fotovoltaico de semicondutores. O silício sozinho, entretanto, possui uma baixa absorção do espectro solar devido a uma alta refletividade deste material. Portanto, uma das estratégias que pode ser utilizada para o aumento da eficiência das células solares a base de silício é aumentar a absorção dessas células na faixa do espectro solar.

Vários trabalhos têm reportado aumento na absorção do espectro solar ao utilizar o aprisionamento da luz em filmes finos de silício, quando nanopartículas de Au, Ag, SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> são adicionadas. O uso de nanopartículas de NiSi<sub>2</sub> por Sachan et al. 2013a em um nanocompósito de silício, mostrou um aumento da absorção integrada de até 85% no espectro visível e 150% no infravermelho, em amostras tratadas a 500 °C, em comparação a filmes finos de silício de referência, sem a presença de nanopartículas de dissiliceto de níquel, como observado na figura.

Figura 2.5: Aumento da absorção em função do comprimento de onda correspondente, para o intervalo de luz visível e infravermelho, de amostras tratadas em 500 °C no estudo de Sachan et al. 2013a.



FONTE: Sachan et al. 2013a.

Uma outra técnica utilizada para o aumento da absorção do espectro é fazer uma texturização da superfície (Arias et al., 2019), por meio de um ataque químico catalisado por nanopartículas de prata, utilizando uma solução de HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esta técnica utiliza os nanoporos formados na superfície do silício, como uma forma de filme antireflexão, baseado na interferência destrutiva da luz. Para nanoporos de tamanho médio igual a 0,4 nm, observou-se um aumento de 6,2% na eficiência.

Estes trabalhos demonstram que a utilização de nanopartículas metálicas e de porosidade em escala nanométrica em silício tem potencial para aumentar a eficiência de células solares baseadas em silício.

### 2.2.2 Barreira Schottky

Quando ocorre a junção entre um metal e um semicondutor, pode-se estabelecer contatos de dois tipos: ôhmico ou retificador. Os contatos ôhmicos facilitam a passagem da corrente em ambos os sentidos com igual intensidade, ao passo que os contatos retificadores direcionam a corrente elétrica preferencialmente em uma direção específica.

Esta retificação de corrente é feita através da barreira Schottky, que é uma barreira de potencial elétrico de uma junção metal-semicondutor, que ocorre quando a distância entre o metal e o semicondutor é próxima da distância interatômica. Neste caso, há a promoção de um equilíbrio eletrônico, que iguala o nível de Fermi de ambos. Esta transferência de cargas promove a formação de uma região de cargas espaciais, chamada de camada de depleção, e a ionização desta camada resulta numa diferença de potencial, que é chamada de barreira de Schottky.

A altura de uma barreira é determinada pelas propriedades da superfície do semicondutor, levando em conta: emissão termiônica sobre a barreira, tunelamento, recombinação dos portadores de carga na região de depleção e injeção de portadores minoritários na região neutra do semicondutor (Zandonay et al., 2007).

A propriedade de retificação de corrente, dada pela junção metal-semicondutor, faz com que estes materiais tenham potencial para aplicação em dispositivos eletrônicos retificadores, denominados diodos Schottky.

Segundo Hsu et al. 2013 a junção Schottky no contato metal-semicondutor pode ainda aumentar a separação de pares elétrons-buraco, que pode aumentar a eficiência de degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos.

Em estudos realizados por Li et al. 2021, a presença de um nanofilme de NiSi<sub>2</sub> pode ser utilizada para controlar a barreira de um diodo Schottky, ao reduzir os defeitos de interface da junção metal/silício, e aliviar o nível de Fermi de fixação dos contatos. Além disso, esta camada permite um acúmulo de dopantes, que introduzem dipolos na interface e controlar a energia da barreira do diodo.

### 2.2.3 Campo elétrico de ativação

Uma das aplicações para os silicetos de níquel em escala nanométrica é a aplicação em dispositivos eletrônicos de emissão de campo. Estes dispositivos podem ser explicados pelo efeito de tunelamento quântico. Este efeito é observado quando um elétron de energia inferior a de uma barreira de potencial é detectado do outro lado da barreira (Barbosa, 2012).

O efeito de emissão de campo pode ser utilizado na fabricação de alguns tipos de canhões de elétrons, que são utilizados principalmente como fonte de elétrons em microscópios eletrônicos de varredura e de transmissão.

Para o caso de altas temperaturas, o efeito de emissão termo-iónica é a principal causa do efeito de tunelamento, entretanto para baixas temperaturas o efeito é controlado pelo campo elétrico de ativação (Barbosa, 2012).

A corrente de tunelamento por emissão pode ser descrita pela equação:

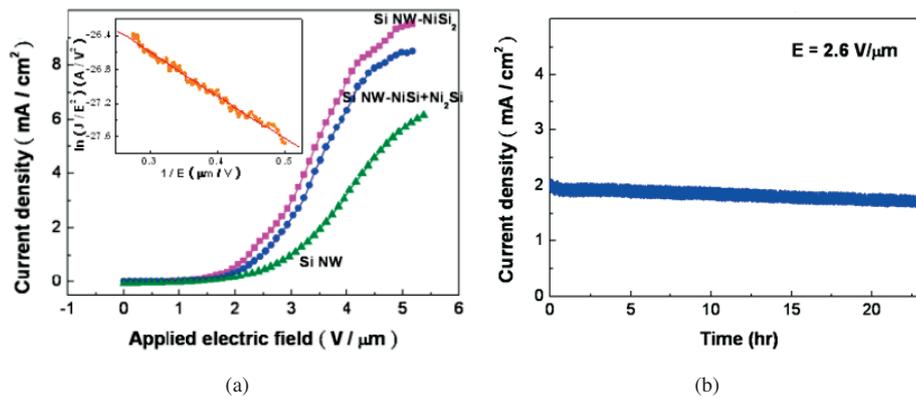
$$J = a \frac{\beta^2 E^2}{\phi} \exp\left(-b \frac{\phi^{3/2}}{\beta E}\right) \quad (2.3)$$

sendo  $J$  a corrente de tunelamento,  $a$  e  $b$  constantes de Fowler-Nordheim,  $\phi$  a função trabalho do material,  $E$  o campo elétrico aplicado, e  $\beta$  um fator de correção denominado "Fator de aumento de campo", que leva em conta o aumento do campo local devido a geometria do material (Barbosa, 2012).

Foram encontrados na literatura estudos de produção de emissores de elétrons por campo elétrico de ativação para o dissiliceto de níquel  $\text{NiSi}_2$ , utilizando da geometria de nanofios, com valores de campo de ativação (tensão para obter  $10\mu\text{A}/\text{cm}^{-3}$ ), de  $1,1\text{ V}\mu\text{m}^{-1}$  por Chuang e Cheng 2014, e de  $0,82\text{ V}\mu\text{m}^{-1}$  por Liu et al. 2010. Em ambos os casos, o baixo valor do campo de ativação está relacionado com o alinhamento dos nanofios sobre o silício.

No estudo realizado por Chuang e Cheng 2014 os emissores de elétrons foram fabricados crescendo pontas de  $\text{NiSi}_2$  em nanofios de Si ordenados. Foi observado nesse estudo que as pontas de dissiliceto aumentaram consideravelmente a densidade de corrente do emissor, ao diminuir o potencial de ativação do sistema  $\phi$ , como pode ser observado na figura 2.6.

Figura 2.6: (a) Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado em um sistema de nanofios ordenados de silício puro (verde), com pontas de  $\text{NiSi}_2$  (rosa), e com pontas de  $\text{NiSi}_2$  mas com acúmulo de  $\text{NiSi}$  na base dos nanotubos (roxo), (b) Densidade de corrente em função do tempo aplicado um potencial de  $2,6\text{ V}/\mu\text{m}$



FONTES: Chuang e Cheng 2014.

Este estudo ainda observou que o sistema tem alta estabilidade, mantendo a densidade de corrente em torno de  $2\text{ mA}/\text{cm}^2$  por cerca de 24 horas, quando aplicado um campo elétrico de  $2,6\text{ V}/\mu\text{m}$ .

#### 2.2.4 Termoelétricidade

Um material pode ser considerado termoelétrico quando pode-se utilizá-lo para uma conversão direta de energia térmica em elétrica (efeito Seebeck), ou energia elétrica em térmica (efeito Peltier). A eficiência de um material termoelétrico é comumente dada pelo parâmetro  $ZT$ , conhecido como figura de mérito de um termoelétrico, e pode ser obtido através da relação:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (2.4)$$

sendo  $S$  o coeficiente de Seebeck,  $\sigma$  a condutividade elétrica do material,  $T$  a temperatura e  $\kappa$  a condutividade térmica do material. Entretanto a lei de Wiedemann-Franz requer que parte da condutividade térmica seja proporcional a condutividade elétrica (Zhang e Zhao, 2015), desta forma um aumento da figura de mérito pode ser complicado de ser obtido.

Processos de aumento da figura de mérito foram obtidos, através de técnicas de engenharia de estrutura de banda, que atuam numa melhora do coeficiente de Seebeck  $S$ , ao utilizar a dopagem do substrato termoelétrico, com dopantes que possuem níveis de energia próximos ao nível de Fermi do material, e que conseqüentemente aumenta a densidade de estados próximos. No controle da condutividade térmica, pode-se utilizar para a produção de termoelétricos, semicondutores de elementos pesados, que possuem baixa velocidade do som, propagando fônons térmicos mais lentamente, e assim possuindo uma baixa condutividade térmica. Ainda no controle da figura de mérito, têm-se a técnica de indução de defeitos pontuais na matriz do termoelétrico, que reduz o livre caminho médio dos fônons, ao serem espalhados nos defeitos, e, portanto, diminuindo  $\kappa$  (Szczeczek et al., 2011).

Na atualidade, materiais termoelétricos chegam a ter figura de mérito  $ZT$  em torno de 2.5, como exemplo o SnSe e o Cu<sub>2</sub>Se (Zhang e Zhao, 2015), desta forma estes materiais são promissores em aplicação em dispositivos termoelétricos.

Silício é um dos materiais não tóxicos mais abundantes, entretanto o uso deste em termoelétricos é difícil devido a sua baixa figura de mérito  $ZT$ , que é inferior a 0,01 em 30 °C (Uchida et al., 2016). Portanto para utilização deste material na construção de termoelétricos é buscado um método de aumento desta figura de mérito.

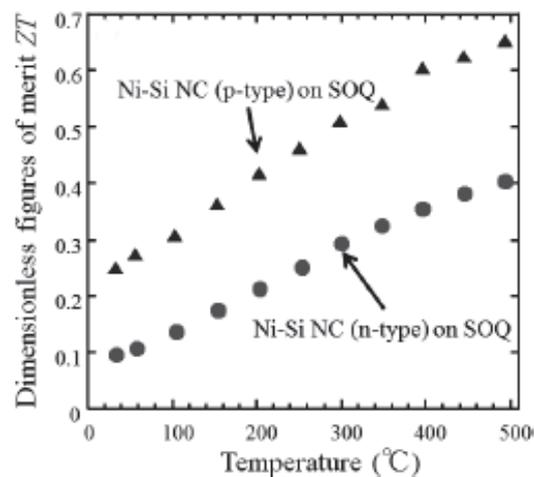
Para o controle da condutividade térmica  $\kappa$ , sem uma diminuição da condutividade elétrica  $\sigma$ , e assim um aumento de  $ZT$ , uma técnica bastante utilizada é o crescimento de nanopartículas na matriz do termoelétrico (Mingo et al., 2009).

Cálculos teóricos por espalhamento de fônons, (Mingo et al., 2009) obtiveram uma condutividade térmica de  $35\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  para silicetos de NiSi<sub>2</sub> de diâmetro em torno de 10 nm, com 0.8% em volume no silício, para uma temperatura de 300 K. Este valor é cerca de um quarto do valor da condutividade térmica do silício puro nessa mesma temperatura. Além disto, estas inclusões não devem afetar significativamente a mobilidade elétrica no Si.

Visto que a temperatura de fusão do NiSi<sub>2</sub> é igual a 993 °C, as nanopartículas de NiSi<sub>2</sub> são termicamente estáveis. Além disso esse siliceto possui parâmetro de rede muito próximo ao do Si cristalino podendo crescer coerentemente com a rede do Si. Isso diminui consideravelmente o espalhamento de elétrons na interface entre os dois materiais, não afetando significativamente a condutividade térmica.

Um estudo realizado por Uchida et al. 2016 permitiu a construção de um compósito de silício orientado com nanopartículas de NiSi<sub>2</sub> em vidro de quartzo, que obteve um aumento das propriedades de transporte de cargas, e uma diminuição da condutividade térmica, levando a um aumento da figura de mérito e obtendo valores entre 0,22 e 0,42 para silícios do tipo p, e entre 0,08 e 0,13 para silícios do tipo n, com valores de  $ZT$  que aumentam com a temperatura, como é mostrado na figura 2.7.

Figura 2.7: Figura de mérito adimensional ZT em função da temperatura para o sistema de nanopartículas em silício tipo p (preto), e tipo n (cinza).



FONTE: Uchida et al. 2016.

Esses resultados mostram que o compósito formado por nanocristais de  $\text{NiSi}_2$  coerentemente crescidos na rede cristalina do Si apresenta-se como uma alternativa promissora para uso como material termoelétrico.

Como mostrado nas subseções da revisão bibliográfica, as propriedades de alta condutividade e coerência com os parâmetros de rede do silício fazem com que nanopartículas de dissiliceto de níquel possuam aplicações em células solares a base de silício, em diodos Schottky, em emissores de elétrons por campo de ativação e na produção de termoelétricos. Além disso ficou evidenciado parâmetros que devem interferir nas características finais na formação de silicetos, com a temperatura de tratamento, presença de camadas de óxido de silício na interface Si/Ni, e a espessura de camadas de níquel. No próximo capítulo serão apresentados o método desenvolvido pelo grupo para formação dos silicetos, em formas de nanoplaquetas, e a forma otimizada deste método.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será descrito o método utilizado na preparação das nanoplacas de dissiliceto de níquel, que foi otimizado para permitir uma maior reprodutibilidade e confiabilidade no processo de síntese. O procedimento aprimorado de preparação das amostras foi aplicado (i) no estudo que visa determinar o efeito da orientação cristalográfica da superfície do *wafers* na morfologia e orientação dos nanocristais e (ii) no estudo comparativo do efeito da temperatura de tratamento térmico no tamanho dos nanosilicetos de  $\text{NiSi}_2$  e  $\text{CoSi}_2$  em *wafers* monocristalinos de  $\text{Si}(001)$ .

Após a síntese, as amostras foram analisadas por diferentes técnicas de caracterização estrutural para permitir uma análise detalhada da morfologia das nanopartículas. Para a caracterização foram utilizadas as técnicas de espalhamento de raios X a baixo ângulo na geometria de incidência rasante (GISAXS, do inglês *grazing-incidence small-angle X-ray scattering*), microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *scanning electron microscopy*), difração de raios X a ângulo rasante (GID – do inglês *grazing-incidence X-ray diffraction*) e a reflectometria de raios X (XRR, do inglês *X-ray reflectivity*). Também foram realizadas medidas de fotoluminescência (PLS, do inglês *photoluminescence spectroscopy*) visando uma análise prévia das propriedades óticas desse sistema. Uma breve introdução a estas técnicas, e as características utilizadas nas medidas, serão apresentadas neste capítulo nas seções seguintes.

#### 3.1 PRODUÇÃO DAS NANOPLACAS

O método apresentado nesta secção é o já otimizado, algumas características de como foi feita a otimização, e motivos para esta, são apresentados na secção 4.1, no capítulo de resultados.

A técnica utilizada para a produção dos nanocristais de dissiliceto de Ni é descrita nas próximas subsecções, e é resumida no fluxograma da figura 3.1.

Figura 3.1: Fluxograma de preparação das amostras.



FONTE: O autor (2023).

Este procedimento de preparação das amostras pode ser separado em etapas distintas, uma primeira de corte e limpeza dos *wafers* de silício, uma segunda de ataque químico do silício, e deposição de uma mistura de sal metálico, e uma terceira de tratamento térmico em atmosfera rica em gás hidrogênio.

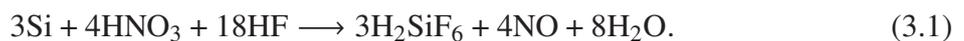
### 3.1.1 Corte e Limpeza das Lâminas de Silício

O método de preparação das amostras começa com o corte e a limpeza do *wafers* de silício. O corte deste substrato é realizado utilizando uma cortadora de cristais, que garante alta precisão independentemente da orientação do silício. Isso resulta em *wafers* com dimensões de 10 x 10 x 0,5 mm, sendo a superfície maior determinada pela orientação do substrato. Em seguida, os *wafers* são submetidos a uma limpeza para remover qualquer resíduo de óleo do processo de corte.

A limpeza da superfície é realizada mergulhando os substratos já cortados em um béquer contendo acetona PA ACS 99,5% 58,08 g/mol, que é agitada em um banho ultrassônico por 25 minutos. Após esse período, os *wafers* são transferidos para um segundo banho de acetona, com o mesmo tempo de agitação, após a troca do líquido, e, em seguida, enxaguados em água deionizada. Após a remoção dos resíduos de óleo pela acetona, os *wafers* são imersos em ácido sulfúrico, aquecido até o ponto de ebulição, e mantidos por 15 minutos. Por fim, são enxaguados novamente em água deionizada para remover quaisquer materiais orgânicos remanescentes.

### 3.1.2 Remoção da camada de óxido de silício

Conforme discutido na seção 2.1 sobre a difusão do níquel no silício, é importante destacar que o níquel não se difunde facilmente no SiO<sub>2</sub>. Portanto, para que ocorra a difusão do níquel no substrato, é necessário remover a camada de óxido por meio de uma sequência de ataques químicos. Primeiramente, o *wafers* é imerso em uma mistura de 1 ml de HNO<sub>3</sub> + 19 ml de HF, por um período de 20 segundos, que corrói tanto o óxido de silício quanto o silício, formando uma superfície porosa através da seguinte reação:



A porosidade gerada pelo ataque com a mistura auxilia no controle da aglomeração do níquel formado nos próximos passos. O HNO<sub>3</sub> presente na mistura atua como agente oxidante do silício, por isso é realizada uma imersão em HF puro, que remove todo o óxido de silício residual, conforme a reação apresentada na equação 2.2. Dessa forma, obtém-se um substrato de silício poroso, sem a presença de uma camada espessa de SiO<sub>2</sub> que poderia impedir a difusão.

### 3.1.3 Deposição do nitrato de níquel hexa-hidratado

Para a produção do níquel que será difundido dentro do silício, são depositados sobre a superfície porosa de silício, por *spin coating* a 1200 RPM, 8 μL de uma solução contendo 0,500 g de álcool etílico C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O absoluto PA 99,8% e 0,500 g de nitrato de níquel hexa-hidratado de pureza mínima 99%, pré-seco a 55 °C.

Nesta solução, o álcool etílico dissolve o sal de níquel, dissociando o nitrato de níquel em íons de Ni<sup>2+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-1</sup>, que ficam em suspensão.

Quando a solução é depositada, o etanol evapora e os íons de níquel reagem com o oxigênio atmosférico, formando óxido de níquel, através da reação:



Dessa forma, ao final do processo de deposição, obtém-se o substrato de silício poroso revestido por um filme fino de NiO.

### 3.1.4 Tratamento Térmico

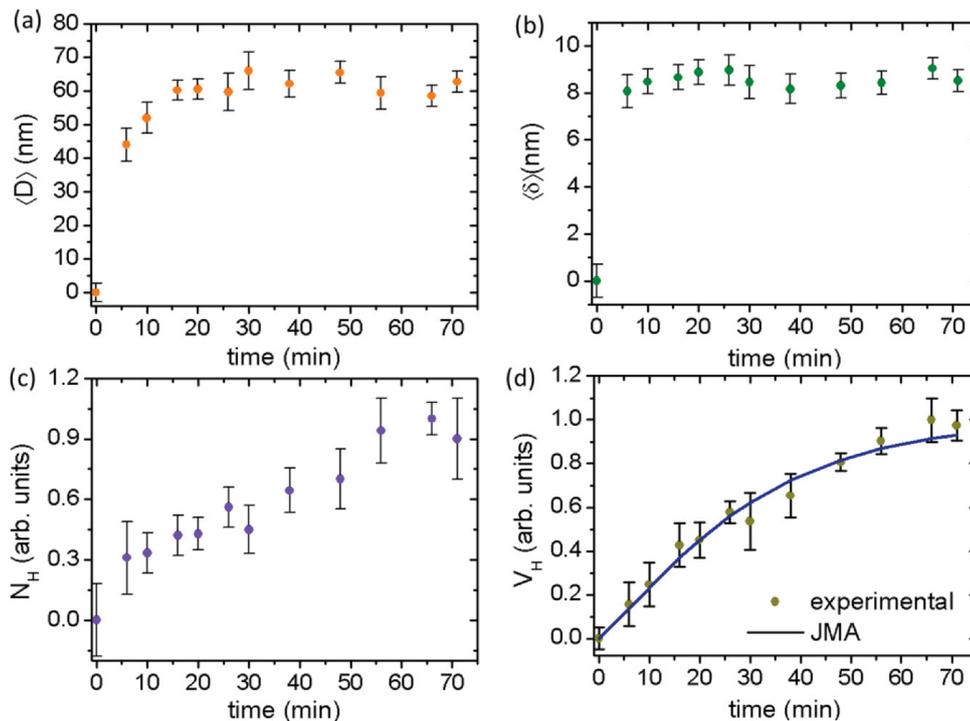
Para promover a redução química do óxido de níquel e sua subsequente difusão, a amostra é submetida a um tratamento térmico em uma atmosfera de  $H_2 + He$  na proporção de 5% e 95%, respectivamente, seguindo a reação:



Uma vez que a amostra está imersa neste ambiente, a re-oxidação do níquel é evitada devido à ausência de oxigênio disponível.

