



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

MÓNICA MORALES CORREDOR

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE SUBSTRATOS NANO-ESTRUTURADOS POR
BOMBARDEAMENTO IÔNICO NO CRESCIMENTO E ORGANIZAÇÃO DE
PARTÍCULAS DE NÍQUEL

CAMPINAS
2019

MÓNICA MORALES CORREDOR

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE SUBSTRATOS NANO-ESTRUTURADOS POR
BOMBARDEAMENTO IÔNICO NO CRESCIMENTO E ORGANIZAÇÃO DE
PARTÍCULAS DE NÍQUEL

*Tese apresentada ao Instituto de Física
“Gleb Wataghin” da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do
título de Doutora em Ciências.*

Orientador: PROF. DR. FERNANDO ALVAREZ

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DE TESE DEFENDIDA PELA ALUNA
MÓNICA MORALES CORREDOR,
ORIENTADA PELO PROF. DR. FERNANDO
ALVAREZ.

CAMPINAS
2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

M792e Morales Corredor, Mónica, 1985-
Estudo da influência de substratos nano-estruturados por bombardeamento iônico no crescimento e organização de partículas de níquel / Mónica Morales Corredor. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Fernando Alvarez.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Nanoestrutura. 2. Níquel. 3. Auto-organização. 4. Bombardeio iônico. I. Alvarez, Fernando, 1946-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of the influence of nanostructured substrates by ion bombardment on nickel particles growth and organization

Palavras-chave em inglês:

Nanostructures

Nickel

Self-organization

Ion bombardment

Área de concentração: Física

Titulação: Doutora em Ciências

Banca examinadora:

Fernando Alvarez [Orientador]

Antonio Riul Júnior

Francisco das Chagas Marques

Roosevelt Droppa Junior

Marcos Antonio Zen Vasconcellos

Data de defesa: 10-09-2019

Programa de Pós-Graduação: Física

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-3564-2794>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/3815297390618495>

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **MÓNICA MORALES CORREDOR – RA 098219** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 10 / 09 / 2019.

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. Fernando Alvarez – Orientador – DFA/IFGW/UNICAMP
- Prof. Dr. Antonio Riul Junior – DFA/IFGW/UNICAMP
- Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques – DFA/IFGW/UNICAMP
- Prof. Dr. Roosevelt Droppa Junior – CCNH/UFABC
- Prof. Dr. Marcos Antonio Zen Vasconcellos – IF/UFRGS

OBS.: Informo que as assinaturas dos respectivos professores membros da banca constam na ata de defesa já juntada no processo vida acadêmica do aluno.

CAMPINAS
2019

Dedicado a mi familia

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço ao meu orientador, prof. Fernando Alvarez pela orientação, paciência e disposição ao longo do meu doutorado sem o qual não teria conseguido realizar este trabalho.

Aos colegas de laboratório, Vinicius e Silvia e ao professor Luiz Zagonel cujas discussões e sugestões foram uma valiosa ajuda e de quem aprendi muito. Ao professor Roosevelt Droppa, pelos aportes e pela colaboração com as medidas de XRD no LNLS Sincrotron, cujo aporte foi significativamente importante no desenvolvimento da pesquisa.

Gostaria também agradecer ao pessoal do Departamento de Física Aplicada pela colaboração tanto administrativa, quanto técnica. Igualmente aos funcionários da CPG do IFGW que sempre estiveram dispostos na colaboração e prestação dos serviços.

Às pessoas que direta ou indiretamente me acompanharam neste caminho. Aos colegas e amigos do Brasil e da Colômbia.

Finalmente, e com a mesma importância, agradeço aos meus pais e minha irmã que me encorajaram à distância, e ao Rodney que me apoia em todos os sentidos e tem sido a maior força na realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 (1072279/2011).

RESUMO

Estruturas organizadas na escala nanométrica são interessantes e importantes por suas propriedades físicas fundamentais e pela grande variedade de aplicações em sistemas físicos, químicos ou biológicos. Em particular, sistemas organizados de nanopartículas metálicas são utilizados para aplicações magnéticas, óticas ou como catalisadores. Diferentes técnicas '*top-down*' e '*bottom up*' são utilizadas para o crescimento deste tipo de arranjo. Em especial, técnicas de crescimento por auto-organização são intensamente estudadas como alternativa para a fabricação de estruturas de tamanho nanométrico, por serem sistemas eficientes e de relativo baixo custo. Nesta tese foi estudado o efeito do bombardeamento iônico de gases nobres em substratos de silício cristalino e revestidos com filmes finos de nitreto de titânio para serem utilizados como moldes na obtenção de nanopartículas de níquel auto-organizadas. O processo sequencial *in situ* de preparação das amostras consiste em três etapas principais: Etapa 1 - um substrato cristalino liso de silício é bombardeado com um feixe de íons de xenônio à temperatura ambiente, gerando diferentes padrões nanoestruturados. Etapa 2 - um filme fino de nitreto de titânio é depositado através do *sputtering* de um alvo puro de titânio com íons de argônio numa atmosfera de nitrogênio. O filme age principalmente como barreira difusora do níquel no substrato e intervém no processo de coalescência do metal. Etapa 3 - partículas de níquel são depositadas pelo bombardeamento com um feixe de íons de argônio de um alvo puro de níquel e imediatamente depois é realizado um tratamento térmico. O crescimento e organização de partículas de níquel depende tanto do fluxo de átomos de níquel chegando ao substrato, quanto da temperatura de deposição. Os experimentos foram realizados em substratos lisos e nanoestruturados, com o objetivo de comparar o efeito do substrato na estrutura dos revestimentos de nitreto de titânio e na distribuição das partículas metálicas de níquel. As análises composicional, topográfica e estrutural foram realizadas utilizando diferentes técnicas experimentais. Observaram-se distribuições organizadas e aleatórias das partículas, tanto nos substratos lisos quanto nos nanoestruturados. As análises estruturais sugeriram que a deformação tanto nos substratos, quanto nos revestimentos, cria uma autorganização espontânea das ilhas. Adicionalmente, a partir da análise composicional e relacionando-a com as condições de temperatura e número de átomos na superfície, observou-se uma modificação da difusão das partículas de níquel e do caminho livre médio delas. Isto permitiu propor algumas hipóteses associadas à vida média dos átomos antes da evaporação e durante o processo de coalescência destes.

ABSTRACT

Organized nanostructures are interesting and important in a variety of areas of application such as physics, chemistry and biology systems. In particular, ordered metallic templates of nanoparticles are used for magnetic, catalytic, and optical applications. Different *top-down* and *bottom-up* techniques have been used for the growth of these kind of arrays. In particular, growth of self-organized systems are intensely studied as an alternative template fabrication route due to its high-yield and relative lower production costs.

This thesis presents the effect of nanostructured crystalline silicon substrates bombarded by ions of noble gases and afterwards titanium nitride thin film coated to be used as a template for growth of self-organized nickel nanoparticles. The sequential *in situ* preparation process of the samples consists in three main stages process, as follows. First, a crystalline silicon wafer, is xenon ion beam bombarded at room temperature, generating different nanostructured patterns. Second, a titanium nitride thin film is deposited on the substrate by argon ion beam by bombarding a pure titanium target in nitrogen atmosphere. This film acts as a nickel barrier diffusion layer and intervening in the metal coalescence process. In the third step, the nickel particles are deposited by argon ion bombarding a pure nickel target and immediately followed by an annealing process. The Ni particles pattern depends on both, the flux of nickel atoms arriving to the substrate and the deposition temperature. The experiments were performed in flat and patterned prepared substrates in order to compare the differences on the metallic particles' distribution. Compositional, structural and topographic analysis of the samples were performed using a variety of experimental techniques. Organized and random distributions of the particles were observed on both, flat and patterned substrates. Structural analysis suggests the strain as the reason for the spontaneous self-organization of the island on both substrates. Additionally, compositional analysis related with temperature and atoms at the surface, shows an effect on de nickel particles diffusion and the mean free path of them. This behavior allowed us to propose some hypotheses associated with the average life of atoms before evaporation and during the coalescence process of them.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de níquel depositadas em substrato de Si com filme de TiN [6]. (b) Microscopia SEM do carpete de nanotubos de carbono crescidos em cima do substrato de (a). (c) Ampliação dos carpete de nanotubos de carbono [5].	18
Figura 2. Pilares de nanotubos de carbono organizados crescidos em moldes de substratos de Si/SiO ₂ . Adaptado de Wei e colaboradores (2002) [7].	18
Figura 3. Esquema dos processos para a formação de sistemas na escala micro e nanoscópica.	19
Figura 4. Esboço dos fenômenos atômicos observados durante o processo do bombardeamento de um substrato com íons. Adaptado de Castro e Cuerno (2010) [19].	23
Figura 5. (a) Eficiência do <i>Sputtering</i> , como função da energia do íon incidente normal a um alvo de silício para diferentes gases. (b) Eficiência do <i>Sputtering</i> normalizado, como função do ângulo de incidência de íons de argônio, para diferentes tipos de substrato. Adaptado de Muñoz e colaboradores (2009).	24
Figura 6. Esquema 2D dos íons chegando nas superfícies com curvatura côncava (direita) e convexa (esquerda). Círculos vermelhos representam os íons e os verdes indicam os átomos do alvo. Adaptado de Bradley and Harper (1988) [22].	25
Figura 7. Esquema da configuração em três dimensões dos íons chegando na superfície com curvatura.	26
Figura 8. Desenho da câmara de bombardeamento por feixe de íons acoplada à câmara de XPS para análise <i>in situ</i> .	32
Figura 9. Desenho em detalhe do interior da câmara de vácuo. Neste sistema é desenvolvida a produção passo a passo de cada uma das etapas de preparação das amostras.	34
Figura 10. (a) Esquema do bombardeamento de um substrato liso com um feixe de íons, onde o ângulo de bombardeamento pode mudar com respeito à normal do plano de incidência da superfície. (b) Superfície ondulada após o processo do bombardeamento com o feixe de íons.	35

Figura 11. Diagrama de fase da formação de padrões durante o processo de nanoestruturação para um feixe de xenônio bombardeando substratos de silício cristalino (100) em diferentes ângulos e com distintas energias. Adaptado de Ziberi e colaboradores (2009) [57].....	36
Figura 12. Desenho do procedimento a ser elaborado nesta etapa. (a) Substrato de silício nanoestruturado. (b) Filme fino de TiN em cima de Si nanoestruturado. (c) Vista frontal do substrato com o filme seguindo as ondulações do silício.	37
Figura 13. (a) Esquema do processo de deposição de partículas de níquel sendo depositadas em cima do substrato nanoestruturado de silício como o filme fino de TiN. (b) partículas de níquel auto-organizadas no substrato.....	38
Figura 14. Sistema de medida AFM e as partes principais.	42
Figura 15. Força da ponta como função com a distância entre a amostra e a parte mais próxima da ponta.	43
Figura 16. Amplitude de oscilação da alavanca como função da frequência de oscilação para os modos de contato e contato intermitente.....	44
Figura 17. Princípio do funcionamento da difração de raios-X.	45
Figura 18. Medida assimétrica de GIXRD.	45
Figura 19. Medida assimétrica de GIXRD em torno do eixo azimutal	46
Figura 20. Esquema de XPS da conservação da energia.	48
Figura 21. Sistema de análise e detecção do fotoelétron.	48
Figura 22. Imagem topográfica de AFM de um substrato de silício sem tratamento. Rugosidade <i>rms</i> de 0.1 nm.	50
Figura 23 Imagens topográficas de AFM de silício (100) bombardeado com íons de xenônio, energia de 500 eV a (a) 5°, (b) 10°, (c) 15° e (d) 20° de ângulo de incidência do feixe de xenônio durante 30 minutos. Inserções: FFTs - correspondentes a cada imagem com escala de cores de 0 – 3 nm.	52
Figura 24 Rugosidade <i>rms</i> como função do ângulo de incidência do feixe de íons de xenônio. Linha tracejada vermelha se coloca como referência de um silício liso sem bombardeamento.	53

Figura 25. (a) Topografia de silício nanoestruturado indicando a orientação cristalina e a direção projetada do feixe de íons. (b) Perfil topográfico do substrato ondulado.....	54
Figura 26. Espectros de XPS dos elementos químicos presentes na superfície do substrato de silício nanoestruturado.....	55
Figura 27. Topografia do substrato de silício liso revestido com o filme de TiN.....	56
Figura 28. (a) Topografia do substrato nanoestruturado revestido com TiN (b) Perfil topográfico do substrato ondulado revestido [65].	57
Figura 29. Espectro total de XPS e dos elementos químicos presentes no filme de TiN depositado em cima dos substratos de silício liso e nanoestruturado.....	58
Figura 30. Difração de raios X rasante para o filme de TiN depositado nos substratos de silício liso e nanoestruturado [65].	59
Figura 31. Gráfico polar da posição do ângulo da reflexão (200) do TiN.	60
Figura 32. Reflexão TiN (200) normalizada dos filmes depositados no substrato (a) liso e (b) nanoestruturado. As inserções servem como ajuda para associar o ângulo da deformação com a posição e topografia da amostra.....	61
Figura 33. Espectro da banda de níquel no nível de caroço 2p, apresentando os ajustes da ligação do níquel com o oxigênio.....	62
Figura 34. Imagens topográficas de AFM de partículas depositadas utilizando (a) 1000 eV, (b) 500 eV e (c) 200 eV para a energia do feixe de íons de argônio e 2 minutos de tratamento térmico. Inserções: FFTs correspondentes para cada imagem.	63
Figura 35. Imagens topográficas de AFM de partículas depositadas utilizando (a) 500 eV, (b) 300 eV, e (c) 200 eV para a energia do feixe de íons de argônio e 5 minutos de tratamento térmico. Inserções: FFTs correspondentes para cada imagem.	64
Figura 36. Topografia de AFM de partículas de Ni depositadas a 500 °C sobre substratos esculpidos de silício cristalino coberto com TiN. Energias do <i>sputtering</i> de (a) 1000, (b) 600, (c) 400 e (d) 200 eV. Inserções: FFTs correspondentes para cada imagem.	65
Figura 37. Topografia de AFM de partículas de Ni a 700 °C depositadas sobre substratos esculpidos de Si cristalino coberto com TiN. Energias de <i>sputtering</i> de (a) 1000, (b) 800, (c) 600 e (d) 200 eV . Inserções: FFTs correspondentes para cada imagem.	65
Figura 38. (a) <i>Close up</i> da amostra crescida com 1000 eV de energia sob o substrato nanoestruturado a 500 °C. (b) FFT correspondente a imagem.....	66
Figura 39. Comparação da concentração superficial de níquel depositada bombardeando com o feixe de íons a diferentes energias a 700 e 500 °C de temperatura dos substratos nanoestruturados.....	67

Figura 40. Comparação da concentração de níquel entre o substrato liso e nanoestruturado, como função da energia de bombardeamento no alvo de Ni. Temperatura do substrato: 700 °C.....	68
Figura 41. Partículas de níquel depositadas sobre substratos polidos de silício cristalino coberto com filme fino de TiN a (a) 500, (b) 600, (c) 700 e (d) 750 °C. Inserções: FFTs correspondentes para cada imagem.	69
Figura 42. Imagens AFM para a distribuição de partículas de Ni sobre substratos nanoestruturados, a temperatura de (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C e (d) 750°C. Inserções: FFTs correspondentes a cada imagem.....	70
Figura 43. (a)Imagem AFM de topografia apresentando a disposição das partículas de níquel em cima do substrato ondulado e revestido de TiN. (b) Topografia em 3 dimensões.	71
Figura 44. (a) Perfil das partículas de níquel distribuídas perpendicularmente às ondulações do substrato e (b) perfil da distribuição das ilhas ao longo das ondulações.	71
Figura 45. Concentração de Ni como função da temperatura.	72
Figura 46. Comportamento da concentração de níquel ($\ln(1/[Ni])$) como função do inverso da temperatura.	73
Figura 47. Diâmetro médio das partículas de níquel como função da temperatura do substrato.	74
Figura 48. Densidade de partículas de níquel nos substratos liso e nanoestruturado, como função da temperatura.	75
Figura 49. Desenho de organização das partículas em substratos (a) lisos e (b) nanoestruturados revestidos com filmes finos de TiN.....	76
Figura 50. Sobreposição da topografia das partículas de Ni e a deformação elástica dos filmes finos de TiN para a amostra (a) lisa e (b) nano-estruturada.	76
Figura 51. Simulação SRIM do (a) alcance de penetração na superfície do substrato de silício utilizando 500 eV de energia e com incidência perpendicular ao alvo e (b) a sua dispersão correspondente.....	90
Figura 52. Simulação SRIM do alcance dos íons em substratos de silício e germânio como função de (a) a energia de bombardeamento e (b) o ângulo de incidência dos íons sob a superfície.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Série de Amostras bombardeadas com íons de Xe para diferentes ângulos de incidência e energia de 500 eV durante 30 minutos de ataque.....	36
Tabela 2. Séries A1 e A2. Parâmetros de deposição de partículas depositadas a 700 °C durante um minuto de bombardeamento iônico do alvo de Ni para diferentes energias do feixe.	39
Tabela 3. Séries A3 e A4. Parâmetros de deposição de substratos de silício esculpido e coberto com filme de TiN utilizando temperaturas no substrato de 500 °C e 700 °C durante a deposição e tratamento térmico do níquel.	40
Tabela 4. Série B1. Amostras realizadas utilizando 1000 eV de energia de <i>sputtering</i> para os íons de Ar, e diferentes temperaturas do substrato. Tratamento térmico de 2 min.	41
Tabela 5. Série B2. Série de amostras utilizando 1000 eV de energia de <i>sputtering</i> para os íons de Ar, e diferentes temperaturas do substrato nanoestruturado. Tratamento térmico de 2 min.	41
Tabela 6. Propriedades dos semicondutores de Silício e Germânio [79].	91
Tabela 7. Propriedades do TiN a temperatura ambiente [31], [32]	93
Tabela 8. Propriedades do Níquel a temperatura ambiente.	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NTCs – Nanotubos de carbono
TiN – Nitreto de titânio
PVD – Physical Vapor Deposition
CVD – Chemical Vapor Deposition
EBL – Electron Beam Lithography
SPL – Scanning Probe Litography
B-H – Modelo de Bradley e Harper
IBD – Ion Beam deposition.
HV – High Vacuum, Alto vácuo
UHV- Ultra high vacuum, Ultra alto vácuo
XPS – X ray photoelectron spectroscopy
IBS – Ion beam sputtering
IBD – Ion beam deposition
IBAD – Ion beam assited deposition
SRIM – Stopping and Range of Ions in Matter
AFM – Atomic Force Microscopy
rms - root mean square
RSM – Reciprocal Space Mapping
FFT- Fast Fourier Transform
GIXRD- Grazing Incidence X-Ray Diffraction
F - Fluxo de átomos chegando na superfície
D - Coeficiente de difusão superficial do níquel

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	6
RESUMO.....	7
ABSTRACT	8
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	9
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	14
SUMÁRIO	15
CAPÍTULO 1	17
Introdução	17
1.1 Estrutura da tese.....	17
1.2 Motivação	17
1.3 Estado da arte.....	19
1.4 Objetivos.....	31
CAPITULO 2	32
Amostras	32
2.1 Etapas de preparação das amostras.....	32
2.2 Técnicas de caracterização	42
CAPITULO 3	50
Resultados e Análises	50
3.1 Nanoestruturação	50
3.2 Filme fino	56
3.3 Nanopartículas	62
3.4 Efeito da tensão	75

CAPITULO 4	78
Conclusões.....	78
REFERÊNCIAS	81
APÊNDICES	89
Apêndice I- Simulações.....	89
I-1 bombardeamento com íons de gases inertes	89
I-2 Efeito do alcance dos íons em substratos de Si e Ge	91
Apêndice II- Propriedades de alguns materiais utilizados.....	93
Apêndice III- Congressos e eventos	94
Apêndice IV- Artigos publicados	95
IV. 1 Artigos publicados a partir dos resultados desta pesquisa:	95
IV.2. Artigos publicados como colaboração de temas associados à pesquisa:.....	95
Apêndice V- Prêmio	97

CAPÍTULO 1

Introdução

Neste capítulo apresenta-se a estrutura da tese, a motivação, o estado da arte dos conceitos mais relevantes estudados ao longo da pesquisa e os objetivos.

1.1 ESTRUTURA DA TESE

Este trabalho da pesquisa consta de quatro capítulos divididos como se indica a seguir: O Capítulo 1, introdutório, tem como objetivo contextualizar ao leitor tanto na motivação da pesquisa neste trabalho assim como nos tópicos desenvolvidos ao longo da tese. O Capítulo 2 apresenta o processo de preparação das amostras que consta de um procedimento sequencial *in situ* de três passos: nano-estruturação, revestimento e crescimento de partículas metálicas e a descrição das técnicas experimentais utilizadas para a caracterização e análise das amostras. O Capítulo 3 mostra os resultados das séries de amostras realizadas em cada um dos passos, acompanhados da análise correspondente. No Capítulo 4, as conclusões do trabalho são discutidas e apresentadas a partir dos resultados observados e algumas hipóteses propostas.

1.2 MOTIVAÇÃO

Os nanotubos de carbono, descobertos por Iijima [1], foram classificados com uma nanoestrutura unidimensional, com diâmetro pequeno da ordem dos nanômetros, e comprimento da escala micrométrica. A partir deste descobrimento iniciou-se um enorme interesse pela pesquisa dos nanotubos devido às suas excelentes propriedades elétricas e mecânicas [2]. Na produção de nanotubos de carbono podem ser utilizadas diferentes técnicas de crescimento tais como a descarga por arco [1], deposição química por fase de vapor CVD (Chemical Vapor Deposition) [3], lasers abrasivos [4], entre outras. Cada técnica produz nanotubos de carbono com diferentes propriedades em relação à sua morfologia, controle da estrutura, composição e quiralidade.

Estudos previos realizados pelo grupo conseguiram crescer nanotubos de carbono utilizando a técnica de CVD [5]. Nestes experimentos foram depositadas partículas de níquel em substratos de silício revestidos com filmes de nitreto de titânio (ver Figura 1 (a)). Utilizando as ilhas de níquel como as partículas catalisadoras, foi crescido um carpete de nanotubos de carbono em cima e perpendicular ao substrato (Figura 1 (b)). No entanto, os nanotubos crescem

desorganizados assim como as partículas foram depositadas em cima do substrato de silício (Figura 1 (c)).

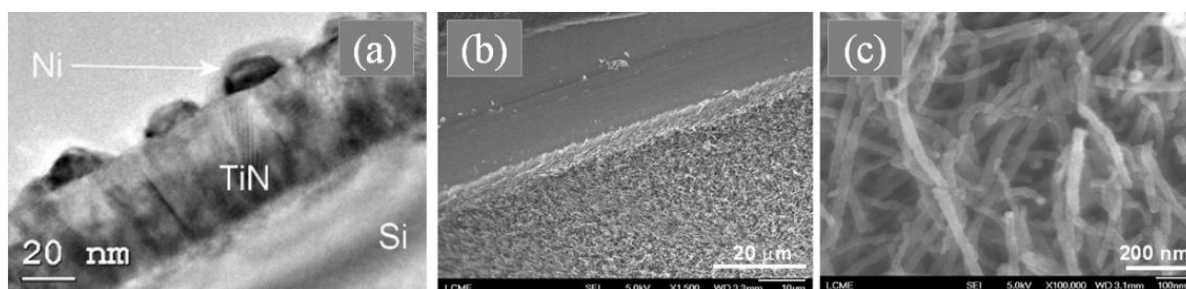


Figura 1. (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de níquel depositadas em substrato de Si com filme de TiN [6]. (b) Microscopia SEM do carpete de nanotubos de carbono crescidos em cima do substrato de (a). (c) Ampliação dos carpete de nanotubos de carbono [5].

A técnica de CVD, tem a vantagem que a quantidade de desordem dos nanotubos pode ser controlada através dos catalisadores [2], por tanto, uma vez que o crescimento ordenado das partículas catalisadoras es controlado, um consequente crescimento ordenado de nanotubos é possível de se obter. O crescimento ordenado de estruturas formadas por nanotubos de carbono (NTC) é importante para a construção de sistemas integrados. Para isto, são criados moldes nos substratos onde crescem os nanotubos e é possível crescer sistemas de nanotubos ordenadamente como apresentado na Figura 2 [7].

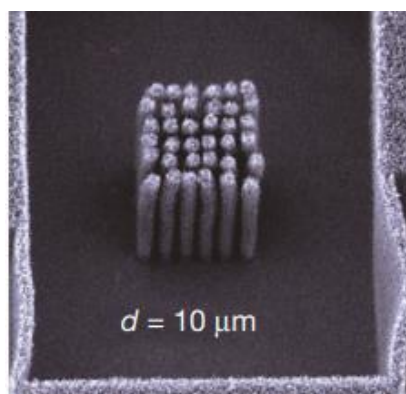


Figura 2. Pilares de nanotubos de carbono organizados crescidos em moldes de substratos de Si/SiO₂. Adaptado de Wei e colaboradores (2002) [7].

Os NTC apresentados acima cresceram ordenados devido a um processo de fotolitografia realizado previamente no substrato, o que permitiu a formação de um molde que permitisse o crescimento de sistemas organizados de nanotubos, utilizando o método CVD para seu crescimento. Com isto, a tese procura a formação ordenada de catalisadores por meio da criação de sistemas nanoestruturados que consigam agir como moldes, tal que permitam um futuro crescimento ordenado de NTC entre outras aplicações.

1.3 ESTADO DA ARTE

O processo de produção de amostras consta de três etapas sequenciais principais. A primeira etapa é a de nanoestruturação de substratos, realizada utilizando um bombardeamento com feixe de íons. A segunda etapa, consiste no revestimento do substrato com um filme fino de nitreto de titânio (TiN). E a terceira etapa de deposição e crescimento de nanopartículas de níquel no substrato nanoestruturado e revestido. Cada uma das etapas utiliza processos de formação ‘*top-down*’ ou ‘*bottom-up*’ para sua elaboração, processos explicados brevemente a seguir.

1.3.1 Criação de sistemas em escala micro e nanoscópica.

Na formação de estruturas em escala nano ou micrométrica, são dois os tipos de processos que se utilizam. O método *top-down*, utiliza sistemas grandes como ponto de partida (ver Figura 3, lado esquerdo) e o método *bottom-up* começa com átomos (ver Figura 3, lado direito), para ao final ambos métodos chegarem na escala desejada.

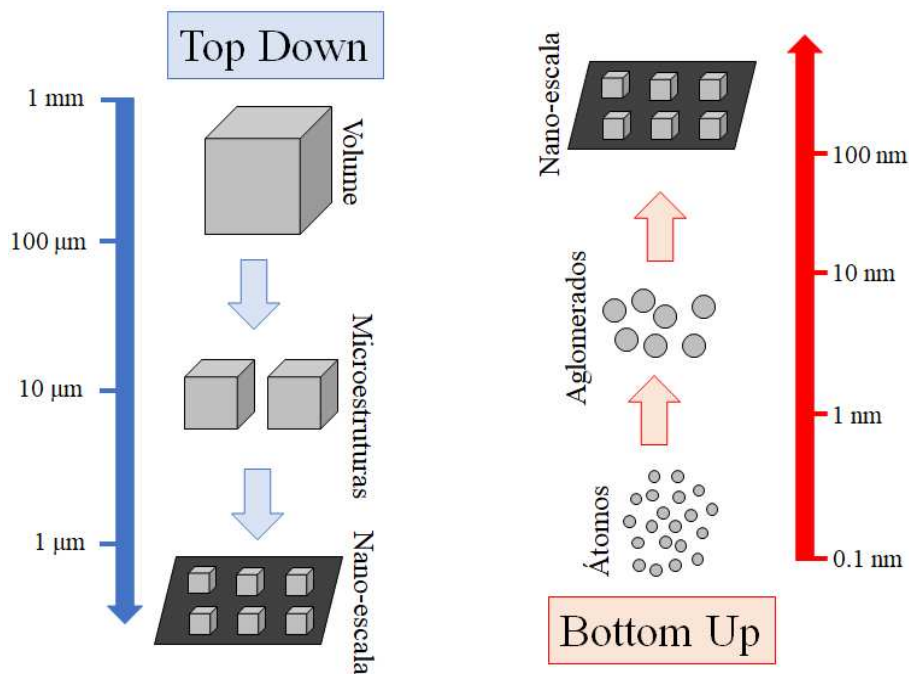


Figura 3. Esquema dos processos para a formação de sistemas na escala micro e nanoscópica.

