

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



**ESTABILIDADE TÉRMICA DE NANOAGLOMERADOS
METÁLICOS EM DIELÉTRICOS**

Cristiane Marin

Tese de Doutorado

Porto Alegre, 23 de Janeiro de 2017.

Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior –CAPES.

Universidade Federal do Rio Grande Do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Estabilidade térmica de nanoaglomerados metálicos em dielétricos

Cristiane Marin

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos pré-requisitos para obtenção do título de doutora em Ciências dos Materiais.

Porto Alegre, 23 de Janeiro de 2017.

"Imagination is more important than knowledge. For knowledge is limited, whereas imagination embraces the entire world, stimulating progress, giving birth to evolution."

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que, de alguma forma, contribuíram para que essa tese se tornasse real.

Primeiramente aos meus pais, que me deram todo o apoio para continuar meus estudos em uma cidade diferente. As minhas irmãs, que em meio a muitas crises de choro sempre estiveram dispostas a me ajudar; seja me fornecendo um ombro ou me incentivando a continuar.

Ao meu orientador Paulo que sempre esteve ao meu lado, me apoiando em todas as decisões tomadas durante este tempo de doutorado. Obrigada por me apoiar quando resolvi não só fazer o doutorado mas ministrar aulas. Obrigada por entender que o tempo se tornou menor e por acreditar, principalmente agora na reta final, que daria certo. Obrigada por estar sempre disposto a tirar minhas dúvidas me fornecendo mais conhecimento.

A todos os amigos que Porto Alegre me concedeu. Aos amigos e colegas que a UFRGS adicionou ao meu círculo de amizades, em especial aos colegas e técnicos do Laboratório de Implantação Iônica. Seria injusto eu deixar de ressaltar que fiz amigos não só neste laboratório como em todos os laboratório os quais acabei fazendo análises, então obrigada a todos vocês.