Em um estudo anterior sobre o crescimento *in situ* das nanopartículas utilizando o método não otimizado mencionado em (da Silva Costa et al., 2021), observou-se um comportamento assintótico em relação ao tamanho lateral e à espessura das nanoplacas de dissiliceto de níquel. Estes alcançaram tamanhos máximos após cerca de 15 minutos de tratamento térmico. Além disso, o número de nanoplacas aumentou de forma aproximadamente linear, conforme mostrado na figura 3.2.

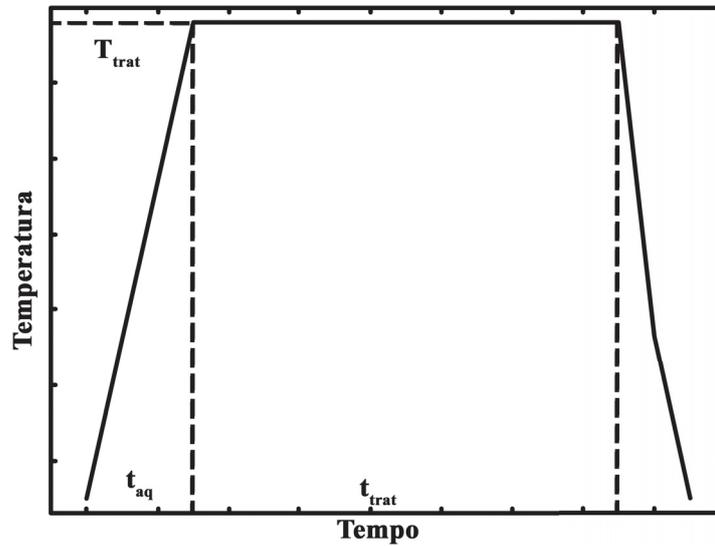
Figura 3.2: Dependência temporal de parâmetros relevantes obtidos por dados de GISAXS descrevendo a formação e crescimento de nanoplacas de  $NiSi_2$  enterradas em *wafer* de silício (001), durante um tratamento térmico isotérmico a 405 °C. (a) Diâmetro máximo médio  $\langle D \rangle$ , (b) espessura média  $\langle \delta \rangle$ , (c) número total de nanoplacas  $N_H(t)$  (em unidades arbitrárias) e (d) volume total  $V_H(t)$  (em unidades arbitrárias). A linha sólida em (d) é o melhor ajuste de Johnson-Mehl-Avrami para a função  $V_H$  experimental



FONTE: da Silva Costa et al. 2021.

Como um dos objetivos da dissertação é o estudo das diferentes temperaturas de tratamento no resultado final do tamanho das nanoplacas, foram feitas diversas amostras em curvas de tratamento térmico distintas. Mas que seguem o modelo presente na figura 3.3.

Figura 3.3: Esquema da curva de temperatura dos tratamentos térmicos das amostras, sendo  $T_{\text{trat}}$  a temperatura de tratamento térmico,  $t_{\text{trat}}$  o tempo de tratamento térmico e  $t_{\text{aq}}$  o tempo de aquecimento linear da amostra.



FONTE: O autor (2023).

Todas as amostras foram submetidas a um procedimento de tratamento térmico consistente, no qual a temperatura foi aumentada linearmente a partir da temperatura ambiente até a temperatura de tratamento ao longo de um período de aquecimento de 30 minutos. Em seguida, cada amostra foi mantida a essa temperatura de tratamento por 120 minutos, visando alcançar a saturação das nanoplacas e promover a formação de um maior número delas. Por fim, a amostra foi resfriada desligando o forno.

### 3.2 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO

A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (Small Angle X-ray Scattering - SAXS) consiste na medição da intensidade dos raios X espalhados em ângulos próximos ao feixe incidente de raios X (feixe primário).

Durante a interação entre o feixe primário de raios X e as nanoestruturas presentes em uma amostra, ocorre o espalhamento dos raios X, com intensidade proporcional ao quadrado da diferença entre a densidade eletrônica das nanopartículas e da matriz em que estão imersas, bem como à amplitude do espalhamento das nanoestruturas. Geralmente, a intensidade espalhada é expressa em função do vetor de transferência de onda  $\vec{q}$ , que é a diferença entre os vetores de onda espalhada  $\vec{k}_f$  e incidente  $\vec{k}_i$ , conforme a seguinte expressão:

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (3.4)$$

A intensidade em função do vetor de espalhamento  $I(\vec{q})$  fornece informações sobre a forma, tamanho médio, dispersão de tamanho, orientação e densidade numérica das nanopartículas. No caso de espalhamento isotrópico, a intensidade de espalhamento depende apenas do módulo do vetor de espalhamento, dado por:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta'), \quad (3.5)$$

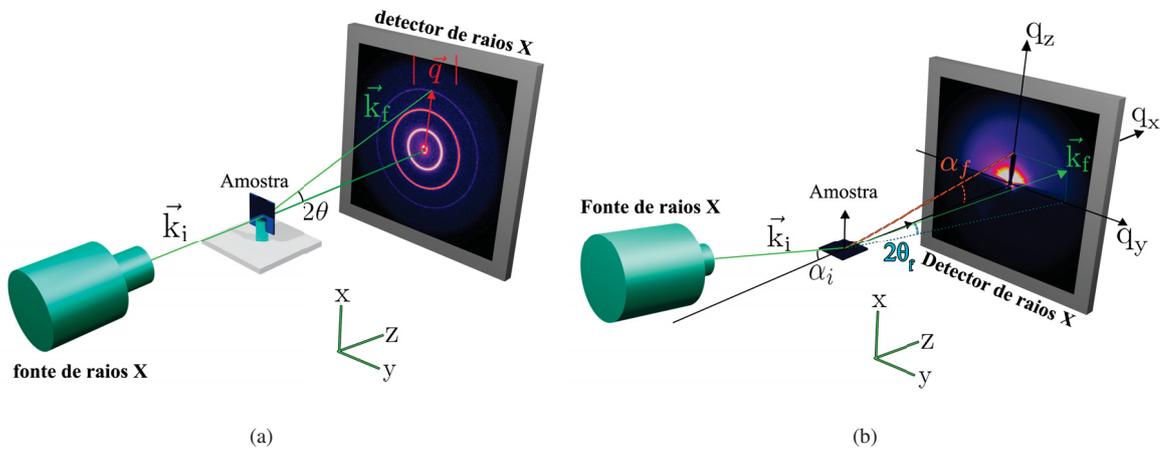
sendo  $\theta'$  é o ângulo de espalhamento e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X incidentes.

Na técnica SAXS, o feixe de raios X incide perpendicularmente à superfície da amostra. Nesse caso o feixe espalhado pelas nanopartículas se transmite através da amostra. No entanto, essa geometria não é a mais adequada para amostras que consistem em filmes finos sobre um substrato espesso ou que possuem nanoestruturas próximas à superfície. Nestes casos, a interação dos raios X com as nanopartículas é baixa em comparação com a interação do substrato, e os raios X espalhados pelas nanopartículas costuma ser absorvido pelo substrato. Com isso intensidade de espalhamento medido é dominado pela interação com o substrato, inviabilizando a análise das nanopartículas presentes nesses tipos de amostras.

Por conta disso, para o estudo de amostras espessas é preferível adotar uma geometria de incidência rasante do feixe primário. Nessa configuração, o feixe incidente forma um ângulo pequeno em relação à superfície da amostra, da ordem do ângulo crítico  $\alpha_c$ , definido como sendo o ângulo de incidência para o qual a intensidade refletida é igual a metade do seu valor máximo. A escolha específica do ângulo depende da profundidade em que as nanoestruturas estão localizadas no substrato. Profundidades de penetração maior podem ser obtidas aumentando o ângulo de incidência ou a energia do feixe de raios X incidente. Essa geometria é conhecida como espalhamento de raios X a baixo ângulo por incidência rasante, ou GISAXS (Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering).

Na geometria de incidência rasante, o vetor de onda incidente  $\vec{k}_i$  atinge a superfície com um ângulo de incidência  $\alpha_i$ , enquanto o vetor de onda espalhado deixa a superfície com um ângulo de incidência  $\alpha_f$ . A figura 3.4 ilustra as geometrias dos arranjos experimentais para as técnicas de SAXS e GISAXS, bem como os vetores de onda incidente e espalhado.

Figura 3.4: Arranjo experimental para medidas de (a) SAXS e (b) GISAXS



FONTE: O autor (2023).

Pode-se obter as direções espaciais do vetor de espalhamento na geometria GISAXS ( $q_x, q_y, q_z$ ) pela expressão dada em (Lazzari, 2002):

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos \alpha_f \cos 2\theta_f - \cos \alpha_i \cos 2\theta_i \\ \cos \alpha_f \sin 2\theta_f - \cos \alpha_i \sin 2\theta_i \\ \sin \alpha_f + \sin \alpha_i \end{pmatrix}, \quad (3.6)$$

sendo  $\alpha_i$  e  $2\theta_i$  os ângulos na vertical e horizontal, respectivamente, entre o feixe de raios X incidente e a superfície da amostra,  $\alpha_f$  e  $2\theta_f$  os ângulos na vertical e horizontal, entre os feixes de raios X espalhado e a superfície da amostra.

Para realizar a análise do padrão de intensidade 2D do espalhamento das nanopartículas, ajusta-se a função de intensidade teórica, dada pelo fator de forma das nanopartículas, sobre a intensidade dos dados experimentais. Desta forma é possível a obtenção da forma, tamanho e a distribuição de tamanhos, além da orientação e do número de nanopartículas.

Na função de intensidade teórica de espalhamento GISAXS, para um sistema no qual a densidade numérica de nanoestruturas é baixa, a intensidade do espalhamento  $I$  é proporcional a soma do quadrado das amplitudes de espalhamento  $F$  de cada partícula, isto é:

$$I \propto \sum |F|^2 \quad (3.7)$$

com o fator de proporcionalidade sendo o quadrado da diferença entre as densidades eletrônicas das nanopartículas e do substrato, e a amplitude de espalhamento sendo uma transformada de Fourier da densidade eletrônica da nanopartícula, isto é:

$$F = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{r}] \quad (3.8)$$

A análise de uma curva de GISAXS pode ser feita obtendo diversos perfis de intensidade de cortes em  $q_z$ , e ajustando as curvas de intensidade em  $q_y$ , desta forma as curvas são ajustadas simultaneamente pelo método de simulação teórico, e com isso faz-se uma correspondência  $I(q_y, q_z)$  da intensidade de espalhamento por um conjunto de análises  $[I(q_y, q_{z1}); I(q_y, q_{z2}), \dots, I(q_y, q_{zN})]$  de  $N$  cortes distintos.

Para as medidas de SAXS e GISAXS, temos algumas vantagens em relação a outras técnicas que também são utilizadas para caracterização de nanoestruturas. Tendo um feixe de raios X de alta intensidade, geralmente com fontes de radiação síncrotron, pode-se analisar estas estruturas *in situ*. Além disso, pela grande distribuição espacial do feixe de raios X sobre a amostra, obtém-se informações estatísticas como o tamanho médio e a dispersão em tamanho, com boa precisão estatística, ao medir uma grande quantidade de nanopartículas por vez.

As medidas *ex situ* da intensidade GISAXS nesta dissertação foram feitas no Laboratório Multiusuário de Difração e Espalhamento de Raios X da UFPR, utilizando um equipamento da BRUKER<sup>®</sup> modelo D8 DISCOVER com tubo de cobre microfoco e espelho montel ( $\lambda_{K\alpha} = 0,15406$  nm) de alto brilho com detector 2D VANTEX 500 que possui uma resolução espacial de  $400 \mu\text{m}$ .

Os padrões de intensidade 2D de cada medida foram coletadas por 13,3 horas, para obter-se uma boa estatística da intensidade GISAXS. As distâncias entre amostra e detector variaram entre as amostras, e foram determinadas utilizando uma amostra padrão de parafina.

Para a realização das medidas utilizou-se uma câmara de vácuo entre a amostra e o detector, com finalidade de reduzir o espalhamento parasita causado pelo ar. A secção transversal do feixe de raios X utilizada foi de  $0,05$  mm na vertical e  $1,00$  mm na horizontal, e ângulo de incidência de  $\alpha_i$  variando entre  $0,30^\circ$  a  $0,50^\circ$ .

O equipamento utilizado para as medidas de GISAXS encontra-se instalado no Departamento de Física da UFPR, mais especificadamente no Laboratório Multiusuário de Difração e Espalhamento de Raios X.

### 3.3 REFLECTOMETRIA DE RAIOS X

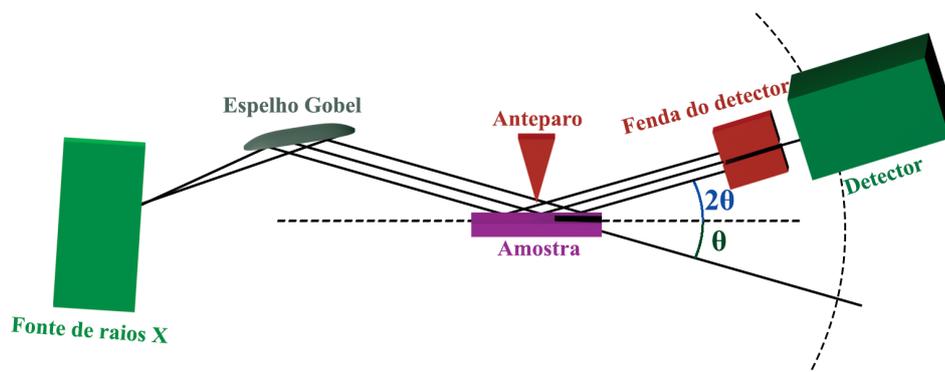
#### 3.3.1 Arranjo instrumental

Para o estudo de filmes finos e superfícies rugosas, a técnica de reflectometria de raios X é frequentemente empregada. Essa técnica consiste na medição da intensidade dos raios X

refletidos,  $I$ , em função do ângulo entre o feixe incidente e a superfície da amostra, denotado por  $\alpha_i$ , ou do ângulo  $2\theta = 2\alpha_i$ , como ilustrado no esquema da figura 3.5.

Num experimento típico de reflectometria, a intensidade refletida é alta abaixo de um determinado ângulo de incidência  $\alpha_c$  e cai rapidamente para ângulos de incidência maiores. Esse ângulo  $\alpha_c$  é chamado de ângulo crítico de reflexão externa total. Ele corresponde ao ângulo para o qual a intensidade refletida é igual à metade da intensidade refletida para  $\alpha_i$  tendendo a zero. Para a maioria dos materiais, o ângulo crítico de reflexão  $\alpha_c$  em comprimentos de onda de raios X é pequeno, variando entre  $0,1^\circ$  e  $0,7^\circ$ . Em medidas de reflectometria, o ângulo de incidência geralmente é medido até  $6^\circ$ . A partir dos dados de intensidade obtidos, é possível determinar a densidade, espessura e rugosidade de filmes depositados sobre o substrato.

Figura 3.5: Esquema de montagem para uma medida de reflectometria



FONTE: O autor (2023).

Um arranjo experimental para reflectometria utiliza uma óptica especial. Para os raios X incidentes, emprega-se um feixe de baixa divergência e monocromático.

As medidas de reflectometria presentes neste trabalho, foram feitas no equipamento da BRUKER<sup>®</sup> modelo D8 DISCOVER. O equipamento utilizou-se um sistema constituído de dois espelhos de multicamadas do tipo *Gobel* arranjados na geometria *Montel* ( $\lambda_{K\alpha} = 0,15406$  nm). Essa óptica de raios X permite realizar simultaneamente a monocromatização e a focalização do feixe produzido por fontes pontuais de raios X. A fonte de raios X utilizada foi uma fonte microfoco fabricada pela BRUKER<sup>®</sup> com alvo de cobre. Além disso, um anteparo transladado na vertical da amostra foi utilizado para bloquear o espalhamento produzido pelo porta-amostra, à  $0,2$  mm da superfície da amostra, uma vez que, sem este, a incidência rasante pode causar a interação com a região externa da amostra, gerando um espalhamento parasita. A detecção do feixe de raios X refletido foi feita em um detector do tipo cintilador, posicionado a uma distância de  $300$  mm da amostra. Além disso foi utilizado uma fenda estreita antes do detector, de  $0,2$  mm, para proporcionar uma maior resolução de medida em  $\alpha_i$ . O feixe de raios X utilizado era de baixa divergência angular e possuía largura a meia altura de  $0,5$  mm.

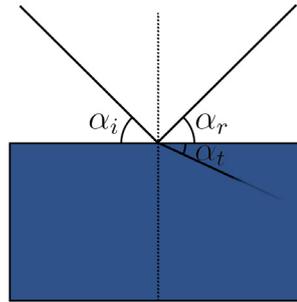
O equipamento utilizado encontra-se instalado no Departamento de Física da UFPR, no Laboratório Multiusuário de Difração e Espalhamento de Raios X.

Uma característica possível de obter pelo ângulo crítico de reflexão do material, é a parte real do coeficiente de refração do material  $\delta$ , através do método demonstrado na próxima subseção.

### 3.3.2 Índice de refração

A intensidade de raios X através desse método apresenta um padrão de máximos e mínimos, que estão associados a combinação de reflexões e refrações que ocorrem nas camadas do material, e que começam a ser observados a partir do ângulo crítico do material  $\alpha_c$ , que é tal quando a intensidade de reflexão vale metade da intensidade máxima.

Figura 3.6: Esquema de reflexão e refração para incidência de feixe de raios X.



FONTE: O autor (2023).

Podemos obter através da lei de Snell, em uma incidência tal qual ao esquema dado na figura 3.6:

$$\cos \alpha_i = n \cos \alpha_t \quad (3.9)$$

com o índice de refração  $n$  dado por:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (n < 1) \quad (3.10)$$

sendo:

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho \sum_{j=1}^N \frac{f_j^0 + f_j'(E)}{Z} \quad (3.11)$$

$$\beta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho \sum_{j=1}^N \frac{f_j''(E)}{Z} \quad (3.12)$$

sendo  $\lambda$  o comprimento de onda incidente,  $r_e = e^2/(4\pi\epsilon_0 mc^2) = 2,814 \times 10^{-5} \text{ \AA}$  o raio clássico do elétron,  $Z = \sum_j Z_j$  o número total de elétrons, onde  $Z_j$  denota o número de elétrons de cada componente do material,  $\rho$  a densidade eletrônica do material, e os coeficientes  $f_j$  as forças de oscilação dos elétrons em cada átomo, com  $f_j'(E)$  levando em conta as correções de dispersão, e  $f_j''(E)$  de absorção, dependendo da energia da radiação  $E$ . Vale ressaltar que  $\delta$  é sempre positivo, e com valores na ordem de  $10^6$  para raios X, com  $\beta$  tendo ordens de magnitude uma ou duas vezes menor.

Uma vez que  $\delta$  é pequeno e  $\beta$  ainda menor, podemos expandir a lei de Snell para o caso  $\alpha_t = 0$ , isto é, para o ângulo de reflexão total, temos:

$$\cos \alpha_c = 1 - \frac{(\alpha_c)^2}{2} + \dots \approx 1 - \delta \quad (3.13)$$

desta forma, finalmente:

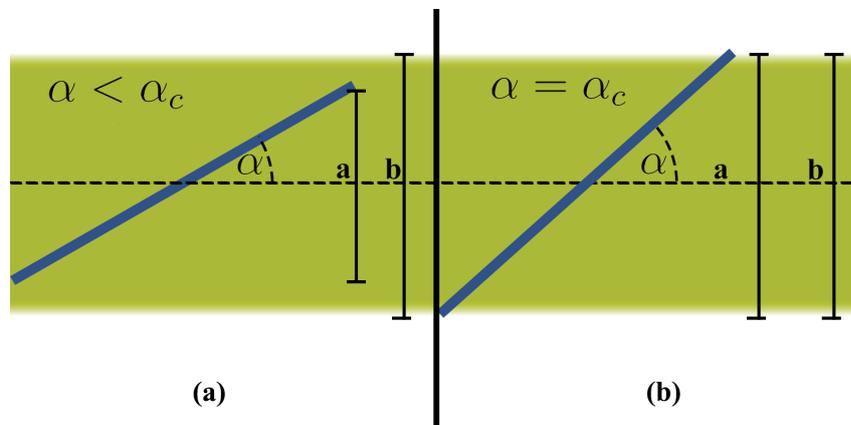
$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} \quad (3.14)$$

Para a correção de características da geometria de reflectometria, foram utilizadas correções geométricas e de espalhamento parasita nos dados experimentais, que são descritas nas próximas subsecções.