1.3.1.1 *Top-Down*

O procedimento para construir sistemas em escala micro e nanoscópica utilizando a técnica *top-down*, consiste em ter como material de partida um sistema grande em volume, em estado sólido, e realizar um processo de fragmentação, tal que haja uma redução dimensional do material inicial. Uma grande variedade de técnicas é utilizada para este fim, principalmente em processos físicos que envolvem métodos mecânicos como corte, pulverização, moagem, e uma ampla variedade de técnicas litográficas, como fotolitografia, litografia por feixe de elétrons, etc. [8], [9]. Alguns destes processos são demorados, já que precisam de uma grande quantidade de passos até chegar ao objetivo final. No entanto, as técnicas que envolvem processos de tipo *top-down* são altamente precisas, dado o controle que o método apresenta.

1.3.1.2 *Bottom-Up*

Os métodos *bottom-up*, por outro lado, têm como ponto de partida átomos ou moléculas e utilizam princípios físico-químicos para aumentar a sua escala dimensional. Em geral, o material precursor neste processo aparece em estado líquido ou gasoso. Algumas das técnicas físicas utilizadas são baseadas em processos de PVD (Deposição física por vapor), e dentro dos métodos químicos utilizados para este fim, estão processos de CVD (Deposição química por vapor), aerosol, crescimento por sol-gel, entre outros [10], [11]. As técnicas *bottom-up* são mais rápidas e econômicas comparadas com alguns dos processos *top-down*. Porém, são um métodos com pouco controle durante a formação do sistema. Apesar disso, permitem obter estruturas mais complexas e de tamanhos menores do que as técnicas *top-down* [11].

O bombardeamento de substratos com feixe de íons como técnica de formação de sistemas de pequena escala foi utilizado tanto para o método *top-down*, quanto o método *bottom-up* ao longo do desenvolvimento desta pesquisa.

1.3.2 Sistemas nanoestruturados por bombardeamento

Como seu nome sugere, os materiais nanoestruturados são aqueles cujas dimensões que o formam são da escala nanométrica. Estes materiais são interessantes por causa das propriedades que eles apresentam, desde a resistência à fratura até características especiais na condutividade elétrica [12]. Pelo tamanho, resulta ser um material muito versátil combinando propriedades de comportamento tanto quântico como clássico [11].

Os processos de nanoestruturação podem ser desenvolvidos utilizando técnicas *top-down* como fotolitografia, litografia por feixe de elétrons (*e-beam lithography* - EBL) [13], litografia por varredura de sonda (*scanning probe lithography* SPL) [14], etc. Os processos

litográficos são os mais utilizados na indústria pela sua grande precisão e ordenamento na criação de nanoestruturas em diferentes superfícies. Por outro lado, o bombardeamento com feixe de íons, outro exemplo de um método *top-down* no processo de substratos nano-estruturados, é uma técnica menos precisa e apresenta maior quantidade de defeitos do que as técnicas litográficas. Porém, é um método de auto-organização barato (sob certas condições), rápido e pode ser aplicado em grandes áreas. Por ser um método *top-down*, é tipicamente possível obter sistemas com resolução da ordem dos nanômetros [15]. O bombardeamento com feixe de íons apresenta resultados interessantes devido à formação de nanoestruturas mediante processos de auto-organização, sendo o método trabalhado nesta pesquisa.

1.3.2.1 Modelo Físico

Entender os fenômenos físicos que permitem a auto-organização de diferentes estruturas através do bombardeamento com feixe de íons, implica também, conhecer os efeitos gerados pelo bombardeamento com átomos ionizados. Em 1962, Navez e colaboradores identificaram a criação de padrões numa superfície de vidro bombardeando-o com um jato de ar. As primeiras explicações para este fenômeno foram comparações com efeitos similares observados na natureza, como a formação das dunas no deserto ou os cúmulos de nuvens periódicos observados na atmosfera [16]. Embora estivessem se comparando grãos de areia ou partículas de água (no caso das nuvens) com os átomos do substrato, ou seja, escalas completamente diferentes, os resultados morfológicos das superfícies são muito similares [17]. A formação das dunas, por exemplo, explica-se como um fenômeno de interação entre o vento e sua velocidade e os grãos de areia. O vento que passa mais rapidamente pelos montículos das dunas do que pelos vales, causa que das partes mais altas das dunas consiga carregar pequenas partículas de areia e depositá-las nos vales pela baixa velocidade, criando assim as ondulações. Por outro lado, o principal fenômeno que contribui para explicar a formação de padrões em superfícies de micro e nano escala, fundamenta-se, principalmente, na pulverização catódica (*sputtering*), que tem a ver com o movimento dos átomos do substrato, devido à interação destes com os íons incidentes e sua transferência de momento ao alvo.

1.3.2.2 Bombardeamento iônico

O processo no qual um íon atinge uma superfície com um determinado ângulo, produz uma série de diferentes eventos que são descritos a seguir:

- Primeiramente, assim que o íon incidente atinge a superfície, ele se neutraliza e transfere momento aos átomos do substrato, desta forma promove o

deslocamento dos átomos (“*knock on*”) e gera modificações na estrutura cristalina.

- O íon também pode se implantar ou se ligar quimicamente com os átomos do substrato e, caso o bombardeamento seja feito com um gás inerte, os íons dificilmente criarão ligações com os átomos do substrato por apresentarem uma camada de valência cheia, e então ficarão principalmente intersticiais na rede cristalina.
- Dependendo de parâmetros como a energia e/ou o ângulo de incidência dos íons, maior ou menor será o momento transferido aos átomos do substrato. Alguns deles podem se difundir na superfície, estes átomos são chamados de adátomos. Outros átomos deslocados são expusos do substrato, fenômeno chamado de *sputtering*, isto é, átomos que são ejetados do alvo devido à energia transferida pelo íon que colide com eles.
- Finalmente, num processo de bombardeamento que trabalha com baixas energias (100 até 10000 eV) ocorre que os átomos conseguem penetrar algumas camadas atômicas além da superfície do alvo, amorfizando-as e mantendo as camadas mais profundas do substrato inalteradas [18].

Estes distintos fenômenos criam uma fase amorfa no substrato e são apresentados esquematicamente na Figura 4, em que a superfície do substrato inicialmente plana, é modificada após a colisão com os íons incidentes, criando rugosidades devidas a complexos fenômenos de deslocamento, difusão e *sputtering* conforme descritos acima [19].

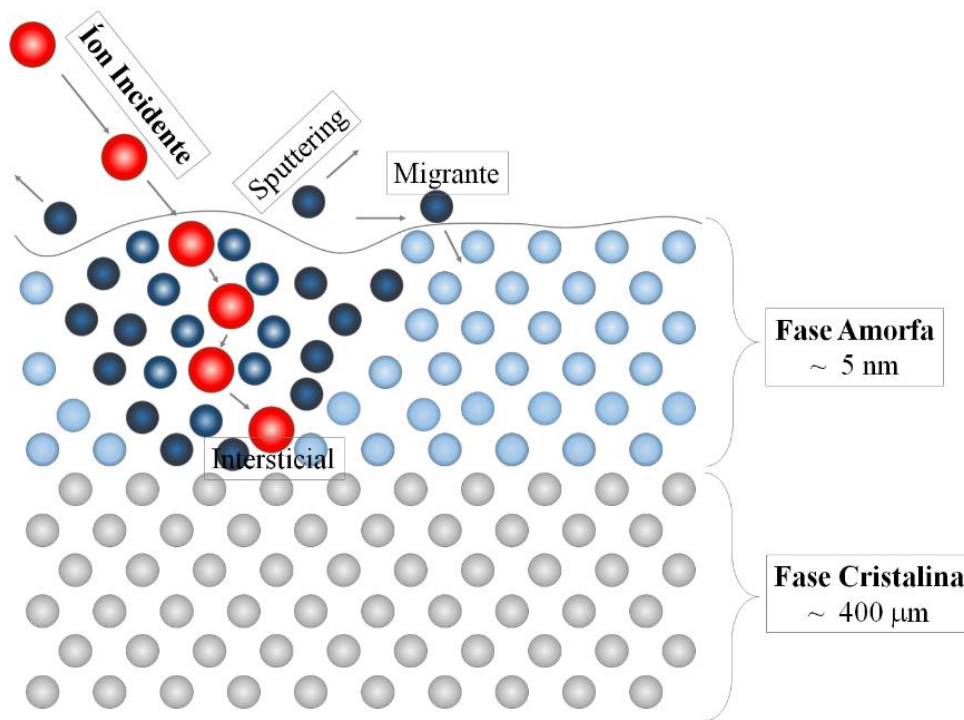


Figura 4. Esboço dos fenômenos atômicos observados durante o processo do bombardeamento de um substrato com íons. Adaptado de Castro e Cuerno (2010) [19].

Na Figura 4, tanto a porção da fase amorfa quanto a da fase cristalina, assim como o número de átomos expulsos do substrato e a quantidade de adátomos que se difundem na superfície, dependem fortemente do material do substrato e das condições de bombardeamento (tipo de íon, energia, ângulo de incidência do feixe de íons, etc.) [18].

O principal objetivo desta tese é pesquisar os efeitos relacionados ao *sputtering*, os adátomos e à rugosidade criada no substrato após o bombardeamento. Adicionalmente, o *sputtering* é um efeito presente ao longo das três etapas de criação das amostras, sendo assim importante descrever brevemente o fenômeno.

Eficiência da pulverização catódica

O *sputtering* ao se referir aos átomos ejetados do alvo bombardeado, é medido através da sua eficiência Y (*sputtering Yield*). Ela é definida como o número médio de átomos ejetados do alvo por cada íon incidente. A teoria do fenômeno foi desenvolvida por Sigmund [20] e para o caso particular de baixas energias (até de 1keV) a eficiência é dada pela equação

$$Y = \frac{3\alpha}{2\pi^2 U_0} \frac{4m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} E \quad (1)$$

onde, m_i e m_t correspondem às massas dos átomos incidente e do alvo respectivamente, U_0 é a energia de ligação dos átomos do alvo, E representa a energia com a qual chega o íon no alvo e α é uma função monótona crescente que esta relacionada com o ângulo de incidência do feixe de bombardeamento [18]. Com a equação (1) é fácil ver que a eficiência do *sputtering* aumenta proporcionalmente com a energia que chega o íon na superfície. Na prática, isto é verdade até aproximadamente 1 keV [18].

Durante o processo de *sputtering*, se os íons incidentes são maiores e mais pesados comparados com outros, o número médio de átomos ejetados por íon incidente (Y) é maior que para átomos menores e mais leves. O comportamento é crescente como função da energia do íon pelo menos para baixas energias, até aproximadamente 10 keV (ver Figura 5 (a)), concordando com a teoria de Sigmund [20]. Para energias muito altas (acima de 100 keV) o íon é implantado até camadas mais profundas do substrato, diminuindo a interação com a superfície do substrato e, portanto, diminuindo também o efeito de *sputtering* durante o bombardeamento [21].

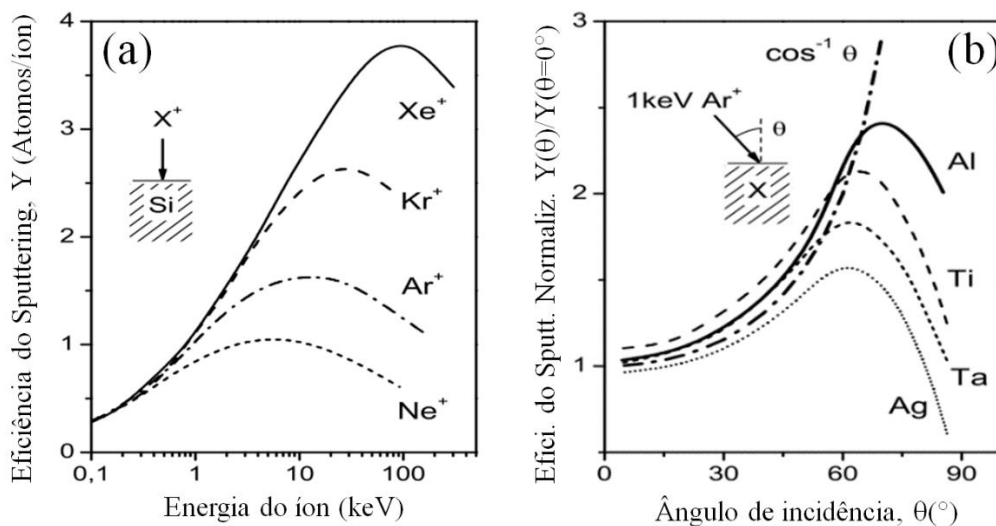


Figura 5. (a) Eficiência do *Sputtering*, como função da energia do íon incidente normal a um alvo de silício para diferentes gases. (b) Eficiência do *Sputtering* normalizado, como função do ângulo de incidência de íons de argônio, para diferentes tipos de substrato. Adaptado de Muñoz e colaboradores (2009).

O ângulo de bombardeamento na eficiência do *sputtering* também representa um fator importante. Em geral, existe um ângulo crítico no qual o *sputtering* começa a diminuir e, perto do bombardeamento rasante (ou seja 90° com relação à normal da superfície do alvo), o efeito dos íons chegando no alvo torna-se desprezível, resultando em uma eficiência quase nula como indicado na Figura 5 (b).

Em particular, na etapa de nanoestruturação do substrato as condições do processo de *sputtering* forão estudadas e modificadas com o intuito de observar o seu efeito sobre a superfície. Para as etapas de revestimento do substrato com filme de TiN e de deposição e crescimento das nanopartículas, o *sputtering* também desempenhou um papel importante, porém, as condições para o estudo nessas etapas forão diferentes e serão apresentadas no Capítulo 2.

1.3.2.3 Modelo de Bradley e Harper

O primeiro modelo físico que contribuiu para explicar o comportamento da nanoestruturação e auto-organização de substratos utilizando o bombardeamento com feixe de íons foi apresentado por Bradley e Harper (B-H) em 1988 [22]. A teoria de B-H, em primeira instância supõe que a superfície inicial deve ser rugosa, com as rugosidades consideradas como curvaturas esféricas (côncavas e/ou convexas). Para o problema de uma superfície em duas dimensões e com o pressuposto do caso mais simples, onde a incidência do íon é normal aos pontos máximos ou mínimos da superfície como é apresentado na Figura 6, considera-se o caso em que o íon chega a colidir normalmente com o átomo que se encontra nos pontos máximo e mínimo das diferentes concavidades da superfície.

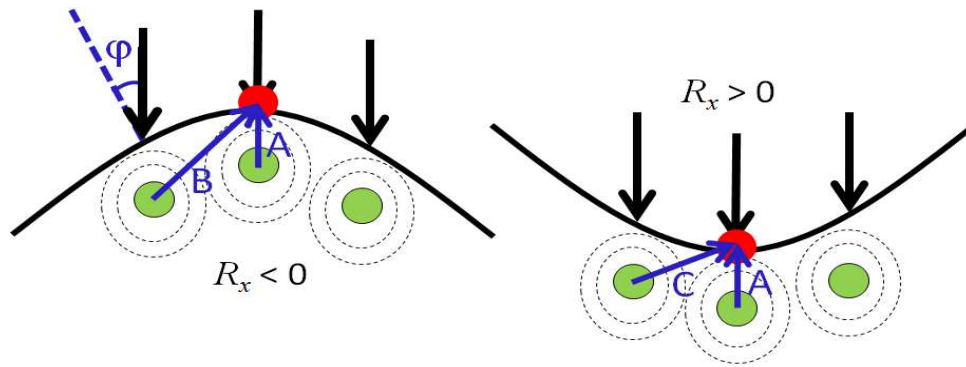


Figura 6. Esquema 2D dos íons chegando nas superfícies com curvatura côncava (direita) e convexa (esquerda). Círculos vermelhos representam os íons e os verdes indicam os átomos do alvo. Adaptado de Bradley and Harper (1988) [22].

Do esquema apresentado na Figura 6, observa-se que o efeito do impacto do íon (em vermelho) sobre o átomo (em cor verde) no qual está incidindo perpendicularmente é igual para as duas superfícies (setas A em azul). No entanto, o efeito sofrido pelos átomos vizinhos (não perpendiculares à incidência do íon) é diferente, dependendo da curvatura da superfície. No caso da curvatura convexa ($R_x < 0$) o efeito sofrido pelos átomos vizinhos ao átomo central (seta B azul) é menor, devido à maior distância entre eles que do átomo vizinho da curvatura côncava ($R_x > 0$, seta C azul). Isto implica que a erosão nos vales é maior do que nos topos e assim vai

se formando uma superfície ondulada com rugosidades ainda maiores [23]. A velocidade de erosão do substrato vai estar dada pela equação (2) [24]:

$$v(\varphi, R_x) = \frac{J}{n} Y_0(\varphi) \left\{ 1 + \frac{a}{R_x} \right\} \quad (2)$$

com R_x o raio de curvatura, a o alcance médio de penetração dos íons, J o fluxo de íons incidentes e Y_0 a eficiência do *sputtering* para os materiais utilizados com incidência normal e, o suposto que $R_x \gg a$. Extrapolando esse sistema para três dimensões, a evolução temporal da superfície é dada pela relação (3) [24]:

$$\frac{\partial h(x,y)}{\partial t} = -v_0 + \frac{\partial v_0}{\partial \theta} \frac{\partial h}{\partial x} + v_x \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + v_y \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + K \nabla^4 h + \eta \quad (3)$$

O termo da esquerda da igualdade representa a variação temporal da altura das ondulações ao longo da superfície do substrato. O primeiro termo da direita v_0 , corresponde à taxa de erosão da superfície plana, o segundo faz referência à migração das ondulações (supondo que elas unicamente se formam como linhas paralelas entre elas). Os termos da metade, $v_x \frac{\partial^2 h}{\partial x^2}$ e $v_y \frac{\partial^2 h}{\partial y^2}$ dão conta do *sputtering* no plano x-y, o quinto termo, $K \nabla^4 h$ está associado com a difusão superficial dos adátomos e η é um ruído gaussiano com média zero e variância proporcional ao fluxo de íons J . θ corresponde ao ângulo entre o eixo Z (perpendicular ao plano x-y) e o feixe. Está relacionado com o ângulo φ , que é o ângulo entre o feixe e a normal à superfície (que não necessariamente coincide com o eixo Z), $\theta = \varphi - \frac{\partial h}{\partial x}$ (ver Figura 7).

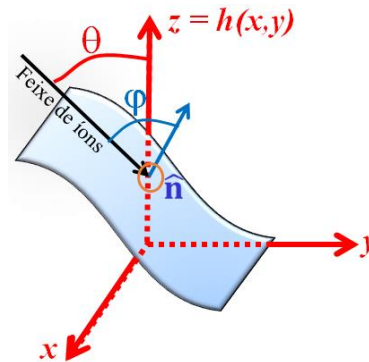


Figura 7. Esquema da configuração em três dimensões dos íons chegando na superfície com curvatura.

O modelo de B-H, no entanto, para explicar o fenômeno de auto-organização na formação de ondulações periódicas precisa ter em conta as seguintes condições:

- A formação de ondas também acontece na superfície de substratos lisos ou com baixa rugosidade inicial, comparada com a rugosidade resultante após o bombardeamento.
- Além dos efeitos devido à incidência dos íons, a nano-estruturação também acontece pela presença de impurezas [25], [26], [27]. Estas, influenciam no processo de relaxamento ou criação de tensões na estrutura dos substratos.
- O modelo não explica efeitos não lineares como a saturação que acontece após longos tempos de bombardeamento [28].

Baseados no trabalho de B-H, diferentes modelos procuram complementá-lo, utilizando por exemplo, as equações anisotrópicas de Kadar-Parisi-Zhang [29] e, modificando a equação (3), a evolução temporal da superfície pode ser descrita pela equação (4):

$$\frac{\partial h(x,y)}{\partial t} = -v_0 + \frac{\partial v_0}{\partial \theta} \frac{\partial h}{\partial x} + v_x \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + v_y \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \rho_x \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 + \rho_y \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right)^2 - K \nabla^4 h \quad (4)$$

Os novos termos da equação quatro (4) $\left(\frac{\partial v_0}{\partial \theta} \frac{\partial h}{\partial x}, \rho_x \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 \text{ e } \rho_y \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right)^2 \right)$ estão associados a condições não lineares de ordem maior que afetam o processo de formação de superfícies onduladas e são relacionados com a dependência da penetração e o ângulo de incidência [29]. Embora este e outros modelos busquem complementar a explicação do comportamento ondulatório devido ao bombardeamento, o fenômeno ainda está em estudo e não existe um único modelo que o explique completamente [28], [29].

1.3.3 Barreira difusora

A segunda etapa do processo de criação de amostras corresponde à deposição de um revestimento no substrato. Este processo, se faz necessário para evitar a difusão das partículas de níquel no substrato, com o intuito de evitar a formação de compostos que percam o caráter metálico das partículas e, portanto, é necessário um filme que se comporte como barreira à difusão entre as partículas e os substratos que as contêm. Portanto, um filme fino de nitreto de titânio é utilizado para evitar a difusão.

Os métodos para o crescimento de filmes e revestimentos variam entre processos de deposição físicos, tais como os métodos de evaporação por feixe de elétrons, evaporação por descarga de arco, por ionização, processos de *sputtering*; ou métodos químicos de deposição,

tais como as técnicas de sol-gel, deposição química por vapor (Chemical vapor deposition - CVD), ou técnicas de pirólise, entre outras [30].

Nesta tese o crescimento do filme fino de nitreto de titânio utiliza o *sputtering* por meio da deposição por feixe de íons (IBD -Ion Beam Deposition), já que a técnica permite um bom controle dos parâmetros de crescimento e a reprodução das amostras estudadas. Esta técnica pode ser considerada como um crescimento *bottom-up* para a formação de um revestimento com espessura da ordem nanométrica. O processo de IBD será explicado no Capítulo 2, correspondente à preparação das amostras.

O TiN é um dos materiais mais utilizados como barreira difusora. É um material duro, denso e refratário, com alta condutividade elétrica (Ver Apêndice II). O TiN é classificado como um nitreto intersticial pela estrutura metálica do titânio, a qual permite que o nitrogênio ocupe os espaços dentro da rede metálica, com a condição de que a razão entre os raios atômicos seja menor que 0.59 ($N=0.074$ nm e $Ti=0.1467$ nm) [31]. Essa estrutura apresenta tipicamente grandes valores de dureza e resistência ao desgaste mecânico, assim como altos pontos de fusão e um alto grau de estabilidade química (ver Apêndice II para mais propriedades) [32]. O TiN apresenta propriedades ópticas incomuns, incluindo uma cor dourada. Pela sua cor, filmes de TiN têm sido usados em superfícies decorativas [33], [34]. Sua alta dureza e resistência à corrosão o tornam um material interessante para aumentar a resistência ao desgaste de ferramentas, principalmente de corte de aço de alta velocidade [35], [36]. Também são utilizados em filtros ópticos [37]. Adicionalmente, a alta condutividade e o fato de agir como barreira à difusão levaram ao seu emprego em sistemas de metalização de semicondutores [38]. O filme fino de TiN é utilizado, neste trabalho, como barreira de difusão entre o substrato de silício e as partículas de níquel [5]. Observaremos na seção 3.2, que além destas utilidades e aplicações, os filmes de TiN contendo estresse e tensão, também vão servir para controlar a organização de nanopartículas metálicas depositadas em cima dele.

1.3.4 Nanopartículas metálicas

A última etapa da preparação das amostras corresponde à deposição e crescimento das partículas metálicas de níquel. Para o crescimento das nanopartículas utilizamos uma técnica *bottom-up*, por meio do *sputtering* de um alvo de níquel com feixe de íons (Ion Beam Sputtering – IBS), seguida de um tratamento térmico. Existem, entretanto, uma vasta variedade de técnicas utilizadas para o crescimento das nanopartículas [39]. O método de IBS utilizou-se como parte de um processo sequencial que permitisse o desenvolvimeto in situ para todas a etapas de criação das amostras.

1.3.4.1 *Partículas organizadas*

Na formação ou deposição de partículas metálicas sobre substratos, elas podem se dispor de forma aleatória ou organizada. No entanto, um crescimento organizado de partículas é interessante, com o objetivo de melhorar tanto as propriedades, quanto as aplicações das ilhas metálicas. Uma das vantagens está associada, por exemplo, à miniaturização de dispositivos eletrônicos [40]. Por outro lado, outros estudos pesquisam as propriedades elásticas das nanopartículas isoladas [41]. Métodos de preparação tanto *top-down* como *bottom-up* são utilizados para este fim [42] [43], e crescem partículas metálicas de ouro, prata, platina, com aplicações médicas [44], [45], [46]; ou partículas de ferro, níquel, cobalto, etc., com aplicações catalíticas. Alguns estudos apresentam resultados de sistemas de partículas auto organizadas devido à previa formação de padrões nos substratos que as contêm [42], [47], [48]. Algumas das explicações deste comportamento estão associadas ao papel que desempenham as forças de capilaridade.

Nesta pesquisa, dada a motivação de obter partículas catalisadoras organizadas, escolheu-se o níquel como material para a formação das partículas. A seguir serão apresentadas algumas das propriedades desse material e seguido são explicados alguns dos fenômenos que influenciam na distribuição e organização das partículas nos substratos.

Propriedades do níquel

O níquel, junto com o ferro e o cobalto, constituem o grupo de metais de transição da tabela periódica. Seu número atômico na tabela periódica é o 28 e o peso atômico do níquel é 58.6934, representando um composto de cinco isótopos estáveis. Por ser um bom condutor, tanto elétrico quanto de calor e de caráter ferromagnético, é um dos metais mais versáteis e utilizado na indústria de metais. É um elemento importante de liga em aços, ferros e ligas não ferrosas. A presença do níquel nestes materiais faz com que apresentem resistência à corrosão [49]. Além disso, aplicações de níquel também são importantes em revestimentos tecnológicos, assim como os compostos de níquel são usados em baterias, catalisadores, cerâmicas e supercondutores magnéticos [50].

Propriedades estruturais, físicas e químicas para a formação do níquel são importantes para o entendimento da formação, evaporação e coalescência das ilhas metálicas, assim como para a aplicação deste material em distintas áreas. No Apêndice II são especificadas as propriedades e características do níquel em detalhe.

Organização e distribuição de partículas

A mobilidade e absorção das moléculas nas superfícies foi explicado em 1951 por Burton e Cabrera [51], propondo uma relação do deslocamento médio das moléculas absorvidas no substrato como

$$x_s^2 = D_s \tau_s \quad (5)$$

onde D_s corresponde ao coeficiente de difusão das moléculas na superfície e τ_s é o tempo médio de vida de uma molécula absorvida antes de ser evaporada. Para moléculas simples,

$$D_s = D_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (6)$$

$$\tau = \tau_0 \exp(W/k_B T) \quad (7)$$

onde E_a é uma energia característica de ativação do processo de difusão; W corresponde à energia de ativação para a molécula ser evaporada do substrato; k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. As mudanças na cinética de difusão dos átomos de níquel dependem então, principalmente da temperatura do sistema e são observadas para os processos com temperaturas entre 400 – 1000 °C, em condições de altas e baixas pressões e em atmosferas de hidrogênio e oxigênio, prejudicando ou favorecendo a migração dos átomos de níquel [52], [53]. E de outro lado, a densidade de partículas na superfície é governada pela razão

$$r \sim F^p / D^q \quad (8)$$

com F o fluxo constante de átomos chegando à superfície, e D corresponde ao coeficiente de difusão superficial do níquel [54]. Deste modo, a mobilidade e densidade de átomos de níquel deve combinar estes dois comportamentos, tal que consideramos que a quantidade de níquel nas amostras seja proporcional ao tempo de vida médio dos átomos na superfície $[Ni] \propto \tau_s$, pelo qual é possível obter

$$\frac{1}{[Ni]} \sim e^{-\frac{W_s}{k_B T}} \quad (9)$$

com $[Ni]$ a concentração do níquel. E por fim, O fator τ_0 da equação (7) está relacionado à probabilidade dos átomos se separarem do substrato por unidade de tempo (frequência de

separação), $\nu_0 = \tau_0^{-1}$ que é da ordem da frequência de vibração dos fonões (10^{13} Hz) [51]. Assim, a probabilidade de dessorção por unidade de tempo é

$$\nu = \tau^{-1} = \nu_0 \exp -W/k_B T \quad (10)$$

ν_0 representa o número de átomos de Ni por unidade de tempo se evaporando dentro da câmara de deposição. Ademais, valores grandes de W implicam menor probabilidade de que os átomos de Ni sejam separados do substrato.