Aos grandes amigos que sempre estiveram perto, Alan P. Kauling, Luciane Calabria, Pâmela Mantey, Lívia Elisabeth Brandão, Chiara Nascimento, Paulo Cesar Badin, Fernanda Miotto e Thais Muraro. Vocês entraram na minha vida para fazer parte dela para sempre. Vocês foram os que sempre acreditaram que no final tudo sempre daria certo, muitíssimo obrigada.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO NO PROCESSO DE SÍNTESE POR FEIXES IÔNICOS	17
2.1.1	Nucleação clássica.....	18
2.1.2	Nucleação não clássica.....	20
2.1.3	Processo de crescimento.....	22
2.2	AGLOMERADOS ATÔMICOS E ESTABILIDADE TÉRMICA	24
2.3	MATRIZES DIELÉTRICAS	27
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	29
3.1	OBTENÇÕES DOS FILMES	29
3.1.1	Filmes de dióxido de silício	29
3.1.2	Filmes de nitreto de silício	30
3.2	IMPLANTAÇÃO IÔNICA	32
3.2.1	Acelerador de íons.....	32
3.2.2	Interação dos íons com a matéria	33
3.3	TRATAMENTOS TÉRMICOS	35
3.4	TÉCNICAS DE ANÁLISE	37
3.4.1	Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS).....	37
3.4.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	40
4	RESULTADOS.....	48
4.1	FORMAÇÃO DE NANOAGLOMERADOS DE Sn EM SUBSTRATO DE NITRETO DE SILÍCIO.....	48
4.2	FORMAÇÃO DE NANOAGLOMERADOS DE Pb EM SUBSTRATO DE NITRETO DE SILÍCIO.....	60
4.3	FORMAÇÃO DE NANOAGLOMERADOS DE Bi EM SUBSTRATO DE NITRETO DE SILÍCIO.....	69
4.4	FORMAÇÃO DE NANOAGLOMERADOS DE Au EM SUBSTRATO DE NITRETO DE SILÍCIO.....	77
5	CONCLUSÕES	84
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Medidas de espectroscopia de fótons ultravioleta [3] mostram que as propriedades do material dependem do tamanho do nanoaglomerado. Energia variando drasticamente com a inserção de um átomo para aglomerados com menos de 100 átomos.....	14
Figura 2. Representação esquemática de um dispositivo de memória flash não volátil em (a) e em (b) dispositivo de processamento de um único elétron. [20,21].....	15
Figura 3. Ilustração esquemática dos processos de nucleação e crescimento de nanopartículas em uma matriz implantada. (Adaptado de [25]).	18
Figura 4. Variação da energia livre de <i>Gibbs</i> (ΔG) de cada um dos termos da equação (2) em função do raio (R). (Adaptado de [4])......	19
Figura 5. Esquema da nucleação heterogênea de uma partícula da fase β na interface entre as fases SiO ₂ /Si. [Extraído de 27].....	21
Figura 6. Representação esquemática do processo de <i>Ostwald Ripening</i> . As partículas formadas (círculos azuis) crescem sustentadas pelo campo do soluto (representado pelos círculos verdes).	22
Figura 7. Perfis de concentração para processos controlados por: (a) reação; (b) difusão e (c) difusão de um sistema com alta densidade de partículas. [Extraído de 27].	23
Figura 8. Temperatura de fusão (a) e calor latente (b) para nanoaglomerados de alumínio com 25 a 128 átomos. Extraído de [31]	25
Figura 9. Dependência do ponto de fusão e do coeficiente de difusão de partículas de ouro encapsuladas em sílica com o diâmetro da partícula. (Extraído de [34])......	26
Figura 10. Diagrama de bandas típicos para metais, semicondutores e isolantes. Adaptado de [39]	28
Figura 11. Relação entre a espessura do óxido formado de acordo com o tempo de oxidação. [42]	30
Figura 12. Representação esquemática da geração de plasma em uma atmosfera de nitrogênio e argônio acima do alvo. As linhas pretas representam o campo magnético que confina o plasma na região acima do alvo. A nuvem roxa representa o plasma formado pela atmosfera de argônio (gás inerte) e nitrogênio (gás reagente).	31
Figura 13. Poder de freamento eletrônico e nuclear em função da energia do feixe incidente.	34

Figura 14. Perfil de implantação de íons de bismuto implantados em uma matriz de SiO ₂ (200 nm) sobre um substrato de silício obtidos utilizando o programa SRIM [46].	34
Figura 15. Foto ilustrativa da estufa (acima e à direita) utilizada para o envelhecimento das amostras durante 100 h à 200 °C e, do forno com o sistema de vácuo (acima e à esquerda) utilizado para o recozimento das amostras em temperaturas que podem atingir 1100 °C durante um tempo de 1 h.	36
Figura 16. Espectro esquemático de retroespalhamento Rutherford para um filme fino AB sobre um substrato C.	37
Figura 17. Esquema ilustrativo dos processos de perda de energia para retroespalhamento a partir da superfície e ao longo da amostra.	38
Figura 18. Espectro de RBS em contagens versus energia para uma amostra implantada com Au sobre uma matriz de SiO ₂ /Si e analisada com um feixe de ⁴ He ⁺ com 1,2 MeV de energia. Espectro da implantação de Au no filme de Si ₃ N ₄ sem tratamento térmico (tabela 4).	39
Figura 19. Visão esquemática e transversal de um microscópio eletrônico de transmissão. [Adaptado de 57].	41
Figura 20. Figura ilustrativa dos principais processos de espalhamento do feixe de elétrons ao interagir com a amostra [Adaptado de 58].	42
Figura 21. Esquema do arranjo experimental utilizado na confecção das amostras para análise por MET. A amostra passa por processo de colagem e serragem seguidos dos desbastes mecânico e iônico.	43
Figura 22. Representação esquemática das técnicas de contraste utilizadas nas observações MET. Em (a) Contraste de massa-espessura, (b) Contraste de difração, (c) Contraste de fase, (d) Contraste Z. Observa-se também em (e) uma microscopia apresentando alguns dos contrastes citados anteriormente e em (f) microscopia obtida através de contraste Z [60].	46
Figura 23. Espectro de RBS, em função da energia, para os filmes implantados e tratados termicamente relacionados na Tabela 4.	49
Figura 24. Microscopias da amostra com implantação de Sn em matriz de nitreto de silício após recozimento, amostra 9 da Tabela 4. Observa-se em (a) íons de Sn implantados na região central da matriz de nitreto de silício (região clara); em (b) a matriz de nitreto de silício sem implantação e em (c) região central do filme de nitreto com Sn em alta magnificação com a presença de nanoaglomerados de Sn.	51
Figura 25. Perfis de concentração de Sn (linha branca) sobrepostos a imagens de MET em geometria de seção transversal das amostras tratadas termicamente em vácuo por 0,5 h nas temperaturas de (a) 700 °C, (b) 900 °C e (c) 1100 °C [62].	52