### 3.3.3 Efeito do tamanho finito da amostra e seção reta do feixe de raios X

Considerando que a amostra não é infinitamente grande e que o feixe não tem área transversal desprezível, ocorre um efeito geométrico na região de baixos ângulos que pode interferir na intensidade medida. Isso ocorre porque parte do feixe incidente não interage com a amostra, como ilustrado na figura 3.7, o que requer um ajuste nos dados.

Figura 3.7: Esquema de correção da área do feixe que é refletida pela superfície em uma medida de reflectometria, sendo o feixe representado pela área em amarelo, a amostra pelo retângulo azul, e as seções transversais do feixe de raios X, que interage com a amostra **a**, e total **b**.



Fonte: O autor (2023).

Para corrigir essa influência do tamanho da amostra e do feixe, deve-se levar em conta que, para ângulos pequenos, a projeção da superfície da amostra na direção perpendicular a direção de propagação do feixe é menor do que o tamanho da seção reta do feixe. Nesse caso, parte da intensidade do feixe não é refletida pela superfície da amostra, resultando em uma intensidade medida inferior àquela que seria obtida se a amostra fosse infinitamente grande em relação ao feixe, como mostrado na figura 3.7. Para corrigir esse efeito, considera-se que a amostra forma um triângulo retângulo com o feixe, o que permite o uso da relação trigonométrica:

$$\mathbf{a} = \frac{\sin \alpha_i}{l} \quad (3.15)$$

sendo **a** a seção transversal do feixe que está interagindo com a amostra,  $\alpha_i$  o ângulo incidente, e  $l$  o comprimento da amostra. Em um certo valor de  $\alpha_i$  a seção transversal do feixe que interage com a amostra é igual a seção total do feixe **b**,  $\alpha_i = \alpha_b$ , e para valores superiores a este, a correção não é mais necessária. Com isto podemos fazer o ajuste multiplicando a intensidade medida  $I$  por uma razão entre o comprimento do feixe e o comprimento interagente, obtendo uma intensidade corrigida  $I_c$ , isto é:

$$I_c = I \cdot \frac{\mathbf{b}}{\mathbf{a}} = I \cdot \frac{\sin \alpha_b}{\sin \alpha_i} \quad (3.16)$$

### 3.3.4 Comportamento para grandes valores de ângulo de incidência

Para um espalhamento comum de interface, a intensidade segue a lei de Porod, que para uma interface plana, prediz a intensidade  $I$  em função do vetor de espalhamento  $q$ , quando este é grande:

$$I \propto Sq^{-4} \quad (3.17)$$

sendo  $S$  a área superficial do feixe. Considerando isto, podemos escrever a equação como uma igualdade, ao reescrever levando em conta um espalhamento parasita  $E_p$  constante dado pelo instrumento, e unindo a área superficial da amostra a uma constante de refletividade, obtendo a constante de Porod  $K_p$ , tem-se:

$$I = K_p q^{-4} + E_p \quad (3.18)$$

e com isso pode-se fazer um ajuste linear para a região de vetor de espalhamento grande da forma  $Y = Ax + B$ :

$$Iq^4 = K_p + E_p q^4 \quad (3.19)$$

com  $Y = Iq^4$ ,  $A = K_p$ ,  $x = q^4$ , e  $B = E_p$ , e com isso pode-se obter de forma precisa o valor de espalhamento parasita, e que pode ser subtraído da intensidade experimental, com objetivo de obter uma melhor comparação entre os dados experimentais e teóricos que serão simulados.

## 3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR ÂNGULO RASANTE

A difração de raios X é uma das técnicas mais empregadas na caracterização estrutural de materiais. Em uma medida típica de difração, obtém-se a intensidade espalhada de raios X ao variar simultaneamente os ângulos incidente  $\theta$ , e refletido  $2\theta$ . Essa geometria é conhecida como *Bragg-Brentano* (Cullity, 1956). Essa configuração convencional é particularmente útil para a caracterização de materiais razoavelmente espessos, da ordem de milímetros, e para amostras em pó com quantidade da ordem de gramas. No entanto, quando o material a ser caracterizado está em pouca quantidade e sobre um substrato, como é o caso de filmes finos, a geometria mais adequada para a realização da medida de difração de raios X é a difração por incidência rasante (GID)(Müller-Buschbaum, 2009).

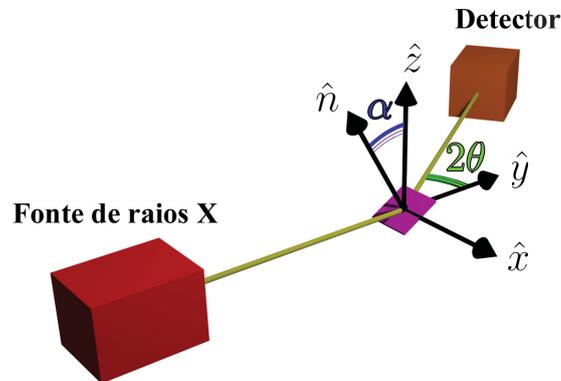
Na difração por ângulo rasante, um feixe paralelo de raios X incide sobre o material de interesse, depositado sobre um substrato plano. O feixe é direcionado com um ângulo de incidência  $\alpha$  próximo ao ângulo crítico de reflexão do substrato. A profundidade de penetração do feixe pode ser ajustada variando-se o ângulo de incidência. Para medidas em que a estrutura a ser analisada está sobre a superfície seleciona-se o ângulo de incidência igual ao ângulo crítico  $\alpha_c$  enquanto que para o caso em que as estruturas estão enterradas o ângulo de incidência deve ser superior ao ângulo crítico. Uma vez ajustado o ângulo de incidência, realiza-se uma varredura em  $2\theta$ , como ilustrado na figura 3.8.

Nesta geometria, o feixe incidente não consegue penetrar demasiadamente no substrato. Portanto, a intensidade espalhada é proveniente principalmente do material depositado sobre o substrato, ou do material enterrado no substrato próximo da sua superfície. Desse modo é possível suprimir a contribuição para a intensidade difratada devida às camadas mais profundas do substrato, que não interessam para esse tipo de estudo. No caso de medidas de difração na geometria *Bragg-Brentano* a contribuição de camadas profundas não pode ser evitada.

Vale ressaltar a semelhança entre uma medição de difração por ângulo rasante e GISAXS, uma vez que a montagem experimental é bastante similar. A principal diferença entre esses métodos está no intervalo de medição: em uma difração, buscam-se picos de difração em ângulos maiores, que estão associados à periodicidade da rede cristalina, enquanto que em medições de

GISAXS, o foco está no espalhamento difuso em ângulos baixos, associados a estruturas em escala nanométrica.

Figura 3.8: Esquema de medida de difração por ângulo rasante.



FONTE: O autor (2023).

Para a realização das medidas de difração de raios X por incidência rasante foi utilizada como fonte de raios X um equipamento da BRUKER<sup>®</sup> modelo D8 DISCOVER com tubo de cobre microfoco, acoplado a um espelho *montel* ( $\lambda_{K\alpha} = 0,15406 \text{ nm}$ ) de alto brilho. A detecção da intensidade dos feixes difratados foi feita utilizando um detector do tipo cintilador, posicionado a uma distância de 300 mm da amostra. O feixe de raios X utilizado possuía baixa divergência angular, e tinha largura a meia altura de 0,5 mm.

### 3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

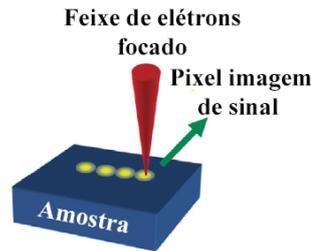
Microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de alta resolução para imageamento de superfícies, que utiliza uma fonte de elétrons que são acelerados e focalizados, para a formação de um feixe fino de elétrons, que interage com a superfície da amostra.

Geralmente em técnicas de Microscopia eletrônica de Varredura (SEM), os elétrons são acelerados em potenciais de 1 a 30 KV. Em rotinas de medidas típicas, usam-se elétrons com energias entre 15 a 30 KeV, mas pode-se optar por elétrons de energias mais baixas, entre 1 a 5 KeV, para reduzir a penetração dos elétrons e obter uma resolução maior (Inkson, 2016).

Para medidas de SEM típicas costuma-se utilizar vácuo, entre  $0,1 - 10^{-4} \text{ Pa}$ , mas para medidas de materiais orgânicos ou altamente voláteis, especialistas conseguem fazer medidas em pressão de até 4 KPa (Inkson, 2016).

Para realizar medidas de SEM, as amostras que terão as superfícies analisadas devem ser condutoras de eletricidade, e estar aterradas com a estrutura do microscópio, de forma a conduzir cargas eletrônicas estáticas superficiais para fora da amostra. Em amostras não-condutoras, ou com condutividade baixa, cobre-se a amostra com uma cobertura ultrafina, de materiais que incluem carbono, ouro e platina, que serve para fazer esta condução. Pode-se remover as cargas superficiais também fazendo as medidas em um meio com uma pressão maior, entretanto isto pode interferir na resolução da medida. A remoção das cargas superficiais é necessária uma vez que, estas defletem o feixe de elétrons incidente, e descalibram o experimento, tendo então que ser minimizadas.

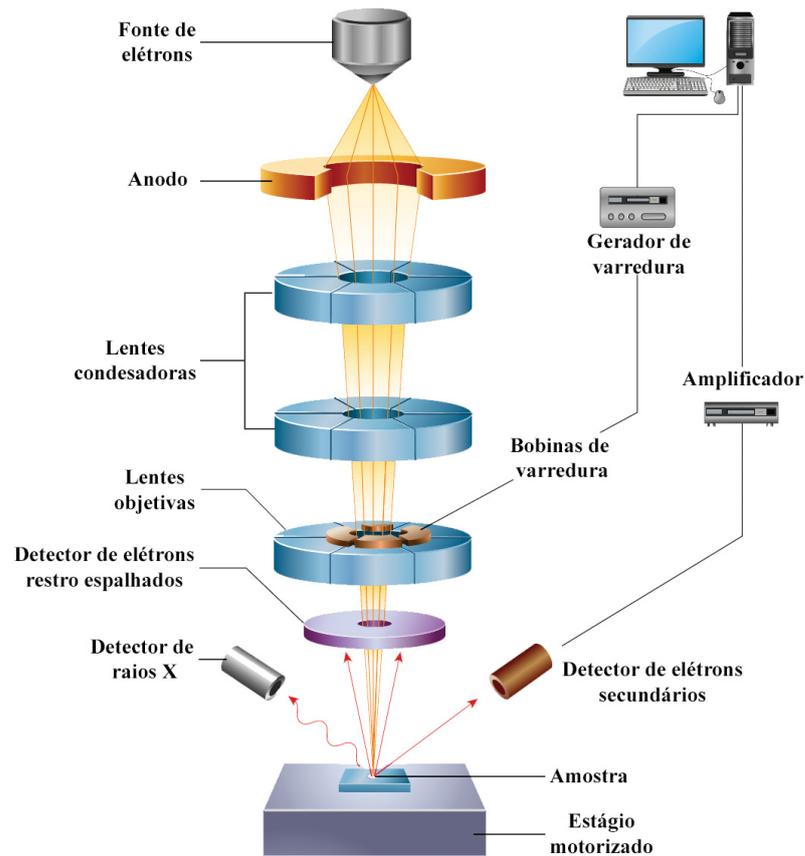
Figura 3.9: Esquema da varredura de uma medida de SEM.



FONTE: Adaptado de (Inkson, 2016).

Para obter uma imagem da superfície da amostra, o feixe colimado de elétrons movimentase sobre ela, varrendo sequencialmente sua superfície e formando os pixels da imagem, como mostra a figura 3.9. Esse escaneamento é controlado através do uso de lentes eletromagnéticas, que são dadas pelas bobinas de varredura, como mostrado no arranjo experimental da Figura 3.10.

Figura 3.10: Arranjo de uma medida convencional de microscopia eletrônica.



FONTE: Adaptado de (Inkson, 2016).

Devido às diferentes formas de interação elétrons-amostra, na incidência do feixe de elétrons na superfície da amostra, é possível analisar diferentes sinais para um mesmo pixel simultaneamente.

É possível medir elétrons espalhados através de espalhamento inelástico, que podem ser originados pela ejeção de camadas mais externas dos átomos, com energias de 0-50 eV, e de camadas internas que podem ter até 50% da energia dos elétrons incidentes, além de elétrons Auger de baixa energia, formados em transições eletrônicas sem a emissão de fótons.

Além do espalhamento de elétrons, tem-se também a formação de raios X, que são espalhados por dois mecanismos, espalhamento *Bremstrahlung*, que é gerado pela desaceleração dos elétrons primários devido ao campo contínuo da amostra, e o espalhamento de raios X característicos, que são formados pela remoção de um elétron de um átomo, e podem ser diretamente atribuídos aos elementos da amostra que o geraram. Também há espalhamento em comprimentos de onda mais baixos que os raios X, como luz ultravioleta formada por catodoluminescência.

Com todas estas interações, pode-se obter informações de estruturas na superfície, como tamanho de objetos, partículas, porosidade, trincas e quantificar pontos de falha na amostra, além de informações sobre a composição da amostra, dado pelos espalhamentos característicos do espalhamento inelástico de elétrons e pelo espalhamento de raios X característicos.

As medidas presentes nesta dissertação de microscopia eletrônica foram feitas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), utilizando um microscópio eletrônico de varredura Quanta<sup>®</sup> 450-FEG - FEI, com resolução nominal de 1nm. Utilizando uma diferença de potencial de 10 kV, e baixo vácuo, tendo uma resolução de medida de aproximadamente 40nm.

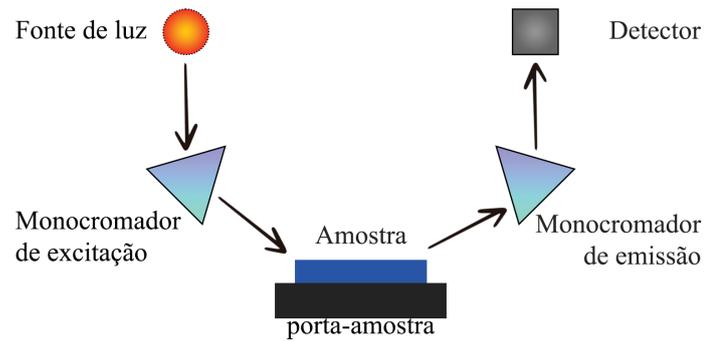
### 3.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Luminescência é a emissão de luz por uma substância através de qualquer método que não seja de radiação por corpo negro ou calor. Dependendo do mecanismo, têm-se diferentes tipos de luminescência, por exemplo a quimioluminescência, cristaloluminescência, eletroluminescência, mecanoluminescência e fotoluminescência.

A fotoluminescência é definida como a re-emissão de fótons de um material quando um fóton é absorvido. Pode-se utilizar da fotoluminescência para a caracterização de materiais através da espectroscopia de fotoluminescência, na qual obtêm-se o espectro de intensidade re-emitida como função do comprimento de onda.

Em medidas utilizando-se a técnica de espectroscopia de fotoluminescência, incide-se sobre a amostra um feixe de luz monocromático e utiliza-se um monocromador de emissão para separar os comprimentos de onda emitidos e medir a intensidade destes comprimentos de onda. A luz monocromática de excitação da amostra pode ser de varios tipos, tanto com a utilização de lasers, quanto de fontes de luz branca associados a um monocromador de excitação, para controle do comprimento de onda incidente de excitação da amostra. Um diagrama esquemático de uma medida geral de espectroscopia de fotoluminescência é dado na figura 3.11.

Figura 3.11: Diagrama esquemático de uma medida de espectroscopia de fotoluminescência.



FONTE: O autor (2023).

Para realização das medidas de fotoluminescência foi utilizada como fonte de excitação um LED ultravioleta com pico de emissão em 280 nm. Para a separação dos comprimentos de onda emitidos, foi utilizado uma rede holográfica de 2400 linhas por milímetro. A medida da intensidade emitida foi feita utilizando um detector CCD (dispositivo de carga acoplada) de silício, permitindo medidas na região do espectro visível e no UV. Para o feixe de excitação foi utilizado um filtro passa baixo de 300 nm.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados, obtidos aplicando as técnicas descritas no capítulo 3.

### 4.1 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE SÍNTESE DAS NANOPLACAS

Para a preparação das amostras e formação das nanoplacas de NiSi<sub>2</sub>, aplicamos o protocolo inicialmente utilizado no nosso grupo (da Silva Costa et al., 2022). No processo utilizado por da Silva Costa et al. 2022, após a remoção do óxido nativo, uma solução de sal de Ni foi depositada sobre a superfície do *wafer*. Após a secagem desse filme, um segundo filme constituído de uma solução sol-gel de tetraetilortosilicato (TEOS) foi depositado. A amostra foi então submetida a um tratamento térmico em atmosfera contendo gás hidrogênio. O tratamento térmico resultou na transformação do segundo filme em um filme poroso de SiO<sub>2</sub>, que permitia a difusão do H<sub>2</sub> alcançando o primeiro filme depositado (sal de Ni). Após a decomposição do sal de Ni, resultando na formação do óxido NiO, o H<sub>2</sub> desempenhou a função de agente redutor do óxido de Ni. Por fim, obteve-se um filme dopado com átomos de Ni depositado sobre uma das superfícies do *wafer* de Si. O tratamento térmico também tinha a função de ativar a difusão dos átomos de Ni do filme fino para o interior do *wafer* de Si, nas proximidades da superfície do *wafer*.

Observou-se que esse processo de preparação levou à formação de nanocristais esféricos de níquel nos nanoporos de SiO<sub>2</sub> e nanocristais de NiSi<sub>2</sub> no interior do Si numa fina camada próxima à sua superfície. Esses nanocristais tinham a forma de placas hexagonais com suas superfícies paralelas aos planos da família {111} do Si.

Entretanto, numa análise mais sistemática, visando verificar a reprodutibilidade do processo, observou-se que em algumas ocasiões a formação dos silicetos não ocorreu. Como um dos objetivos desta dissertação era verificar o efeito de parâmetros, como a temperatura, no tamanho final e número de nanocristais formados, foi necessário aprimorar o procedimento de síntese para garantir maior reprodutibilidade e certificar-se de que a temperatura era o único parâmetro afetando a morfologia final. Para esse propósito, foram realizadas modificações no processo de preparação.

Uma das mudanças realizadas foi a troca do solvente do sal metálico. No processo inicial, foi utilizado o álcool isopropílico. Por outro lado, testes mostraram que uma melhor solubilidade do sal era obtida quando se utilizava álcool etílico. Vale ressaltar que essa troca de solvente é acompanhada de uma possível oxidação do silício, uma vez que na literatura é observado que o isopropanol oxida menos o silício que o etanol (Salonen et al. 1997; Newton et al. 1999). Por conta disso, espera-se que esta alteração gere uma barreira de difusão mais espessa.

Outra modificação foi adicionar um passo a mais no processo de preparação da superfície das amostras, que visava principalmente a remoção do óxido de Si nativo. Esse passo envolveu o ataque químico da superfície dos *wafers* numa mistura de HF + HNO<sub>3</sub>. Esse processo produziu superfícies com rugosidade mais homoganeamente distribuída sobre toda a superfície dos *wafers*, resultando numa melhor aderência do filme da solução do sal de Ni.

Porém, a melhora mais expressiva foi obtida quando eliminamos a etapa de deposição do segundo filme da solução sol-gel de TEOS. A deposição do sol-gel de TEOS tinha como finalidade a obtenção final de um filme de SiO<sub>2</sub> recobrindo toda a superfície para dar maior

proteção à amostra. A porosidade desse filme tinha um papel fundamental na difusão do  $H_2$ , que funcionava como agente redutor dos óxidos de Ni formados no processo de decomposição do sal de Ni.

Esse procedimento, onde o filme de TEOS não era mais depositado, foi adotado depois que, em um dos testes realizados, observou-se que durante o tratamento térmico ocorria o branqueamento das bordas da superfície do *wafers* onde os filmes eram depositados, enquanto que a parte central da amostra não apresentava esse comportamento. Testes posteriores confirmaram que o branqueamento era consequência da redução do NiO pelo  $H_2$ , que só ocorria nessa região da amostra porque ela não estava totalmente coberta pelo filme de  $SiO_2$ . Note que a redução do NiO pelo  $H_2$  é fundamental para a formação do  $NiSi_2$  no Si, pois ela resulta em átomos de Ni livres que difundem termicamente nos *wafers* e posteriormente reagem com os átomos de Si formando os nanocristais de siliceto.

Esse resultado sugere que a não obtenção dos nanocristais de siliceto em algumas das sínteses realizadas poderia ser consequência da ausência de porosidade suficiente no filme de óxido de Si.

Utilizando esse novo procedimento na preparação das amostras, foram obtidos resultados mais confiáveis, melhorando consideravelmente a reprodutibilidade no processo de síntese.