Uma vez estudado o estado geral da arte dos conceitos mais relevantes envolvidos na pesquisa e apresentando algumas das considerações necessárias para o entendimento da pesquisa, surge a abordagem dos objetivos desta tese.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo geral

A pesquisa tem por objetivo analisar a influência de substratos nano-estruturados e revestidos no crescimento e na organização de partículas metálicas de níquel, mediante a compreensão dos processos envolvidos na produção das amostras, com o propósito de contribuir na criação de novos sistemas de auto-organização.

1.4.2 Objetivos específicos

- Identificar as condições para produzir amostras nano-estruturadas por bombardeamento iônico em silício monocristalino e revestido com um filme fino de nitreto de titânio, tal que, possibilitem o crescimento organizado de partículas metálicas.
- Estudar os processos que permitam a formação de substratos revestidos com nitreto de titânio, lisos e ondulados, mediante a caracterização química, estrutural e topográfica das superfícies, com o intuito de entender fenômenos de auto-organização.
- Analisar a distribuição de partículas de níquel sobre substratos lisos e ondulados, mediante o estudo sistemático e correlacionado da difusão superficial das partículas e o fluxo de átomos de níquel na superfície, para o entendimento e formulação de hipóteses deste comportamento.

CAPITULO 2

Amostras

O processo de preparação das séries de amostras assim com a caracterização delas é apresentado neste capítulo. O experimento foi realizado no Laboratório de Plasma e Tratamento de superfícies do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Unicamp. Primeiro serão descritas as características do equipamento para a realização de cada uma das três etapas sequenciais preparadas *in situ*. Seguido, são apresentadas as séries de amostras realizadas e por último, descreve-se as técnicas experimentais utilizadas para o processo de caracterização e análise.

2.1 ETAPAS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A preparação dos três passos sequenciais das amostras é desenvolvida numa câmara de bombardeamento e crescimento mantida em alto vácuo (HV- baixa pressão entre $\sim 10^{-7}$ e 10^{-6} Torr). Ela está unida a um sistema de transporte também em HV, que permite o traslado das amostras a uma câmara de análise de espectroscopia de elétrons foto emitidos (XPS – X ray photoelectron spectroscopy), essa em ultra alto vácuo (UHV- Ultra high vacuum- $\sim 10^{-11}$ e 10^{-9} Torr) para evitar a exposição da amostra à atmosfera. Um esquema do sistema de preparação e análise XPS das amostras aparece na Figura 8.

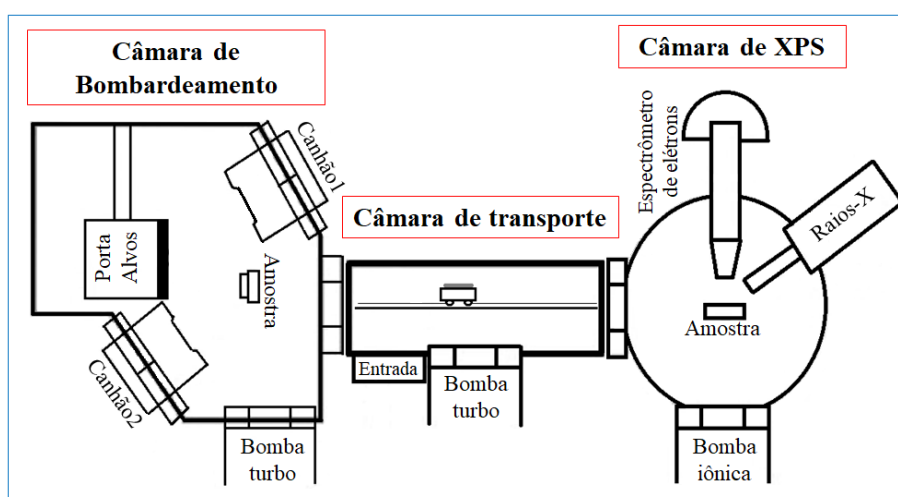
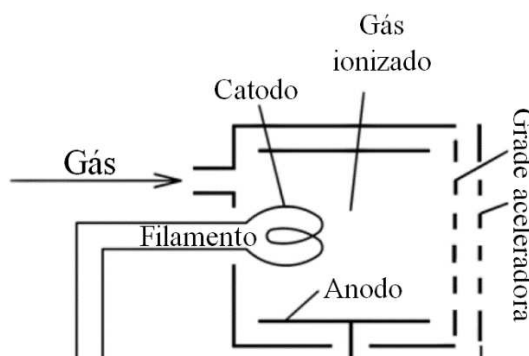


Figura 8. Desenho da câmara de bombardeamento por feixe de íons acoplada à câmara de XPS para análise *in situ*.

A primeira câmara de bombardeamento e crescimento, permite realizar vários processos entre os quais estão:

- *Sputtering* com feixe de íons (IBS – Ion beam sputtering). Consiste no bombardeamento com um feixe de um gás ionizado sobre um alvo. Na câmara, o bombardeamento pode ser realizado utilizando o canhão 1 tipo Kaufman (ver Figura 8) direcionado para o alvo (o alvo pode ser trocado dentro da câmara sem quebrar o vácuo) [55], como se apresenta em detalhe na Figura 9. Além disso, é possível realizar o *sputtering* do substrato utilizando o canhão 2, também tipo Kaufman (ver Figura 9). O substrato tem a possibilidade de girar em torno ao seu ângulo de inclinação de modo que fique direcionado em frente para o canhão ou de frente para o alvo. O processo de IBS foi utilizado na etapa de nano-estruturação da amostra.

-O canhão tipo Kaufman é um dispositivo gerador e acelerador de íons constituído de uma câmara de ionização (plasma) e uma grade aceleradora de íons. Uma vez que o gás entra na câmara passa por um filamento de tungstênio (catodo) por onde passa corrente elétrica, gerando a emissão de elétrons por efeito termiônico.



Os elétrons são acelerados em direção às paredes (anodo) e nesse percurso colidem com as moléculas de gás presentes na câmara e as ionizam. Os íons são extraídos do sistema através das grades, onde são acelerados até a energia de trabalho desejada- [56].

- Deposição com feixe de íons (IBD) ou deposição assistida com feixe de íons (IBAD-Ion beam assisted deposition). Posteriormente ao *sputtering* do alvo, os átomos expulsos do alvo são depositados na câmara toda. Por tanto, para assistir à deposição dos átomos e que estes cheguem principalmente no substrato, utiliza-se o canhão 2 dirigido para a amostra. Os átomos chegando no substrato formam filmes ou partículas do material do alvo bombardeado, combinando-o quimicamente com o elemento do gás que passa pelo segundo canhão. Este

processo foi utilizado tanto na etapa do revestimento do substrato com TiN, como no crescimento das partículas de Ni.

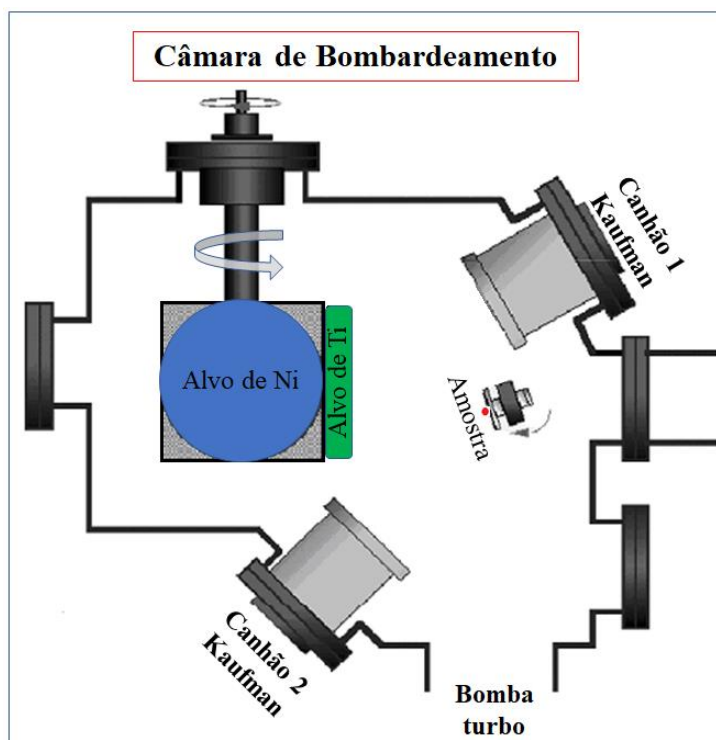


Figura 9. Desenho em detalhe do interior da câmara de vácuo. Neste sistema é desenvolvida a produção passo a passo de cada uma das etapas de preparação das amostras.

A Figura 9 apresenta em detalhe a câmara de deposição e bombardeamento. O porta-alvos permite posicionar tanto o alvo de titânio, para a formação do filme fino de TiN, quanto o alvo do Ni, para o posterior crescimento das nanopartículas. O ponto vermelho do desenho da Figura 9, indica que a temperatura da amostra é controlada por meio de um pirômetro de infravermelho ubicado no exterior da câmara, previamente calibrado e, o qual está dirigido diretamente para a amostra. E a seta do lado do porta-amostras, indica que o sistema permite girar-a de modo que o feixe de íons saído pelo canhão 2 pudessem incidir a amostra normalmente ou com ângulos diferentes.

2.1.1 Nanoestruturação

Para a criação de substratos nano-estruturados, foi utilizado o bombardeamento com um feixe de íons e um substrato cristalino. Na Figura 10 ilustramos o processo de bombardeamento de uma superfície lisa de tamanho macroscópico para finalmente obter ondulações com comprimento de onda da ordem dos nanômetros.

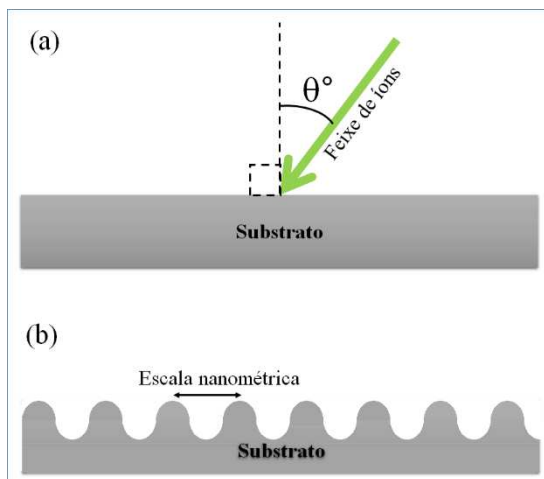


Figura 10. (a) Esquema do bombardeamento de um substrato liso com um feixe de íons, onde o ângulo de bombardeamento pode mudar com respeito à normal do plano de incidência da superfície. (b) Superfície ondulada após o processo do bombardeamento com o feixe de íons

Na Figura 10 (a) podemos observar que um feixe de íons é direcionado a um substrato liso. A medida do ângulo de incidência do feixe é tomada entre a normal à superfície do substrato e a direção do feixe. Após o bombardeamento é possível obter diferentes topografias ou rugosidades, assim como também é possível gerar superfícies lisas [57], [58]. Tudo isto depende de uma grande variedade de parâmetros, tais como a energia do feixe, o ângulo de incidência do feixe, gás de íons, etc., que geram ou não superfícies auto-organizadas e periódicas, que podem ser utilizadas como molde para o crescimento de materiais em cima do substrato.

Tanto o sistema experimental utilizado quanto o procedimento experimental em si, deixam em aberto uma grande diversidade de variáveis tais como: o gás dos íons chegando no substrato; o tipo do substrato (metálico, isolante ou semiconductor), cristalino ou amorfo; temperatura; ângulo, energia e tempo de bombardeamento. Particularmente o ângulo e a energia de bombardeamento correspondem a duas variáveis relevantes na nanoestruturação, pois delas depende em grande parte a forma que apresentará a superfície do substrato posterior ao bombardeamento. Assim como é possível obter superfícies organizadas e periódicas, também podem se apresentar superfícies rugosas com distribuições aleatórias ou de baixa rugosidade, parecendo lisas. Embasado nos resultados da literatura, onde também foi utilizado o bombardeamento com feixe de íons para processos de nanoestruturação, apresenta-se o diagrama de fase das diferentes estruturas obtidas [57].

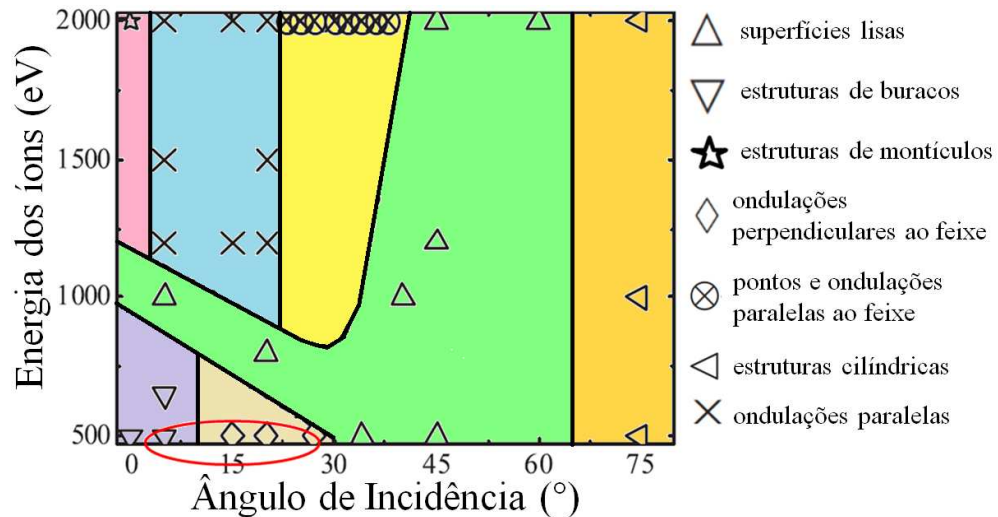


Figura 11. Diagrama de fase da formação de padrões durante o processo de nanoestruturação para um feixe de xenônio bombardeando substratos de silício cristalino (100) em diferentes ângulos e com distintas energias. Adaptado de Ziberi e colaboradores (2009) [57].

As superfícies desejadas para esta pesquisa consistem em ondulações paralelas, como apresentado no esquema da Figura 10. Segundo o diagrama de fase da Figura 11, as regiões a serem trabalhadas são as marcadas com as figuras \times e \diamond . A região marcada com \times implica utilizar altas energias no feixe de bombardeamento (1200 – 2000 eV), isto a sua vez não é possível de realizar nas condições do nosso sistema (Figura 8) [59], ou seja, para evitar a formação de superfícies lisas e/ou estruturas de buracos, como é observado no diagrama de fase da figura acima, trabalhou-se um bombardeamento de 500 eV para o feixe de íons de xenônio a diferentes ângulos.

2.1.1.1 Ângulo de bombardeamento do substrato de Si

Uma série inicial foi realizada com o intuito de atingir os parâmetros ótimos que permitissem a formação periódica e ordenada dos substratos auto-organizados devidos ao bombardeamento. Por tanto, baseados no diagrama de fase da Figura 11, trabalhamos na região delimitada pela elipse vermelha, resultando assim na série inicial.

Tabela 1. Série de Amostras bombardeadas com íons de Xe para diferentes ângulos de incidência e energia de 500 eV durante 30 minutos de ataque.

Amostra	Ângulo de incidência (°)
A	5
B	10
C	15
D	20

2.1.2 Deposição do filme de TiN

O crescimento do filme fino de nitreto de titânio utiliza um substrato de silício cristalino liso (ou nanoestruturado), e a técnica usada é a deposição, utilizando um feixe de íons para bombardear um alvo de titânio numa atmosfera de nitrogênio (IBD).

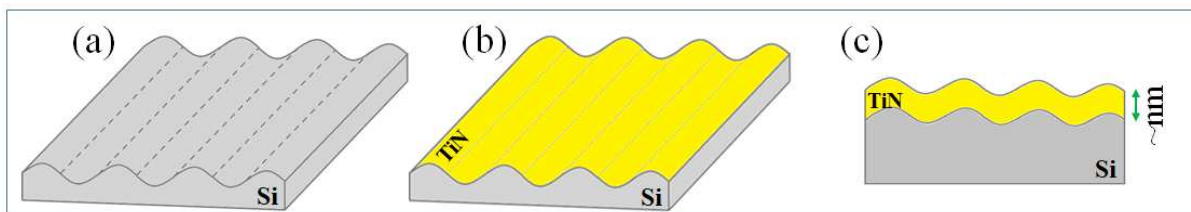


Figura 12. Desenho do procedimento a ser elaborado nesta etapa. (a) Substrato de silício nanoestruturado. (b) Filme fino de TiN em cima de Si nanoestruturado. (c) Vista frontal do substrato com o filme seguindo as ondulações do silício.

A Figura 12 apresenta um esquema do comportamento esperado como resultado da deposição do filme fino de TiN sobre o substrato de silício nanoestruturado. Espera-se, portanto, que uma vez seja depositado o filme, as ondulações permaneçam. Para isto, a espessura do filme deve ser da ordem dos nanômetros como indicado no desenho da Figura 12 (c). Para manter o efeito da nanoestruturação dos substratos, pretende-se, portanto, que após o crescimento do filme de TiN a topografia seja mantida. O crescimento do filme foi realizado utilizando a mesma câmara de vácuo (ver Figura 9) empregada para a nanoestruturação.

Os parâmetros de deposição para o filme fino de TiN que são apresentados a seguir permitem atingir uma estequiometria do TiN, manter a topografia do substrato nanoestruturado e também consegue cobrir completamente o silício para cumprir a função de barreira à difusão entre o silício e o níquel. Com isto, as condições de deposição foram:

- Alvo: Titânio (99,999% de pureza)
- Atmosfera de nitrogênio controlado
- Pressão de crescimento: 1×10^{-2} Pa
- Temperatura do substrato: 500 °C
- Gás do feixe de íons: Argônio
- Energia dos íons de argônio: 1450 eV
- Densidade de corrente: ~ 5 mA/cm²
- Tempo de deposição: 5 minutos

O estudo nesta parte do trabalho está direcionado a observar e entender unicamente o efeito da topografia do substrato de Si (liso e nanoestruturado) na estrutura do filme fino e portanto, nenhuma série modificando os parâmetros para o crescimento do filme de TiN foi realizada.

2.1.3 Deposição das nanopartículas de Ni

Uma vez obtidos e caracterizados os dois sistemas de silício liso e nanoestruturado, revestidos com um filme fino de TiN, serão crescidas as partículas de níquel em cima dos dois substratos (liso e ondulado), estudando o efeito primeiramente do substrato e adicionalmente, os efeitos de fluxo de átomos de níquel e a temperatura durante o crescimento das partículas.

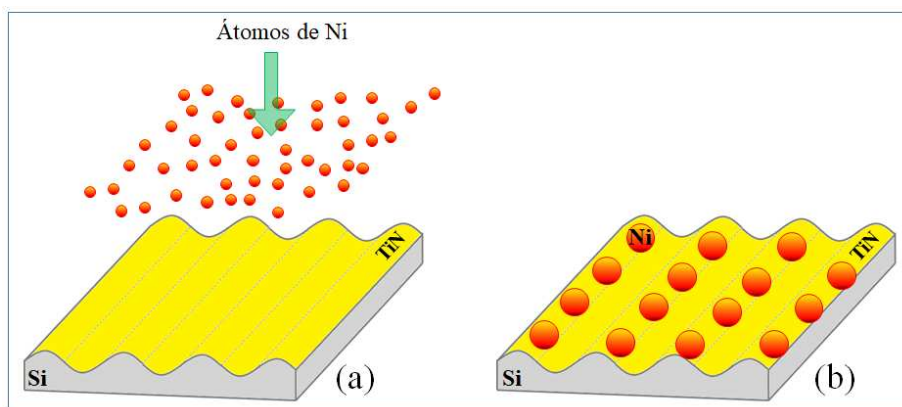


Figura 13. (a) Esquema do processo de deposição de partículas de níquel sendo depositadas em cima do substrato nanoestruturado de silício como o filme fino de TiN. (b) partículas de níquel auto-organizadas no substrato.

A Figura 13, representa um esquema do que se espera durante o processo de deposição, crescimento e coalescência de partículas de níquel. Do lado direito (Figura 13 a), uma vez que temos o substrato de silício nanoestruturado e revestido com o filme de TiN, os átomos de níquel são depositados, esperando uma auto-organização das partículas de níquel devido ao molde criado com as ondulações (Figura 13 (b)).

Esta etapa corresponde ao tercer passo do processo sequencial, portanto, é desenvolvido no mesmo sistema experimental (Figura 9) de crescimento e preparação dos substratos apresentado na seção 2.1. Para a deposição das partículas de níquel, o alvo de titânio da Figura 9 é girado, de maneira que em frente ao feixe de íons de argônio encontre-se o alvo de níquel. As condições para o crescimento das partículas são as descritas a seguir:

Para o bombardeamento do alvo:

- Alvo: Níquel (99,99% de pureza)

- Gás: Argônio
- Densidade de corrente: 4.2 mA/cm²
- Tempo de bombardeamento: 1 minuto
- Pressão de trabalho: 1x10⁻³ Pa

Para o tratamento térmico são mantidas as mesmas condições de temperatura e pressão da câmara de deposição durante o bombardeamento do alvo de Ni.

Dado que o processo de distribuição, coalescência e organização das partículas de níquel depende principalmente do fluxo de átomos chegando na superfície e o coeficiente de difusão superficial depende em essência da temperatura do sistema (equação 8); foram realizadas varias séries que permitissem entender o comportamento desses parâmetros com a dependencia do substrato.

2.1.3.1 Fluxo de átomos de Ni

O fluxo de átomos de níquel chegando na superfície do substrato é controlado a partir da energia de bombardeamento do feixe de íons de argônio que chega a colidir com o alvo de níquel. Por esta razão, foram geradas as seguintes séries de amostras para os substratos lisos e nanoestruturados.

Substrato Liso

Na Tabela 2 apresenta-se duas séries de amostras utilizando diferentes energias para o feixe de íons, variando de 200 eV até 1 keV e utilizando dois tempos diferentes para a etapa do tratamento térmico. A temperatura e tempos de deposição são fixos (700 °C e 1 minuto).

Um primeiro grupo de amostras se produz sobre o substrato liso, com um tempo de tratamento térmico de 2 minutos (série A1) e outro com 5 minutos de tratamento térmico (série A2). Isto com o intuito de observar as diferenças durante o processo de coalescência das partículas de níquel.

Tabela 2. Séries A1 e A2. Parâmetros de deposição de partículas depositadas a 700 °C durante um minuto de bombardeamento iônico do alvo de Ni para diferentes energias do feixe.

Série	Amostra	Energia (eV)	Tratamento térmico (min)
A1	Si34	1000	2
	Si37	500	2
	Si42	300	2
	Si38	200	2

A2	Si54	500	5
	Si58	300	5
	Si57	250	5
	Si56	200	5

Substrato Nanoestruturado

Do mesmo modo que no substrato liso, o fluxo de átomos de níquel chegando na superfície do substrato desta vez nanoestruturado, é modificado a partir da variação da energia de bombardeamento do feixe de íons de argônio. Para esta série de amostras, no entanto, criaram-se dois grupos de amostras com distintas temperaturas do substrato durante crescimento.

O primeiro grupo (série A3) a 500 °C, modificando a energia de bombardeamento, utilizando um tempo de tratamento térmico de 2 minutos. E a série A4 de amostras com a temperatura do substrato de 700 °C e o mesmo tratamento térmico (2 minutos). A Tabela 3 apresenta o conjunto de amostras destas duas séries.

É importante ressaltar que para as amostras nanoestruturas, não foram realizadas séries mudando o tempo de tratamento térmico, já que as diferenças dos resultados obtidos nas amostras lisas não foram relevantes, como pode ser observado na secção 3.3.1.1.

Tabela 3. Séries A3 e A4. Parâmetros de deposição de substratos de silício esculpido e coberto com filme de TiN utilizando temperaturas no substrato de 500 °C e 700 °C durante a deposição e tratamento térmico do níquel.

Série	Amostra	Energia (eV)	Temperatura (°C)
A3	Si05C	1000	500
	Si06C	800	500
	Si07C	600	500
	Si08C	400	500
	Si09C	200	500
A4	Si61	1000	700
	Si63	800	700
	Si66	600	700
	Si67	400	700
	Si59	350	700
	Si68	200	700

2.1.3.2 Difusão dos átomos de Ni

Baseado na dependência da coalescência com a temperatura, pesquisou-se a formação (tamanho e dispersão) das partículas, mudando a temperatura do substrato durante a deposição do níquel, que também é mantida durante o processo do tratamento térmico. A atmosfera gasosa (argônio e oxigênio residual) se manteve constante durante estes processos. O fluxo de átomos de níquel chegando ao substrato foi controlado utilizando o feixe de íons de argônio durante o processo de *sputtering* do alvo.

Substrato Liso

A temperatura utilizada no estudo foi variada entre 500 °C que corresponde à temperatura de deposição do filme de TiN, e 750 °C, a máxima temperatura possível de trabalhar no equipamento.

Desta vez, a energia de bombardeamento foi mantida fixa a 1 keV para os dois substratos, pois o interesse nesta parte está associado à difusão e não ao fluxo de átomos chegando na superfície. O tempo de tratamento térmico foi de 2 minutos.

Tabela 4. Série B1. Amostras realizadas utilizando 1000 eV de energia de *sputtering* para os íons de Ar, e diferentes temperaturas do substrato. Tratamento térmico de 2 min.

Série	Amostra	Temperatura (°C)
B1	Si01C	500
	Si02C	600
	Si04C	700
	Si48	750

Substrato nanoestruturado

No substrato nanoestruturado, as condições foram iguais ao substrato liso, utilizando a energia de 1 keV para o feixe de íons e 2 minutos de tempo para o tratamento térmico, a série de amostras corresponde à Tabela 5.

Tabela 5. Série B2. Série de amostras utilizando 1000 eV de energia de *sputtering* para os íons de Ar, e diferentes temperaturas do substrato nanoestruturado. Tratamento térmico de 2 min.

Série	Amostra	Temperatura (°C)
B2	Si05C	500
	Si36C	600
	Si61	700
	Si05	750

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Por estudar efeitos de superfície é necessário utilizar técnicas que levem em consideração esta característica. Por tanto, para medidas topográficas foram realizadas medidas por microscopia de força atômica – AFM. Na análise composicional estudou-se a espectroscopia de elétrons fotoemitidos por raio X – XPS. E no estudo estrutural dos filmes por se tratar de camadas nanométricas, foi realizada difração de raios X rasante -GIXRD. A continuação são descritas as técnicas utilizadas e as condições em que foram realizadas as medidas durante a pesquisa.

2.2.1 Caracterização topográfica – AFM

A microscopia de força atômica que teve suas origens na microscopia de tunelamento STM, além de outras funções consiste na obtenção de imagens a partir do varrido topográfico de diferentes sistemas utilizando uma ponta nanométrica colada a uma alavanca que oscila com determinada frequência e estes parâmetros mudam assim que a topografia do substrato estudado muda também fazendo com que o sinal do laser que chega no fotodetector muda com a topografia.

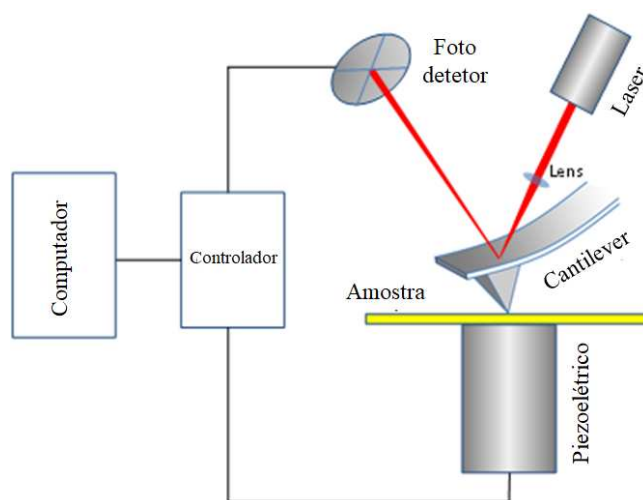


Figura 14. Sistema de medida AFM e as partes principais.