Figura 26. Perfis de concentração de Sn, obtidos por RBS dos filmes de SiO ₂ /Si após a implantação com Sn ($\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $E = 300 \text{ keV}$) para diferentes temperaturas de envelhecimento em ar durante 100 h seguidas de recozimentos durante 6 h a 1100°C em vácuo [27].	53
Figura 27. Perfis de concentração de Sn, obtidos por RBS dos filmes de Si ₃ N ₄ /Si após a implantação com Sn para envelhecimentos ao ar (200 °C, 200 h) seguidas de recozimentos durante 1 h a 1100°C em vácuo para diferentes temperaturas.	53
Figura 28. Perfil de concentração de Sn sobreposto a imagem de TEM em geometria de seção transversal da amostra envelhecida a 250 °C por 100 h e recozida a 1100 °C [27].	54
Figura 29. Estrutura prolata do precipitado contendo 10 átomos de Sn (Sn ₁₀). Estado fundamental em (a) e seus isômeros em (b) - (g) de Sn ₁₀ . A energia de excitação em relação ao estado fundamental é mostrado como ΔE [67].	55
Figura 30. Diagrama de fases do Sn da temperatura de fusão em função da pressão. [72] A região dentro do círculo mostra o regime de pressão dos aglomerados estudados.	57
Figura 31. Perfis de concentração para processos controlados por (a) reação, (b) difusão. A curva (c) refere-se ao sistema com alta densidade controlado por difusão e a curva (d) sistema com baixa densidade controlado por difusão.	58
Figura 32. Diagrama de fases para Si e Sn. [73]	59
Figura 33. Perfis de concentração de Pb, obtidos por RBS em matriz de Si ₃ N ₄ em função da profundidade de implantação. Para a amostra como implantada, envelhecida (200 °C/100 h), recozida (1100 °C) e envelhecida e recozida (200 °C/100 h + 1100 °C).	61
Figura 34. Micrografias da amostra como implantada contendo Pb. (a) imagem em seção transversal apresentando visão do filme inteiro evidenciando a formação de cavidades que aparecem na forma de discos mais claros (campo claro, <i>underfocus</i>). (b) imagem com maior ampliação evidenciando discos escuros atribuídos a pequenos aglomerados de Pb (campo claro, <i>underfocus</i>).	62
Figura 35. Distribuição do tamanho médio das bolhas de N ₂ da amostra com implantação de chumbo na matriz de nitreto de silício. Amostra como implantada, sem nenhum tratamento térmico.	63
Figura 36. Micrografia da amostra de Pb implantado em Si ₃ N ₄ envelhecido e recozido a 1100 °C em (a) visão geral do filme contendo Pb com imagem <i>underfocus</i> e em (b) visão central dos aglomerados de Pb na matriz de nitreto de silício com imagens <i>overfocus</i> .	64
Figura 37. Diagrama de fases do Pb para temperatura de fusão em função da pressão [68]. A região dentro do círculo mostra o regime de pressão dos aglomerados de Pb estudados.	65