## 4.2 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM ÂNGULO RASANTE

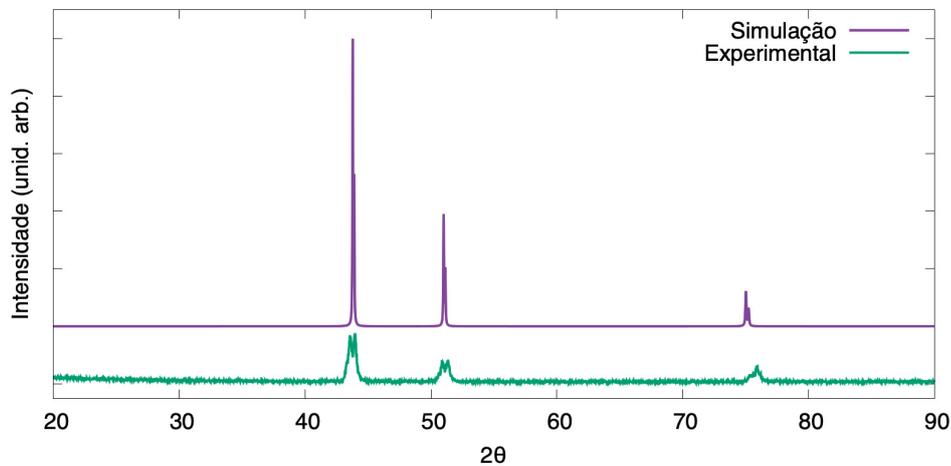
Foram realizadas medidas de difração de raios X em ângulo rasante (GID) para analisar a formação de níquel através da redução do nitrato de níquel hexa-hidratado, depositado em solução durante a preparação das amostras, e reduzido na atmosfera de  $H_2 + He$  durante o tratamento térmico das amostras.

Em uma primeira abordagem mediu-se uma quantidade de material formada superior a que é normalmente resultante do tratamento térmico, e em uma segunda com a quantidade formada em uma única amostra.

Para realizar a análise com uma maior quantidade de material, depositou-se sobre um *wafers* de silício polido, ainda com o óxido nativo, as camadas residuais de amostras distintas de síntese de dissilicetos de níquel, de forma a obter um acúmulo do material residual que foi formado na redução, e que não adentrou no silício por difusão.

Como resultado desta medida temos a curva em verde da figura 4.1, onde observa-se picos para  $2\theta$  igual a  $44.57^\circ$ ,  $51.95^\circ$  e  $76.53^\circ$  que coincidem com os picos associados à estrutura cristalina do níquel, ao serem comparados com os picos da curva roxa, que representa uma simulação da intensidade esperada para uma difração de raios X em uma amostra de pó de níquel, utilizando o mesmo comprimento de onda  $\lambda = K_{\alpha}^{Cu}$ , realizada utilizando o programa VESTA, com o arquivo .CIF associado ao artigo de Häglund et al. 1993.

Figura 4.1: Simulação de uma difração de pó de cristais de níquel, utilizando o programa VESTA (em roxo), e medida de GID do material residual da superfície formado no estudo da dependência da temperatura no tamanho final das nanoplacas de dissiliceto de níquel(em verde).



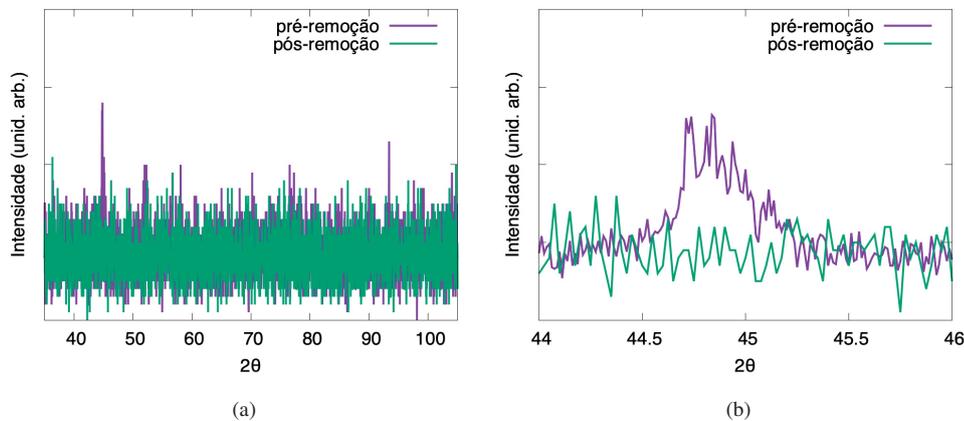
FONTE: O autor (2023).

Além disso, foram realizadas medidas em uma outra amostra, uma primeira com a camada de níquel residual ainda presente, pós tratamento térmico, e uma segunda logo após uma remoção mecânica desta camada utilizando uma haste flexível com ponta de algodão.

Obteve-se para a medida ainda com o níquel residual picos associados ao níquel, em intensidade baixa como visto na figura 4.2, sugerindo que neste método de produção dos dissilicetos, a quantidade de níquel que é formada e mantém-se na superfície é pequena. Já para a medida da amostra após a remoção mecânica da camada de níquel residual, não se observam picos associados ao níquel, concluindo que não há níquel na forma cristalina dentro da amostra, ou caso exista, está em uma quantidade muito baixa para ser medida através do método de difração a ângulo rasante.

Além disso não foram observados picos associados as fases dos silicetos  $\text{Ni}_2\text{Si}$  e  $\text{NiSi}$ . A ausência dos picos associados ao  $\text{NiSi}_2$  era esperado caso este crescesse de forma coerente na matriz do silício, uma vez que o silício utilizado na preparação das amostras é monocristalino, e a montagem do experimento foi feita para obtenção de padrões de difração de pó.

Figura 4.2: Medida GID de uma amostra com a camada residual de níquel (azul), e após a remoção da camada residual (verde), para o intervalo [35-105°] (a), e focado no intervalo [44-46°] (b).



FONTE: O autor (2023).

Pode-se concluir através desse método que a redução do nitrato de níquel hexa-hidratado é realizada de forma efetiva, durante o tratamento térmico em atmosfera de  $H_2 + HNO_3$ . Além disso, a ausência de picos associados ao dissiliceto de níquel, e a silicetos de fase  $NiSi$  ou  $Ni_2Si$ , indicam que o siliceto formado é de fase  $NiSi_2$  e cresce coerentemente com a matriz do silício.

### 4.3 MEDIDAS DE REFLECTOMETRIA DE RAIOS X

Com objetivo de analisar a superfície da amostra, com ênfase na rugosidade desta, foram feitas medidas de reflectometria em amostras que passaram pelo processo de formação dos dissilicetos em substratos de silício de orientações distintas, uma vez que o desgaste de silício por misturas oxidante + HF pode-se dar de forma mais intensa em direções específicas do silício.

Para realizar o ajuste da curva experimental, utilizou-se o programa *reflex51* (Vignaud e Gibaud, 2019), que simula uma medida de reflectometria, utilizando um modelo de camadas, permitindo o ajuste do vetor de onda de espalhamento crítico dos materiais  $q_c$ , a rugosidade das camadas da amostra, o coeficiente de absorção  $\beta$  e a espessura de cada camada.

Fez-se o ajuste das curvas experimentais de reflectometria de amostras tratadas a 700 °C, que seguiram o método de produção da secção 3.1, em orientações de silício [001], [110] e [111].

Os resultados destes ajustes são mostrados na figuras 4.3, e os parâmetros das simulações com melhores ajustes, presentes na tabela 4.1, além de representações gráficas da densidade de cargas associada aos parâmetros, que estão presentes na figura 4.4.

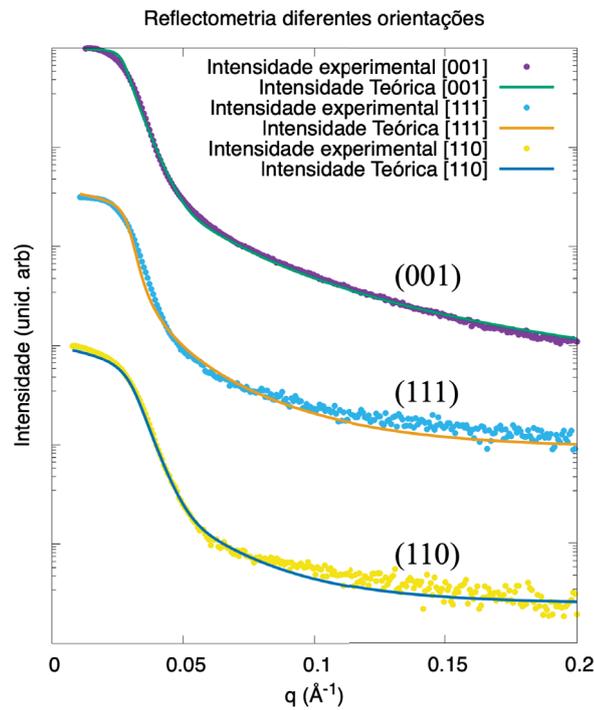
A ausência de franjas nos dados experimentais mostram que não há um filme fino sobre a superfície da amostra, de forma que o ajuste é feito com um modelo que utiliza apenas um substrato de silício, variando então o ângulo crítico ( $q_c(\text{Å}^{-1})$  ou  $\alpha_c(^\circ)$ ), associado à densidade eletrônica da superfície do substrato e a rugosidade.

Tabela 4.1: Parâmetros de melhor ajuste com os dados experimentais para as medidas de reflectometria em diferentes orientações, vetor de espalhamento crítico ( $q_c$ ) e o ângulo crítico associado  $\alpha_c$ , e a rugosidade simulada.

orientação	$q_c$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\alpha_c$ ( $^\circ$ )	rugosidade ( $\text{\AA}$ )
001	$0,029 \pm 0,002$	$0,203 \pm 0,010$	$54 \pm 10$
110	$0,031 \pm 0,002$	$0,220 \pm 0,010$	$54 \pm 10$
111	$0,030 \pm 0,002$	$0,211 \pm 0,010$	$100 \pm 10$

FONTE: O autor (2023)

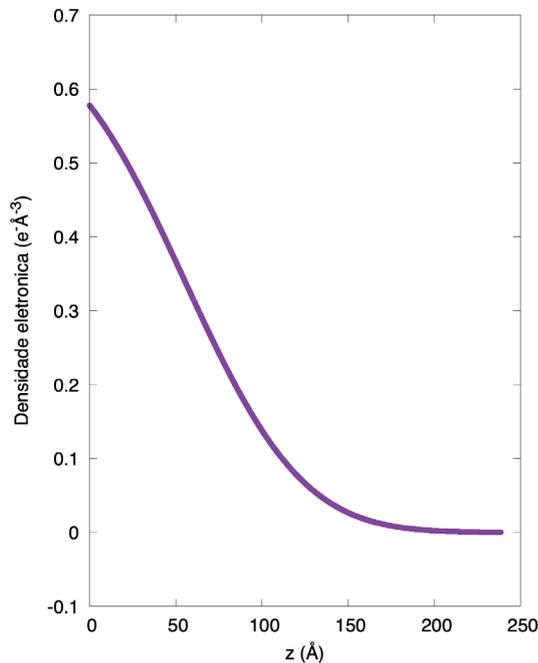
Figura 4.3: Curvas de intensidade de reflectometria experimental (pontos) e simulada (linha) para as amostra de silício com orientação 001, 111 e 110.



FONTE: O autor (2023).

Obteve-se que, para as diferentes orientações, os ângulos críticos tanto da superfície quanto do substrato não variam muito, sendo um resultado esperado, uma vez que ambos são constituídos principalmente de silício, com uma pequena quantidade de níquel distribuída. Têm-se ainda que a rugosidade da camada exterior aumenta para a orientação (111) do silício, indicando um ataque químico mais intenso nesta orientação, gerando defeitos mais profundos na superfície do silício.

Figura 4.4: Densidade eletrônica correspondente à simulação da medida do silício de orientação [110] de reflectometria, em função da distância da superfície da amostra, sendo o  $z = 0$  o valor correspondente a superfície do substrato.



FONTE: O autor (2023).

O comportamento da densidade eletrônica simulada indica a presença de uma rugosidade da superfície do substrato de silício, formada no ataque químico, uma vez que se observa uma continuidade da densidade eletrônica decrescente, que é associada a uma diminuição da densidade mássica na amostra, devido a uma porosidade ou rugosidade da amostra.

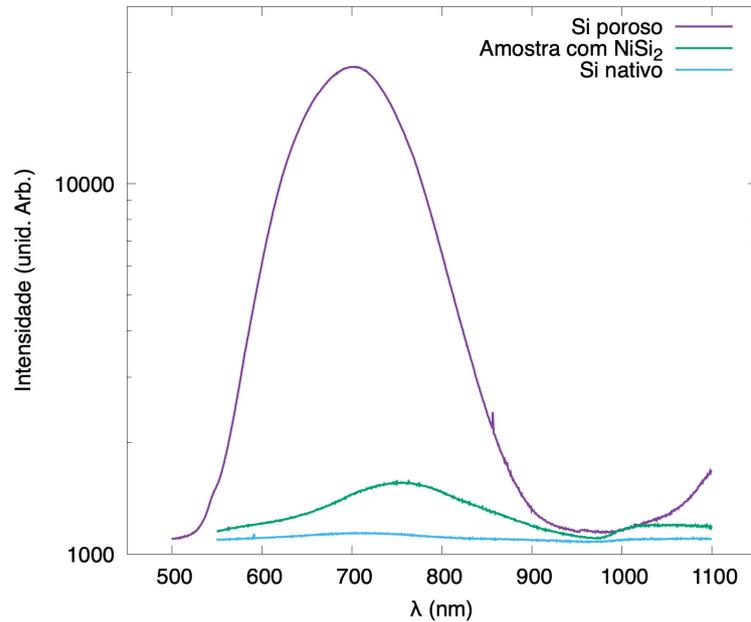
#### 4.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Foram realizadas medidas de fotoluminescência em três amostras: (i) a primeira consistiu de um *wafer* de Si com o óxido de Si nativo, (ii) a segunda amostra tinha sido submetida ao ataque químico com a mistura HF+HNO<sub>3</sub> e (iii) e a terceira amostra submetida ao mesmo ataque químico e ao processo que conduziu a formação de nanoplacas de NiSi<sub>2</sub>. Como descrito na seção de preparação da amostra, o ataque químico conduziu à formação de uma camada de Si corroída na superfície do *wafer*. No caso da amostra submetida ao processo de formação dos silicetos, as medidas de microscopia eletrônica mostraram que os mesmos se formam numa fina camada no Si localizada imediatamente abaixo dessa camada corroída. É importante ressaltar que para esse estudo a camada de sal de Ni depositada na parte inicial do processo foi removida mecanicamente com o uso de cotonetes de algodão depois dos tratamentos térmicos.

Cada amostra foi medida em dois intervalos de comprimento de onda, de 500 a 1100 nm, e de 300 a 600 nm, em que foi utilizado um feixe monocromático de LED UV com pico em 280 nm. Grades de difração com 2400 linhas por mm foram utilizadas no processo de análise. Os espectros de fotoluminescência correspondentes às três amostras estudadas estão mostrados nas figuras 4.5 e 4.6, respectivamente.

Nenhuma fotoluminescência significativa foi observada no caso do *wafer* recoberto com o óxido de silício nativo.

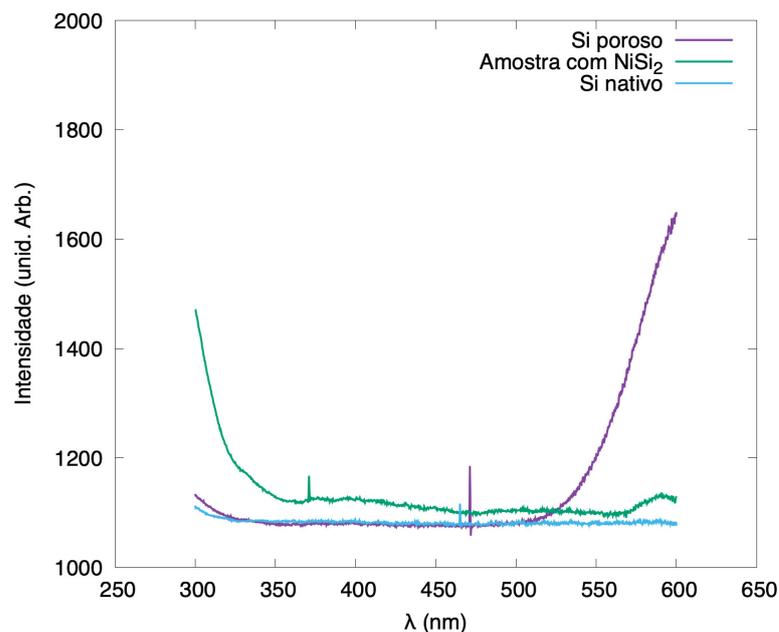
Figura 4.5: Medidas de luminescência para o intervalo de 500-1100 nm



FONTE: O autor (2023).

As figuras 4.5 e 4.6 mostram uma forte luminescência para o silício atacado pela solução de  $\text{HF}+\text{HNO}_3$  no intervalo entre 600 nm e 800 nm. A fotoluminescência nesta faixa de comprimentos de onda foi anteriormente observada em silício poroso, como descrito por (Bsiesy et al., 1991). Esse resultado confirma a presença de poros na superfície dos *wafers* de Si, corroborando os resultados obtidos por reflectometria de raios X que indicaram que o ataque químico com  $\text{HF}+\text{HNO}_3$  gera porosidade na superfície do substrato de silício.

Figura 4.6: Medidas de luminescência para o intervalo de 300-600 nm



FONTE: O autor (2023).

Por outro lado, as figuras 4.5 e 4.6 mostram uma forte redução da fotoluminescência na amostra onde aplicou-se o processo que deu origem aos dissilicetos de Ni. O motivo da alteração da luminescência nesta amostra não é claro, mas pode estar associado a um recobrimento da parede dos nanoporos pelo Ni ou outros fatores decorrentes do tratamento térmico em atmosfera de He+H<sub>2</sub>. Evidências na alteração no tamanho dos poros após os processos de preparação dos dissilicetos foram obtidas a partir de dados de GISAXS descritos na subseção 4.6.3.

#### 4.5 MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

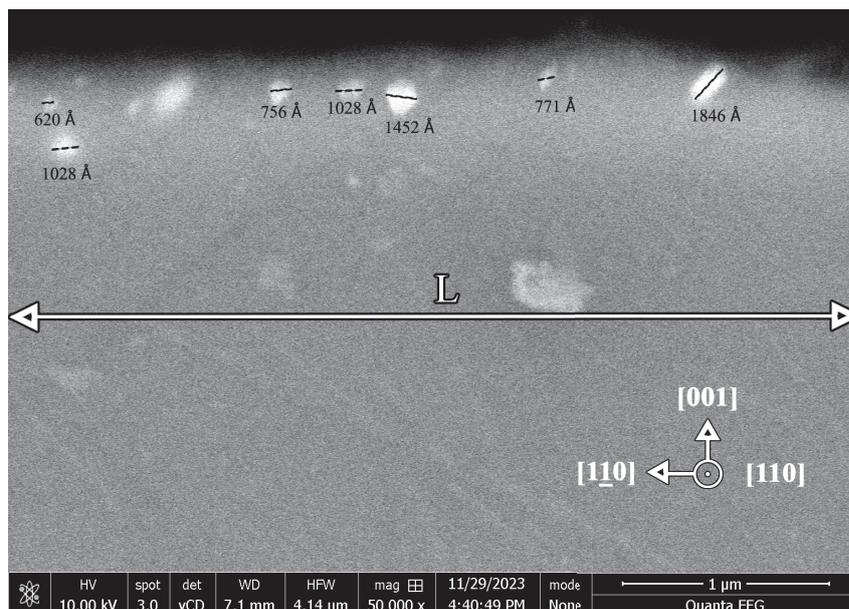
Com objetivo de caracterizar as nanopartículas de dissiliceto de níquel, realizaram-se medidas de microscopia eletrônica de varredura no modo de elétrons retro-espalhados em baixo vácuo, e obtendo o espectro de espalhamento de raios X, em uma amostra tratada a 700 °C com orientação da matriz de silício (001).

Para a preparação das amostras para as medidas cortou-se o *wafer* de silício no plano (110), de forma que fosse possível observar as nanoplacas perpendicularmente à esse plano. Esta preparação permite obter também a distância entre as nanopartículas e a superfície externa do substrato, em que foi depositado o sal de níquel.

Estes cortes foram colados no porta-amostras utilizando uma resina orgânica para que pudessem ser feitas as medidas em vácuo.

As medidas de SEM mostraram que as nanopartículas de dissiliceto de níquel são formadas próximas à superfície do substrato, com distâncias até a superfície na ordem de 100 nm. Na micrografia mostrada na figura 4.7, observam-se nanoplacas com diâmetros variados, com valores que vão desde centenas de ângstrons, para a maioria das partículas, à milhares de ângstrons para algumas nanopartículas maiores. Nestas medidas não se observou nanoplacas menores perpendiculares ao plano (110). Isto se dá por que a espessura destas nanoestruturas é menor do que a resolução da medida de SEM, que teve resolução aproximada de 40 nm. As medidas de GISAXS mostraram que as nanoplacas têm espessura média em torno de 20 Å.