Diferentes interações estão presentes numa medida através de microscopia de força atômica. As forças agindo entre superfície da amostra e ponta são classificadas como de longo e curto alcance. Dentro das forças de longo alcance ($> 1\text{nm}$) estão: Van der Waals, força Eletrostática, magnética e Casimir, forças em líquidos e forças hidrofóbicas. E as forças de curto alcance são forças repulsivas e forças de ligação química.

Assim um diagrama da força sofrida pela ponta como função da distância com a amostra é apresentada na Figura 15

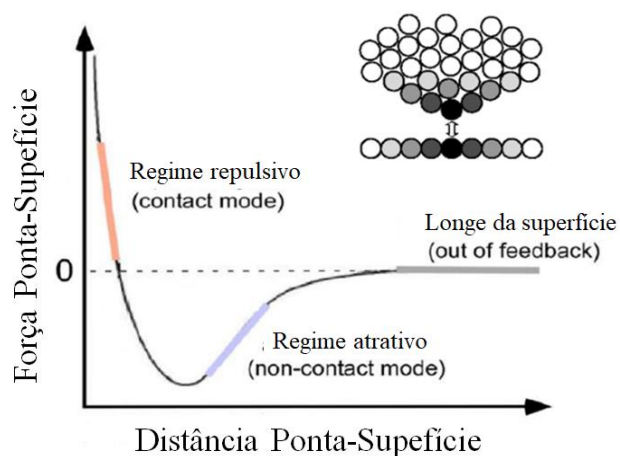


Figura 15. Força da ponta como função com a distância entre a amostra e a parte mais próxima da ponta.

Três modos básicos de uso podem ser trabalhados para medidas topográficas utilizando AFM. O modo contato, não contato e o modo contato intermitente ou também chamado de modo *tapping*. O modo *tapping*, utilizado foi o modo utilizado para todas as medidas topográficas da pesquisa descrevesse brevemente a seguir.

Modo contato intermitente

Tanto o modo intermitente quanto o modo não contato utilizam uma alavanca que oscila como aparece no desenho abaixo.

E a resposta da amplitude em função da frequência muda para cada modo. Assim, no modo contato intermitente a distância entre a ponta e a superfície deve estar um pouco maior do que no modo de não contato, tal que ainda a força vai estar no regime do modo atrativo e portanto a frequência neste modo deve ser menor à frequência de ressonância, como apresentado na Figura 16.

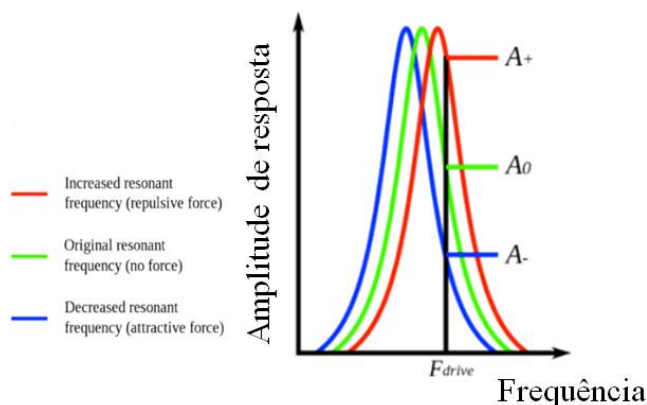


Figura 16. Amplitude de oscilação da alavanca como função da frequência de oscilação para os modos de contato e contato intermitente.

O modo contato intermitente ou *tapping* apresenta vantagens de trabalho, como ser Melhor no ar, elimina os efeitos da camada líquida nas superfícies, mede topografia em amostras moles, as medidas topográficas em amostras com alta fricção não estraga a ponta, elimina forças laterais; no entanto, apresenta desvantagens devido a que a distância entre ponta e amostra é poucas dezenas de nanômetros e por tanto diminui a resolução da imagem.

As medidas de topografia realizadas para todas as amostras, foram desenvolvidas utilizando um microscópio de força atômica (AFM- Atomic Force Microscopy) modelo Veeco Innova, operando no modo *tapping* ou modo intermitente. Distintas áreas e frequências foram utilizadas.

2.2.2 Caracterização estrutural – GIXRD

A difração de raios X é uma técnica para a investigação da estrutura atômica de materiais sólidos. Esta ferramenta, além de dar informação da estrutura cristalina do material, é usada também para fazer análise química, medidas de estresse, estudar a fase de equilíbrio e medidas do tamanho dos grãos, além de determinar a orientação de um cristal ou a estrutura cristalográfica de amostras policristalinas.

Quando um feixe de raios X interage com os elétrons dos átomos de estruturas cristalinas, os elétrons são forçados a oscilarem devido ao campo elétrico de radiação incidente, tornando-se uma nova fonte espalhadora em todas as direções. Dado que o comprimento de onda dos raios X é da ordem da distância entre os átomos, ocorrerá a difração desta onda espalhada contendo informações da estrutura cristalina da amostra.

A difração ocorre quando a lei de Bragg é satisfeita pela interferência construtiva da onda $n\lambda = 2d \sin \theta$. Onde λ é o comprimento de onda do raio X incidente, d é a distância entre os planos do cristal, n é a ordem de reflexão e θ é o ângulo de incidência do feixe relativo ao plano cristalino (ver Figura 17).

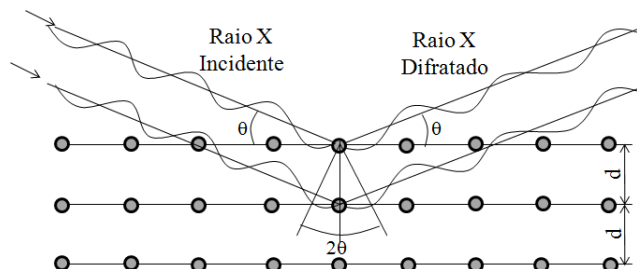


Figura 17. Princípio do funcionamento da difração de raios-X.

Das interferências construtivas das ondas pelos planos cristalinos obtêm-se um padrão de intensidade em função do ângulo de espalhamento, gerando um difratograma correspondente a estruturas cristalinas do material em estudo. Sendo assim, um monocristal produzirá apenas uma reflexão. Para fases distintas, a identificação é realizada através da comparação com padrões de difração relacionando o espaçamento interplanar e a intensidade relativa do feixe.

Difração Rasante

Dado que a radiação por raios X penetra profundamente nos materiais, a técnica de difração com incidência rasante resulta interessante para análises de superfície de filmes muito finos, já que as medidas são desenvolvidas com ângulos de incidência muito baixo tal que seja possível maximizar o sinal das primeiras camadas da amostra. Para analisar filmes tan finos como 15 nm utiliza-se um arranjo de ângulo incidente rasante combinada com uma geometria de feixe paralelo [60].

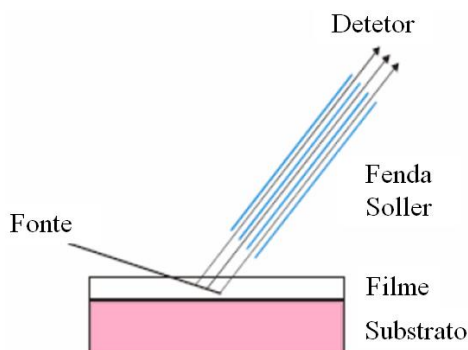


Figura 18. Medida assimétrica de GIXRD.

A difração θ - 2θ , é uma difração simétrica tal que o ângulo do feixe incidente e o feixe difratado variam conjuntamente durante a medida. A difração rasante no entanto, corresponde a uma medida assimétrica, de tal forma que o ângulo do feixe incidente permanece fixo, e o detector durante a coleta do espectro de difração gira através da faixa angular, mantendo assim o ângulo incidente, o comprimento do caminho do feixe e a área irradiada constante. O feixe incidente estacionário faz um ângulo muito pequeno com a superfície da amostra (tipicamente $0,3^\circ$ a 3°), o que aumenta o comprimento do caminho do feixe de raios X através do filme [60]. Isso ajuda a aumentar a intensidade difratada e, ao mesmo tempo, reduz a intensidade difratada do substrato.

2.2.2.1 Medidas estruturais do filme fino

Com o intuito de conhecer a estrutura cristalina do filme, foram realizadas medidas em de GIXRD tanto para os filmes crescidos em substratos lisos quanto nos substratos nanoestruturados para ângulos 2θ entre 20° e 80° . As medidas foram realizadas na Central Experimental Multiusuário da Universidade Federal do ABC – UFABC e o Laboratório Multiusuário do IFGW - UNICAMP. Utilizarm-se difratômetros marca Bruker modelo D8 Advance. O ângulo de incidência foi de $0,3^\circ$, com penetração de $0,06\ \mu\text{m}$.

2.2.2.2 Medida de deformação do filme fino

Medidas de difração rasante foram realizadas em torno da reflexão principal do filme de TiN (200). Diferentes regiones do filme foram estudadas girando a amostra em torno do eixo azimutal como é indicado no desenho da Figura 19.

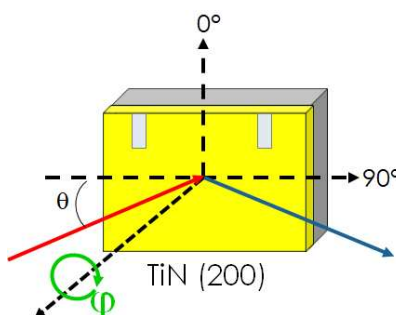


Figura 19. Medida assimétrica de GIXRD em torno do eixo azimutal

As medidas foram realizadas com o uso de radiação síncrotron na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas – SP, em colaboração com o Prof. Dr. Roosevelt Droppa Jr. A energia do feixe é de $\sim 8\ \text{keV}$, com comprimento de onda de $1,5497\ \text{\AA}$. O ângulo de incidência foi de $0,3^\circ$, com penetração de $0,06\ \mu\text{m}$.

Para obter uma ideia mais precisa da deformação da estrutura cristalina do filme, a presença do estresse é obtida mediante o cálculo da tensão a partir da medida da distância interplanar e a relação (5):

$$\varepsilon = \frac{d_f - d_0}{d_0} = \frac{\sin\left(\frac{2\theta_0}{2}\right)}{\sin\left(\frac{2\theta}{2}\right)} - 1 \quad (11)$$

Onde d_f corresponde ao parâmetro de rede obtido na medida do plano x - y e d_0 corresponde ao parâmetro de rede da rede sem estresse, $2\theta_0$ é o ângulo associado com a reflexão TiN (200) do filme relaxado.

2.2.3 Caracterização composicional - XPS

A espectroscopia de elétrons foto emitidos é uma técnica utilizada no estudo e análise de superfícies, cujo princípio básico consiste na emissão de um fóton de raio X que chega na amostra, colide com um elétron da camada de caroço e o excita, fazendo que ele seja ejetado do átomo tal que sua velocidade possa ser medida e estudada. Com este efeito, a técnica de XPS permite obter informação da energia de ligação dos elétrons fotoemitidos com o intuito de estudar as ligações e a composição superficial dos substratos em estudo.

Esta técnica utiliza o princípio de conservação da energia, que é expressa como

$$h\nu = E_K + E_B + \phi_{sp} \quad (12)$$

a qual é fácil de observar da Figura 20, onde $h\nu$ corresponde à energia do fóton incidente, ϕ_{sp} é a função trabalho do espectrômetro, E_K é a energia cinética com que sai o fotoelétron do átomo e E_B corresponde à energia de ligação característica do elemento. Para a obtenção das energias, o sistema consta de três elementos principais: uma fonte de radiação, um detector de elétrons e uma câmara de ultra alto vácuo.

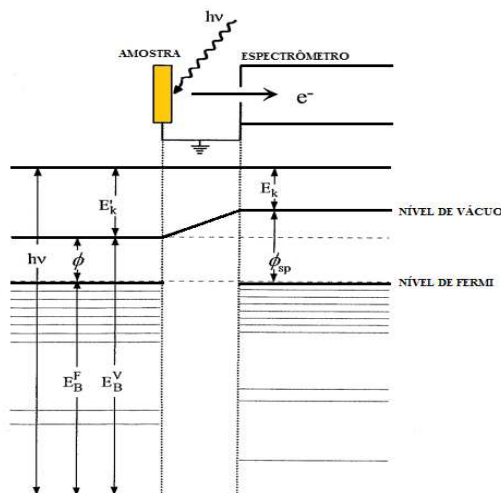


Figura 20. Esquema de XPS da conservação da energia.

Tanto a energia do fotoelétron quanto a função trabalho são valores fixos. No primeiro caso, ela depende da fonte de fótons de raios X utilizada, e usualmente são empregadas fontes de Al e Mg nas linhas $K\alpha$ que correspondem às energias de 1486,6 eV e 1253,6 eV, respectivamente. Pela medida da velocidade do elétron através do detector é possível calcular a energia cinética com a qual, utilizando a equação de conservação da energia, podemos obter a energia de ligação correspondente a um determinado elemento presente na amostra.

Sistema de detecção

A detecção consiste em um analisador hemisférico, como o apresentado na Figura 21, que basicamente fornece uma distribuição do número de elétrons por intervalo de tempo em função da sua energia cinética. Tal energia é selecionada pelo analisador quando o elétron está ingressando nele com determinada velocidade.

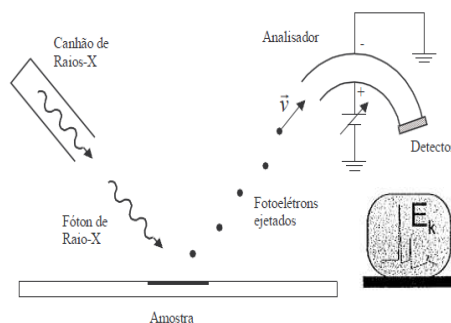


Figura 21. Sistema de análise e detecção do fotoelétron.

O espectro apresenta uma distribuição de estados eletrônicos dos quais foram emitidos os elétrons com energia menor que a da fonte de fótons. As colisões inelásticas (e, portanto, a

perda de energia devido a estas colisões) possuem uma energia de ligação maior, criando um fundo no espectro.

As medidas de XPS forão realizadas numa câmara de ultra alto vácuo com uma pressão da ordem de $\sim 10^{-7}$ Pa. A superfície do silício foi estudada usando fótons de 1468,6 eV de um alvo de alumínio (linha $K\alpha$, Thermo Alpha110 Hemispherical Analyser). A resolução total do sistema é de $\sim 8,5$ eV (largura da linha mais o analisador). A composição atômica relativa da superfície da amostra foi determinada seguindo o procedimento descrito por Hüfner [61]. As seções transversais de foto-emissão foram tomadas de Yeah e Lindau [62], o caminho livre elástico médio é considerado proporcional a $E^{-0,29}$, e a transmissão do analisador de energia de elétrons é considerada proporcional a E^{-1} [63]. O *background* dos espectros de dispersão inelásticos foi subtraído usando o método de Shirley [64]. Este sistema com as condições acima descritas, é utilizado para todas as medidas de XPS da presente tese.

CAPITULO 3

Resultados e Análises

Este capítulo aborda a caracterização das amostras em cada uma das etapas, assim como uma análise detalhada dos resultados observados, por meio das evidências morfológicas, estruturais e composicionais realizadas ao longo da pesquisa. O estudo é realizado por etapas de formação das amostras e comparado aos processos em cada uma delas.

3.1 NANOESTRUTURAÇÃO

As análises do efeito de nanoestruturação foram realizadas tanto para o substrato liso quanto para o substrato nanoestruturado em diferentes ângulos. Esta análise se faz com o intuito de conferir o estado inicial do substrato e, entender a origem e formação das ondas após bombardeamento.

3.1.1 Substrato liso

Dado que a análise é principalmente morfológica, se estuda a topografia do silício sem bombardeamento, assim como a sua estrutura cristalina na superfície deste mesmo substrato.

3.1.1.1 *Análise topográfica*

Tomando uma área de $25\ \mu\text{m}^2$, observamos a superfície de um substrato liso, obtendo a imagem da Figura 22.

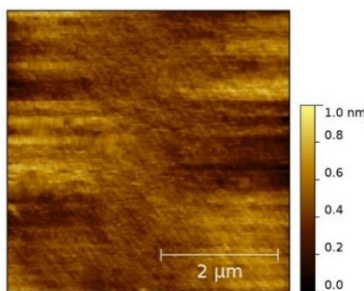


Figura 22. Imagem topográfica de AFM de um substrato de silício sem tratamento. Rugosidade *rms* de 0.1 nm.

Com a escala de cores, e a análise de rugosidade *rms* (root mean square), podemos observar pouquíssima rugosidade média, em torno de (0.10 ± 0.05) nm, pelo qual é possível considerar uma boa aproximação como um substrato completamente liso. As medidas foram realizadas ao longo de diferentes pontos do substrato, mantendo rugosidades dessa mesma ordem.

3.1.1.2 *Análise composicional*

A análise composicional foi realizada no mesmo substrato cristalino, sem bombardeamento nem limpeza, com o intuito de evitar a geração de possíveis rugosidades durante a mesma.

A composição química para as primeiras camadas da superfície do substrato de silício cristalino liso são: Si (51 at.%), O (42 at.%) e C (7 at.%). Medidas de XPS do silício liso mostram basicamente uma camada superficial de silício oxidada. No entanto, quando o substrato é bombardeado com um feixe de íons de um gás nobre (argônio ou xenônio), essa camada desaparece e a concentração de oxigênio diminui. Por outro lado, a presença de carbono na superfície do silício é residual e é devida à pressão de trabalho.

3.1.2 Substrato nanoestruturado

Com os parâmetros e condições de bombardeamento do substrato de silício apresentadas na seção 2.1.1, foi realizada a primeira série de amostras segundo a Tabela 1. A seguir são apresentadas as medidas e análises realizadas nessa série.

3.1.2.1 *Análise topográfica*

Para determinar as condições ótimas de bombardeamento foi estudado o ângulo de incidência do feixe de bombardeamento como a variável principal, explorando duas características: a primeira é a formação da figura topográfica na superfície do substrato e a segunda é a sua rugosidade.

Ângulo

Utilizando as condições experimentais da seção 2.1.1, e seguindo as condições da série apresentada nessa seção, foram obtidas as medidas topográficas de AFM da Figura 23, são apresentados para quatro ângulos de bombardeamento diferentes.

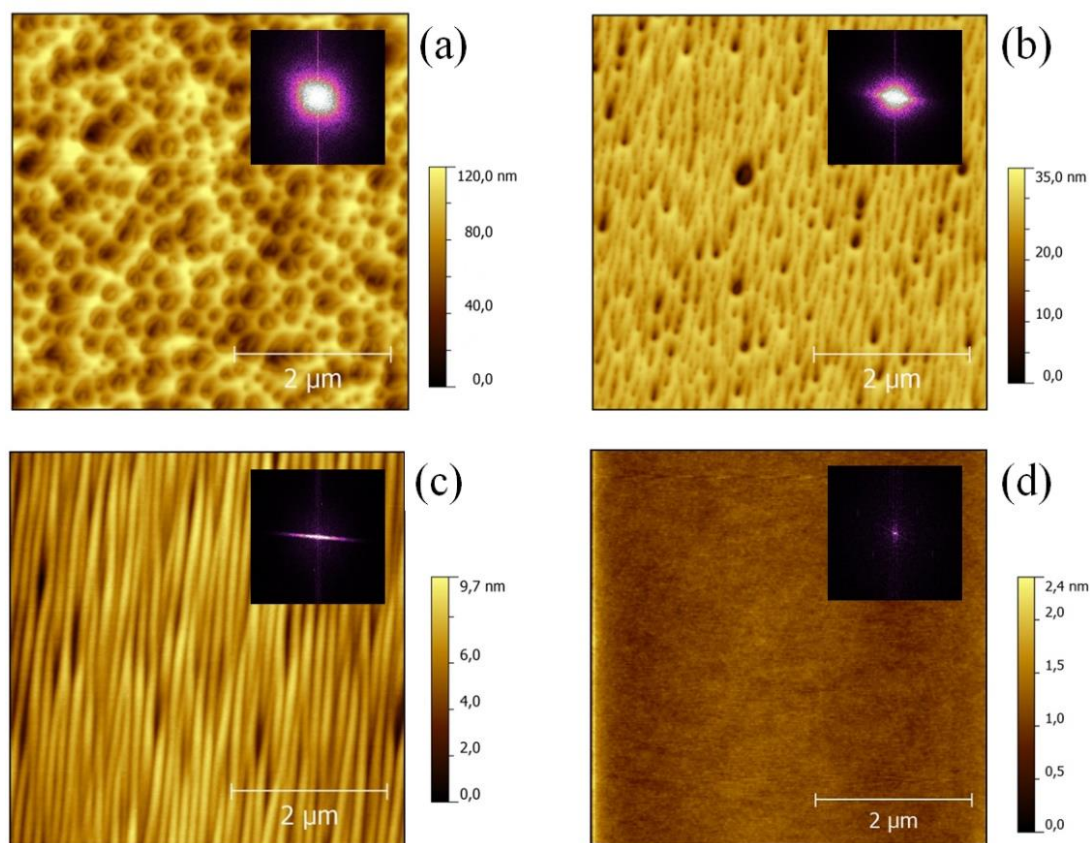


Figura 23 Imagens topográficas de AFM de silício (100) bombardeado com íons de xenônio, energia de 500 eV a (a) 5°, (b) 10°, (c) 15° e (d) 20° de ângulo de incidência do feixe de xenônio durante 30 minutos. Inserções: FFTs - correspondentes a cada imagem com escala de cores de 0 – 3 nm.

Podemos observar mudanças na formação dos padrões (Figura 23). O substrato bombardeado a 5°, apresenta uma superfície com buracos, enquanto que a superfície bombardeada a 10° é uma mistura entre ondas quase paralelas e buracos no meio delas, criando uma superfície mista (Figura 23 (b)). Assim que o ângulo de bombardeamento aumenta (até 15°), são observadas ondas mais homogêneas, apresentando um padrão similar ao obtido por outros autores [57]. A amostra gerada com o ângulo de 15° (Figura 23(c)) corresponde ao padrão desejado de ondas paralelas. Estas ondulações com comprimento de onda de $\lambda \sim 180$ nm serão utilizadas como substrato-molde para o crescimento das ilhas de níquel. Adicionalmente, é importante destacar que as ondas são paralelas à direção do feixe de íons projetado no substrato. As amostras bombardeadas a 5, 10 e 15° seguem o comportamento do diagrama de fase apresentado por Ziberi e colaboradores [57]. A amostra bombardeada a 20° (Figura 23 (d)) apresenta uma superfície lisa, representando um ângulo crítico para a formação de padrões. No entanto, esta amostra, sob as condições que foi realizada segue o comportamento indicado no diagrama de fase da Figura 11.

As inserções das transformadas rápidas de Fourier (FFTs - Fast Fourier Transforms) - da Figura 23 encontram-se todos na mesma escala, e indicam o grau de desordem topográfica da superfície do substratos por meio de uma relação de frequência. Uma vez que a imagem apresenta-se mais dispersa, como nos casos das figuras Figura 23 a e b, indicam baixa periodicidade e por tanto maior desordem. No caso da Figura 23 c, por exemplo a dispersão da FFT dimui e por tanto o pontos mais intensos na imagem estão relacionados com a periodicidade da topografia original. E na superfície lisa da amostra bombardeada a 20° (Figura 23 c) a FFT apresenta um ponto no centro da imagem indicando uma frequência zero, o que representa que a superfície da amostra não tem desordem nem periodicidade.

Rugosidade

A rugosidade *rms* foi encontrada a partir do estudo da topografia através de medidas AFM para distintos ângulos de incidência do feixe. Foi possível observar que com estas condições de energia, tempo, e tipo de gás, a rugosidade diminui assim que o ângulo de incidência do feixe aumenta, até chegar a uma rugosidade muito próxima do substrato de silício liso, como indicado na Figura 22.

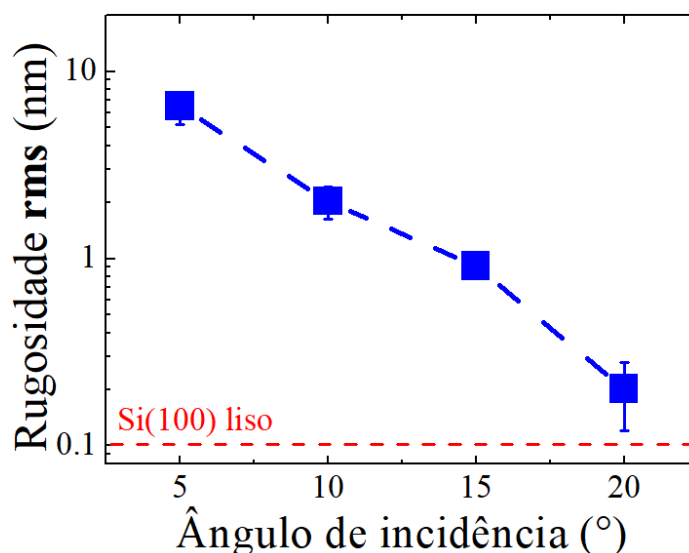


Figura 24 Rugosidade *rms* como função do ângulo de incidência do feixe de íons de xenônio. Linha tracejada vermelha se coloca como referência de um silício liso sem bombardeamento.

O comportamento observado na Figura 24 está em concordância para esse mesmo intervalo com outros estudos realizados utilizando outros gases, porém, com os mesmos ângulos de incidência do feixe de íons [28], [57].

O fato de um ângulo pequeno incidir quase perpendicularmente na amostra leva a que o íon consiga em primeiro lugar, penetrar mais na superfície do substrato e segundo, transferir

mais momento aos átomos do alvo. Assim, com o incremento do ângulo (ou seja, o feixe incidir cada vez mais rasante no substrato) faz com que sua interação diminua e, portanto, crie menos defeitos na superfície do substrato.

Utilizando como substrato base para a deposição de partículas catalisadoras o substrato com ondulações paralelas entre si, bombardeado a 15° , procedemos à sua caracterização.

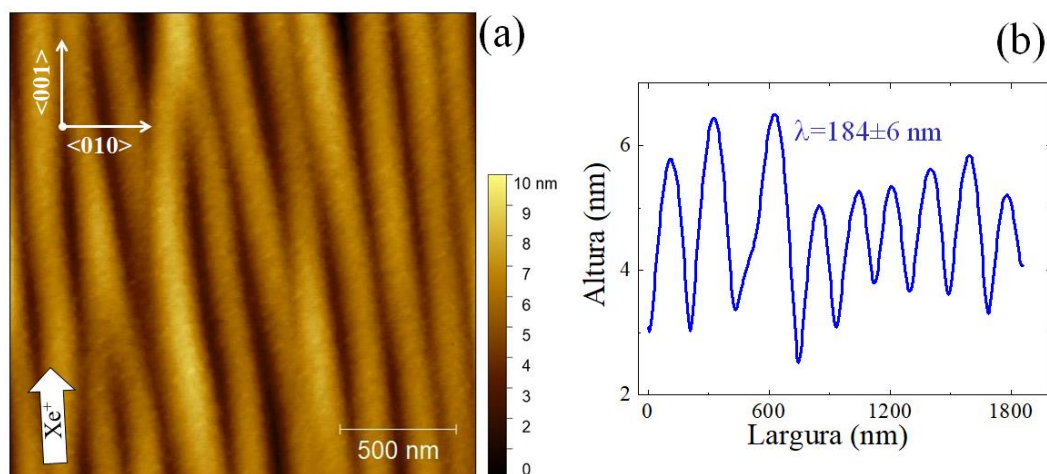


Figura 25. (a) Topografia de silício nanoestruturado indicando a orientação cristalina e a direção projetada do feixe de íons. (b) Perfil topográfico do substrato ondulado.