Figura 38. Diagrama de fases para Si e Pb. [77].....	66
Figura 39. Perfis de concentração de Pb em função da profundidade das amostras como-implantada com $\phi = 0,5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ e recozida direto a 1100 °C por 1 h em regime de alto vácuo. [32]	67
Figura 40. Imagens de MET da amostra (a) como-implantada, onde não ocorre a formação de partículas observáveis por MET, e da amostra (b) recozida a 1100 °C, com as partículas de Pb distribuídas no filme de óxido de Si e na interface SiO ₂ /Si. [32].....	68
Figura 41. Perfis de concentração de Bi em função da profundidade para as amostras relacionadas na tabela 7.....	70
Figura 42. Microscopias da implantação de Bi na matriz de nitreto de silício. Em (a) amostra como implantada e envelhecida (200 °C/100 h), em (b) amostra envelhecida e recozida (200 °C/100 h +1100 °C/1 hora).	71
Figura 43. Diagrama de fases, temperatura em função da pressão para o bismuto [68]. A região dentro do círculo mostra o regime de pressão dos <i>nanoaglomerados</i> de Bi estudados neste trabalho.....	72
Figura 44. Diagrama de fases Bi-Si. [78].....	73
Figura 45. Espectro de RBS de Concentração em função da profundidade da implantação para os filmes tratados termicamente relacionados na Tabela 8. Em (a) amostra sem tratamento térmico e em baixas temperaturas, em (b) tratamentos térmicos de 900 °C e 1100 °C.	75
Figura 46. Microscopias das amostras implantadas com Bi e (a) recozida a 700 °C, (b) enve. + recoz. 700 °C, (c) recozida a 900 °C, (d) enve. + recoz. 900 °C, (e) recozida a 1100 °C e (f) env. + recoz. 1100 °C.....	77
Figura 47. Espectro de RBS de concentração em função da profundidade de implantação para os filmes implantados e tratados termicamente relacionados na Tabela 9.....	78
Figura 48. Microscopia da amostra de Au implantando em uma matriz de Si ₃ N ₄ . Em (a) amostra com envelhecimento (esquerda) e com recozido (direita). Análise da amostra da direita em (b) uma visão geral do filme com distribuição de Au somente na região implantada do filme e em (c) imagem da região central do filme, região com aglomerados de Au e bolhas de N ₂ . 80	80
Figura 49. Relação de distribuição de tamanho dos aglomerados de Au na matriz de Si ₃ N ₄ . 81	81
Figura 50. Diagrama da temperatura de fusão em função da pressão para o ouro. [79] A região dentro do círculo mostra o regime de pressão dos nanoaglomerados de ouro estudados.	82
Figura 51. Diagrama de fases Au-Si. [80].....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais diferenças entre moléculas e nanoaglomerados.	24
Tabela 2. Parâmetros de deposição dos filmes finos [43].	31
Tabela 3. Parâmetros de implantação para os diferentes íons utilizados neste trabalho.	35
Tabela 4. Relação de amostras de implantação de Sn em matriz de Si_3N_4 com seus respectivos tratamentos térmicos.	48
Tabela 5. Relação das amostras de implantação de Pb em matriz de Si_3N_4 com seus respectivos tratamentos térmicos.	60
Tabela 6. Energias de ligação. [75]	63
Tabela 7. Relação de amostras de Bi/ Si_3N_4 com seus respectivos tratamentos térmicos.	69
Tabela 8. Relação de amostras de Bi/ SiO_2 com seus respectivos tratamentos térmicos.	73
Tabela 9. Relação de amostras de Au/ Si_3N_4 com seus respectivos tratamentos térmicos.	78