Figura 4.7: Imagem de SEM com diâmetro das nanopartículas de dissiliceto de níquel apontadas, e largura da medida  $L$  indicada.



Fonte: O autor (2023).

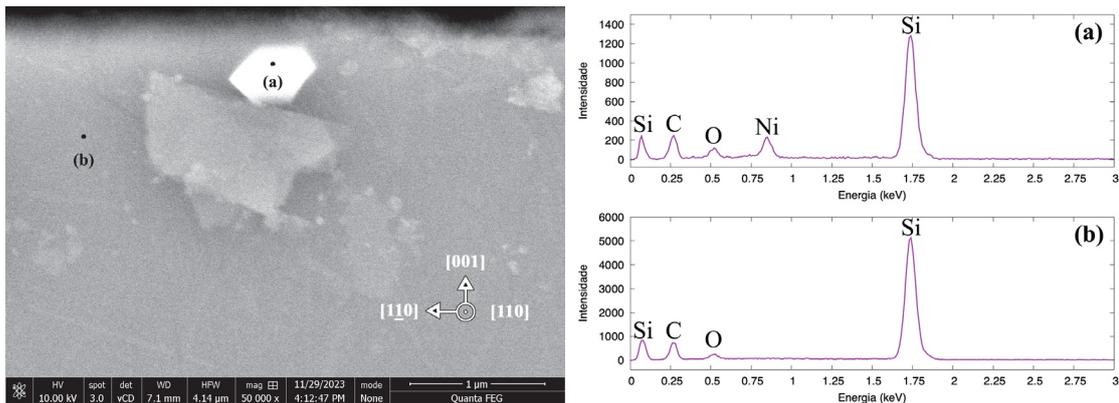
Utilizando da penetrabilidade de elétrons associada a energia utilizada nestas medidas, pode-se fazer uma estimativa quantitativa da densidade superficial de nanopartículas hexagonais  $\sigma_H$ . Para este cálculo usa-se a penetrabilidade de elétrons no silício  $\mathcal{P}$ , que para uma energia incidente de 10.00 kV tem o valor de 400 nm (Müller et al., 2020), e conta-se o número de nanopartículas  $N$  no intervalo de largura da medida  $L$ . Considerando que as nanopartículas pequenas que estão nos planos perpendiculares a orientação medida não aparecem devido à resolução, multiplica-se por um fator 2, uma vez que não é esperada uma preferência de orientação para a formação das nanoplacas entre os planos da família  $\{111\}$ , com isto tem-se que a estimativa é dada por:

$$\sigma_H = 2 \frac{N}{L\mathcal{P}} \quad (4.1)$$

Desta forma, pode-se estimar que a densidade superficial de nanopartículas hexagonais, é de cerca de  $8 \mu\text{m}^{-2}$  para esta amostra.

As medidas de SEM permitiram também confirmar a presença de níquel nas nanopartículas hexagonais, através da técnica de EDS, utilizando um feixe de elétrons de energia de 10 kV, que permitiu a identificação da linha de raio X  $L_\alpha$  associada ao níquel, de energia 0,85 keV, como visto na figura 4.8.

Figura 4.8: Imagem de SEM com medida de EDS (a) dentro da nanopartícula e (b) fora da nanopartícula

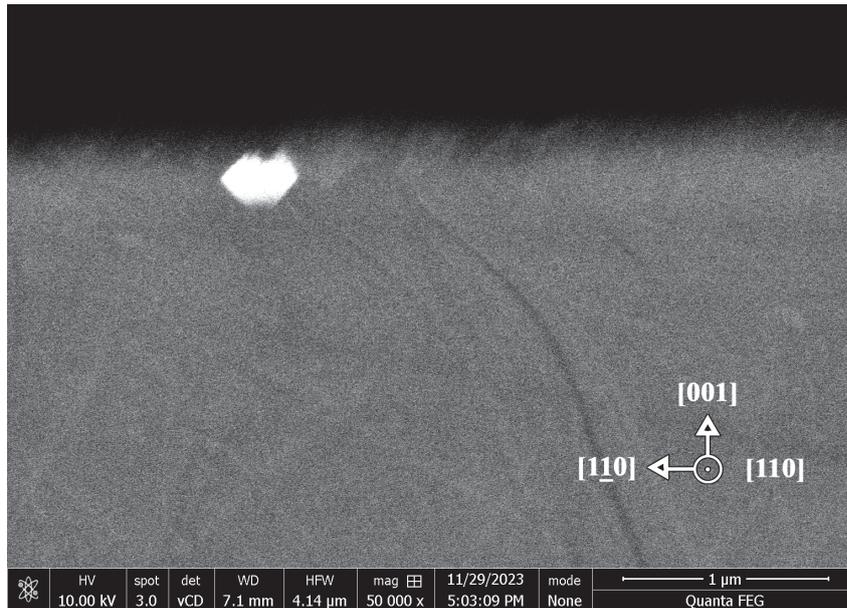


Fonte: O autor (2023).

Estas medidas permitiram ainda analisar a forma e a orientação das nanoplacas, foram observadas formas hexagonais para a superfície maior das nanoplacas, como presente na figura 4.9.

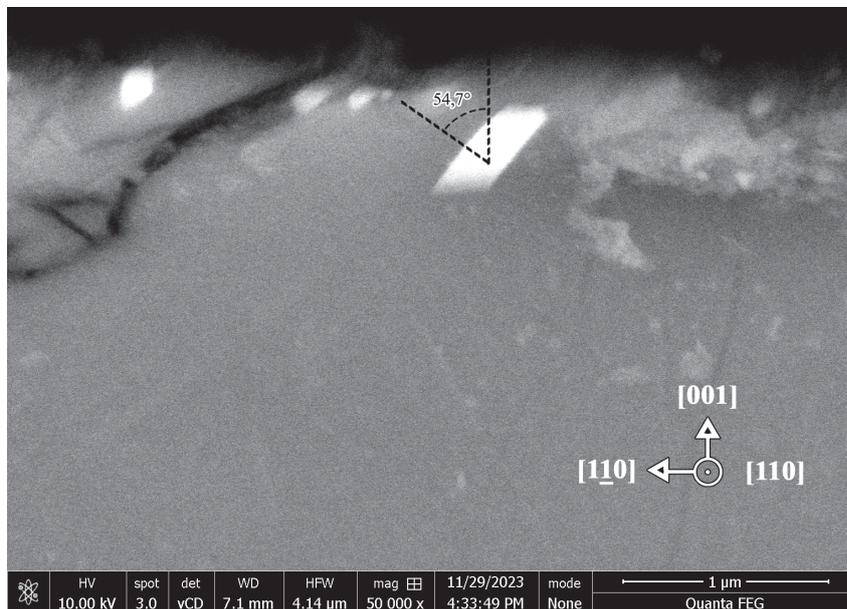
Determinou-se que as nanoplacas crescem com a superfície maior paralela aos plano da família  $\{111\}$  da matriz do silício. A identificação da orientação é feita pela correspondência do ângulo entre a superfície das nanoplacas e a superfície da amostra, com o ângulo esperado entre os planos da família  $\{111\}$  e a orientação do substrato (001), o qual é de  $54,7^\circ$ , como é indicado na figura 4.10.

Figura 4.9: Imagem de SEM de nanopartícula com forma hexagonal evidente



Fonte: O autor (2023).

Figura 4.10: Imagem de SEM mostrando uma nanopartícula hexagonal espessa, na qual o ângulo entre a normal da superfície hexagonal e a normal da superfície [001] está indicada.



Fonte: O autor (2023).

Com os resultados das medidas de SEM, pôde-se concluir que o método otimizado de produção das nanoplacas forma estruturas com morfologia semelhante ao do método anterior descrito por da Silva Costa et al. 2022, com crescimento de nanoplacas de forma hexagonal e com orientação das superfícies paralelas aos planos {111} da matriz de silício.

#### 4.6 MEDIDAS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO EM INCIDÊNCIA RASANTE

Nesta seção, serão apresentados os resultados dos estudos que permitiram determinar os tamanhos finais das nanopartículas nas diversas amostras caracterizadas utilizando a técnica de GISAXS. Estas constituem-se em amostras preparadas utilizando diferentes temperaturas de tratamento, sais depositados (sal de Ni ou Co), e orientação cristalográfica da superfície dos substratos de silício.

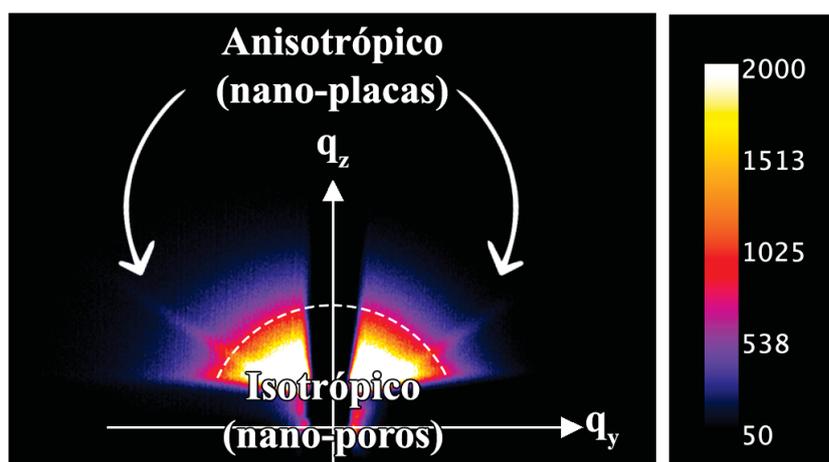
Como o foco do estudo envolve a caracterização dos dissilicetos, o filme depositado sobre os substratos de Si foi removido das amostras depois dos tratamentos térmicos utilizados na formação dos nanocristais. Isso facilita a análise porque nesse caso se elimina a contribuição que poderia vir de nanopartículas metálicas que podem se formar no filme fino.

A figura 4.11 mostra a intensidade de GISAXS correspondente a amostra preparada com sal de Ni depositado sobre substrato de Si(001) tratada a 700 °C durante 2h. Nessa imagem se observa a presença de duas componentes distintas no padrão de espalhamento.

Há uma contribuição anisotrópica que pode ser identificada como possuindo forma de pétalas que se estendem diagonalmente a partir da origem dos eixos  $q_y$  e  $q_z$ , no lado direito e esquerdo da imagem. Essa contribuição para a intensidade pode ser atribuída ao espalhamento produzido por nanopartículas com forma plana e orientadas com suas superfícies maiores paralela aos planos da família {111} do silício. Estudos anteriores por microscopia eletrônica de transmissão mostraram que essa nanoplacas possuem a forma aproximada de hexágonos regulares e que se tratam de silicetos da fase  $NiSi_2$ .

Uma segunda contribuição mostra a presença de um espalhamento isotrópico que atribuímos a presença de poros gerados pelo ataque químico na superfície dos *wafers*. A presença desses poros pode ser confirmada por medidas de reflectometria de raios X, e de espectroscopia de fotoluminescência, que foram apresentadas em seções anteriores.

Figura 4.11: intensidade de GISAXS correspondente a amostra preparada com sal de Ni depositado sobre substrato de Si(001) tratada a 700 °C durante 2h, com espalhamento isotrópico e anisotrópico indicados.

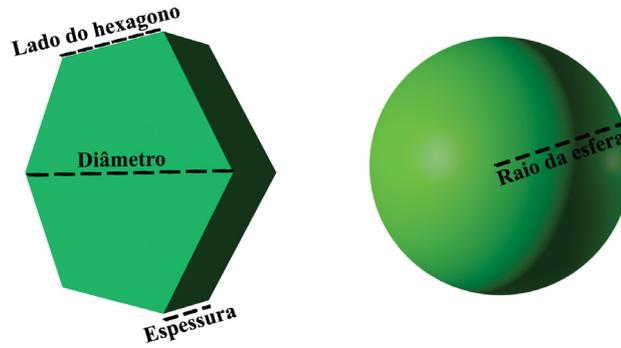


FONTE: O autor (2023).

Os parâmetros que foram utilizados para caracterizar a morfologia das nanoplacas hexagonais neste texto são o valor médio do lado e a espessura das nanoplacas. Para os poros na superfície do Si, assumiu-se que possuem forma esférica. Nesse caso os parâmetros buscados

foram o raio médio e a dispersão nos valores do raio. A figura 4.12 indica os parâmetros que caracterizam essas estruturas.

Figura 4.12: Identificação do lado, diâmetro, e da espessura de uma nanoplaca hexagonal e do raio de uma nanopartícula esférica.



FONTE: O autor (2023).

Para o ajuste do espalhamento das amostras, utilizou-se no modelo um conjunto de nanoplacas hexagonais bem orientadas, paralelas aos planos  $\{111\}$  do silício, de mesmo tamanho para o lado e espessura, e um conjunto de esferas com distribuição de raios dada por uma função lognormal. Nesse caso a intensidade de GISAXS pode ser descrita pela seguinte equação:

$$I(q) \propto |T(\alpha_i)|^2 |T(\alpha_f)|^2 \left\{ \frac{1}{4} \frac{(\rho_H - \rho_{Si})^2}{A_1(q_z)} N_H \sum_{i=1}^4 |H_i(\gamma, \phi, q_{||}, \hat{q}_z, L, t)|^2 + \frac{(\rho_{SiO_2})^2}{A_2(q_z)} \int_{R=0}^{\infty} \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \right)^2 |F_{sph}(q_{||}, \hat{q}_z, R)|^2 N_{pores}(R) dR \right\} \quad (4.2)$$

Nesta equação,  $|T(\alpha_i)|^2$  e  $|T(\alpha_f)|^2$  representam as funções de transmissão que consideram a intensidade dos feixes refratado e espalhado;  $\alpha_i$  e  $\alpha_f$  são os ângulos de incidência rasante dos feixes primário e espalhado, respectivamente;  $H_i$  é a amplitude de espalhamento de uma nanoplaca de dissiliceto hexagonal com tamanho lateral  $L$  e espessura  $t$ , e  $N_H$  é o número de nanoplacas em unidades relativas. Os índices  $i$  referem-se às quatro orientações possíveis das plaquetas correspondentes às suas maiores superfícies paralelas a um dos planos da forma cristalográfica  $Si\{111\}$ ;  $F_{sph}(R)$  é a amplitude de espalhamento associada a um nanoporo esférico com raio  $R$ .  $N_{pores}(R)$  é a função de densidade de distribuição de raios de nanoporos,  $N_{pores}(R)dR$  correspondendo ao número de nanoporos com raio entre  $R$  e  $R+dR$ .  $A_1$  e  $A_2$  são as funções que consideram a atenuação da intensidade de GISAXS produzida por (i) plaquetas de  $NiSi_2$  enterradas no *wafers* de  $Si$  e (ii) poros na camada corroída de  $Si$ , localizados em diferentes profundidades no  $Si$ . As densidades de elétrons  $\rho_H$  e  $\rho_{Si}$  correspondem ao  $NiSi_2$  e  $Si$ , respectivamente.  $\alpha$  é o ângulo entre a direção normal à superfície da amostra e a direção cristalográfica da superfície do *wafers*  $q_z$  é a componente do vetor de espalhamento normal à superfície da amostra dentro de  $Si$  e  $q_{||} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ .

Os parâmetros de ajuste abrangem (i) o diâmetro máximo médio  $\langle D \rangle$ , espessura  $\langle t \rangle$  e número  $N_H$  de nanoplaquetas de  $NiSi_2$  em unidades relativas (onde  $\langle D \rangle = 2\langle L \rangle$ , sendo  $L$  o comprimento dos lados das nanoplaquetas hexagonais), e (ii) o raio médio  $\langle R \rangle$ , a dispersão relativa do raio  $\sigma/\langle R \rangle$  e o número de nanoporos  $N_P$  em unidades relativas. Aqui,  $\sigma$  representa

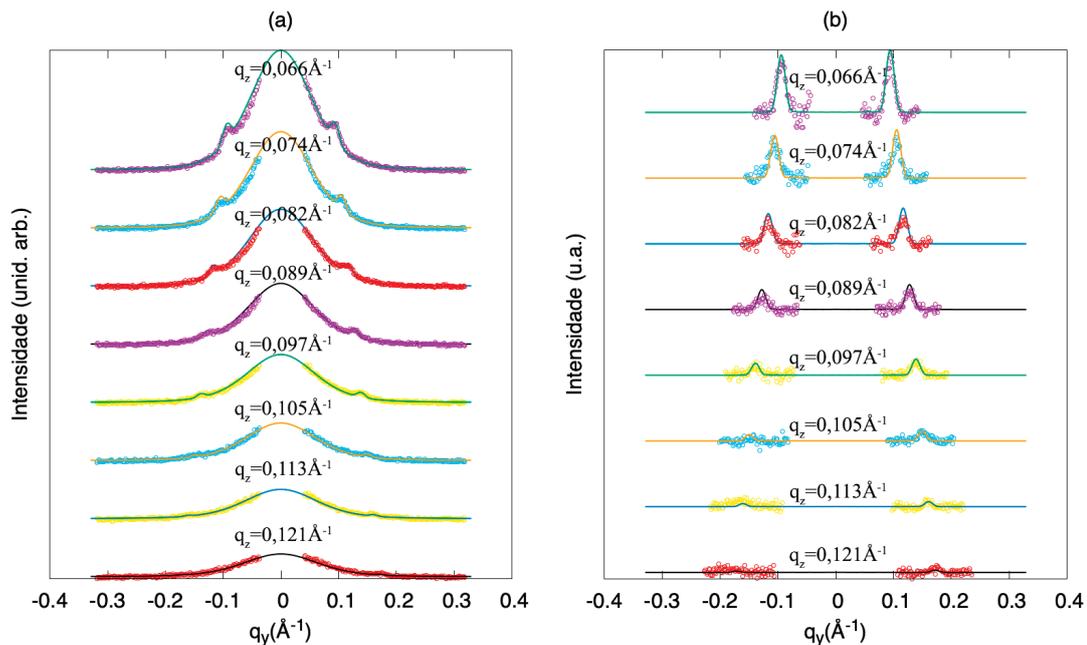
o desvio padrão da função  $N_{pores}(R)$ . O acordo ótimo entre a intensidade de espalhamento experimental e calculada para os nanoporos foi alcançado utilizando uma função gaussiana para representar a função  $N_{pores}(R)$ .

Descrições detalhadas das funções que descrevem o espalhamento dos poros esféricos e das nanoplacas é dado nos apêndices A e B, respectivamente.

Para realizar a análise do espalhamento produzido pelas nanoplacas de forma mais precisa, utilizou-se um procedimento para subtrair a contribuição dos nanoporos no espalhamento total, onde assumiu-se que a função que representa o espalhamento dos nanoporos tinha forma aproximadamente exponencial em  $q_y$  para cada corte em  $q_z$ . Após a remoção dessa contribuição, foi feito o ajuste da curva de intensidade, associada exclusivamente às nanoplacas.

A figura 4.13 mostra perfis de intensidade de GISAXS ( $I \times q_y$ ) para diferentes valores de  $q_z$ . A figura da esquerda corresponde ao espalhamento total (nanoplacas + nanoporos) e a figura da direita mostra os perfis de intensidade devidos unicamente às nanoplacas. As linhas contínuas correspondem ao melhor ajuste das funções teóricas aos dados experimentais.

Figura 4.13: Comparação entre os dados experimentais dados em cortes em  $q_z$  fitados com a parte isotrópica, associado aos nanoporos (a), e os mesmos cortes após a remoção da parte isotrópica e ajuste teórico apenas da intensidade anisotrópica, associada as nanopartículas hexagonais bem ordenadas na matriz de silício (b).



FONTE: O autor (2023).

É importante mencionar que os parâmetros de ajuste em todas as curvas são os mesmos, já que se tratam de perfis de intensidade correspondentes a mesma amostra. Ou seja, os ajustes dos parâmetros são realizados simultaneamente em todas as curvas. Além disso os parâmetros usados para as curvas teóricas das nanoplacas para os gráficos da direita e esquerda são os mesmos.

O bom acordo observado entre as curvas experimentais e teóricas sugere que o modelo acima descrito descreve bastante bem os resultados observados.

#### 4.6.1 Estudo da relação Morfologia x Temperatura de Tratamento

Em geral, a temperatura de tratamento em processos em que o crescimento das nanopartículas se dá por ativação térmica dos átomos inicialmente dispersos na matriz, costuma influenciar tanto no tamanho final quanto na forma das nanopartículas formadas. Por conta disso, foi feita uma análise da dependência da temperatura de tratamento no tamanho final das nanoplacas de dissiliceto de níquel e de cobalto.

Para uma análise da influência da temperatura na espessura e no tamanho lateral dos hexágonos, foram preparadas amostras variando-se a temperatura de tratamento térmico. Para um estudo comparativo da morfologia resultante para os nanocristais de dissiliceto de Ni e Co foram preparadas amostras utilizando como metal de transição depositado tanto o níquel, que forma nanopartículas de dissiliceto de níquel, quanto o cobalto, que forma nanopartículas de dissiliceto de cobalto. Os demais parâmetros, como a concentração dos sais precursores desses metais e o tempo de tratamento térmico foram mantidos os mesmos para todas as amostras.