O substrato do silício nanoestruturado com topografia ondulada na Figura 25 indica com as setas brancas a orientação cristalina e a direção do feixe projetado no substrato. Adicionalmente, a Figura 25 (b) exibe um perfil da topografia indicando que a altura das ondas está entre 2 e 4 nm de altura e cujo comprimento de onda λ é da ordem dos ~ 180 nm. Estas medidas são importantes para conferir que sejam mantidas após a deposição do filme de nitreto de titânio, de maneira que o filme não modifique a topografia gerada durante o processo de nanoestruturação.

3.1.2.2 *Análise composicional*

A análise composicional foi realizada no substrato de silício cristalino, agora nanoestruturado. As medidas composicionais da superfície foram realizadas utilizando XPS, nas mesmas condições descritas na seção 2.2.3.

Encontraram-se na superfície os seguintes elementos com as correspondentes concentrações atômicas: Si (90 at.%), O (3at.%), C (3 at.%), Xe (3 at.%) e Fe(1 at.%).

As medidas foram realizadas *in situ*, num processo sequencial imediatamente após o bombardeamento. Este procedimento permite evitar a contaminação da amostra com a atmosfera e ao mesmo tempo realizar a limpeza da camada oxidada do substrato de silício.

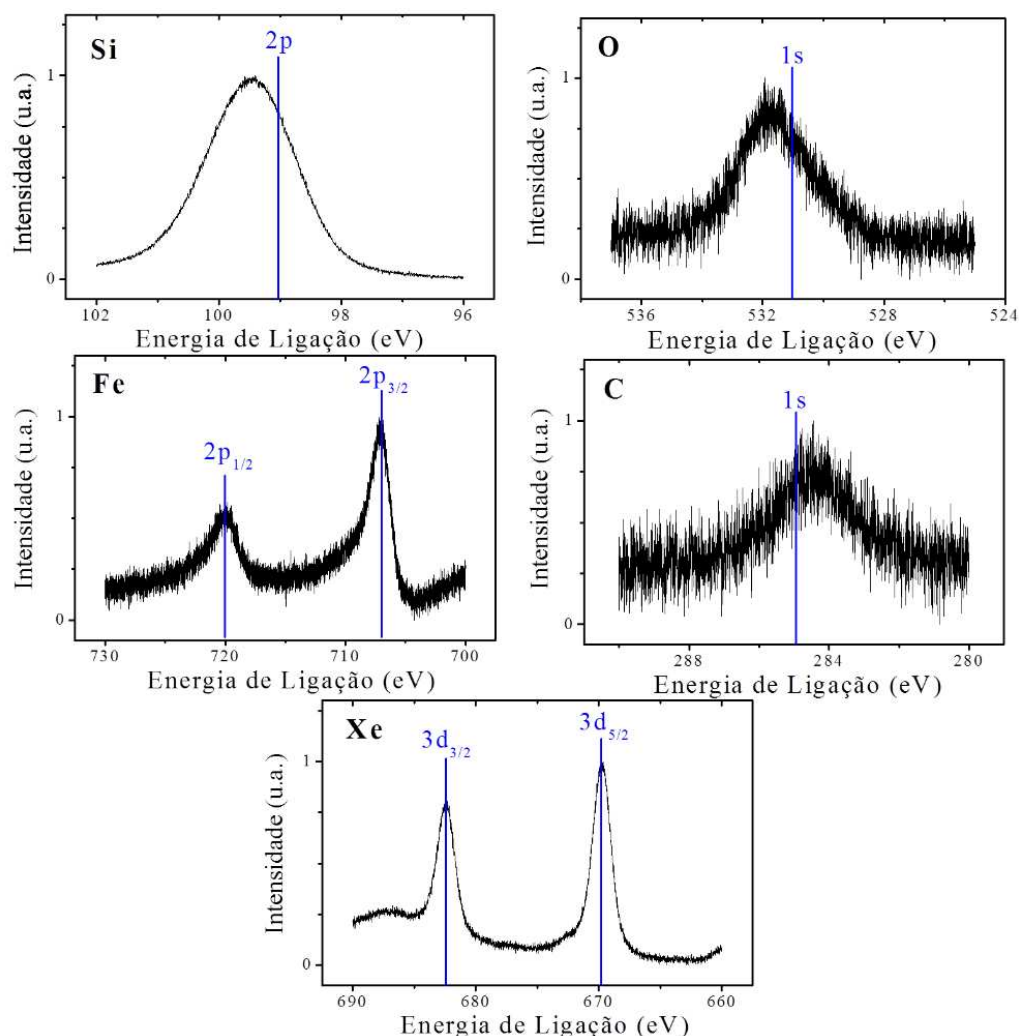


Figura 26. Espectros de XPS dos elementos químicos presentes na superfície do substrato de silício nanoestruturado.

Dos elementos químicos observados na superfície, o oxigênio e o carbono estão presentes devido à contaminação do ambiente e que mesmo em alto vácuo eles estão presentes (devido à pressão residual da câmara de bombardeamento). A presença do ferro surge devido ao bombardeamento, uma vez que os substratos de silício são colocados num porta-substratos de aço, de modo que os íons atinjam não unicamente o substrato de silício, senão, também o suporte dele. Assim, alguns dos átomos ejetados do porta-alvo de aço são depois re-depositados em cima do silício criando um tipo de contaminante no substrato. É importante salientar que estes resultados também foram demonstrados em outros estudos, em que diferentes tipos de

impurezas também influenciaram na formação de padrões [27], pelo qual, para efeitos do desenvolvimento da pesquisa, a presença dos elementos adicionais não atrapalha e pelo contrário, ajuda na formação organizada e periódica das ondulações. Adicionalmente, o fato das impurezas serem átomos de um material metálico não afetam a motivação nas aplicações apresentadas na introdução deste trabalho.

3.2 FILME FINO

Nesta parte, os resultados do filme depositado em cima do substrato são apresentados fazendo uma comparação entre os resultados do filme de TiN depositado tanto no substrato liso, quanto no substrato nanoestruturado, com o intuito de comparar e estudar o efeito da superfície modificada na estrutura do filme. É importante esclarecer que a espessura do filme fino de TiN nos substratos liso e nanoestruturado medido com perfilômetro e é da ordem dos $\sim(15 \text{ nm} \pm 2) \text{ nm}$.

3.2.2 Topografia

Observou-se a topografia de novo, mediante medidas de AFM, com o intuito de conferir que, após o crescimento do filme, as superfícies originais tivessem sido mantidas.

3.2.2.1 Substrato liso

Após a deposição do filme de TiN, a superfície do substrato sem bombardear permanece lisa como apresenta a Figura 27. A rugosidade é tão baixa quanto a do silício sem filme ($\sim 0.1 \text{ nm}$ - ver Figura 23).

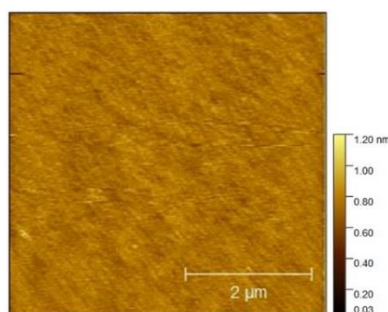


Figura 27. Topografia do substrato de silício liso revestido com o filme de TiN.

Este comportamento indica que o filme de TiN tem um crescimento homogêneo ao longo de toda a sua superfície e a morfologia do substrato predecessor é mantida.

3.2.2.2 Substrato nanoestruturado

No estudo da topografia do substrato nanoestruturado com filme, é possível conferir que as ondulações permanecem ainda após o crescimento do filme (ver Figura 28).

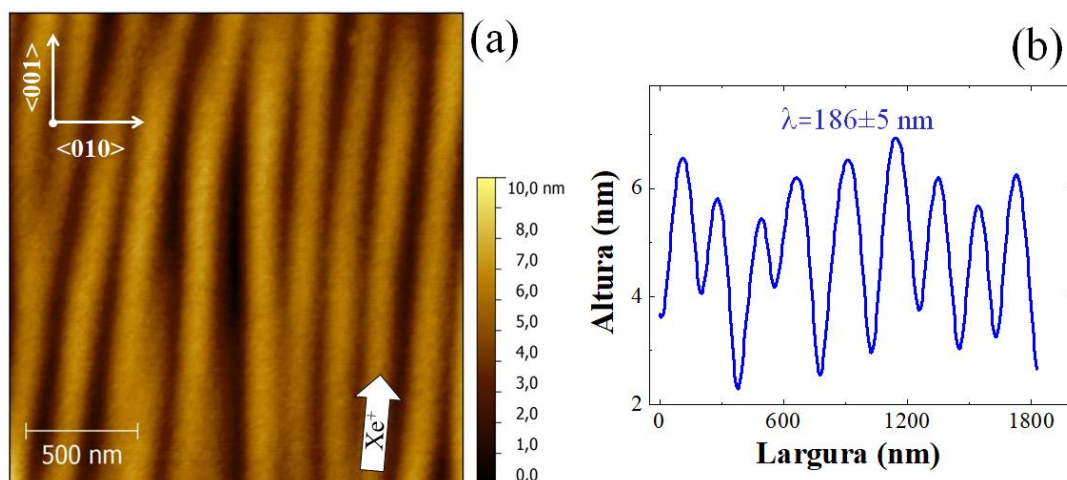


Figura 28. (a) Topografia do substrato nanoestruturado revestido com TiN (b) Perfil topográfico do substrato ondulado revestido [65].

Além de manter o formato ondulado da superfície, o comprimento de onda indicado na Figura 28 (b) é muito similar ao das ondulações do silício sem filme ($\lambda=184 \text{ nm}$) apresentado na secção 3.1.2. Portanto, a espessura do filme conseguiu manter a topografia do substrato.

3.2.3 Composição química XPS

A análise composicional é estudada por XPS sob as condições da secção 2.2.3. Além da presença esperada de titânio e nitrogênio, encontra-se também oxigênio e carbono residual devido à pressão residual da câmara durante o crescimento. Os elementos e concentrações obtidas foram: titânio (45 at.%), nitrogênio (48 at.%), oxigênio (6 at.%) e carbono (1 at.%). Estas concentrações são típicas para compostos de TiN com as características e propriedades deste material (apêndice II) [66]. Pela quantidade presente de oxigênio, poderíamos considerar que o filme obtido é de oxinitreto de titânio (TiN_xO_y), ao invés de nitreto de titânio ou também uma mistura entre compostos de TiN ou TiO (óxido de titânio). Porém, pela estrutura cristalina apresentada mais para frente e estudada em trabalhos prévios, o filme corresponde principalmente a um composto de TiN. Portanto, componentes de TiO serão impurezas dentro do filme de TiN. Não obstante, o oxigênio representa uma quantidade importante na composição do filme e a presença dele pode inibir a coalescência do níquel como apresentado em outros trabalhos [5], [67], pelo qual esse elemento foi controlado.

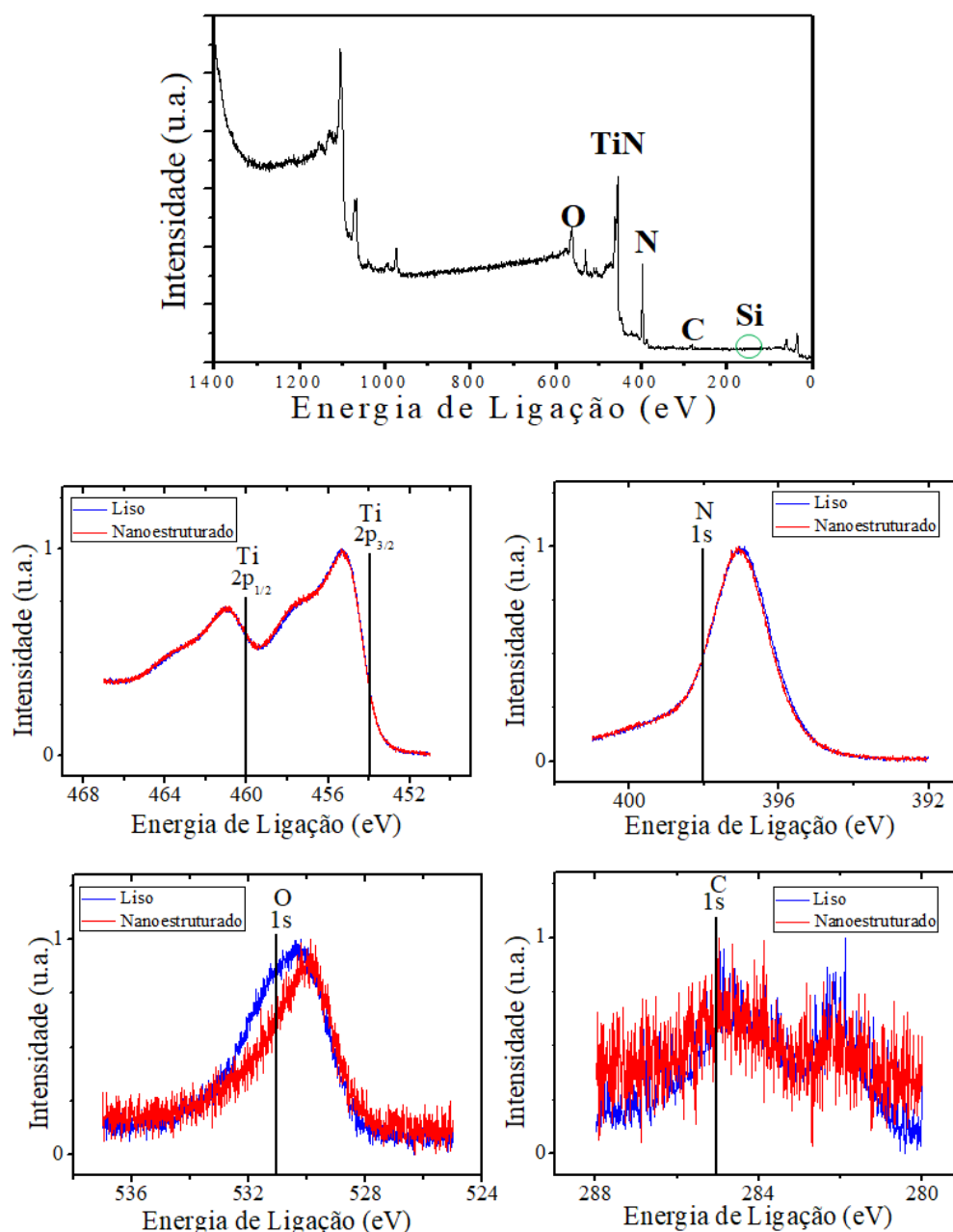


Figura 29. Espectro total de XPS e dos elementos químicos presentes no filme de TiN depositado em cima dos substratos de silício liso e nanoestruturado.

Os espectros de XPS dos diferentes elementos não apresentaram uma diferença clara para as possíveis ligações químicas entre os dois substratos. Somente no caso do oxigênio que exibe uma concentração um pouco maior em relação ao substrato liso. O comportamento explica-se, dado que o silício liso não foi limpo para evitar deformações na superfície. Por outro lado, o bombardeamento de meia hora antes de depositar o filme para realizar a nanoestruturação faz com que o oxigênio originário do substrato seja praticamente eliminado e, portanto, permaneça em menor quantidade durante o crescimento do filme de TiN.

3.2.4 Medidas de GIXRD

As medidas de difração de raios X rasante foram realizadas com o intuito de estudar a estrutura dos filmes nos substratos liso e nanoestruturados, assim como a deformação devida a estes mesmos.

3.2.4.1 Estrutura cristalina do filme de TiN

É bem conhecido que filmes finos depositados por *sputtering* crescem com estresse e, este muda com a espessura [68], [69]. Também existem efeitos de tensão e deformação elástica dos filmes finos devido aos substratos [70]. Como o trabalho realizado nesta pesquisa mantém a espessura dos filmes, estuda-se o efeito do substrato tanto liso quanto o bombardeado, assim como a origem da tensão no filme fino. Utilizando a técnica de difração de raios X, duas medidas foram realizadas com o intuito de obter informação do estresse geral no filme e deformação direcionada na superfície deste.

As medidas de difração de raio X de ângulo rasante foram realizadas para os filmes depositados sobre silício liso e silício ondulado. Primeiro seguindo as condições da seção 2.2.2.1 para realizar um estudo geral da estrutura cristalina do filme de TiN.

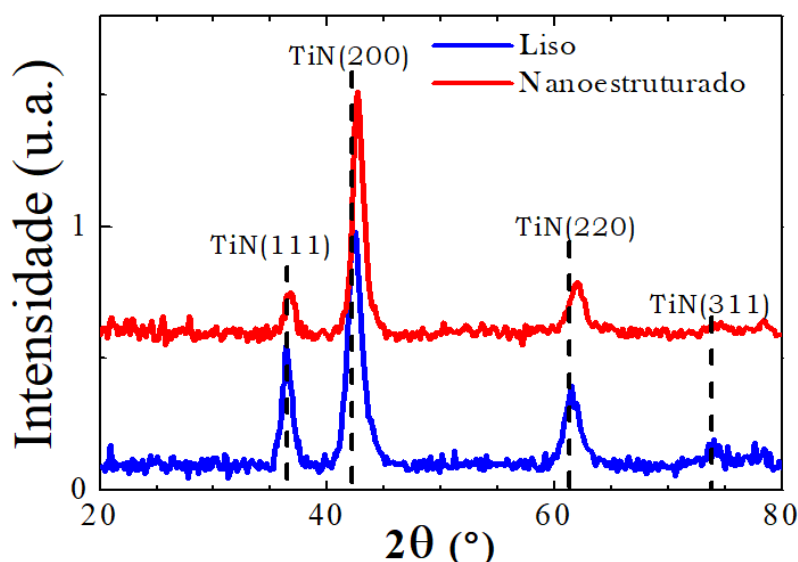


Figura 30. Difração de raios X rasante para o filme de TiN depositado nos substratos de silício liso e nanoestruturado [65].

Com os resultados apresentados na Figura 30, é possível deduzir que o filme de TiN tem como reflexão preferencial a (200) e, por não serem filmes monocristalinos, outras reflexões menores estão presentes. Um tipo de texturização também é observado ao comparar a razão das intensidades das reflexões maiores TiN (200) / TiN (111) sendo ~ 4 e ~ 1.8 para os

substratos nanoestruturado e liso, respectivamente. Estes resultados podem ser explicados, assumindo que o efeito de bombardeamento na amostra nanoestruturada elimina a camada oxidada no silício, favorecendo o crescimento TiN (200) alinhada com a Si (100) do substrato monocristalino com uma tendência de crescimento epitaxial reportada por Narayan e colaboradores [71].

Além disso, também é possível observar um deslocamento ($\sim 0.3^\circ$) em todas suas reflexões em direção de ângulos maiores no filme depositado sobre o substrato nanoestruturado em relação ao filme depositado no substrato liso, indicando consequentemente, a presença de estresse compressivo nos filmes finos depositados em cima do substrato bombardeado com feixe de íons.

3.2.4.2 Deformação elástica do filme de TiN

A posição do ângulo da reflexão TiN (200) no gráfico polar apresentado na Figura 31 mostra a distorção da rede cristalina para os dois substratos.

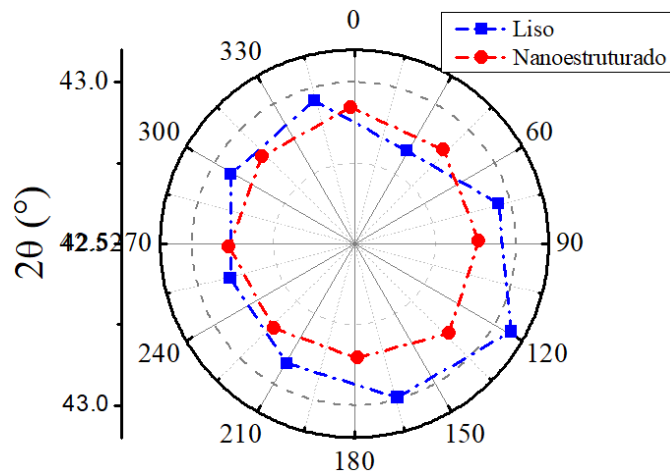


Figura 31. Gráfico polar da posição do ângulo da reflexão (200) do TiN.

As curvas azul e vermelha da Figura 31 correspondem à reflexão (200) de TiN medidas nos filmes crescidos sobre os substratos liso e nanoestruturado, respectivamente. As medidas foram realizadas seguindo as condições apresentadas na seção 2.2.2.2. As assimetrias observadas nas curvas da Figura 31 indicam a presença de diferentes deformações em torno do ângulo azimutal. A não homogeneidade representam por tanto estresse direccionado nos dois filmes, no entanto, as direções de deformação são diferentes para cada caso.

Por outro lado, com o intuito de observar as direções preferenciais da deformação, as reflexões foram normalizadas para cada substrato colocando um desenho da posição da amostra

como guia para poder relacionar o estresse com as ondulações ou a estrutura do substrato (ver Figura 32).

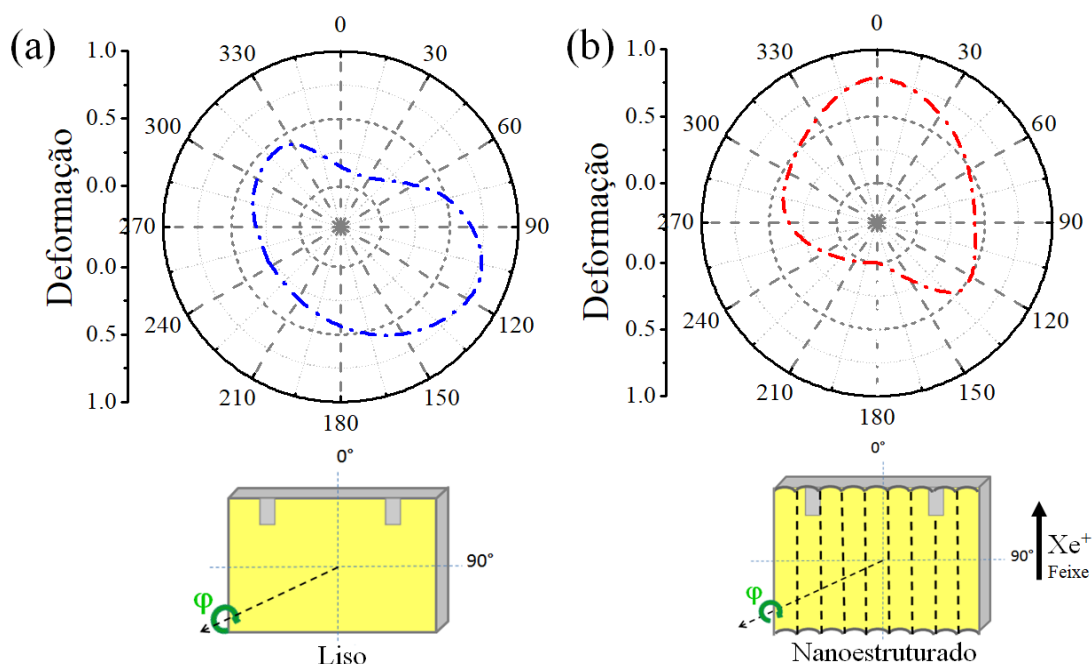


Figura 32. Reflexão TiN (200) normalizada dos filmes depositados no substrato (a) liso e (b) nanoestruturado. As inserções servem como ajuda para associar o ângulo da deformação com a posição e topografia da amostra.

Na Figura 32 podemos evidenciar a não-homogeneidade da deformação elástica e o ângulo para o qual é mais notável a tensão. Os eixos verticais dos gráficos indicam os valores de tensão normalizada. Comparando as duas curvas é claro que o filme de TiN está mais tensionado no substrato liso. Isto significa que a nanoestruturação sofrida no substrato fez com que o filme fino em cima dele crescesse mais relaxado. Entretanto, após o relaxamento do filme devido à nanoestruturação, a tensão é remanescente e outras direções devido à presença das ondas são evidenciadas nesse substrato.

As inserções da Figura 32 indicam a posição do substrato em relação ao ângulo de medida. Desse modo, para o filme depositado sobre o substrato liso observa-se maior deformação para os ângulos próximos a 20° e 240°, sendo ela aproximadamente simétrica nessa direção preferencial. De igual forma, o filme depositado no substrato nanoestruturado, evidencia deformação dos substratos principalmente na direção dos ângulos próximos aos 0°, 130° e 270°. As deformações na direção de 0° do filme de TiN depositado no substrato nanoestruturado são associadas com o bombardeamento nos substratos de silício cristalino. Estudos realizados pelo grupo, posteriores à pesquisa, encontraram a tensão residual nos silícios nanoestruturados baixo as mesmas condições aqui estudadas, que o bombardeamento gera um

estresse compressivo estimado em $\sigma \sim (-0,10 \pm 0,02)$ GPa [72]. Pelo qual o filme carrega essa tensão durante o crescimento e na mesma direção da projeção do feixe bombardeado no substrato. As medidas realizadas por Cucatti e colaboradores [72], foram obtidas mediante medidas de mapeamento do espaço recíproco.

Assim, mais uma vez observamos que a tensão e deformação presentes nos substratos, são transferidos ao filme de revestimento, isto por consequencia ao se acoplarem as duas redes cristalinas quando o filme de TiN é depositado no substrato cristalino de Si.

3.3 NANOPARTÍCULAS

A realização de amostras, foi produzida seguindo o processo sequencial das três etapas com as condições descritas na seção 2.1 e formando as séries propostas na seção 2.1.3.2.

Previamente, devido à necessidade de manter o caráter metálico das partículas para serem utilizadas como catalisadoras, por exemplo de CNTs, estudou-se o nível de caroço no níquel, utilizando novamente a técnica de XPS e segundo as condições da seção 2.2.3.

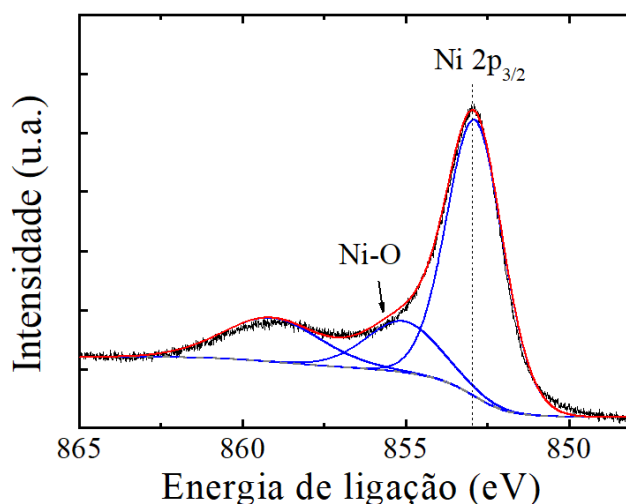


Figura 33. Espectro da banda de níquel no nível de caroço 2p, apresentando os ajustes da ligação do níquel com o oxigênio.

A Figura 33 apresenta uma pequena contribuição do níquel ligado com oxigênio, isto pela grande afinidade que tem estes dois materiais. O oxigênio é residual, proveniente da pressão de crescimento (1×10^{-3} Pa). No entanto, a contribuição é pequena e ainda pode ser considerado o caráter metálico das partículas depositadas. O pico à esquerda da ligação Ni-O, em torno de 860 eV corresponde a um pico satélite característico da linha $2p_{3/2}$ do Ni [73].

3.3.1 Fluxo de átomos de níquel

3.3.1.1 *Substrato Liso*

A série A1 corresponde às amostras cujas partículas são depositadas a 700 °C, durante 1 minuto de bombardeamento do alvo de níquel com o feixe de íons de argônio, e com tratamento térmico subsequente de 2 minutos, utilizando diferentes energias de bombardeamento.