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

NPs	Nanopartículas
NCs	Nanoaglomerados
Au	Ouro
Bi	Bismuto
Sn	Estanho
Pb	Chumbo
RBS	Espectrometria de retroespalhamento Rutherford
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
CVD	<i>Chemical vapor depositon</i> - deposição química a partir da fase vapor
PVD	<i>Phisical vapor depositon</i> - deposição física a partir da fase vapor
nm	Nanômetro(s)
IBS	<i>Ion beam synthesis</i> – síntese por feixe de íons
THz	tera hertz
SiO ₂	Dióxido de silício
Si ₃ N ₄	Nitreto de silício
°C	Graus Celsius
~	Aproximadamente
γ	Energia de Interface
r	Raio
T_m	Temperatura de fusão
V_m	Volume molar
K_B	Constante de Boltzmann
N ₂	Molécula de nitrogênio

RESUMO

Nanoaglomerados (NCs) metálicos ou semicondutores podem ser caracterizados como aglomerados atômicos com um pequeno número n de átomos constituintes (tipicamente $n < 100$). De forma distinta aos grandes aglomerados atômicos (nanopartículas), os NCs não tendem a imitar a estrutura cristalina do material massivo correspondente e apresentam um comportamento de redução no ponto de fusão que varia suavemente com n . Em vez disso, sua estabilidade térmica parece depender do desenvolvimento de arranjos atômicos específicos e/ou do reforço das energias de ligação química, usualmente causando flutuações, com pequenas variações de n , nas suas propriedades físicas e químicas, tais como temperatura de fusão (até mesmo excedendo o valor do material massivo). Devido a sua natureza específica, NCs são geralmente sintetizados ou detectados como estruturas autoportantes em vácuo, ou estabilizados por moléculas ligantes, quando produzidos por vias químicas.

Neste trabalho é demonstrado que NCs de Sn, Pb, Bi e Au termicamente estáveis podem ser sintetizados como estruturas imersas em filmes dielétricos de SiO_2 e Si_3N_4 . Estes sistemas são produzidos por meio de implantação iônica seguida de tratamentos térmicos específicos de envelhecimento. Os filmes e seus constituintes atômicos foram caracterizados por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) e as dimensões dos NCs são caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão convencional (MET) bem como por meio de microscopia eletrônica de transmissão de varredura de alta resolução, utilizando condições de imagem de alto ângulo com contraste Z em campo escuro anular (STEM-HAADF). As investigações mostram que as estruturas de NCs mantêm sua integridade, mesmo quando as amostras são submetidas a tratamentos térmicos a altas temperaturas até cerca de 1100 °C, excedendo significativamente a temperatura de fusão dos materiais correspondentes na escala massiva. Os resultados são discutidos considerando a influência dos efeitos de pressão e da energia de interface, a fim de explicar a estabilidade térmica dos NCs.

ABSTRACT

Metallic or semiconducting nanoclusters (NCs) can be characterized as atomic agglomerates with a small number n of constituent atoms (typically $n < 100$). As distinct to larger atomic aggregates referred as nanoparticles, NCs do not tend to mimic the lattice structure of the corresponding bulk material or present a melting point depression behavior smoothly varying with n . Instead, their thermal stability seems to rely on the development of specific atomic arrangements and/or on the enhancement of the strength of chemical binding energies, usually rendering fluctuations in their physical and chemical properties such as of the melting temperature (even exceeding the bulk value) with small variations of n . Because of their specific nature, NCs are usually synthesized or detected as freestanding structures in vacuum, or stabilized by ligand molecules when produced by chemical routes.