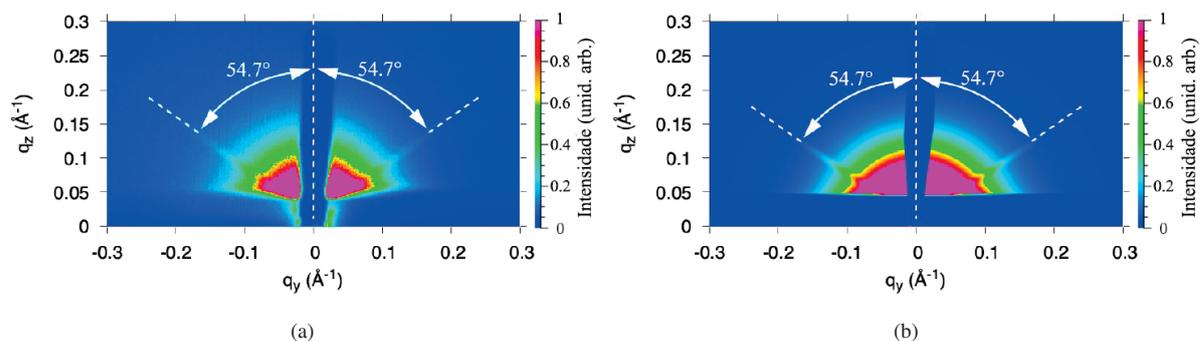
##### 4.6.1.1 Nanopartículas hexagonais de dissiliceto de Níquel em Si(001)

Para realizar o estudo da dependência da temperatura nos valores finais de espessura e tamanho dos lados das nanoplacas hexagonais de dissiliceto de níquel, seguiu-se o método apresentado em 3.1, utilizando diferentes temperaturas de tratamento térmico. O nitrato de níquel hexa-hidratado foi utilizado como sal fonte do Ni e depositado sobre *wafers* de silício de orientação (001).

Fez-se então o estudo do tamanho das nanopartículas hexagonais de  $\text{NiSi}_2$  através da técnica GISAXS em um conjunto de temperaturas de tratamento que variaram de 320 °C até 700 °C. As temperaturas de tratamento térmico utilizadas foram 320, 340, 360, 380, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 600 e 700 °C.

Neste conjunto, foi detectado o espalhamento anisotrópico, associado às nanoplacas hexagonais, apenas para a temperatura de 360 °C e temperaturas superiores a esta. Desta forma, pôde-se considerar que a temperatura mínima de formação das nanoplacas de  $\text{NiSi}_2$  é 360 °C. As nanoplacas hexagonais formadas a partir deste método tiveram espalhamento semelhante ao reportado em da Silva Costa et al. 2022, de pétalas formando um ângulo de 54,7° com o eixo  $q_z$ , como mostrado na figura 4.14. Essas estruturas no padrão de espalhamento são características de nanoplacas com superfície maior paralela aos planos {111} do silício com superfície de orientação (001).

Figura 4.14: Imagem experimental 2D de medida GISAXS da amostra de níquel de orientação (001) tratada a 700 °C (a), junto ao ajuste teórico desta medida (b).



FONTES: O autor (2023).

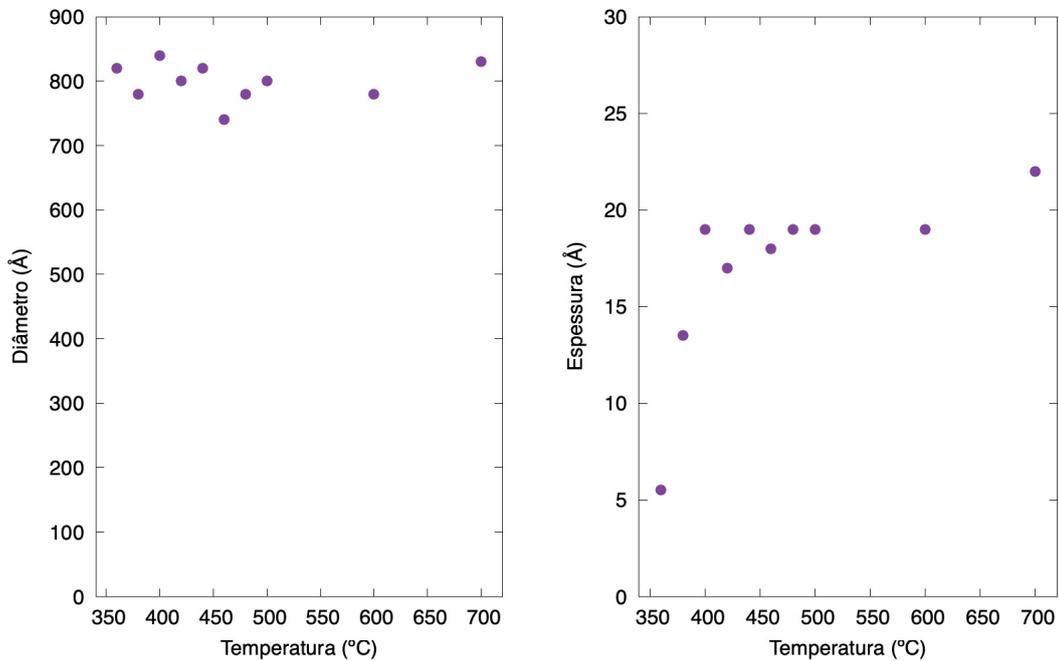
O resultado para os tamanhos médios das nanoplacas deste conjunto de temperaturas está mostrado na tabela 4.2 e na figura 4.15.

Tabela 4.2: Diâmetro médio  $\langle D \rangle = 2\langle L \rangle$ , espessura média  $\langle t \rangle$  e número  $N_H$  (em unidades relativas) das nanoplacas de  $\text{NiSi}_2$  no estudo da influência da temperatura de tratamento térmico ( $T_{\text{trat}}$ ) nos tamanhos finais das nanoplacas de dissiliceto de níquel.

$T_{\text{trat}}$ (°C)	$\langle D \rangle$ (Å)	$\langle t \rangle$ (Å)	$N_H$ (unid. arb.)
360	$820 \pm 20$	$5.5 \pm 0.5$	$1,00 \pm 0,10$
380	$780 \pm 20$	$13.5 \pm 1.0$	$0,44 \pm 0,05$
400	$840 \pm 20$	$19 \pm 2$	$0,33 \pm 0,03$
420	$800 \pm 20$	$17 \pm 2$	$0,21 \pm 0,02$
440	$820 \pm 20$	$19 \pm 2$	$0,18 \pm 0,02$
460	$740 \pm 20$	$18 \pm 2$	$0,76 \pm 0,08$
480	$780 \pm 20$	$19 \pm 2$	$0,34 \pm 0,03$
500	$800 \pm 20$	$19 \pm 2$	$0,14 \pm 0,01$
600	$780 \pm 20$	$19 \pm 2$	$0,27 \pm 0,03$
700	$830 \pm 20$	$22 \pm 2$	$0,38 \pm 0,04$

FONTE: O autor (2023).

Figura 4.15: Diâmetro (esquerda) e espessura (direita) das nanoplacas hexagonais de dissiliceto níquel como função da temperatura de tratamento térmico.



FONTE: O autor (2023).

Observa-se que para temperaturas próximas da temperatura mínima de formação, entre 360 °C e 400 °C, a espessura das nanoestruturas hexagonais aumenta com a temperatura. Para temperaturas maiores a espessura atinge um valor constante em torno de 20 Å. Por outro lado, nenhuma variação foi observada para o valor do diâmetro das nanoplacas. O valor do diâmetro dos hexágonos ficou em torno de 800 Å para todas as temperaturas de tratamento térmico.

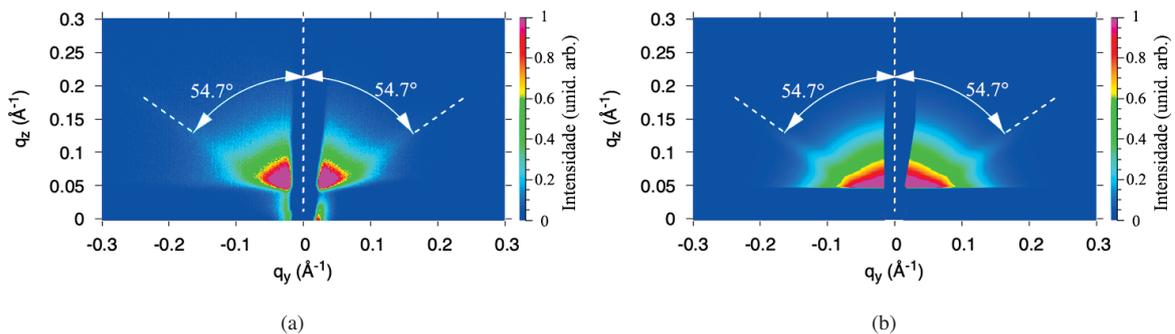
#### 4.6.1.2 Nanopartículas hexagonais de dissiliceto de Cobalto em Si(001)

Para realizar o estudo da dependência da temperatura nos tamanhos finais de espessura e lado do hexágono das nanoplacas de dissiliceto de cobalto, seguiu-se o método apresentado em 3.1, utilizando diferentes temperaturas de tratamento térmico. Nesse caso o nitrato de cobalto hexa-hidratado,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , foi o sal utilizado. Para fins de comparação foram selecionados *wafers* de Si com orientação (001) do mesmo lote utilizado na síntese dos nanocristais de dissiliceto de Ni. Foram preparadas amostras tratadas nas temperaturas de 460, 480, 500, 600 e 700 °C.

Para este conjunto de amostras, foi detectado o espalhamento associado às nanoplacas hexagonais de  $\text{CoSi}_2$  somente para temperaturas superiores a 500 °C. Pode-se concluir, portanto, que esta deve ser a temperatura mínima de formação dos nanocristais de  $\text{CoSi}_2$ .

As nanoplacas de  $\text{CoSi}_2$  crescem nos planos {111} do silício, tal como as nanoplacas de dissiliceto de níquel, como observado pelo ângulo que as estruturas na forma de pétalas na imagem de espalhamento formam com o eixo  $q_z$ . Esse ângulo de aproximadamente 54,7°, como vê-se na figura 4.16 é o ângulo que a direção Si[001] forma com a direção Si[111].

Figura 4.16: (a) Imagem experimental 2D da medida de GISAXS da amostra preparada utilizando o sal de cobalto para a temperatura de tratamento igual a 700 °C. (b) Intensidade de GISAXS calculada utilizando os parâmetros do melhor ajuste da função do modelo teórico para a intensidade de espalhamento.



FONTE: O autor (2023).

A tabela 4.3 mostra os valores de diâmetro  $\langle D \rangle$ , igual a duas vezes o tamanho lateral das nanoplacas hexagonais, a espessura  $\langle t \rangle$  e número de nanoplacas de  $\text{CoSi}_2$  formadas nas amostras para as temperaturas de tratamentos térmico indicadas. Como as medidas de GISAXS foram realizadas em escala relativa o número de partículas também foi determinado em escala relativa.

Tabela 4.3: Diâmetro médio  $\langle D \rangle = 2\langle L \rangle$ , espessura média  $\langle t \rangle$  e número  $N_H$  (em unidades relativas) das nanoplacas de  $\text{CoSi}_2$  para o estudo da influência da temperatura de tratamento térmico ( $T_{\text{trat}}$ ) no tamanho final das nanoplacas de  $\text{CoSi}_2$ .

$T_{\text{trat}}$ (°C)	$\langle D \rangle$ (Å)	$\langle t \rangle$ (Å)	$N_H$ (unid. arb.)
500	$280 \pm 20$	$15 \pm 2$	$0,46 \pm 0,05$
600	$280 \pm 20$	$15 \pm 2$	$1,0 \pm 0,1$
700	$320 \pm 20$	$15 \pm 2$	$0,56 \pm 0,06$

FONTE: O autor (2023).

Os resultados do ajuste das curvas de GISAXS mostram que para o intervalo de temperaturas de tratamento térmico estudadas, e considerando a incerteza nos valores obtidos,

não há variação significativa entre a temperatura de tratamento e o tamanho final das nanoplacas de  $\text{CoSi}_2$ . Os valores obtidos para o diâmetro e espessura média dos hexágonos foram 300 Å e 15 Å, respectivamente.

Observa-se que o tamanho final das nanoplacas de  $\text{CoSi}_2$  é bem menor do que tamanho das nanoplacas de  $\text{NiSi}_2$ , tanto em diâmetro quanto na espessura dos nano-hexágonos. Além disso, no caso dos dissilicetos de níquel, observa-se um comportamento assintótico na espessura das nanoplacas, que crescem com o aumento da temperatura em temperaturas próximas a temperatura mínima de formação, atingindo valores limites na espessura média em temperaturas acima de 400 °C. No caso dos nanocristais de dissiliceto de Co, a espessura das nanoplacas se mantém aproximadamente independente da temperatura, mesmo próximo a temperatura mínima de formação. Esta diferença de comportamento na espessura das nanoplacas de níquel, provavelmente está relacionada à maior taxa de difusão do Co na temperatura mínima de formação dos dissilicetos.

Uma possível explicação para a diferença entre o tamanho das nanoplacas esta associada a tensão gerada pelo crescimento dos nanocristais na matriz de silício. Como o dissiliceto de níquel tem parâmetro de rede mais próximo ao silício do que o dissiliceto de cobalto, a incorporação do níquel na estrutura de Si geraria tensões menores na rede cristalina do que a incorporação do cobalto. A tensão menor na rede possibilitaria portanto um crescimento maior das nanoplacas de dissiliceto de níquel.

#### 4.6.2 Influência do ataque químico nos tamanhos finais

De acordo com (Starostina et al., 2002), uma diferente concentração, e/ou tempo de ataque químico pela mistura de  $\text{HF} + \text{HNO}_3$ , pode gerar superfícies do silício com diferentes morfologias, tendo diferentes rugosidades e/ou poros de diferentes tamanhos.

Pode-se pensar que a profundidade dos poros formados pelo ataque químico pudesse interferir no tamanho final das nanopartículas formadas pelo processo. Por conta disso, foi feito um estudo variando o ataque químico em 4 amostras distintas, e analisado os tamanhos finais das nanopartículas hexagonais de  $\text{NiSi}_2$  formados, e de nanopartículas esféricas pela técnica de GISAXS.

As amostras foram preparadas utilizando o método apresentado na seção 3.1 mas variando o tempo de ataque químico na mistura de  $\text{HF} + \text{HNO}_3$ . Em uma das amostras, fez-se o ataque de forma idêntica a descrita, sendo esta a amostra controle (L20), fez-se ainda duas outras amostras alterando o tempo de ataque, de 20 segundos, para 2 (L2) e 5 segundos (L5). Além disso foi feita uma amostra em que o ataque químico era semelhante ao apresentado em (da Silva Costa et al., 2022) (L0), com o silício imerso primeiro em  $\text{HNO}_3$  seguido por uma imersão em  $\text{HF}$  sem um enxágue entre estas.

O ajuste das curvas de intensidade GISAXS permitiu obter o tamanho dos nanoporos formados no ataque químico, o desvio padrão da distribuição dos raios e o número de nanoporos, em unidades arbitrárias, que estão presentes na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Raio médio  $\langle R \rangle$ , desvio padrão  $\sigma$  no raio da distribuição de nanoporos e número de nanoporos esféricos nP normalizado com o maior valor do grupo presente, para o estudo da influência do tempo de ataque químico nos tamanhos finais dos nanoporos esféricos.

Amostra	$\langle R \rangle$ (Å)	$\sigma$	nP (unid. arb.)
L0	16,6 ± 0,2	0,83 ± 0,02	1,00 ± 0,05
L2	16,5 ± 0,2	0,68 ± 0,02	0,59 ± 0,03
L5	16,4 ± 0,2	0,60 ± 0,02	0,86 ± 0,04
L20	16,5 ± 0,2	0,33 ± 0,01	0,84 ± 0,04

FONTE: O autor (2023).

Na análise do raio médio dos nanoporos esféricos formados, não é encontrado uma evidência de dependência do tempo de ataque químico no raio médio, de forma que o valor médio dos raios dos nanoporos se mantém constante independentemente do tempo em que o substrato de silício é atacado na mistura de HF+HNO<sub>3</sub>. Pode-se notar entretanto que, o desvio padrão da distribuição de esferas, diminui com um tempo maior de ataque químico, de forma a concluir-se que com um aumento no tempo de ataque químico a porosidade formada na superfície do *wafers* é mais homogênea. É possível notar ainda que, o aumento do tempo de ataque químico não interfere de modo significativo no número de nanoporos esféricos formados.

Desta forma conclui-se que o aumento do tempo de ataque químico não interfere no tamanho, nem no número de nanoporos formados, apenas na homogeneidade formada dos nanoporos na superfície.

A análise da intensidade GISAXS permitiu também obter o diâmetro médio, a espessura média, e o número em unidades arbitrárias das nanoplacas hexagonais formadas em cada tempo de ataque químico, que estão presentes na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Diâmetro médio  $\langle D \rangle = 2\langle L \rangle$ , espessura média  $\langle t \rangle$  e número  $N_H$  (em unidades relativas) das nanoplacas de NiSi<sub>2</sub> para o estudo da influência do tempo de ataque químico no tamanho final das nanoplacas.

Amostra	$\langle D \rangle$ (Å)	$\langle t \rangle$ (Å)	$N_H$ (unid. arb.)
L0	760 ± 20	20 ± 2	1,00 ± 0,10
L2	800 ± 20	24 ± 2	0,75 ± 0,08
L5	780 ± 20	23 ± 2	0,87 ± 0,09
L20	820 ± 20	25 ± 2	0,75 ± 0,8

FONTE: O autor (2023).

Pode-se observar que o aumento da homogeneidade dos nanoporos não influencia de forma significativa na morfologia nanoplacas, com uma distribuição de nanoplacas formadas com diâmetros médios em torno de 800 Å, espessura média entre 20 Å à 25 Å, e número de nanoplacas formadas próximos entre si.

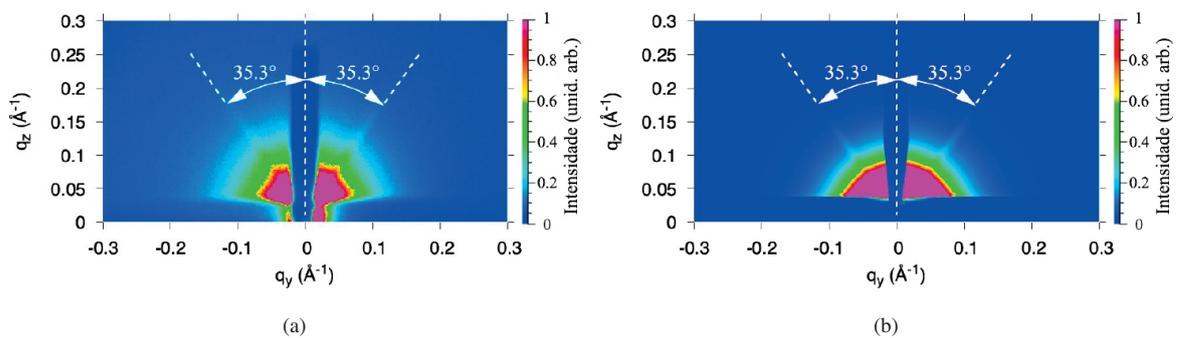
#### 4.6.3 Efeito da orientação cristalográfica da superfície dos *wafers* de Si na formação das nanoplacas de dissiliceto de níquel e nos nanoporos

Nesta seção serão descritos os resultados do estudo que teve como objetivo avaliar o efeito da orientação cristalográfica da superfície dos *wafers* de Si no: tamanho, forma, orientação e número de nanocristais de dissiliceto de níquel crescidos nos *wafers*. Para tanto utilizou-se o método de preparação de amostras descrito na seção 3.3 em *wafers* de Si monocristalinos com as orientações (110) e (111). As medidas foram feitas para as temperaturas de tratamento de

500 °C, 600 °C e 700 °C. Todas as amostras foram aquecidas até a temperatura final no período de 30 minutos e os tratamentos isotérmicos nas temperaturas acima se deram durante 2 horas.