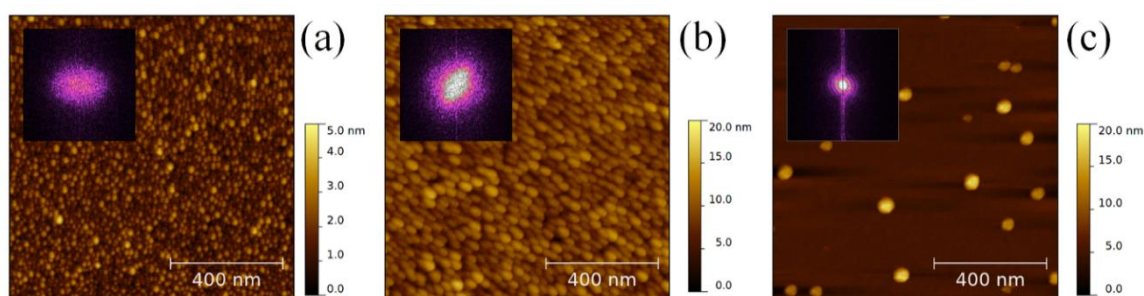


Figura 34. Imagens topográficas de AFM de partículas depositadas utilizando (a) 1000 eV, (b) 500 eV e (c) 200 eV para a energia do feixe de íons de argônio e 2 minutos de tratamento térmico. Inserções: FFTs correspondentes para cada imagem.

Na Figura 34 podemos observar que a densidade das partículas diminui uma vez que a energia de bombardeamento diminui também. Contudo, é notório que o tamanho das ilhas aumentam com menor energia. Além disso, na Figura 34 (c) podemos visualizar partículas isoladas. Menor energia nos íons que colidem no alvo de Ni implicam menor quantidade de átomos na superfície do substrato, além de que, isto também permite uma maior mobilidade dos átomos facilitando a coalescência entre eles e, portanto, criando partículas maiores. As inserções das FFTs da Figura 34 não indicam uma frequência ou organização preferencial. No entanto, a maior dispersão está associada com as partículas menores de níquel e uma vez que o tamanho delas aumenta (inseção Figura 34 c) a dispersão diminui.

Analogamente, imagens topográficas das amostras com partículas de níquel em substratos lisos utilizando diferentes fluxos, mas com um tratamento térmico de 5 minutos são apresentadas na continuação.

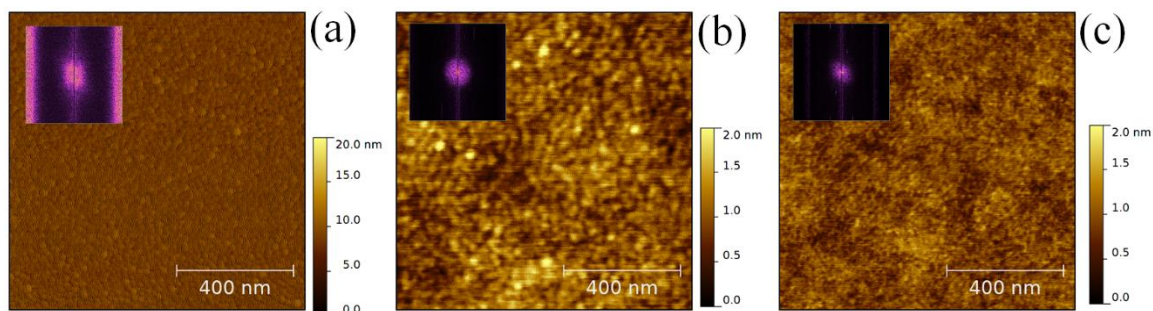


Figura 35. Imagens topográficas de AFM de partículas depositadas utilizando (a) 500 eV, (b) 300 eV, e (c) 200 eV para a energia do feixe de íons de argônio e 5 minutos de tratamento térmico. Inserções: FFTs correspondentes para cada imagem.

Com um tempo de tratamento térmico maior não foi possível determinar uma característica topográfica muito marcante. A baixas energias (de 200 - 300 eV), são poucos os átomos de níquel que chegam e podem coalescer rapidamente como o caso da série A1 (Figura 34 (c)). No entanto, se o tempo de tratamento térmico aumenta, a pequena quantidade de níquel pode chegar a se evaporar e sobrar poucas partículas na superfície, como observado nas Figura 35 (b) e (c). Esse comportamento é confirmado com as inserções nas FFTs, já que não existe uma diferença marcada que permita distinguir entre os tamanhos e organização das partículas de níquel. As análises de XPS mostraram concentrações de níquel em torno de 2 at.% para as amostras crescidas com 200 e 300 eV. Entretanto, nas amostras em que foram utilizadas energias entre 500 e 1000 eV, contém na superfície uma concentração de níquel de 9 e 24 at.% respectivamente. Um fluxo alto de átomos de Ni chegando na superfície e com suficiente tempo de coalescência gerará partículas de tamanhos maiores, bastando isso para se formar filmes muito finos.

3.3.1.2 Substrato nanoestruturado

Com o intuito de comparar a cinética da coalescência no crescimento das partículas de níquel em substratos de silício nanoestruturado para duas temperaturas diferentes e tempo de tratamento térmico de 2 minutos, a Figura 36 apresenta imagens topográficas de AFM de partículas crescidas e tratadas termicamente a 500 °C com energias no feixe de bombardeamento de 1000, 600, 400 e 200 eV. A Figura 37, por outro lado, apresenta a topografia das partículas crescidas e tratadas termicamente a 700 °C, com energia para o feixe de íons de 1000, 800, 600 e 200 eV. Em geral, as duas séries de amostras apresentam comportamentos similares.

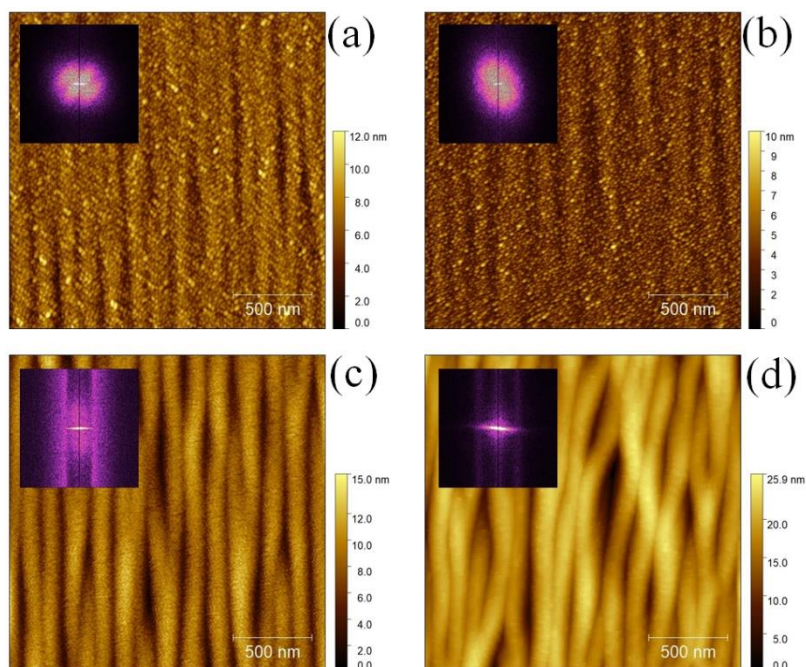


Figura 36. Topografia de AFM de partículas de Ni depositadas a 500 °C sobre substratos esculpido de silício cristalino coberto com TiN. Energias do *sputtering* de (a) 1000, (b) 600, (c) 400 e (d) 200 eV. Inserções: FFTs correspondentes para cada imagem.

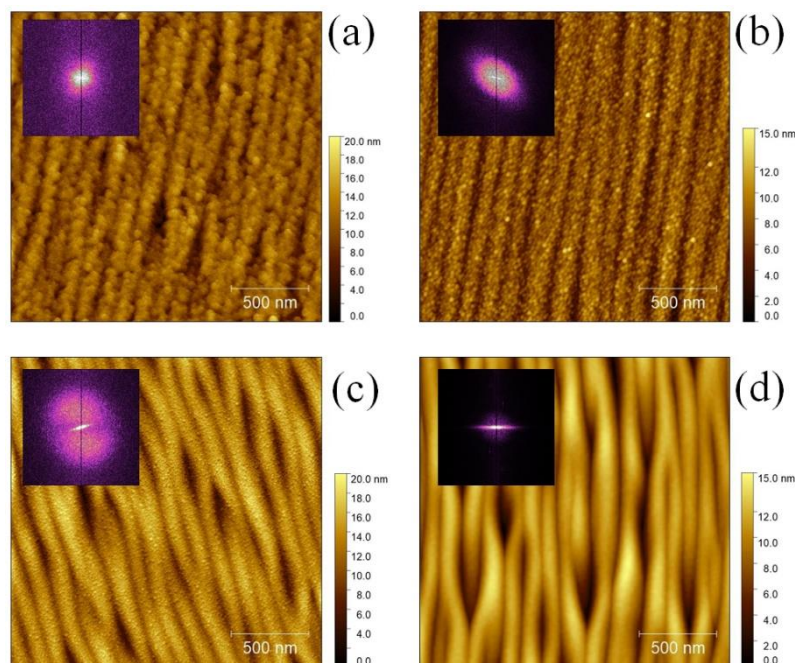


Figura 37. Topografia de AFM de partículas de Ni a 700 °C depositadas sobre substratos esculpido de Si cristalino coberto com TiN. Energias de *sputtering* de (a) 1000, (b) 800, (c) 600 e (d) 200 eV. Inserções: FFTs correspondentes para cada imagem.

Energias maiores (800 - 1000 eV) produzem, em geral, partículas grandes (~50 nm) distribuídas ao longo das ondulações. Já para energias menores (600 - 400 eV), o tamanho das partículas diminui e são distribuídas aleatoriamente nas ondulações, tanto no topo quanto nos vales. Nas amostras irradiadas com energia de 200 eV do feixe de *sputtering*, tanto para 500 °C quanto para 700 °C, não foi possível observar as partículas de níquel, isto pela baixa quantidade

de átomos chegando nos substratos. Algumas das FFTs das imagens de AFM sugerem uma organização preferencial, mas está principalmente associada à periodicidade das ondulações e não a organização alguma das partículas de Ni em cima delas.

Esse resultado de localização preferencial ou desordenada das partículas de níquel está associado, além do fluxo de átomos de níquel chegando ao substrato e da temperatura que afeta a coalescência dos átomos, a efeitos de estresse, tanto das ondulações formadas no substrato de silício cristalino quanto ao filme de TiN que cobre o silício e que, em princípio, funciona como barreira na difusão do níquel com o silício.

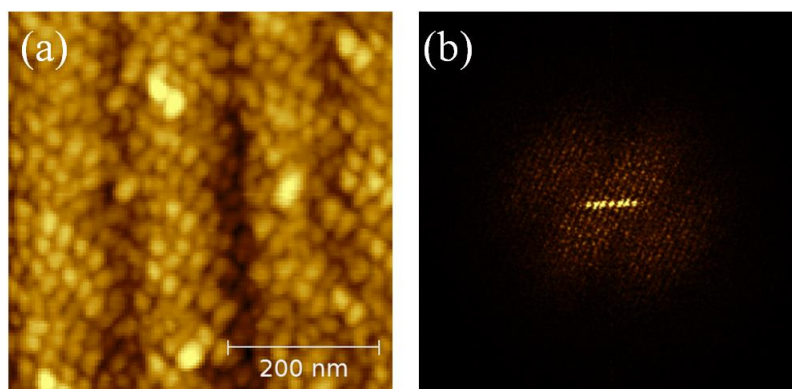


Figura 38. (a) *Close up* da amostra crescida com 1000 eV de energia sob o substrato nanoestruturado a 500 °C. (b) FFT correspondente a imagem.

E embora as FFTs das amostras apresentadas nas Figuras 36 e 37 não indicam organização das partículas, é importante chamar a atenção no ‘*close up*’ da amostra Si05C (Figura 36 (a)) crescida a 500 °C com 1 keV de energia de bombardeamento da série A3 onde é possível observar um alinhamento preferencial das partículas principalmente em cima das ondulações. Esse comportamento será explicado na seção 3.4, tanto para substratos lisos quanto para substratos nanoestruturados como o da Figura 38. Entretanto, a FFT da Figura 38 b, aponta à presença de periodicidade em duas direções. A primeira, os pontos mais intensos associados com as ondulações devidas ao substrato. E a segunda, com os pontos mais claros, indicando o alinhamento das partículas em cima do substrato.

A concentração do níquel na superfície dos substratos obtida por XPS para as duas séries A3 e A4 (variação de fluxo dos átomos chegando na superfície a 500 e 700°C, respectivamente) de amostras são apresentadas na Figura 39. A linha tracejada serve como guia para acompanhar o comportamento da concentração de Ni, tanto para 500 °C, assim como para 700 °C de temperatura de deposição e tratamento térmico.

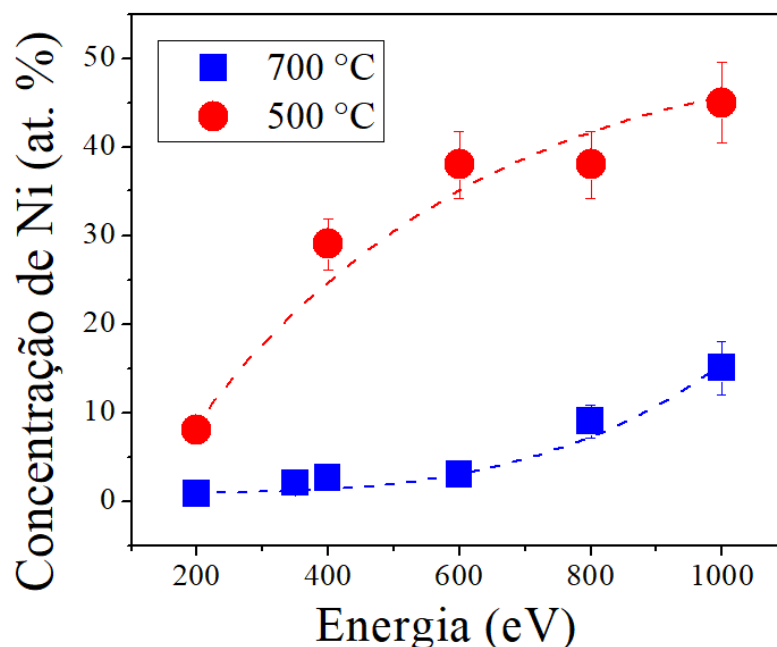


Figura 39. Comparação da concentração superficial de níquel depositada bombardeando com o feixe de íons a diferentes energias a 700 e 500 °C de temperatura dos substratos nanoestruturados.

Dado que o tempo de bombardeamento com o feixe de íons no alvo de níquel é de um minuto para todas as amostras, e o tratamento térmico para as duas temperaturas é igual em cada série, dois comportamentos são importantes destacar na Figura 39. O primeiro, devido ao aumento da energia (maior *sputtering*) dos íons de argônio que fazem com que o fluxo de partículas de níquel que chegam aos substratos seja maior e, conseqüentemente, aumentam a concentração superficial de níquel. Segundo, como observado nos substratos de silício polido, quando a temperatura de deposição é maior, a concentração superficial de níquel também é mais alta. Este efeito novamente pode ser associado ao aumento do coeficiente de difusão D_s dos átomos de níquel e, portanto, à velocidade de crescimento das partículas do metal (coalescência).

Comparando o comportamento das séries A1 e A4 da Tabela 2 e a Tabela 3 respectivamente, com respeito a sua concentração de níquel na superfície, foi obtida a Figura 40.

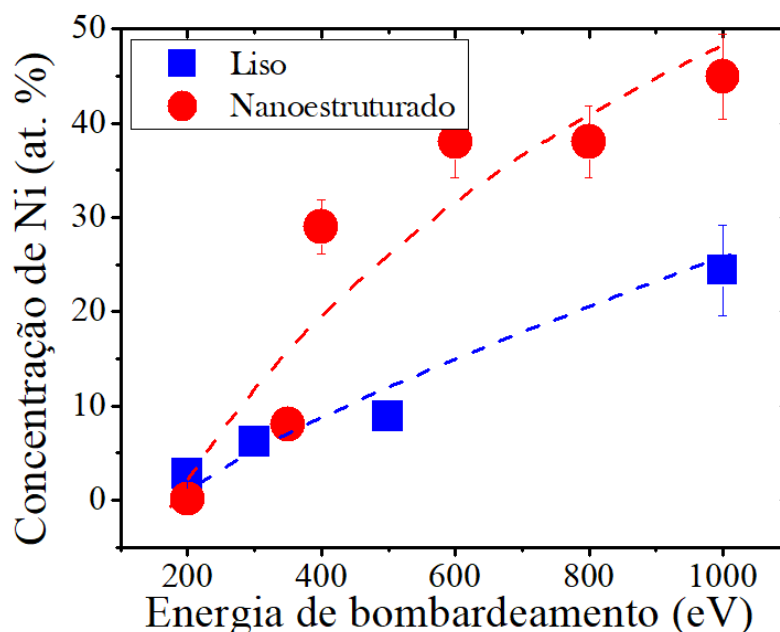


Figura 40. Comparação da concentração de níquel entre o substrato liso e nanoestruturado, como função da energia de bombardeamento no alvo de Ni. Temperatura do substrato: 700 °C.

A 700 °C foi comparada a concentração do níquel para os dois substratos. Como é de se esperar, a concentração de níquel aumenta com a energia de bombardeamento do feixe de íon, já que o fluxo de átomos chegando na superfície também aumenta, entretanto, é importante notar que para o substrato nanoestruturado a concentração é maior do que para o substrato liso. Este resultado indica que ao substrato apresentar rugosidades, a aderência (*sticking fator*) é maior, pois mais átomos permanecem aderidos na superfície. A nanoestruturação criada durante o processo de bombardeamento, forma degraus (a escala atômica) de forma que os átomos de níquel quando chegam na superfície encontram mais pontos para se ligar do que átomos que chegam em substratos lisos sem esse degraus.

3.3.2 Difusão na superfície

O coeficiente de difusão da superfície é um parâmetro que é principalmente modificado por causa da temperatura. Como consequência, é importante estudar a coalescência das partículas modificando a temperatura do substrato durante o crescimento delas, seguindo as séries das Tabela 4 e Tabela 5 (Seção 2.1.3).

3.3.2.1 Substrato liso

A topografia das amostras apresenta as partículas em cima dos substratos de silício lisos revestidos com um filme fino de TiN (Figura 41). São observados diferentes diâmetros e distribuições. Efetivamente, para temperaturas maiores de deposição, as partículas coalescem

mais rapidamente, formando partículas maiores. A diferença do tamanho das partículas é mais facilmente distinguível nas topografias da Figura 41 (c) e (d).

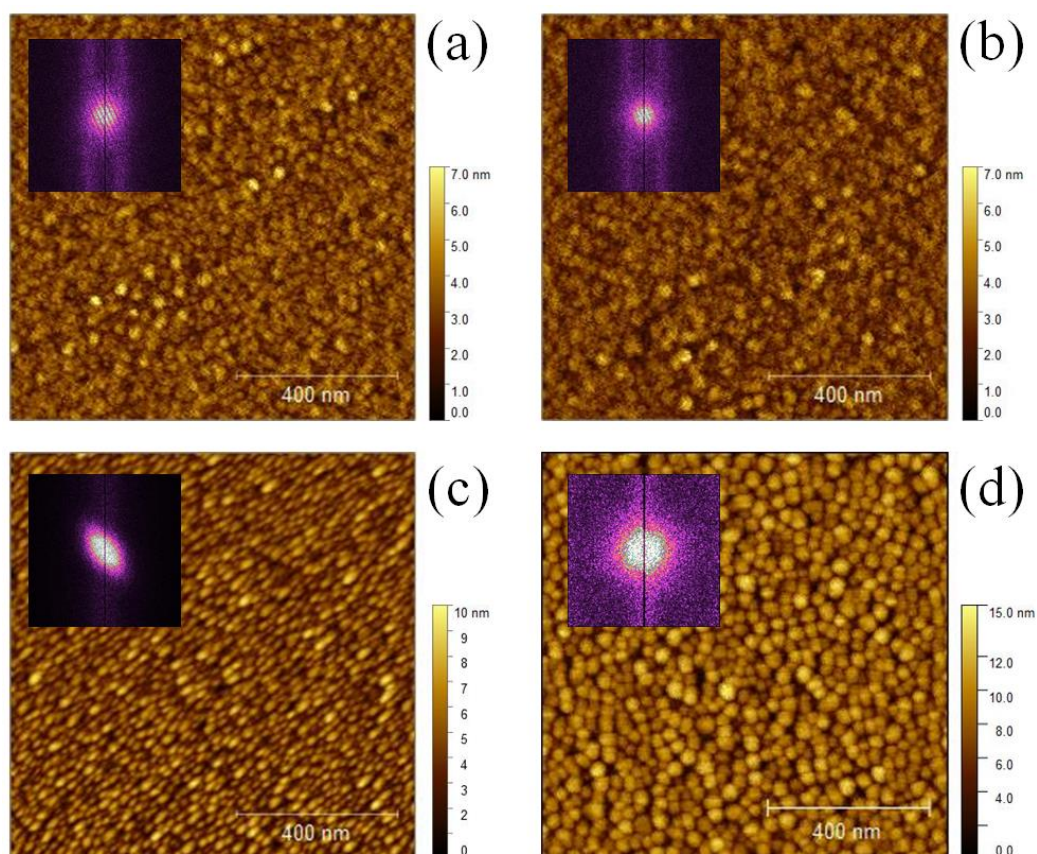


Figura 41. Partículas de níquel depositadas sobre substratos polidos de silício cristalino coberto com filme fino de TiN a (a) 500, (b) 600, (c) 700 e (d) 750 °C. Inserções: FFTs correspondentes para cada imagem.

É interessante destacar que as partículas obtidas se agrupam alinhadas (a aproximadamente $\sim 20^\circ$ da horizontal (ver Figura 41), isto é, ocorre um processo de auto-organização com elas. Como previamente discutido na literatura [65], esse alinhamento pode estar associado à deformação presente no filme de TiN, mostrado na seção 3.2.4. As inserções correspondentes às FFTs dão também uma ideia da organização preferencial na disposição das partículas. As listras da inserção da FFT da Figura 41 (a) por exemplo, estão associadas com a periodicidade e ordenamento das partículas. E por outro lado, a FFT da Figura 41 (c) maior dispersão na distribuição das partículas. Sendo esta informação compatível com as topografias das superfícies.

3.3.2.2 Substratos nanoestruturados

Para os substratos nanoestruturados, o efeito da temperatura muda o tamanho das partículas, assim como nos substratos lisos. As imagens de topografia das amostras são apresentadas na Figura 42.

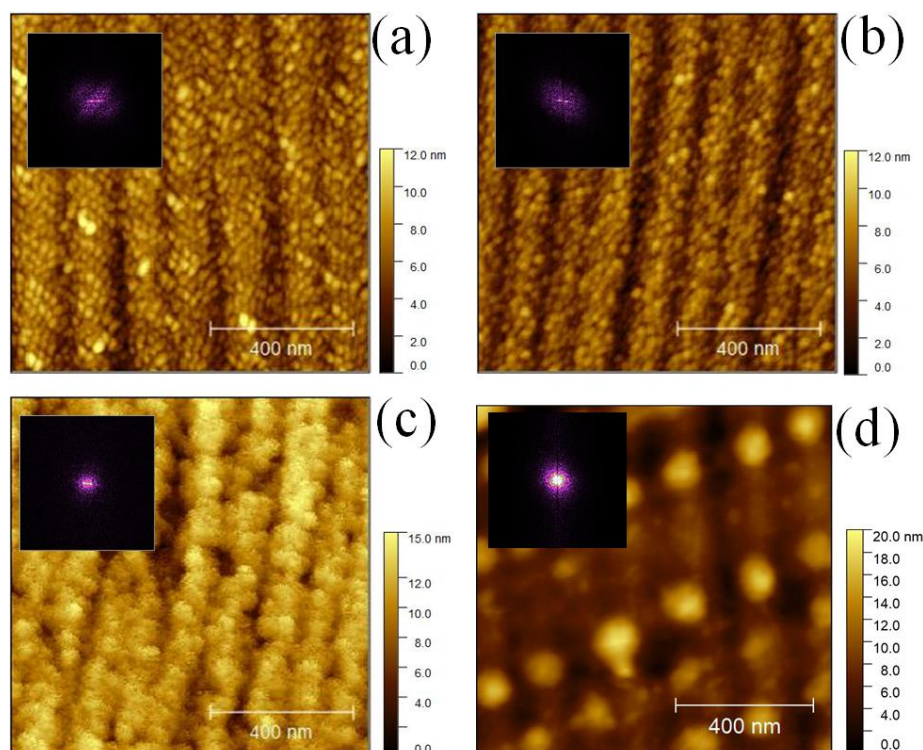


Figura 42. Imagens AFM para a distribuição de partículas de Ni sobre substratos nanoestruturados, a temperatura de (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C e (d) 750°C. Inserções: FFTs correspondentes a cada imagem.

Assim que a temperatura do substrato durante o tempo de deposição aumenta, o tamanho das partículas aumenta também. Isto indica que com a temperatura está sendo ativado o processo de coalescência dos átomos de Ni, fazendo os átomos se moverem mais facilmente até encontrar um ponto de nucleação. Particularmente a Figura 42 (d) mostra as partículas localizadas preferencialmente no topo das ondulações.

Para estudar mais em detalhe o comportamento da organização das partículas crescidas em cima do substrato nanoestruturado a 750°C (Figura 42 (d)) estudou-se a topografia da amostra numa área maior como apresenta a Figura 43.

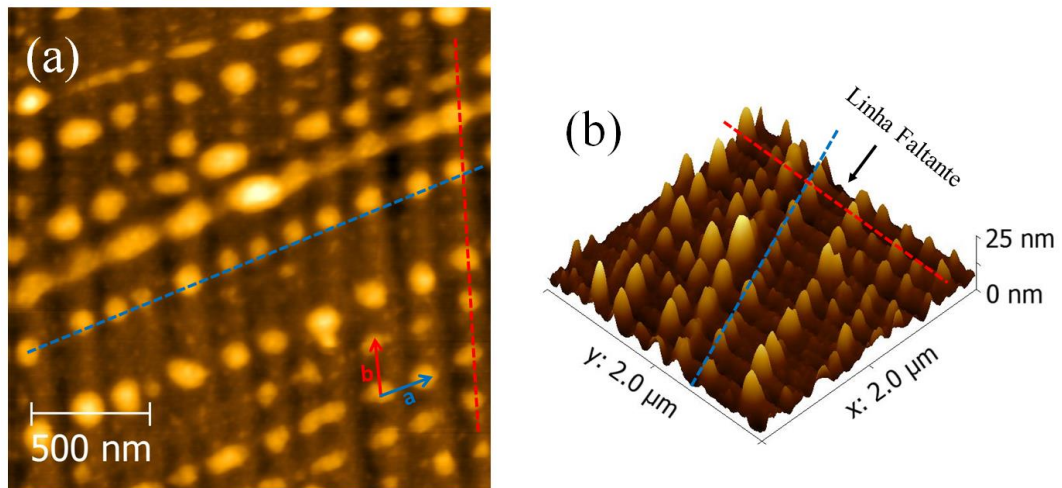


Figura 43. (a) Imagem AFM de topografia apresentando a disposição das partículas de níquel em cima do substrato ondulado e revestido de TiN. (b) Topografia em 3 dimensões.

Na Figura 43 (a) observa-se um padrão de ilhas que se alinham em duas direções e que são indicadas com as setas vermelha e azul. A direção da seta vermelha **b** está ao longo das partículas alinhadas em cima das ondulações no substrato e, a seta azul **a** indica a direção das partículas alinhadas a aproximadamente 30° da horizontal [65]. O alinhamento das partículas indica um padrão de organização em duas direções, apontando à auto-organização das partículas de níquel em duas dimensões. A Figura 43 (b) em três dimensões torna mais evidente o alinhamento das partículas nas duas direções. Mostra também alguns defeitos de linhas faltantes e variedade no tamanho das partículas que apresentam um diâmetro médio de $(90 \pm 4 \text{ nm})$. Adicionalmente a visualização em 3D permite identificar com facilidade tanto as partículas quanto as ondulações embaixo delas.

Um perfil de cada uma das orientações das partículas (linhas tracejadas azul e vermelha da Figura 43) é obtido para estudar a periodicidade e comprimento de onda do padrão organizado de partículas de níquel.

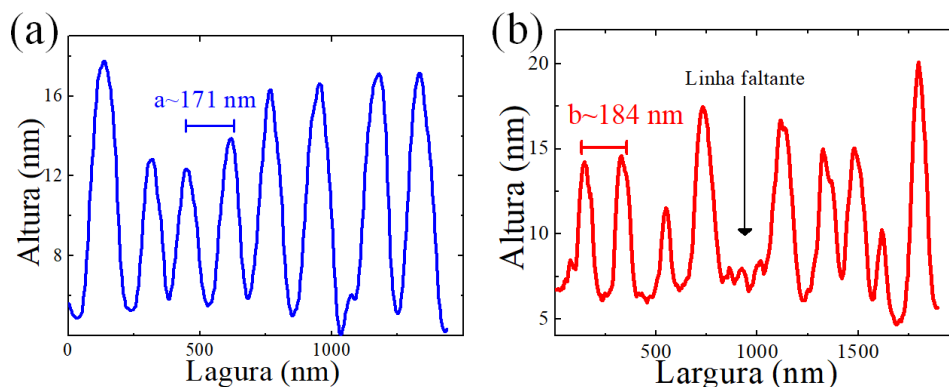


Figura 44. (a) Perfil das partículas de níquel distribuídas perpendicularmente às ondulações do substrato e (b) perfil da distribuição das ilhas ao longo das ondulações.

O perfil da Figura 44 (a) das partículas de níquel corresponde também ao perfil das ondulações criadas a partir do processo de nanoestruturação do silício, que ainda é mantido ao longo da superfície toda. A altura corresponde à altura das ondas (2 - 4 nm), mais a altura das partículas que de acordo com o perfil são de aproximadamente ~8 nm. O perfil vermelho da Figura 44 (b) corresponde à distribuição periódica das partículas, indicando a presença também de linhas faltantes de partículas. Embora não esteja claro o que causa a distribuição periódica das partículas ao longo de cada uma das ondulações, acredita-se que a rede organizada de partículas de Ni resulte de uma combinação de nucleação do níquel em locais preferenciais ao longo do substrato revestido e, ao estresse do filme de nitreto de titânio apresentado na seção seguinte 3.4.

Por meio da correlação do níquel na superfície e a temperatura de crescimento das nanopartículas, a Figura 45 apresenta a concentração do níquel em função da temperatura.

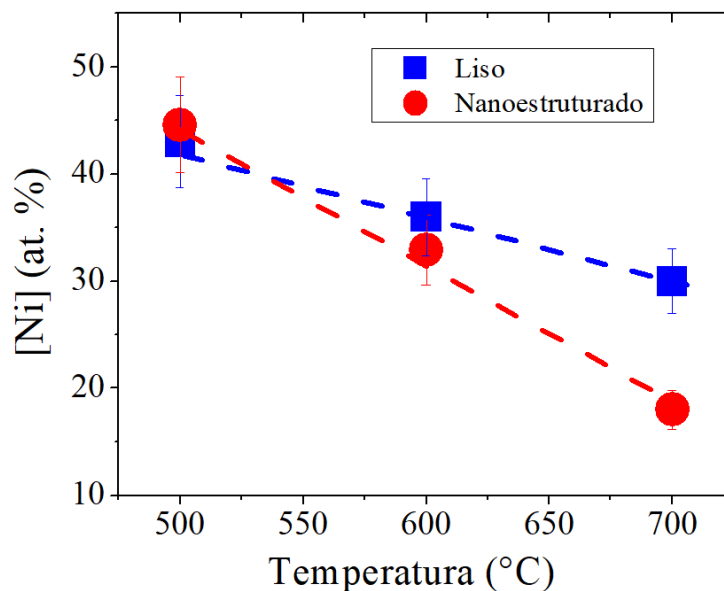


Figura 45. Concentração de Ni como função da temperatura.

Tanto para substratos lisos quanto para substratos nanoestruturados a concentração de níquel medida por XPS diminui com o incremento da temperatura. Nota-se que a quantidade relativa de níquel na superfície com diferentes temperaturas de deposição é resultado da competição dos átomos de difusão do Ni até atingir um centro de nucleação e se encontrar com outros átomos ou partículas para formar ilhas, ou se separar e re-evaporar. Por tanto, resulta útil a partir dos dados apresentados na Figura 45 realizar um gráfico do tipo Arrhenius e associar o comportamento da concentração de níquel com o tempo de vida média dos átomos como apresentado na equação (9) da seção 1.3.4, tal que $[Ni] \propto \tau_s$.

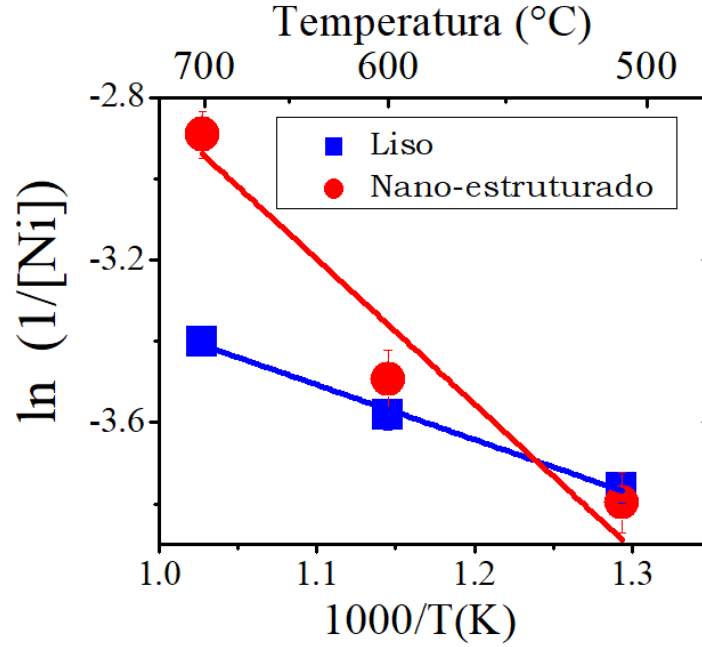


Figura 46. Comportamento da concentração de níquel ($\ln(1/[Ni])$) como função do inverso da temperatura.

Do comportamento exponencial da equação (9) e, utilizando as relações obtidas da Figura 46, as energias de ativação para as partículas de níquel serem evaporadas são obtidas para os substratos liso e nanoestruturado: $W_{liso}=(0.12\pm0.01)$ eV/atom e $W_{estr.}=(0.34\pm0.09)$ eV/atom, respectivamente.

Finalmente, substituindo as energias de evaporação na razão da probabilidade de separação (ver equação (10)) $\rho = v_{estruturado}/v_{liso} = \exp((W_{liso} - W_{estr.})/k_B T)$, um valor de $\rho \sim 1/20 = 5\%$ é obtido para uma temperatura de 500 °C. Isto significa que os átomos de níquel permanecem maior tempo nos substratos nanoestruturados do que nos substratos lisos e desta forma tem maior oportunidade de serem retidos na superfície. Nota-se que o valor de $W_{liso}=(0.12\pm0.01)$ eV/atom é comparável com a energia de ativação do Ni a $\sim 10^{-2}$ Pa, como reportado na literatura de 0.14 eV/atom (35 kcal/mol) [52], [74].

Nas Figura 47 e Figura 48 podemos observar a influência do substrato e da temperatura em relação ao tamanho e distribuição das partículas, respectivamente obtidas com um fluxo dado a partir de uma energia de bombardeamento de 1 keV no alvo de Ni. Como foi discutido anteriormente, o tamanho das partículas é determinado por uma competição entre a evaporação (associada com o tempo de vida médio que os átomos de Ni podem permanecer na superfície do substrato) e o deslocamento médio dos átomos chegando no substrato antes de encontrar um novo sítio de nucleação, ou poderia se juntar com uma ilha já existente. A Figura 47 mostra que para o substrato liso, o tamanho médio das partículas aumenta com a temperatura de 500 –

700 °C até 4 vezes. Adicionalmente, espera-se que o tamanho médio aumente durante o tratamento térmico devido à coalescência.

Encontrou-se que o tamanho das partículas depositadas nos substratos nanoestruturados, diminui com temperaturas mais altas (exceto para a amostra de 750°C). Isto é uma aparente contradição com o aumento da mobilidade dos átomos para temperaturas maiores. No entanto, em concordância com este comportamento está a densidade de partículas presentes no substrato ondulado apresentado na Figura 48. Aumentando a temperatura, o número de partículas de Ni por unidade de área aumenta até três vezes, para as partículas crescidas em substratos nanoestruturados. Uma possível hipótese de este comportamento está associada à rugosidade da superfície ondulada, que impede a mobilidade dos átomos e se encontrarem para formar *clusters* maiores. Por outro lado, para os substratos lisos, a densidade das partículas diminuiu por um fator de $\sim 5/7$ vezes. Estes resultados são consistentes com a expressão de $r \sim F^p/D^q$, isto é, aumentando D (com a temperatura), diminui a densidade de partículas, pois elas conseguem coalescer mais facilmente.

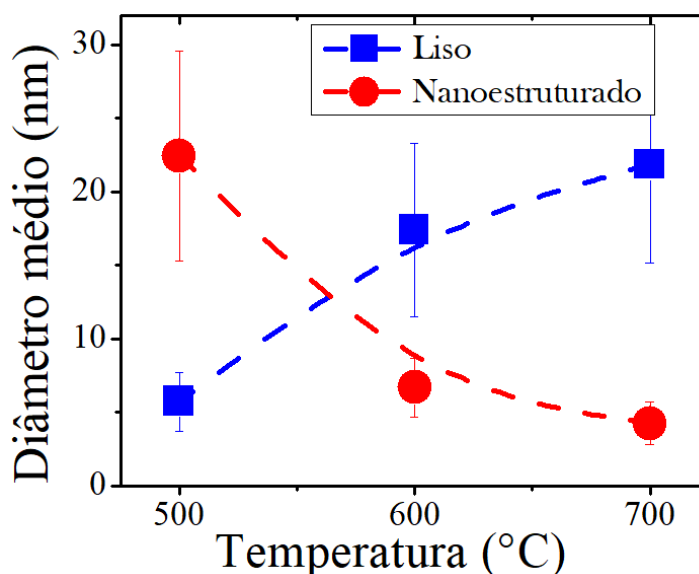


Figura 47. Diâmetro médio das partículas de níquel como função da temperatura do substrato.

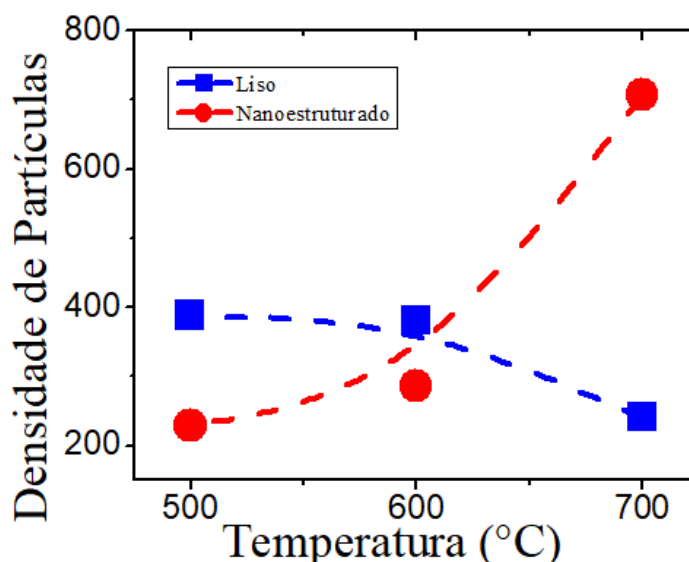


Figura 48. Densidade de partículas de níquel nos substratos liso e nanoestruturado, como função da temperatura.

A presença de estresse compressivo dos filmes finos e do substrato diminui as barreiras de difusão superficiais. Espera-se que o estresse compressivo diminua a separação atômica, suavizando o potencial cristalino, enquanto que o estresse tênsil aumenta a distância dos átomos, resultando um efeito oposto. Desta forma, o aumento da densidade de partículas de Ni com a temperatura indica que ilhas grandes rompem-se em partículas menores devido às instabilidades produzidas pelo estresse [75], [76]. De fato, como foi discutido previamente, o deslocamento dos átomos de Ni no substrato está influenciado pelas ‘*driving forces*’, pelo qual modifica-se a cinética da coalescência. Além disso, o estresse anisotrópico discutido na seção 3.2.4 ajuda a entender a organização das partículas apresentadas previamente.

No caso de tensão compressiva, a interação das partículas de níquel na superfície diminui, enquanto que se o estresse é tênsil, uma estrutura aberta aumenta a superfície de interação e em ambos casos os deslocamentos são afetados. Entende-se, não obstante, que o fenômeno é complexo porque a tensão reportada e discutida nesta tese é um valor médio da superfície toda e as interações átomos de Ni e substratos é de escala atômica.

3.4 EFEITO DA TENSÃO

Como parte final da pesquisa, propõe-se correlacionar as três etapas do estudo desta tese. Este capítulo está orientado em entender em particular a auto-organização das partículas de níquel devido à tensão presente nos substratos.

Na seção 3.2, foi estudada a deformação elástica dos filmes finos de TiN crescidos dos filmes finos crescidos nos substratos liso e nanoestruturado. Encontrou-se a presença de estresse, assim como a deformação em direções preferencias ao longo da superfície dos filmes.

Tanto em substratos lisos, quanto em substratos nanoestruturados foi observada a auto-organização das partículas de níquel como apresentado no desenho da Figura 49.

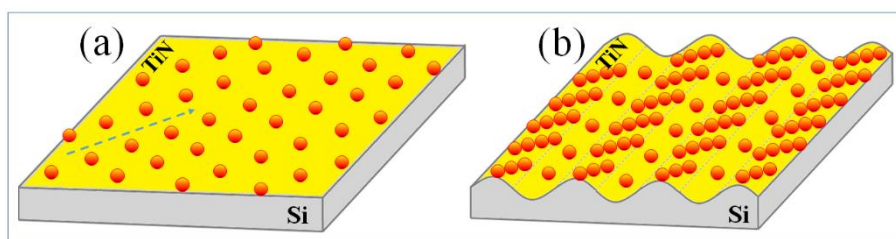


Figura 49. Desenho de organização das partículas em substratos (a) lisos e (b) nanoestruturados revestidos com filmes finos de TiN.

A seta tracejada da Figura 49 (a) indica a organização preferencial das partículas no substrato liso.

Para compreender este comportamento, foram escolhidas duas amostras (uma lisa e outra nanoestruturada) nas quais um sistema de partículas ordenadas foi observado. O crescimento das partículas de Ni para ambas amostras foi a 500 °C de temperatura do substrato e utilizando um feixe de íons de argônio de 1 keV. As demais condições foram as mesmas estabelecidas no Capítulo 2, na seção 2.1.3, para partículas de níquel crescidas sobre os substratos lisos e nanoestruturados. Adicionalmente, buscou-se sobrepor a topografia destas amostras com as medidas de difração da reflexão TiN (200) apresentadas na seção 3.2.4. Como resultado à sobreposição da tensão na topografia das amostras obtivemos a Figura 50.

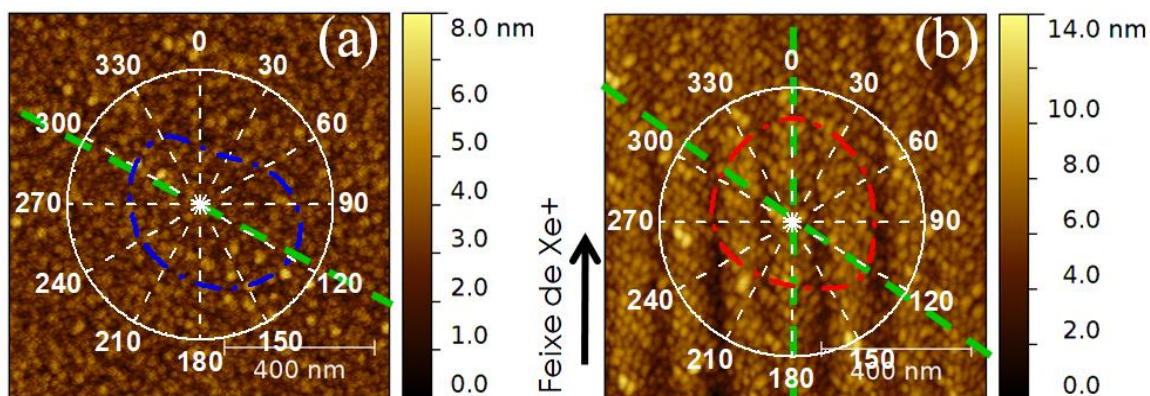


Figura 50. Sobreposição da topografia das partículas de Ni e a deformação elástica dos filmes finos de TiN para a amostra (a) lisa e (b) nano-estruturada.

Com as linhas verdes tracejadas da Figura 50, podemos observar a orientação preferencial que seguem as partículas nas duas amostras. O mais interessante para destacar desta análise corresponde a que essa distribuição organizada das partículas segue direções similares às tensões dos filmes de TiN. Se bem não é um comportamento padrão para todas as amostras, e sim é um indicador do que pode estar acontecendo na auto-organização das partículas de Ni, desta vez tipo *bottom-up*.

No final, depois de vários experimentos realizados nesta tese, foi possível entender e criar a formação de padrões na superfície de substratos monocristalinos, mudando algumas das variáveis que influenciam o processo de formação. Conseguiu-se obter padrões ondulados e periódicos cujo comprimento de onda foi fixado. O substrato nanoestruturado foi revestido com um filme fino de TiN seguindo a topografia do silício modificado, no entanto, o filme de TiN apresenta deformação elástica diferente à deformação do filme crescido num substrato de silício liso. Ambos filmes apresentaram estresse, porém, em direções diferentes ao longo da superfície do substrato. Finalmente, em cima dos substratos revestidos foram depositadas ilhas de Ni que ficaram localizadas preferencialmente nas direções de estresse dos filmes. Adicionalmente, também apresentou-se o efeito da competição entre o fluxo de átomos chegando na superfície e a difusão superficial, buscando explicar a diferença de comportamento entre ambos substratos.

CAPITULO 4

Conclusões

Nesse trabalho abordamos o processo de nanoestruturação através do bombardeamento com feixe de íons, como uma técnica muito atraente para a criação de padrões, já que nos permite trabalhar com uma grande quantidade de substratos sob condições de fácil acesso, e criar diferentes formatos e estruturas dependendo da necessidade. No estágio atual de nossas pesquisas, o método de auto-organização apresenta defeitos e diferentes parâmetros como o ângulo de bombardeamento e o gás de íons devem ser controlados. Entretanto, é um processo barato e rápido para a formação de padrões periódicos que poderiam ser aprimoradas com mais pesquisas, em comparação com outras técnicas deste tipo, como as litográficas [77], [78].

Além disso, foram criados padrões em substratos de silício bombardeados com um feixe de íons de xenônio, encontrando as condições ótimas para a formação de ondulações periódicas e simétricas através do estudo topográfico e estrutural do substrato, comparando-o com substrato liso. Durante o processo, foi possível conferir que a nanoestruturação cria uma tensão compressiva devida às ondulações. Esta técnica pode ser atraente, para a formação de padrões periódicos sobre substratos semicondutores cristalinos como silício, já que permite criar superfícies nanoestruturadas com relativa precisão e homogeneidade, sendo úteis para aplicações de dispositivos eletrônicos. Assim, nesta parte do trabalho, utilizando diferentes técnicas de caracterização conseguimos controlar e entender a periodicidade, tamanho, forma, rugosidade, direção e tensão destes substratos.

Em relação ao revestimento dos substratos, filmes finos de TiN com espessura de ~15nm foram crescidos em cima de um substrato liso e um substrato nanoestruturado, mantendo a morfologia das superfícies do silício e cobrindo-o de tal maneira que formou uma camada contínua que age como barreira difusora de outros materiais para o silício.

Um estudo estrutural destes filmes foi apresentado em paralelo. Dois resultados importantes foram obtidos nesta parte do trabalho. O primeiro, associado à tensão e deformação elástica que o filme fino carrega devido ao substrato. Encontrou-se que, embora o substrato fosse liso, isso faz com que o filme carregue um estresse, criando uma deformação nele em certas direções preferenciais, devido à diferença entre as redes cristalinas dos dois materiais (TiN/Si) e o próprio processo de bombardeamento para os substratos nanoestruturados. O segundo, que o filme depositado no substrato nanoestruturado além de apresentar a deformação

na direção da formação das ondulações, também mostra tensão na mesma direção do substrato liso, mas desta vez menor, mostrando que este processo de bombardeamento faz com que o filme depositado em cima do substrato fique mais relaxado e, portanto, a tensão original do silício diminua.

Adicionalmente, um estudo sistemático do fluxo de átomos de Ni chegando na superfície e a difusão dos átomos em cima de duas superfícies diferentes foi realizada, encontrando as energias de ativação do níquel para os dois substratos. Por outro lado, resultados similares foram observados para substratos lisos e nanoestruturados com a variação de fluxo F de átomos, pois uma vez que o fluxo aumenta, a concentração de Ni aumenta também, produzindo também um maior número de partículas nos substratos. Não obstante, para substratos nanoestruturados em quase todos os casos analisados, foi maior essa concentração do Ni, indicando que este tipo de substrato com rugosidades facilita que o tempo de vida médio dos átomos na superfície seja maior do que em substratos lisos. Um comportamento completamente oposto entre os dois tipos dos substratos foi achado ao estudar o tamanho e densidades de partículas como função da temperatura T sendo ela o parâmetro de controle para a difusão dos átomos de Ni na superfície. No substrato liso, o tamanho das partículas aumentou com o aumento da temperatura e consequentemente diminuiu a densidade como esperado. Porém, para o substrato nanoestruturado o resultado foi diferente e, portanto, associado ao tipo de estresse trativo (tensil) presente nos filmes de TiN, assim como também à organização preferencial das partículas.

Por fim, a auto-organização das partículas de níquel observada nos dois tipos de substratos (liso e nanoestruturado) associou-se à deformação presente nos filmes de TiN revestindo-os. Conseguir o crescimento de partículas de níquel organizadas é interessante, já que elas cumprem a função de agir como catalisador para o crescimento de CNTs. Então, o padrão auto-organizado de ilhas serve para criar um sistema também ordenado de nanotubos interessante na aplicação de dispositivos eletrônicos. Durante o estudo foram realizadas também algumas provas de crescimento de CNTs. O processo, assim como os três passos prévios (1. Nanoestruturação, 2. Revestimento do filme de TiN e 3. Crescimento de ilhas de níquel) foi realizado sequencialmente na mesma câmara de deposição, modificando os parâmetros e elementos precursores para a formação dos nanotubos. Os resultados não foram satisfatórios, dado que durante o crescimento dos nanotubos o controle em quanto ao comprimento, orientação dos CNTs e temperatura (entre outros) é difícil, e simplesmente obteve-se o crescimento de nanotubos deitados, de comprimento muito grande (comparado com as partículas e as ondulações) sem conseguir ver a organização deles nos substratos.

Os resultados gerados nesta tese, além de serem novos e interessantes, abrem a porta à busca de novos materiais com comportamentos similares e aplicação destes em diferentes áreas da indústria, sendo sistemas relativamente de fácil obtenção.

REFERÊNCIAS

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, p. 56, 1991.
- [2] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e P. Avouris, *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer, 2001.
- [3] M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida and L. Rendón, "Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure," *Applied Physics Letters*, vol. 62, p. 657, 1993.
- [4] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert and R. E. Smalley, "Self-Assembly of Tubular Fullerenes," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, 1995.
- [5] M. Morales, S. Cucatti, J. Acuña, L. F. Zagonel, O. Antonin, M. C. Hugon, N. Marsot, B. Bouchet-Fabre, T. Minea and F. Alvarez, "Influence of the structure and composition," *Journal of Physics D: Applied physics*, vol. 46, p. 155308, 2013.
- [6] J. J. S. Acuña, *Tese de doutorado: Emissão eletrônica de nanoestruturas de carbono produzida por campos elétricos*, Campinas: UNICAMP, 2009.
- [7] B. Q. Wei, R. Vajtai, Y. Jung, J. Ward, R. Zhang, G. Ramanath and P. M. Ajayan, "Organized assembly of carbon nanotubes," *Nature*, vol. 16, 2002.
- [8] L. Yang, "Fundamentals of nanotechnology and orthopedic materials," in *Nanotechnology-Enhanced Orthopedic Materials*, Elsevier Ltd, 2015.
- [9] X. Deying, K. Zahyun, L. S. C. and S. R. J., "Nanostructures and Functional Materials Fabricated by Interferometric Lithography," *Advanced Materials*, vol. 23, p. 147, 2011.
- [10] S. Kumar, P. Bhushan and S. Bhattacharya, "Fabrication of Nanostructures with Bottom-up Approach and Their Utility in Diagnostics, Therapeutics, and Others," in *Environmental, Chemical and Medical Sensors, Energy, Environment, and Sustainability*, Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2018, p. 167.
- [11] G. M. Whitesides, J. K. Kriebel and B. T. Mayers, "Self-Assembly and Nanostructured Materials," in *Nanoscale Assembly*, Boston, MA, Springer Science+Business Media, Inc, 2005, p. 217.
- [12] N. Wongkaew, M. Simsek, C. Griesche and A. J. Baeumner, "Functional Nanomaterials and Nanostructures Enhancing Electrochemical Biosensors and Lab-on-a-Chip Performances: Recent Progress, Applications, and Future Perspective," *Chemical Reviews*, vol. 119, 2019.

- [13] M. Altissimo, "E-beam lithography for micro-/nanofabrication," *Biomicrofluidics*, vol. 4, p. 026503, 2010.
- [14] G. Liu, S. Xu and Y. Qian, "Nanofabrication of Self-Assembled Monolayers Using Scanning Probe Lithography," *Accounts of Chemical Research*, vol. 33, p. 45, 2000.
- [15] C. Daraio and S. Jin, "Synthesis and Patterning Methods," in *Nanotechnology for Biology and Medicine: At the Building Block Level*, Springer Science+Business Media, 2012, p. 27.
- [16] M. Navez, C. Sella and D. Chaperot, "Étude de l'attaque du verre par bombardement ionique," *C. R. Acad. Sci. Paris*, vol. 254, p. 240, 1962.
- [17] M. Castro, R. Gago, L. Vázquez, J. Muñoz-García and R. Cuerno, "Stress-induced solid flow drives surface nanopatterning of silicon by ion-beam irradiation," *PHYSICAL REVIEW B covering condensed matter and materials physics*, vol. 86, p. 214107, 2012.
- [18] B. Chapman, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*, New York: John Wiley & sons, 1980.
- [19] M. Castro and R. Cuerno, "Ion induced solid flow," *arXiv:1007.2144v1 [cond-mat.stat-mech]*, 2010.
- [20] P. Sigmund, "Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets," *Physical Review*, vol. 184, p. 383, 1969.
- [21] J. Muñoz-García, L. Vázquez, R. Cuerno, J. A. Sánchez-García, M. Castro and R. Gago, "Self-Organized Surface Nanopatterning by Ion Beam Sputtering," in *Toward Functional Nanomaterials. Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology*, New York, Springer, 2009, pp. 323-398.
- [22] R. M. Bradley and J. M. Harper, "Theory of ripple topography induced by ion bombardment," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 6, p. 2390, 1988.
- [23] D. Flamm, F. Frost and D. Hirsch, "Evolution of surface topography of fused silica by ion beam sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 179, p. 95, 2001.
- [24] U. Valbusa, C. Boragno and F. Buatier de Mongeot, "Nanostructuring surfaces by ion sputtering," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 8153, 2002.
- [25] B. Moon, S. Yoo, J. S. Kim, S. J. Kang, J. Munoz-García and R. Cuerno, "Ion-beam nanopatterning of silicon surfaces under codeposition of non-silicide-forming impurities," *Physical Review B*, vol. 93, p. 115430, 2016.