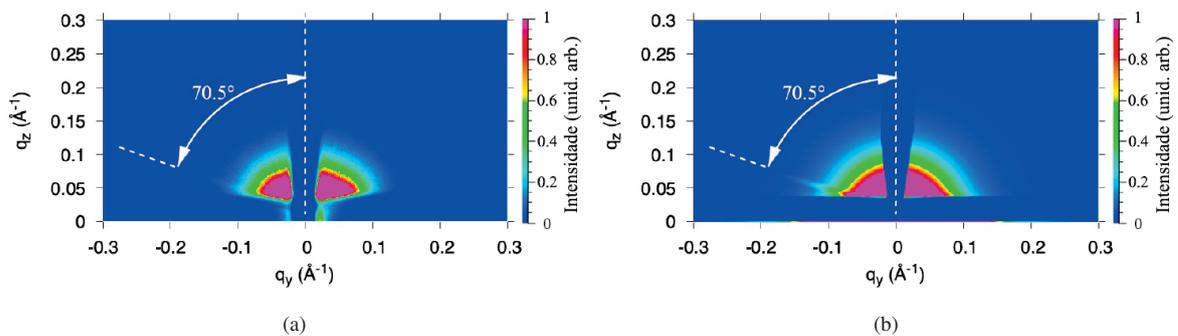
As figuras (4.17) e (4.18) mostram os padrões de GISAXS correspondentes aos *wafers* de Si (110) e (111), respectivamente. Como se observa nessas figuras, aparece novamente uma contribuição anisotrópica no espalhamento com estruturas característica em forma de pétalas, mas orientadas em ângulos diferentes dos observados no *wafers* de Si(001). Observa-se nas figuras que os ângulos entre as pétalas e o eixo  $q_z$  são iguais a  $35,3^\circ$  para o silício de orientação (110), e de  $70,5^\circ$  para o silício de orientação (111). Além disso no caso do Si(111) uma única pétala pode ser observada.

Figura 4.17: Imagem experimental 2D de medida GISAXS da amostra de orientação 110 tratada a 700 °C (a), junto ao ajuste teórico desta medida (b).



FONTE: O autor (2023).

Figura 4.18: Imagem experimental 2D de medida GISAXS da amostra de orientação 111 tratada a 700 °C (a), junto ao ajuste teórico desta medida (b).



FONTE: O autor (2023).

Uma discussão desse resultado é dada a seguir. Conforme veremos, os resultados da análise das intensidades de GISAXS indicam que as nanoplacas de  $\text{NiSi}_2$  estão orientadas de modo que suas superfícies maiores estão sempre paralelas a um dos planos da forma cristalográfica  $\text{Si}\{111\}$  do silício.

Além do espalhamento proveniente das nanoplacas de  $\text{NiSi}_2$ , cada padrão de espalhamento exibe também uma contribuição isotrópica para a intensidade total do espalhamento. Essa contribuição pode ser atribuída a poros na camada superior dos *wafers* atacadas, resultado do processo de ataque químico com HF utilizado para remover o óxido nativo da superfície dos *wafers* de silício. A presença desses poros é corroborada pela nossa análise das curvas de XRR que foi descrita anteriormente.

Para fins de completeza incluiremos na nossa discussão os resultados obtidos para as amostras preparadas utilizando os *wafers* de Si(001). A figura 4.14 mostrada anteriormente exhibe o padrão GISAXS da amostra preparada utilizando o *wafers* de silício Si(001), tratado a 700 °C. O ângulo entre a direção correspondente às orientações das “pétalas” e o eixo  $q_z$  é observado próximo a 54,7°. Esse ângulo corresponde ao ângulo entre a direção Si[001] [normal à superfície do *wafers* Si(001)] e as direções cristalográficas Si[111], Si[11-1], Si[1-1-1] e Si[1-11]. Essa confirmação apoia resultados de estudos anteriores indicando que essas são nanoplacas de NiSi<sub>2</sub> com suas superfícies maiores paralelas aos planos da forma cristalográfica Si{111}.

Em todas as medidas de GISAXS aqui descritas a projeção do feixe incidente na superfície da amostra era sempre paralela a direção Si[1-10]. Para esta orientação do *wafers* em relação ao feixe incidente, apenas duas estruturas com formas semelhantes a “pétalas” são observadas na figura 4.14. O espalhamento com essas características está relacionado ao espalhamento de nanoplacas de NiSi<sub>2</sub> com suas superfícies maiores paralelas aos planos de silício (1-1-1) e (111), a contribuição das outras duas orientações não sendo visíveis nessa figura. Essa limitação ocorre porque, para esta orientação do *wafers* de silício, o espalhamento produzido pelas nanoplacas com suas maiores superfícies paralelas aos conjuntos de planos Si(11-1) e Si(1-11) intersecta a esfera de Ewald muito próxima à origem do espaço recíproco, esse espalhamento sendo absorvida pelo bloqueador dos feixes direto e refletido. Para acessar o espalhamento das nanoplacas com orientações Si(11-1) e Si(1-11) em valores mais altos do vetor de espalhamento ( $q$ ), o *wafers* de Si(001) pode ser girado 90° em torno do eixo Si[001], que é perpendicular à superfície da amostra.

A figura (4.17) mostra os padrões GISAXS para as amostras preparadas usando o *wafers* de silício Si(110) com temperatura de tratamento térmico de 700 °C. Neste padrão, o ângulo entre o eixo  $q_z$  (paralelo à direção Si[110]) e a orientação das “pétalas” é igual a 35,3°. Este é também o ângulo que a direção Si[110] forma com as direções Si[11-1] e Si[111]. Esse resultado mostra que, para o *wafers* Si(110), as superfícies maiores das nanoplacas também são paralelas aos planos da forma cristalográfica Si{111}. Vale ressaltar que os outros dois conjuntos de planos dentro da forma cristalográfica Si{111}, os planos Si(1-11) e Si(11-1), são perpendiculares à superfície do *wafers* de Si(110). Consequentemente, o espalhamento de nanoplacas nessas orientações é principalmente paralelo à superfície do *wafers* e é absorvido por ele. Como resultado, o espalhamento produzido por essas nanoplacas não pode ser acessado nessa geometria.

Na figura (4.18), apresentamos o padrão de GISAXS obtido da amostra preparada no *wafers* Si(111), também tratada a 700 °C. De modo semelhante aos casos anteriores, o *wafers* foi alinhado para garantir que a projeção do feixe de raios X incidente na superfície da amostra fosse aproximadamente paralela à direção Si[1-10]. Neste caso específico, uma única “pétala” é observada no lado esquerdo do padrão, formando um ângulo de 70,5 graus com a direção Si[111], que é perpendicular à superfície da amostra para *wafers* Si(111). Este ângulo coincide com o ângulo entre os conjuntos de planos Si(111) e Si(11-1). Ao girar a amostra em  $\pm 120$  graus azimutalmente, observamos as mesmas características mostradas na figura (4.18). Esse comportamento sugere a formação de nanoplacas de NiSi<sub>2</sub> com suas superfícies maiores paralelas aos planos do silício (1-11) e (11-1), formando o mesmo ângulo de 70,5 graus com os planos Si(111). Essas observações indicam novamente que as superfícies maiores das nanoplacas de NiSi<sub>2</sub>, formadas no *wafers* Si(111), se alinham paralelamente aos planos da estrutura cristalográfica Si{111}.

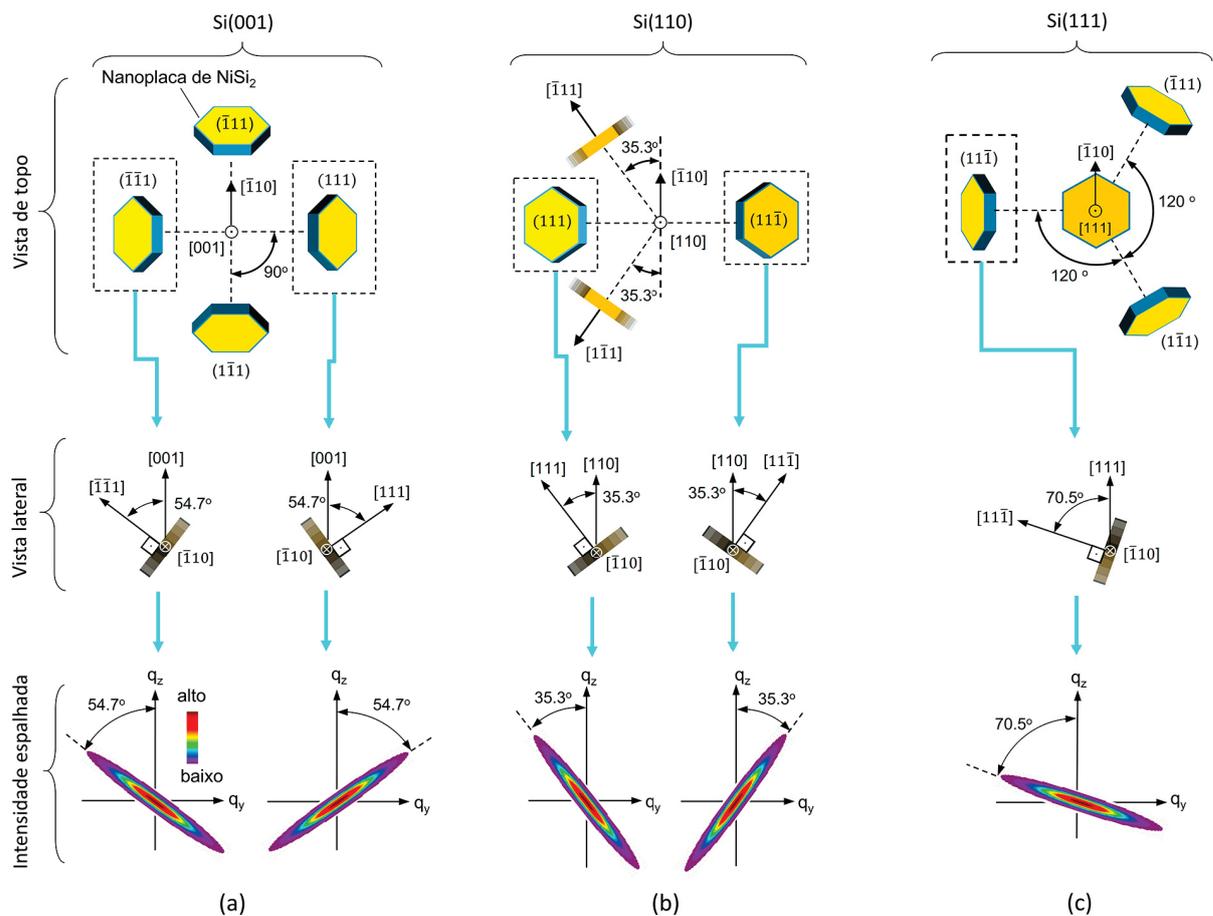
Em uma análise mais detalhada, pode-se antecipar uma contribuição adicional de nanoplacas paralelas aos planos Si(111). No entanto, devido ao alinhamento paralelo desses planos com a superfície do *wafers* Si(111), essas nanoplacas geram o espalhamento característico

na forma de “pétala” centrada em  $q_y = 0$  e orientado ao longo do eixo  $q_z$ . Esse espalhamento é absorvido pelo obturador de feixe primário e, portanto, não é visível na figura (4.18).

A figura (4.19) apresenta uma visão esquemática dos resultados obtidos em relação às orientações das nanoplacas de  $\text{NiSi}_2$  formadas na estrutura cristalina do silício para *wafers*: (a)  $\text{Si}(001)$ , (b)  $\text{Si}(110)$  e (c)  $\text{Si}(111)$ . Na fileira superior da figura, as nanoplacas formadas no silício próximo à superfície são representadas em uma vista perpendicular à direção da superfície do *wafers*. Essa perspectiva ilustra quatro nanoplacas para cada tipo de *wafers*, alinhadas com suas superfícies maiores paralelas aos distintos planos da estrutura cristalina  $\text{Si}\{111\}$ .

As segunda e terceira fileiras representam vistas ao longo da direção  $\text{Si}[1-10]$  das nanoplacas indicadas e seus padrões de espalhamento correspondentes. É importante observar que, na geometria GISAXS, apenas a intensidade de espalhamento correspondente a  $\alpha_f > 0$  (e, portanto, para  $q_z > 0$ ) é acessível.

Figura 4.19: Representação esquemática da orientação das nanoplacas de siliceto de  $\text{NiSi}_2$  em *wafers* de silício para orientação (a)  $\text{Si}(001)$ , (b)  $\text{Si}(110)$  e (c)  $\text{Si}(111)$ . A fileira superior apresenta uma vista ao longo da superfície dos *wafers*, revelando nanoplacas próximas à superfície. As superfícies maiores (hexagonais) estão sempre alinhadas paralelas aos quatro planos da estrutura cristalina  $\text{Si}\{111\}$ . Nas segunda e terceira fileiras, são representadas vistas ao longo da direção  $\text{Si}[1-10]$  das nanoplaquetas indicadas, acompanhadas por seus respectivos padrões de GISAXS. É importante observar que, devido à absorção pela amostra, apenas a intensidade espalhada para  $\alpha_f > 0$  é acessível na geometria GISAXS, como pode ser observado em todos os padrões de espalhamento.



FONTE: O autor (2023).

Em resumo, os resultados dos experimentos de GISAXS indicam que, independentemente da orientação cristalográfica da superfície do *wafers* de silício utilizado para a preparação, o

método de preparação aqui descrito resulta consistentemente na formação de nanoplacas de  $\text{NiSi}_2$ . Notavelmente, as superfícies maiores dessas nanoplacas se alinham paralelas aos planos da estrutura cristalina  $\text{Si}\{111\}$ . Esse comportamento também foi observado nos padrões de espalhamento de amostras tratadas nas temperaturas de 500 °C e 600 °C.

A tabela 4.6 mostra os valores médio do diâmetro  $\langle D \rangle = 2\langle L \rangle$ , espessura  $\langle t \rangle$  e número  $N_H$  de nanoplacas hexagonais de  $\text{NiSi}_2$ , associado ao fator de escala nos outros estudos, normalizado em 100 para o maior valor do fator entre as amostras das diferentes temperaturas e orientações cristalográficas dos *wafers* de Si. As espessuras das nanoplacas hexagonais tiveram valores entre 19 e 25 Å que correspondem a 4 e 5 vezes o valor do parâmetro da rede cristalina do silício, respectivamente. Além disso os lados dos hexágonos se mantiveram em torno de 400 Å (diâmetros  $\langle D \rangle = 800$  Å), assim como para o caso da orientação (001) no estudo da seção (4.6.1.1).

Tabela 4.6: Diâmetro médio  $\langle D \rangle = 2\langle L \rangle$ , espessura média  $\langle t \rangle$  e número  $N_H$  (em unidades relativas) das nanoplacas de  $\text{NiSi}_2$  crescidas endotaxialmente em *wafers* de silício monocristalinos, próximo à suas superfícies. Os valores desses parâmetros são apresentados para as temperaturas de tratamento térmico e orientações cristalográficas indicadas. O período de tratamento térmico foi igual a 2 horas para todas as amostras.

Temperatura (°C)	Orientação	$\langle D \rangle$ (Å)	$\langle t \rangle$ (Å)	$N_H$ (unid. arb.)
500	Si(001)	800±20	19±2	1,5±0,2
500	Si(110)	820±20	23±1	56±5
500	Si(111)	780±20	20±1	12±1
600	Si(001)	780±20	19±2	2,9±0,2
600	Si(110)	800±20	25±1	100±6
600	Si(111)	800±20	20±1	24±2
700	Si(001)	820±20	22±2	4,1±0,5
700	Si(110)	780±20	24±1	66±5
700	Si(111)	820±20	21±1	15±1

FONTE: O autor (2023).

Variações significativas, no entanto, foram observadas no número de nanoplacas,  $N_H$ , formadas em *wafers* de silício com superfícies de diferentes orientações cristalográficas. Conforme mostrado na Tabela 4.6, para todas as temperaturas, o número de nanoplacas segue a sequência  $N_H^{(001)} < N_H^{(111)} < N_H^{(110)}$ , onde o sobrescrito denota a orientação dos planos cristalográficos paralelos à superfície do *wafers*. É importante notar que nossas medições de GISAXS são apresentadas em unidades relativas; consequentemente, o número de nanopartículas derivado de nossa análise também é relatado em unidades relativas.

Considerando que as amostras foram preparadas sob condições idênticas, é razoável assumir que a quantidade de átomos de Ni disponíveis no filme fino inicialmente depositado é aproximadamente a mesma em todas as amostras. Isso deveria levar a níveis de supersaturação de Ni no Si semelhantes para temperaturas de tratamento térmico idênticas. Portanto, seria razoável esperar que o número de nanoplacas formadas num processo de nucleação homogênea seria aproximadamente o mesmo para todas as orientações do Si onde as amostras foram tratadas na mesma temperatura. Apesar dessa expectativa, observa-se grandes diferenças nos valores de  $N_H$  para *wafers* com diferentes orientações cristalográficas. A correlação pronunciada observada entre o número de nanoplacas e a orientação cristalográfica das pastilhas de silício é surpreendente. As diferenças observadas, abrangendo ordens de magnitude no número de nanoplacas, não podem ser explicadas assumindo um processo de nucleação homogêneo governando a formação das nanoplacas.

Estudos reportando diferenças significativas na difusão do Ni em Si para diferentes direções cristalográficas não foram encontrados. Além disso, devido aos altos valores de solubilidade e difusividade do Ni no Si  $D(T) = 1,69 \times 10^{-4} \exp[-0,15\text{eV}/(k_bT)]\text{cm}^2/\text{s}$  (Lindroos et al., 2013), é menos provável que as diferenças observadas no número de partículas de dissiliceto formadas esteja relacionada com diferenças nos coeficientes de difusão ao longo de diferentes orientações cristalográficas.

Por outro lado, investigações anteriores por (Seibt et al., 2008), utilizando espectroscopia transiente de nível profundo (DLTS) e TEM, revelaram que defeitos na rede cristalina do Si podem desempenhar um papel crítico nos estágios iniciais da formação dos silicetos, atuando como sítios de nucleação heterogênea para a formação de finas nanoplacas de NiSi<sub>2</sub>. Apoiando ainda mais esse argumento (Society et al., 1986) apresentaram evidências convincentes da formação de nanoplacas de NiSi<sub>2</sub> ocorrendo em deslocamentos parciais de Frank que cercam falhas de empilhamento.

Considerando as tendências observadas e à luz das descobertas anteriormente relatadas, atribuímos as variações substanciais no número de nanoplacas formadas em *wafers* de Si com as orientações cristalográficas (001), (110) e (111) aqui observadas a diferenças no número de defeitos pré-existent na estrutura cristalina desses *wafers* em particular.

Analisou-se ainda o espalhamento isotrópico das amostras de diferentes orientações, junto das amostras presentes na subseção 4.6.1.1, e de uma amostra apenas com o ataque químico, Si (001), tendo os resultados presentes na tabela 4.7.

Tem-se que para diferentes orientações, tanto os raios médios quanto o desvio padrão não apresentam uma dependência da orientação do silício, tendo raios médios em torno de 17 Å, e desvios padrão em torno de 0,37. Nota-se ainda comparando com a amostra sem tratamento térmico, que há um aumento do raio médio das esferas, que pode sugerir um preenchimento dos poros maiores com níquel, aumentando a intensidade de espalhamento destas, ou uma reorganização dos átomos da rede cristalina próximo aos poros, aumentando o tamanho destes.

Tabela 4.7: Raio médio  $\langle R \rangle$ , desvio padrão  $\sigma$  no raio da distribuição de nanoporos e número de nanoporos esféricos nP normalizado com o maior valor do grupo presente, para amostras de orientação (001), (110) e (111) em temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C, além de um silício de orientação (001) que passou pelo processo de ataque químico apenas.

Amostra	$\langle R \rangle$ (Å)	$\sigma$	nP (unid. arb.)
110-500 °C	17,7 ± 0,3	0,38 ± 0,02	0,65±0,03
110-600 °C	17,1 ± 0,3	0,39 ± 0,02	0,43±0,03
110-700 °C	17,3 ± 0,3	0,38 ± 0,02	0,34±0,03
111-500 °C	16,2 ± 0,3	0,43 ± 0,02	1,00±0,03
111-600 °C	16,5 ± 0,3	0,34 ± 0,02	0,57±0,03
111-700 °C	16,7 ± 0,3	0,35 ± 0,02	0,28±0,03
001-500 °C	16,7 ± 0,3	0,36 ± 0,02	0,26±0,03
001-600 °C	16,4 ± 0,3	0,35 ± 0,02	0,15±0,03
001-700 °C	16,4 ± 0,3	0,35 ± 0,02	0,23±0,03
Si (001)	12,6 ± 0,2	0,33 ± 0,02	0,33±0,03

FONTE: O autor (2023).

É interessante notar que para os distintos estudos realizados desta dissertação, a espessura média, e o diâmetro médio das nanoplacas formadas possuem valores bem próximos em temperaturas acima de 400 °C. Entretanto, pelos resultados de microscopia eletrônica de varredura observam-se nanoplacas com tamanhos distintos em um mesmo *wafers*. Este resultado

ampara a hipótese que as nanoplacas são formadas em defeitos da matriz cristalina, e que possuem tamanhos definidos por características de cada defeito, uma vez que é esperado que os defeitos não sejam idênticos entre si, mas que possuam uma distribuição de características que deve ser igual em um mesmo *wafers*. Esta hipótese poderia explicar ainda a diferença no número de nanoplacas quando os dissilicetos são crescidos em *wafers* de diferentes orientações, uma vez que ao utilizar de *wafers* distintos pode-se ter uma maior densidade de defeitos, e com isso possibilitar um número maior de nanoplacas em *wafers* que tivessem mais defeitos.