- [26] S. Macko, F. Frost, B. Ziberi, D. F. Forster and T. Michely, "Is keV ion-induced pattern formation on Si(001) caused by metal impurities?," *Nanotechnology*, vol. 21, p. 085301, 2010.
- [27] M. Cornejo, B. Ziberi, C. Meinecke and F. Frost, "Formation of two ripple modes on Si by ion erosion with simultaneous Fe," *Applied Surface Science*, vol. 257, p. 8659, 2011.
- [28] M. Cornejo, J. Völlner, B. Ziberi, F. Frost and B. Rauschenbach, "Ion Beam Sputtering: A Route for Fabrication of Highly Ordered Nanopatterns," in *Fabrication and Characterization in the Micro-Nano Range*, Berlin, Springer-Verlag, 2011, p. 69.
- [29] R. Cuerno and A.-L. Barabási, "Dynamic Scaling of Ion-Sputtered Surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 74, p. 4746, 1975.
- [30] A. Jilani, M. S. Abdel-wahab and A. H. Hammad, "Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating," in *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*, IntechOpen, 2017, pp. 137-149.
- [31] H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, New Mexico: Noyes Publications, 1996.
- [32] S. T. Oyama, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, New York: Capman & Hall, 1996.
- [33] B. Zega, M. Kornmann and J. Amiguet, "Hard decorative TiN coatings by ion plating," *Thin Solid Films*, vol. 45, p. 577, 1977.
- [34] A. Mumtaz and W. H. Class, "Color of titanium nitride prepared by reactive dc magnetron sputtering," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 20, p. 345, 1982.
- [35] R. Buhl, H. K. Pulker and E. Moll, "TiN coatings on steel," *Thin Solid Films*, vol. 80, p. 265, 1981.
- [36] R. L. Hatschek, *Am. Mach. Special Report*, vol. 752, p. 129, 1983.
- [37] E. Valkonen, T. Karlsson, B. Karlsson and B. O. Tohansson, "Selective Transmission Of Thin TiN-Films," in *Proceedings of SPIE 1983 Thin Film Technologies I*, 1983.
- [38] M. Wittmer, B. Studer and H. Melchior, "Electrical characteristics of TiN contacts to N silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 52, p. 5722, 1981.
- [39] Y. Dahman, H. Javaheri, J. Chen and B. A.-C. Sulaiman, "NANOPARTICLES," in *Nanotechnology and Functional Materials for Engineers*, Elsevier Inc, 2017, p. 93.

- [40] P. Jensen, "Growth of nanostructures by cluster deposition: Experiments and simple models," *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, p. 1696, 1999.
- [41] D. M. Schaefer, A. Patil, R. P. Andres and R. Reifengerger, "Elastic properties of individual nanometer-size supported gold clusters," *Physical Review B*, vol. 51, p. 5322, 1995.
- [42] F. Juillerat, H. H. Solak, P. Bowen and H. Hofmann, "Fabrication of large-area ordered arrays of nanoparticles on patterned substrates," *Nanotechnology*, vol. 16, p. 1311, 2005.
- [43] A. Le Bris, F. Maloum, J. Teisseire and F. Sorin, "Self-organized ordered silver nanoparticle arrays obtained by solid state dewetting," *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 203102, 2014.
- [44] Y. k. Mishra, S. Mohapatra, D. Kabiraj, B. Mohanta, N. P. Lalla, J. C. Pivin and D. K. Avasthi, "Synthesis and characterization of Ag nanoparticles in silica matrix by atom beam sputtering," *Scripta Materialia*, vol. 56, p. 629, 2007.
- [45] P. Asanithi, S. Chaikun and P. Limsuwan, "Growth of Silver Nanoparticles by DCMagnetron Sputtering," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, p. 1, 2012.
- [46] A. Hannour, L. Bardotti, B. Prével, E. Bernstein, P. Mélinon, A. Perez, J. Gierak, E. Bourhis and D. Mailly, "2D arrays of CoPt nanocluster assemblies," *Surface Science*, vol. 594, pp. 1-11, 2005.
- [47] T. W. Oates, A. Keller, S. Noda and S. Facsko, "Self-organized metallic nanoparticle and nanowire arrays from ion-sputtered silicon templates," *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 063106, 2008.
- [48] A. Perez, P. Mélinon, V. Dupuis, L. Bardotti, B. Masenelli, F. Tournus, B. Prével, J. Tuillon-Combes, E. Bernstein, A. Tamion, N. Blanc, D. Taïnoff, O. Boisson and G. Guiraud, "Functional nanostructures from clusters," in *International Journal of Nanotechnology*, Inderscience Enterprises Ltd, 2010, p. 523.
- [49] J. R. Davis , ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys, Ohio: ASM International, 2000.
- [50] D.-L. Sun, B.-W. Zhao, J.-B. Liu, H. Wang and H. Yan, "Application of nickel oxide nanoparticles in electrochromic materials," *Ionics*, vol. 23, p. 1509, 2017.
- [51] W. K. Burton , N. Cabrera, F. C. Frank and N. F. Mott, "The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces," *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 243, p. 299, 1951.

- [52] V. V. Gal, P. L. Gruzin and G. K. Yudina, "An investigation of the surface self-diffusion of nickel," *Physica Status Solidi*, vol. 15, p. 659, 1973.
- [53] J. Sehested, "Sintering of nickel steam-reforming catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 217, p. 417, 2003.
- [54] Z. Zhang and M. G. Lagally, "Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth," *Science*, vol. 276, p. 377, 1997.
- [55] P. Hammer, N. M. Victoria and F. Alvarez, "Electronic structure of hydrogenated carbon nitride films," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 16, p. 2941, 1998.
- [56] H. R. Kaufman, "Technology of ion beam sources used in sputtering," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 15, 1978.
- [57] B. Ziberi, M. Cornejo, F. Frost and B. Rauschenbach, "Highly ordered nanopatterns on Ge and Si surfaces by ion beam sputtering," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 224003, 2009.
- [58] S. Mändl, "Increased Biocompatibility and Bioactivity after Energetic PVD," *Materials*, vol. 2, p. 1341, 2009.
- [59] C. Figueroa, E. Ochoa and F. Alvarez, "Influence of the ion mean free path and the role of oxygen in nitriding processes," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, p. 2243, 2003.
- [60] D. A. Bruker, *User Manual*, Karlsruhe: Bruker AXS GmbH, 2009.
- [61] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, Berlin: Springer, 1996.
- [62] J. J. Yeh and I. Lindau, "Atomic Subshell Photoionization Cross Sections and Asymmetry Parameters: $1 \leq Z \leq 103$," *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 32, p. 1, 1985.
- [63] J. D. Joannopoulos and G. Lukovsky, *Topics in Applied Physics*, Berlin: Springer, 1984.
- [64] D. A. Shirley, "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold," *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 5, p. 4709, 1972.
- [65] M. Morales, R. B. Merlo, R. Droppa Jr and F. Alvarez, "Self-organized 2D Ni particles deposited on," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, p. 195303, 2014.
- [66] P. Y. Jouan, M. C. Peignon, C. Cardinaud and G. Lempérière, "Characterisation of TiN coatings and of the TiN/Si interface by X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy," *Applied Surface Science*, vol. 68, p. 595, 1993.

- [67] J. A. Dumesic, S. A. Stevenson, R. D. Sherwood and R. T. K. Baker, "Migration of nickel and titanium oxide species as studied by in situ scanning transmission electron microscopy," *Journal of Catalysis*, vol. 99, p. 79, 1986.
- [68] R. Machunze and G. C. Janssen, "Stress and strain in titanium nitride thin films," *Thin Solid Films*, vol. 517, p. 5888, 2009.
- [69] G. Abadias, E. Chason, J. Keckes, M. Sebastiani, G. B. Thompson, E. Barthel, G. L. Doll, C. E. Murray, C. H. Stoessel and L. Martinu, "Review Article: Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 36, p. 020801, 2018.
- [70] L. B. Freund and S. Suresh, "Film stress and substrate curvature," in *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*, Cambridge University Press, 2004, pp. 86-153.
- [71] J. Narayan, P. Tiwari, X. Chen, J. Singh, R. Chowdhury e T. Zheleva, "Epitaxial growth of TiN films on (100) silicon substrates by laser physical vapor deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 61, p. 1290, 1992.
- [72] S. Cucatti, *Tese de doutorado: Influência do bombardeamento iônico com gases nobres nas tensões residuais em semicondutores covalentes e ligas metálicas*, Campinas: UNICAMP, 2018.
- [73] A. K.-V. S. W. G. a. C. J. P. Alexander V. Naumkin, *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*, 2012.
- [74] R. E. Honig and D. A. Kramer, "Vapor Pressure Data for the Solid and Liquid Elements," in *RCA Review* 30, 1969, p. 285.
- [75] S. Pandya, A. R. Damodaran, R. Xu, S.-L. Hsu, J. C. Agar and L. W. Martin, "Strain-induced growth instability," *Scientific Reports*, vol. 6, p. 26075, 2016.
- [76] R. Schuster, H. Röder, K. Bromann, H. Brune and K. Kern, "Stress relief via island formation of an isotropically strained bimetallic surface layer: The mesoscopic morphology of the Ag/Pt (111) surface alloy," *Physical Review B*, vol. 54, p. 13476, 1996.
- [77] C. . P. Fucetola, A. A. Patel, E. E. Moon, T. B. O'Reilly and H. I. Smith, "Coherent diffraction lithography: Periodic patterns via mask-based," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 27, p. 2947, 2009.

- [78] L. Stuerzebecher, T. Harzendorf, U. Vogler, U. D. Zeitner and R. Voelkel, "Advanced mask aligner lithography: Fabrication of periodic patterns using pinhole array mask and Talbot effect," *Optics Express*, vol. 18, p. 19485, 2010.
- [79] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler and J. P. Biersack, "SRIM - The stopping and range of ions in matter," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, p. 1818, 2010.
- [80] B. Ziberi, F. Frost, T. Höche and B. Rauschenbach, "Ripple pattern formation on silicon surfaces by low-energy ion-beam erosion: Experiment and theory," *Physical Review B*, vol. 72, p. 235310, 2005.
- [81] M. Teichmann, J. Lorbeer, B. Ziberi, F. Frost and B. Rauschenbach, "Pattern formation on Ge by low energy ion beam erosion," *New Journal of Physics*, vol. 15, p. 103029, 2013.
- [82] M. A. Lively, S. X. Bennett and J. P. Allain, "Molecular dynamics studies of ion beam implantation and patterning of silicon:," *Physical Review B*, vol. 97, p. 235443, 2018.
- [83] S. Facsko, T. Bobek, A. Stahl, H. Kurz and T. Dekorsy, "Dissipative continuum model for self-organized pattern formation during ion-beam erosion," *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 69, p. 153412, 2004.
- [84] P. F. Fewster, "Reciprocal space mapping," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 22, p. 69, 1997.
- [85] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, Berlin: Wiley-VCH, 2006.
- [86] S. Cucatti, E. Ochoa, M. Morales, R. Droppa Jr, J. Garcia, H. C. Pinto, L. F. Zagonel, D. Wisnivesky, C. Figueroa and F. Alvarez, "Effect of bombarding steel with Xe⁺ ions on the surface nanostructure," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 149, p. 261, 2015.
- [87] M. Morales, R. Droppa, C. A. Figueroa, A. R. Zanatta and F. Alvarez, "Self-organized nickel nanoparticles on nanostructured silicon substrate intermediated by a titanium oxynitride (TiN_xO_y) interface," *AIP Advances*, vol. 8, p. 015025, 2018.
- [88] H. Brune, K. Bromann, H. Röder, K. Kern, J. Jacobsen, P. Stoltze, K. Jacobsen and J. No/rskov, "Effect of strain on surface diffusion and nucleation," *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 52, p. R14380, 1995.
- [89] G. Hong, Y. Chen, P. Li and J. Zhang, "Controlling the growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces using metal and non-metal catalysts," *CARBON*, vol. 50, p. 2067, 2012.

- [90] M. H. Rummeli, A. Bachmatiuk, F. Börrnert, F. Schäffel, I. Ibrahim and B. Büchner, "Synthesis of carbon nanotubes with and without," *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, p. 303, 2011.
- [91] Y. Wang, Z. Luo, B. Li, P. S. Ho, Z. Yao, L. Shi, E. N. Bryan and R. J. Nemanich, "Comparison study of catalyst nanoparticle formation and carbon nanotube growth:," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, p. 124310, 2007.
- [92] B. Bouchet-Fabre, M. Pinault, E. Foy, M. C. Hugon, T. Minéa and M. Mayne-L'Hermite, "Interface study between nanostructured tantalum nitride films and carbon nanotubes grown by chemical vapour deposition," *Applied Surface Science*, vol. 315, p. 510, 2014.
- [93] E. A. Ochoa, C. Figueroa, T. Czerwicz and F. Alvarez, "Enhanced nitrogen diffusion induced by atomic attrition," *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 254109, 2006.
- [94] R. Wang, J. Lang, Y. Liu, Z. Lin and X. Yan, "Ultra-small, size-controlled Ni(OH)₂ nanoparticles: elucidating the relationship between particle size and electrochemical performance for advanced energy storage devices," *NPG Asia Materials*, vol. 7, p. e183, 2015.
- [95] J. Kudr, Y. Haddad, L. Richtera, Z. Heger, M. Cernak, V. Adam and O. Zitka, "Review: Magnetic Nanoparticles: From Design and Synthesis to Real World Applications," *Nanomaterials*, vol. 7, p. 243, 2017.
- [96] C. Bittencourt, A. Felten, J. Ghijsen, J. J. Pireaux, W. Drube, R. Erni and G. Tendeloo, "Decorating carbon nanotubes with nickel nanoparticles," *Chemical Physics Letters*, vol. 436, p. 368, 2007.
- [97] J. Sehested, J. A. P. Gelten, I. N. Remediakis, H. Bengaard and J. K. Nørskov, "Sintering of nickel steam-reforming catalysts:," *effects of temperature and steam and hydrogen pressures*, vol. 223, p. 432, 2004.
- [98] A. A. Gal, P. L. Gruzin and G. K. Yudina, "An investigation of the surface self-diffusion of nickel," *Physica Status Solidi A*, vol. 15, p. 659, 1973.
- [99] J. Conde, G. Doria and P. Baptista, "Noble Metal Nanoparticles Applications in Cancer. Review Article," *Journal of Drug Delivery*, vol. 2012, pp. 1-12, 2012.
- [100] E. Kim and M. H. W. Chan, "Observation of Superflow in Solid Helium," *Science*, vol. 305, p. 1941, 2004.
- [101] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.

APÊNDICES

Apêndice I- Simulações

Com o intuito de estudar previamente o comportamento dos materiais a serem utilizados durante o processo de bombardeamento com feixe de íons foram realizadas simulações analisando o efeito do tipo de gás e como interage com dois sustratos diferentes semicondutores. As simulações foram realizadas como o software SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [79] que estuda o efeito de íons energeticamente carregados com os átomos da matéria.

I-1 BOMBARDEAMENTO COM ÍONS DE GASES INERTES

O tipo de gás de bombardeamento é de importância relevante durante o processo de nano-estruturação, já que pode controlar a interação entre os íons do gás e o substrato [57], a eficiência de pulverização catódica (*sputtering yield*) entre outros parâmetros [18]. Utilizou-se gases nobres (hélio, neônio, argônio, criptônio, xenônio ou radônio), por serem inertes, nas condições de trabalho dos experimentos realizados na presente tese. Em geral, o gás argônio é o mais utilizado neste tipo de processos, por ser mais barato e acessível. No entanto, durante o *sputtering* os átomos dos gases interagem diferente com as camadas superficiais, devido às características de peso ou tamanho atômico, de modo que o intervalo de camadas superficiais que são atingidas pelos íons varia. Por outro lado, gases como o xenônio e o criptônio também são utilizados no processo de bombardeamento e, apresentam resultados similares na criação de padrões com os substratos. Diferentes trabalhos [57], [80], [81], [82] tem estudado o efeito de vários gases sob o bombardeamento nos substratos para determinar a interação durante o processo.

Com o intuito de poder determinar o efeito dos íons no tipo de gás durante o processo de nano-estruturação de substratos semicondutores cristalinos, utilizou-se o software SRIM

para avaliar o alcance dos íons de distintos gases bombardeando a 500 eV substratos de silício perpendicularmente ao substrato. Na

Figura 51 mostramos o comportamento do alcance dos íons e a dispersão como função do número atômico dos gases precursores dos íons incidentes.

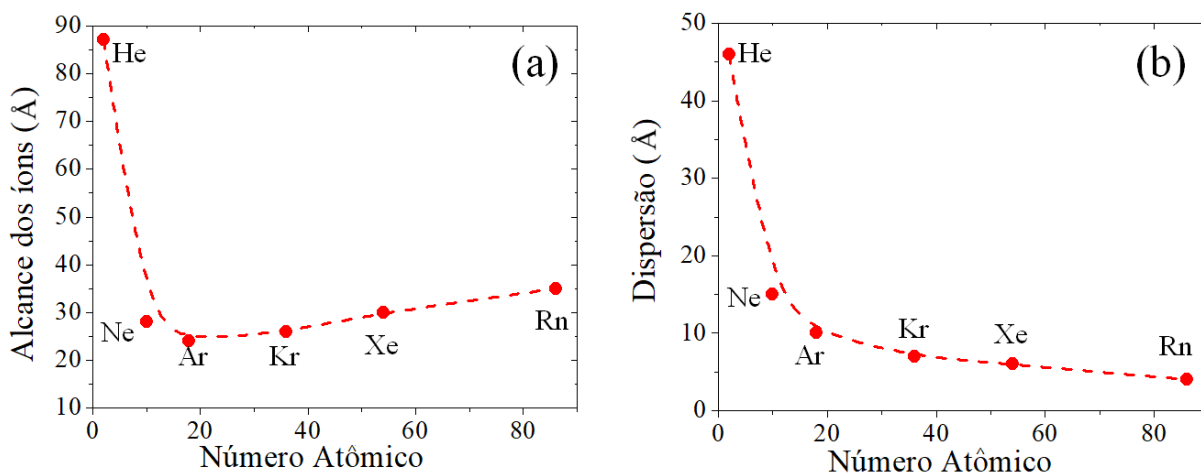


Figura 51. Simulação SRIM do (a) alcance de penetração na superfície do substrato de silício utilizando 500 eV de energia e com incidência perpendicular ao alvo e (b) a sua dispersão correspondente.

A simulação se realiza num substrato semiconductor de silício, de 600 μm de espessura, sendo bombardeado com íons de diferentes gases nobres a 500 eV e perpendicular à superfície.

No comportamento do gráfico observado na

Figura 51 a penetração de alcance dos íons aumenta com o número atômico, como consequência da baixa densidade do substrato de silício, fazendo com que átomos maiores penetrem mais do que elementos com átomos menores como o de argônio. A dispersão, no entanto, diminui com o número atômico, isto significa que, embora a média de íons tem uma penetração menor para gases com número atômico pequeno, alguns destes íons irão atingir camadas ainda mais profundas e, portanto, a camada afetada pelo bombardeamento vai ser mais espessa. Este fato deve-se a que átomos de tamanho menor conseguem penetrar mais facilmente nos interstícios da rede cristalina do substrato, podendo atingir camadas mais profundas.

I-2 EFEITO DO ALCANCE DOS ÍONS EM SUBSTRATOS DE SI E GE

Como complemento, e com o intuito de investigar o efeito do bombardeamento no substrato de germânio e compará-lo com o efeito sofrido no silício, foi realizada a simulação no SRIM para estes dois substratos, mudando o seu ângulo e a energia dos íons incidentes (Figura 52).

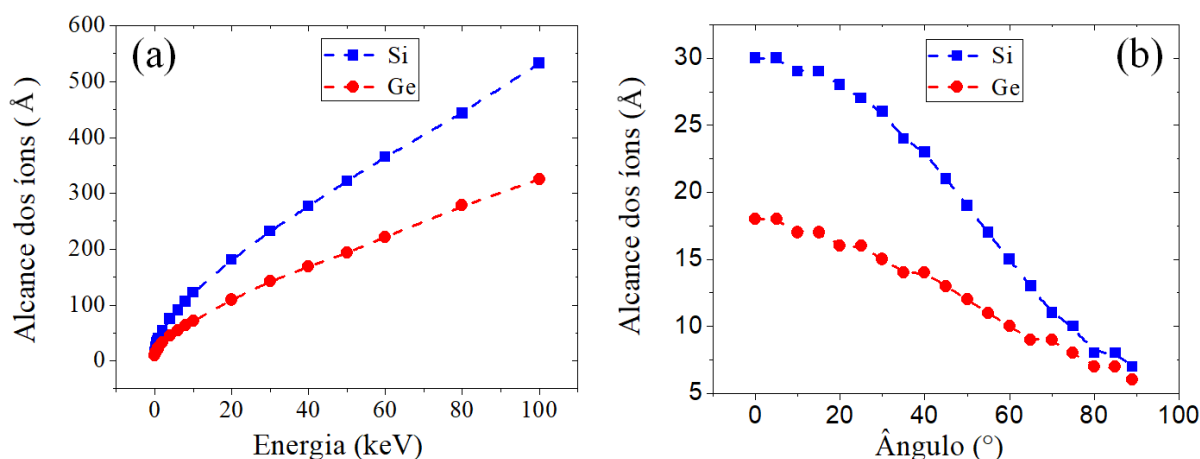


Figura 52. Simulação SRIM do alcance dos íons em substratos de silício e germânio como função de (a) a energia de bombardeamento e (b) o ângulo de incidência dos íons sob a superfície.

Embora o comportamento seja muito similar para ambos substratos, observa-se tanto para a variação da energia quanto para o ângulo de incidência que, com o substrato de germânio a penetração dos íons é menor, em comparação com o substrato de silício. Um menor alcance no segundo substrato está associado principalmente ao fato de que a densidade é significativamente maior para o germânio, do que para o silício (ver Tabela 6). Embora a energia de ligação seja maior para o silício, sua baixa densidade permite que os íons permeiem camadas mais internas.

Tabela 6. Propriedades dos semicondutores de Silício e Germânio [79].

Propriedade	Silício	Germânio
Estrutura cristalina	FCC	FCC
Energia de ligação superficial (eV)	4.7	3.88
Densidade (g/cm ³)	2.321	5.323

Com isto, o germânio resulta em um material importante para se estudar no processo de nanoestruturação de superfícies. Ao longo desta tese, foi trabalhado unicamente o substrato de

silício por ser mais comum e o mais utilizado na criação de dispositivos, mas sempre deixando em aberto o potencial de outros substratos como o germânio.

Apêndice II- Propriedades de alguns materiais utilizados

Duas tabelas associadas as propriedades e características típicas do TiN e o Ni são apresentadas como complemento à escolha destes materiais para o desenvolvimento desta tese.

Tabela 7. Propriedades do TiN a temperatura ambiente [31], [32]

Propriedade	TiN
Estrutura	FCC (NaCl)
Composição	TiN _{0.6} -TiN _{1.1}
Cor	Dourado
Ponto de fusão	2950°C
Condutividade térmica	30 Watt/m·K
Resistividade elétrica	20±10 μΩ·cm
Dureza Vickers	18-24 GPa
Módulo de elasticidade	251 GPa
Entalpia de Formação	-80.47 kcal/mol

Tabela 8. Propriedades do Níquel a temperatura ambiente.

Propriedade	Ni
Estrutura	FCC
Cor	branco-prateada
Ponto de fusão	1455°C
Condutividade térmica	90.7 Watt/m·K
Condutividade elétrica	14.3x10 ⁶ S/m
Calor específico	440 J/(K·kg)
Entalpia de vaporização	340.4 kJ/mol
Entalpia de Fusão	17.47 kJ/mol

Apêndice III- Congressos e eventos

- MIATEC-RSD 2015, Self-organized Ni particles deposited on TiN_xO_y coated nanostructured crystalline silicon. Paris, France 2015 (Apresentação Oral / Congresso).
- PSE 2014, Self-organized Ni particles deposited on TiN_xO_y coated ion patterned Si substrate is carbon nanotubes growth. 2014. (Apresentação de Poster / Congresso).
- XII Encontro da SBPMat, 2-D self-organized pattern of Ni particles deposited on TiN coated Si crystal sculpted by ion beam Bombarding. 2013. (Apresentação Oral / Congresso).
- IVC-19/ICN+T 2013/ICSS-15/ITFPC 2013/MIATEC 2013/CIP 2013/RSD 2013 Congress, 2-D lattice Ni nano-particles self-organized growth on titanium nitride coated Si crystal previously sculpted by low energy ion beam. 2013. (Apresentação Oral / Congresso).
- PSE 2012. Influence of the nano-structure and composition of titanium nitride substrate based on the carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition. 2012. (Apresentação Oral / Congresso).

Apêndice IV- Artigos publicados

IV.1 ARTIGOS PUBLICADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESTA PESQUISA:

- **Morales M.**, Droppa R., de Mello S. R. S., Figueroa C. A., Zanatta A. R. & Alvarez F., Selforganized nickel nanoparticles on nanostructured silicon substrate intermediated by a titanium oxynitride (TiN_xO_y) interface, *AIP Advances* **8**, 015025 (2018).
- **Morales, M**; Merlo, RB; Droppa, R; ALVAREZ, F. Self-organized 2D Ni particles deposited on titanium oxynitride-coated Si sculpted by a low energy ion beam. *Journal of Physics.D, Applied Physics*, v. 47, p. 195 303 2014.
- **Morales, M**; CUCATTI, S; ACUÑA, JJS; ZAGONEL, LF; Antonin O; HUGON, MC; Marsot, N; BOUCHET-Fabre, B; MINEA, T; ALVAREZ, F. Influence of the structure and composition of titanium nitride substrates on carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition. *Journal of Physics. D, Applied Physics (Print)*, v. 46, p. 155308, 2013.

IV.2. ARTIGOS PUBLICADOS COMO COLABORAÇÃO DE TEMAS ASSOCIADOS À PESQUISA:

- CUCATTI, S.; OCHOA, EA; **Morales, M.**; Droppa, R.; GARCIA, J.; PINTO, HC; ZAGONEL, LF; Wisnivesky, D.; FIGUEROA, CA; ALVAREZ, F.. Effect of Bombarding steel with Xe + ions on the surface nanostructure and on pulsed plasma nitriding process. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 149-150, p. 261-269, 2015.
- SCOCA, D.; **Morales, M.**; Merlo, R.; ALVAREZ, F.; ZANATTA, AR. Photoluminescence and compositional-structural properties of ion-beam sputter deposited Er-doped TiO_2-xN_x films: Their potential as a temperature sensor. *Journal of Applied Physics*, vol. 117, p. 205 304 2015.
- CEMIN, Felipe; BIM, LETÍCIA T; LEIDENS, LEONARDO M; **MORALES, MÓNICA**; Baumvol, ISRAEL JR; ALVAREZ, FERNANDO; FIGUEROA, CARLOS A. Identification of the chemical bonding adhesion prompting of aC: H thin films on ferrous alloy intermediated by the SiC_x : H layer buffer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, p. 150702114303006, 2015.

- Droppa JR, R.; PINTO, HC; GARCIA, J.; OCHOA, EA; **Morales**, M.; CUCATTI, S.; ALVAREZ, F.. Influence of ion-beam bombardment on the physical properties of 100Cr6 steel. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 147, p. 105-112, 2014.
- TRENTIN, RONALDO E.; FLAG, ALINE L.; CEMIN, Felipe; **MORALES**, MÓNICA; AMORIM, CINTIA LG; AGUZZOLI, CAESAR; ALVAREZ, FERNANDO; Baumvol, ISRAEL JR; FARIAS, MCM; FIGUEROA, CARLOS A. Physicochemical, structural, mechanical, and tribological characteristics of Si₃N₄-MoS₂ thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, vol. 254, p. 327-332, 2014.
- SMILGYS, B.; GUEDES, S.; **Morales**, M.; ALVAREZ, F.; HADLER, JC; RABBIT, PRP; SIQUEIRA, PTD; Alencar, I.; SOARES, CJ; CURVO, EAC. Boron thin films and CR-39 detectors in BNCT: A method to measure the $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$ reaction rate. *Radiation Measurements*, Vol. 50, p. 181-186, 2013.
- OCHOA, EA; Droppa, R.; BASSO, OFR; **Morales**, M.; CUCATTI, S.; ZAGONEL, LF; Czerwicz, T.; DOS SANTOS, MC; FIGUEROA, CA; ALVAREZ, F.. The effect of noble gas Bombarding on nitrogen diffusion in steel. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 143, p. 116-123, 2013.

Apêndice V- Prêmio

2013

Bernhard Gross prize to the best work of students presented at the XII Meeting of SBPMat, Brazilian Society of Materials Research.