## 5 CONCLUSÕES

Da pesquisa apresentada nesta dissertação, pode-se concluir que a otimização do processo de síntese de nanocristais de  $\text{NiSi}_2$  foi bem-sucedida, obtendo uma alta reprodutibilidade da formação destes dissilicetos, com morfologia de nanoplacas hexagonais com superfície maior paralela aos planos da família  $\{111\}$ , semelhante ao obtido no método original. Além disso, o método otimizado permite a síntese de nanopartículas em silícios de orientação  $[001]$ , assim como no método original, e também nas orientações  $[110]$  e  $[111]$ .

O estudo da dependência da temperatura de tratamento térmico nos tamanhos médios finais dos nanocristais de dissiliceto de níquel, e dissiliceto de cobalto, permitiram concluir que utilizando o método proposto os tamanhos laterais das nanoplacas hexagonais, não dependem explicitamente da temperatura de tratamento em ambos materiais. Por outro lado, observou-se que os nanocristais de dissiliceto de Co possuem tamanho médio menor do que os de dissiliceto de Ni nas mesmas condições de tratamento térmico. Para o  $\text{CoSi}_2$  o diâmetro médio foi de 300 Å enquanto que para o  $\text{NiSi}_2$  este valor foi de 800 Å. As temperaturas mínimas de formação dos dissilicetos foram 360 °C para o  $\text{NiSi}_2$  e 500 °C para  $\text{CoSi}_2$ . Observou-se ainda um comportamento assintótico na dependência da espessura média das nanoplacas com a temperatura para o dissiliceto de níquel para temperaturas de tratamento superiores a 400 °C, atingindo um valor médio final de cerca de 20 Å. No intervalo entre 360 e 400 °C a espessura aumenta de 5 até 20 Å. No caso do  $\text{CoSi}_2$  não foi observada variação na espessura das nanoplacas na faixa de temperatura investigada (500 °C até 700 °C). Nesse caso, o valor da espessura das nanoplacas, 15 Å, era menor que no caso do  $\text{NiSi}_2$ . O motivo para as mesmas condições de tratamento térmico formarem nanoplacas de  $\text{NiSi}_2$  maiores que as nanoplacas de  $\text{CoSi}_2$  não está claro, portanto requerendo estudos adicionais.

O estudo da dependência da orientação do substrato de silício e a morfologia das nanopartículas de  $\text{NiSi}_2$  permitiu concluir que não há dependência nos diâmetro e espessura das nanoplacas formadas, que se mantém próximo de 800 Å e 20 Å respectivamente. Além disso essas nanoplacas crescem orientadas paralelamente aos planos  $\{111\}$  do silício, com um número de nanoplacas formadas que segue a ordem  $N_H^{(110)} < N_H^{(111)} < N_H^{(001)}$ . Assumindo que a formação das nanoplacas se origina em defeitos no Si, este resultado sugere que o número de defeitos dos silícios utilizados eram diferentes para *wafers* com diferentes orientações cristalográficas.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

O estudo do crescimento das nanoplacas de dissiliceto de níquel e de cobalto em diferentes temperaturas de tratamento, e do dissiliceto de níquel em diferentes orientações, obteve resultados que corroboram a eficiência do método otimizado de produção das nanoplacas, ainda assim são necessários estudos adicionais para uma melhor compreensão dos mecanismos de formação e crescimento.

Por conta disso, alguns trabalhos de pesquisa futuros poderiam iluminar os aspectos que podem ser melhor entendidos. Alguns exemplos de trabalhos que poderiam ser feitos são:

- Fazer um estudo da dependência dos tamanhos finais médios das nanoplacas formadas em *wafers* de silício com defeitos distintos e quantificados, de forma a verificar a hipótese que sugere que os dissilicetos crescem com tamanhos dependentes das características dos defeitos, e com número de nanoplacas formadas associado à densidade de defeitos do substrato.
- Estudar o crescimento *in situ* das nanopartículas para verificar se a espessura e o diâmetro médios das nanopartículas se mantêm durante tratamentos térmicos mais longos e em temperaturas mais elevadas. Uma vez que a diferença entre os parâmetros de rede dos dissilicetos e do silício é dependente da temperatura, esses estudos podem auxiliar a verificar se a diferença no tamanho das nanoplacas de  $\text{NiSi}_2$  e  $\text{CoSi}_2$  está relacionado com a diferença entre os parâmetros de rede destes com o parâmetro de rede do materiais com o silício.
- Aplicar o método de produção das nanoplacas em células solares baseadas em silício, e avaliar a aplicação do nanocompósito para o aumento da eficiência por aumento da absorção do espectro solar.
- Estudar a variação da fotoluminescência do silício poroso quando este é tratado para a formação das nanoplacas de dissiliceto de níquel.
- Estudar a mudança em processos presentes no método, que podem contribuir na quantidade de níquel disponível para formação das nanoplacas, sendo estes a concentração de sal de níquel na solução depositada, e o solvente utilizado na deposição, que pode formar uma barreira de difusão e alterar a disponibilidade de níquel para reação.
- Realizar um estudo computacional da formação das nanopartículas através de simulações de dinâmica molecular.

## REFERÊNCIAS

- Abdullah, B., Omar, M. e Jiang, Q. (2018). Size dependence of the bulk modulus of si nanocrystals. *Sādhanā*, 43:1–5.
- Arias, M., Briceño, M., Marzo, A. e Zárata, A. (2019). Optical and electrical properties of silicon solar cells by wet chemical etching. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 64(1):4268–4274.
- Barbosa, T. C. (2012). Emissão de elétrons por efeito de campo em dispositivos de grafeno. Dissertação de Mestrado, UFMG.
- Berning, G. e Levenson, L. (1978). Diffusion of nickel in silicon below 475 c. *Thin solid films*, 55(3):473–482.
- Bsiesy, A., Vial, J., Gaspard, F., Herino, R., Ligeon, M., Muller, F., Romestain, R., Wasiela, A., Halimaoui, A. e Bomchil, G. (1991). Photoluminescence of high porosity and of electrochemically oxidized porous silicon layers. *Surface Science*, 254(1-3):195–200.
- Chen, X., Guan, J., Sha, G., Gao, Z., Williams, C. T. e Liang, C. (2014). Preparation and magnetic properties of single phase ni<sub>2</sub>si by reverse rochow reaction. *RSC advances*, 4(2):653–659.
- Chuang, C. e Cheng, S. (2014). Fabrication and properties of well-ordered arrays of single-crystalline nisi<sub>2</sub> nanowires and epitaxial nisi<sub>2</sub>/si heterostructures. *Nano Research*, 7(11):1592–1603.
- Connétable, D. e Thomas, O. (2011). First-principles study of nickel-silicides ordered phases. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(6):2639–2644.
- Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing.
- da Silva Costa, D. (2022). *Síntese e caracterização estrutural de nanocristais de Ni em filmes finos de SiO<sub>2</sub> e NiSi<sub>2</sub> em Si(001)*. Tese de doutorado, UFPR, Curitiba - Paraná - Brasil.
- da Silva Costa, D., Kellermann, G., Craievich, A. F., Giovanetti, L. J., Huck-Iriart, C. e Requejo, F. G. (2021). In situ study of the process of formation of hexagonal nisi<sub>2</sub> nanoplates and spherical ni nanoparticles embedded in a si (001) wafer covered by a ni-doped sio<sub>2</sub> thin film. *Journal of Alloys and Compounds*, 879:160345.
- da Silva Costa, D., Kellermann, G., Craievich, A. F., Montoro, L. A., Oliveira, C. K., Afonso, C. R., Huck-Iriart, C., Giovanetti, L. J., Requejo, F. G., Zanella, I. G., Mazzaro, I., Szameitat, E. S. e Cardoso, R. P. (2022). Highly oriented nisi<sub>2</sub>@si thin-nanocomposite produced by solid state diffusion: Morphological and crystallographic characterization. *Surfaces and Interfaces*, 29:101763.
- Eaksuwanchai, P., Kurosaki, K., Tanusilp, S.-a., Ohishi, Y., Muta, H. e Yamanaka, S. (2017). Thermoelectric properties of si-nisi<sub>2</sub> bulk nanocomposites synthesized by a combined method of melt spinning and spark plasma sintering. *Journal of Applied Physics*, 121(22).
- Fair, R. B. (1975). Boron diffusion in silicon-concentration and orientation dependence, background effects, and profile estimation. *Journal of The Electrochemical Society*, 122(6):800.

- Falke, U., Fenske, F., Schulze, S. e Hietschold, M. (1997). Xtem studies of nickel silicide growth on si (100) using a ni/ti bilayer system. *physica status solidi (a)*, 162(2):615–621.
- Ghoshtagore, R. (1969). Diffusion of nickel in amorphous silicon dioxide and silicon nitride films. *Journal of Applied Physics*, 40(11):4374–4376.
- Häglund, J., Guillermet, A. F., Grimvall, G. e Körling, M. (1993). Theory of bonding in transition-metal carbides and nitrides. *Physical Review B*, 48(16):11685.
- Hsu, H.-F., Huang, W.-R., Chen, T.-H., Wu, H.-Y. e Chen, C.-A. (2013). Fabrication of ni-silicide/si heterostructured nanowire arrays by glancing angle deposition and solid state reaction. *Nanoscale research letters*, 8:1–7.
- Ikarashi, N. (2010). Atomic structure of a ni diffused si (001) surface layer: Precursor to formation of nisi<sub>2</sub> at low temperature. *Journal of Applied Physics*, 107(3):033505.
- Inkson, B. (2016). 2 - scanning electron microscopy (sem) and transmission electron microscopy (tem) for materials characterization. Em Hübschen, G., Altpeter, I., Tschuncky, R. e Herrmann, H.-G., editores, *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, páginas 17–43. Woodhead Publishing.
- Karbassian, F. (2018). Porous silicon. Em *Porosity-Process, Technologies and Applications*. IntechOpen.
- Kellermann, G., Montoro, L. A., Giovanetti, L. J., dos Santos Claro, P. C., Zhang, L., Ramirez, A. J., Requejo, F. G. e Craievich, A. F. (2012). Formation of an extended CoSi<sub>2</sub> thin nanohexagons array coherently buried in silicon single crystal. *Applied Physics Letters*, 100(6). 063116.
- Lazzari, R. (2002). Isgisaxs: a program for grazing-incidence small-angle x-ray scattering analysis of supported islands. *Journal of Applied Crystallography*, 35(4):406–421.
- Lee, C.-Y., Lu, M.-P., Liao, K.-F., Lee, W.-F., Huang, C.-T., Chen, S.-Y. e Chen, L.-J. (2009). Free-standing single-crystal nisi<sub>2</sub> nanowires with excellent electrical transport and field emission properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(6):2286–2289.
- Li, S., Zhang, H., She, G., Xu, J., Zhang, S., Deng, Y., Mu, L., Zhou, Q., Liu, Y., Luo, J. et al. (2021). Nisi<sub>2</sub>/p-si schottky junction photocathode with a high-quality epitaxial interface for efficient hydrogen evolution. *ACS Applied Energy Materials*, 4(10):11574–11579.
- Lindroos, J., Fenning, D. P., Backlund, D. J., Verlage, E., Gorgulla, A., Estreicher, S. K., Savin, H. e Buonassisi, T. (2013). Nickel: A very fast diffuser in silicon. *Journal of applied physics*, 113(20):204906.
- Liu, C.-Y., Li, W.-S., Chu, L.-W., Lu, M.-Y., Tsai, C.-J. e Chen, L.-J. (2010). An ordered si nanowire with nisi<sub>2</sub> tip arrays as excellent field emitters. *Nanotechnology*, 22(5):055603.
- Mingo, N., Hauser, D., Kobayashi, N., Plissonnier, M. e Shakouri, A. (2009). “nanoparticle-in-alloy” approach to efficient thermoelectrics: silicides in sige. *Nano letters*, 9(2):711–715.
- Mondon, A., Wang, D., Zuschlag, A., Bartsch, J., Glatthaar, M. e Glunz, S. W. (2014). Nanoscale investigation of the interface situation of plated nickel and thermally formed nickel silicide for silicon solar cell metallization. *Applied Surface Science*, 323:31–39.

- Müller, E., Hugenschmidt, M. e Gerthsen, D. (2020). Electron-beam broadening in electron microscopy by solving the electron transport equation. *Physical review research*, 2(4):043313.
- Müller-Buschbaum, P. (2009). A basic introduction to grazing incidence small-angle x-ray scattering. Em *Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences*, páginas 61–89. Springer.
- Newton, T. A., Huang, Y.-C., Lepak, L. A. e Hines, M. A. (1999). The site-specific reactivity of isopropanol in aqueous silicon etching: Controlling morphology with surface chemistry. *The Journal of chemical physics*, 111(20):9125–9128.
- Nishi, Y. e Doering, R. (2000). *Handbook of semiconductor manufacturing technology*. CRC press.
- Sachan, R., Gonzalez, C., Dyck, O., Wu, Y., Garcia, H., Pennycook, S. J., Rack, P., Duscher, G. e Kalyanaraman, R. (2013a). Enhanced absorption in ultrathin si by nisi2 nanoparticles. *Nanomaterials and Energy*, 2(1):11–19.
- Sachan, R., Gonzalez, C., Dyck, O., Wu, Y., Garcia, H., Pennycook, S. J., Rack, P. D., Duscher, G. e Kalyanaraman, R. (2013b). Enhanced absorption in ultrathin si by nisi2 nanoparticles. *Nanomaterials and Energy*, 2(1):11–19.
- Salonen, J., Lehto, V.-P. e Laine, E. (1997). The room temperature oxidation of porous silicon. *Applied surface science*, 120(3-4):191–198.
- Sato, K., Shikida, M., Matsushima, Y., Yamashiro, T., Asaumi, K., Iriye, Y. e Yamamoto, M. (1998). Characterization of orientation-dependent etching properties of single-crystal silicon: effects of koh concentration. *Sensors and Actuators A: Physical*, 64(1):87–93.
- Schwarz, M., Vethaak, T. D., Derycke, V., Francheteau, A., Iniguez, B., Kataria, S., Kloes, A., Lefloch, F., Lemme, M., Snyder, J. P., Weber, W. M. e Calvet, L. E. (2023). The schottky barrier transistor in emerging electronic devices. *Nanotechnology*, 34(35):352002.
- Seibt, M., Khalil, R., Kveder, V. e Schröter, W. (2008). Electronic states at dislocations and metal silicide precipitates in crystalline silicon and their role in solar cell materials. *Applied Physics A*, 96(1):235–253.
- Society, E., Division, E. S. E., Electrothermics, E. S. e Division, M. (1986). Em *Semiconductor Silicon*. Electrochemical Society.
- Starostina, E., Starkov, V. e Vyatkin, A. (2002). Porous-silicon formation in hf–hno<sub>3</sub>–h<sub>2</sub>o etchants. *Russian Microelectronics*, 31:88–96.
- Szczecz, J. R., Higgins, J. M. e Jin, S. (2011). Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials. *Journal of Materials Chemistry*, 21(12):4037–4055.
- Teodorescu, V., Nistor, L., Bender, H., Steegen, A., Lauwers, A., Maex, K. e Van Landuyt, J. (2001). In situ transmission electron microscopy study of ni silicide phases formed on (001) si active lines. *Journal of applied physics*, 90(1):167–174.
- Uchida, N., Ohishi, Y., Miyazaki, Y., Kurosaki, K., Yamanaka, S. e Tada, T. (2016). Thermoelectric properties of (100) oriented silicon and nickel silicide nanocomposite films grown on si on insulator and si on quartz glass substrates. *Materials Transactions*, 57(7):1076–1081.

- Vignaud, G. e Gibaud, A. (2019). Reflex: a program for the analysis of specular x-ray and neutron reflectivity data. *Journal of Applied Crystallography*.
- Yeh, P., Yu, C., Chen, L., Wu, H., Liu, P.-T. e Chang, T. (2005). Low-power memory device with nisi 2 nanocrystals embedded in silicon dioxide layer. *Applied Physics Letters*, 87(19):193504.
- Zandonay, R. et al. (2007). Preparação e caracterização de filmes finos de cobalto em silício tipo p. Dissertação de Mestrado, UFSC.
- Zhang, X. e Zhao, L.-D. (2015). Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity. *Journal of Materiomics*, 1(2):92–105.

## APÊNDICE A – AMPLITUDE DE ESPALHAMENTO DAS NANOESEFERAS

A amplitude de espalhamento efetivo de uma esfera de raio  $R$ , em um substrato semi-infinito a uma distância  $\Delta$  da superfície é dado por:

$$\begin{aligned}
 F_{eff}^{esf}(q_{\parallel}, \tilde{k}_z^i, \tilde{k}_z^f, R) = & T_1(\alpha_i)T_1(\alpha_f) \exp\left[-i(\tilde{k}_z^f - \tilde{k}_z^i)\delta'\right] F_{esf}(q_{\parallel}, \tilde{k}_z^f - \tilde{k}_z^i, R) \\
 & + R_1(\alpha_i)T_1(\alpha_f) \exp\left[-i(\tilde{k}_z^f + \tilde{k}_z^i)\delta'\right] F_{esf}(q_{\parallel}, \tilde{k}_z^f + \tilde{k}_z^i, R) \\
 & + T_1(\alpha_i)R_1(\alpha_f) \exp\left[-i(\tilde{k}_z^f - \tilde{k}_z^i)\delta'\right] F_{esf}(q_{\parallel}, -\tilde{k}_z^f - \tilde{k}_z^i, R) \\
 & + R_1(\alpha_i)R_1(\alpha_f) \exp\left[-i(\tilde{k}_z^f - \tilde{k}_z^i)\delta'\right] F_{esf}(q_{\parallel}, -\tilde{k}_z^f + \tilde{k}_z^i, R)
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

sendo  $\tilde{k}_z^i$  os vetores de onda incidente e  $\tilde{k}_z^f$  espalhado dentro da matriz hospedeira na direção  $z$ ,  $\delta'$  a profundidade na qual a partícula está enterrada, e  $q_{\parallel} = (q_x^2 + q_y^2)^{\frac{1}{2}}$ , e as funções transmissão e a reflexão de Fresnel  $T$  e  $R$ , dados respectivamente por:

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

e

$$R_1(\alpha) = \frac{r_{12}t_{01} \exp[2i\tilde{k}_z^1\Delta]}{1 + r_{12}t_{01} \exp[2i\tilde{k}_z^1\Delta]} \tag{A.3}$$

com  $\alpha_i$  e  $\alpha_f$  os ângulos de incidência e espalhamento dos raios X na direção vertical, com relação a superfície da camada hospedeira, e ainda:

$$r_{ij} = \frac{\tilde{k}_z^i - \tilde{k}_z^j}{\tilde{k}_z^i + \tilde{k}_z^j} \tag{A.4}$$

$$t_{ij} = \frac{2\tilde{k}_z^i}{\tilde{k}_z^i + \tilde{k}_z^j} \tag{A.5}$$

são a refletividade e a transmitância entre uma interface  $i$  e uma interface  $j$  respectivamente, e  $\tilde{k}_z^j$  a componente de vetor de onda perpendicular a superfície da amostra. Tendo ainda como amplitude de espalhamento das esferas  $F_{esf}$  dado por:

$$F_{esf}(q_{\parallel}, \tilde{k}_z, R) = \frac{3[\sin(\tilde{q}R) - \tilde{q}R \cos(\tilde{q}R)]}{(\tilde{q}R)^3} \tag{A.6}$$

## APÊNDICE B – AMPLITUDE DE ESPALHAMENTO DAS NANOPLACAS

Tal qual a amplitude de espalhamento efetivo das nanoesferas, a amplitude efetiva das nanoplacas é dada por (da Silva Costa, 2022):

$$F_{eff}(q_{||}, \tilde{k}_z^i, \tilde{k}_z^f) = T(\alpha_i)T(\alpha_f)H(q_{||}, \tilde{q}_z), \quad (\text{B.1})$$

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

Para um hexágono regular com a sua superfície hexagonal paralela a um dos planos cristalográficos  $\{111\}$  do silício em relação ao feixe incidente de raios X do Si(001) é dada por :

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

onde  $q'_x, q'_y$  e  $q'_z$  são as componentes do vetor de espalhamento dentro do silício, na direções x,y e z respectivamente, o valor da lateral do hexagono é dada por  $L$  e a espessura da nanoplaca por  $p$ . Estas componentes são obtidas através de uma rotação dada pela matriz:

$$\begin{pmatrix} q'_x \\ q'_y \\ q'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_x \cos \gamma - q_z \sin \gamma \\ q_y \\ q_x \sin \gamma + q_z \cos \gamma \end{pmatrix}, \quad (q'_x \neq 0, q'_y \neq 0), \quad (\text{B.3})$$

na qual para uma matriz de silício de orientação (001)  $\gamma = 35,3^\circ$ , que é o ângulo entre as direções  $[111]$  e  $[001]$  do Si, ainda nesse caso para os outros planos da família  $\{111\}$ , aplica-se matriz de rotação em torno do eixo azimutal  $\phi$  em 90, 180 e 270 graus.

Para as outras orientações do silício, isto é (110) e (111), tem-se um  $\gamma$  de 35.3 e 70.5° respectivamente, além de rotações em torno do eixo azimutal de 180° para a orientação (110), e de 120 e 240° para (111).