In this work we demonstrate that thermally stable Sn, Pb, Bi and Au NCs can be synthesized as embedded structures in dielectric SiO₂ and Si₃N₄ films. They are produced via ion implantation followed by particular thermal aging treatments. The films and their atomic constituents are characterized by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) and the NCs dimensions by conventional transmission electron microscopy (TEM) as well as by high resolution scanning transmission electron microscopy using high angle annular dark field Z contrast imaging conditions (STEM-HAADF). The investigations show that the NCs structures maintain their integrity even when the samples are submitted to high temperature thermal treatments up to about 1100 °C, significantly exceeding the melting temperature of the corresponding bulk materials. The results are discussed considering the influence of pressure and interface energy effects in order to explain the thermal stability of the NCs.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais sempre tiveram um papel fundamental na vida da humanidade. As civilizações antigas, por exemplo, são designadas de acordo com o domínio de cada tipo de material. No início, o homem só tinha acesso aos materiais naturais, tais como pedras, madeira, ossos e peles. Com o passar dos anos, o homem pôde estudar os diferentes materiais e suas combinações em uma escala massiva.

Atualmente, a otimização do desempenho de um material requer uma compreensão aprofundada de como o método de síntese ou processamento influencia na formação da micro e/ou macro estrutura obtida e assim determina as propriedades físico-químicas resultantes. O estudo da relação síntese-estrutura-propriedade é que caracteriza a área do conhecimento denominada de ciência dos materiais.

Além das propriedades determinadas pelas características estruturais, um dos novos desafios da ciência dos materiais é compreender o comportamento de materiais com dimensões sub micrométricas, ou seja, em escala nanoscópica como em sistemas de nanoaglomerados atômicos, nanolâminas, nanofios e nanopartículas. Um "nano-objeto" não deve apenas possuir dimensões em escala nanoscópica mas também apresentar propriedades que variam com o tamanho [1]. Materiais classificados como nanopartículas (NPs) geralmente possuem dimensões abaixo de 100 nm quando algumas de suas propriedades começam a se modificar de forma suave com o tamanho [1,2]. Aglomerados atômicos bem menores, tamanhos típicos abaixo de 5 nm, passam a ser denominados de "*nanoaglomerados*" (NCs) quando suas propriedades começam a variar abruptamente com a adição ou subtração de poucos átomos [2, 3], como pode ser visto na Figura 1.

Medidas de UPS (Ultra Violet Photon Spectroscopy)
de aglomerados de AuN

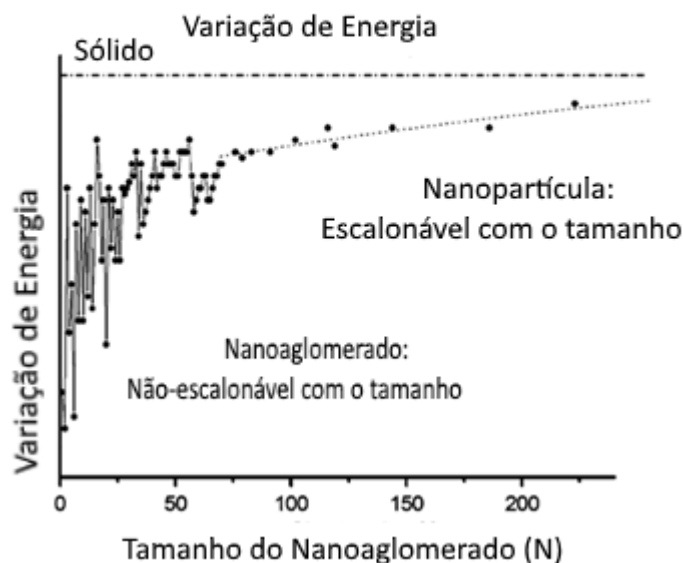


Figura 1. Medidas de espectroscopia de fótons ultravioleta [3] mostram que as propriedades do material dependem do tamanho do nanoaglomerado. Energia variando drasticamente com a inserção de um átomo para aglomerados com menos de 100 átomos.

Por apresentarem tamanho reduzido, NPs e NCs, apresentam alta razão de área de superfície/volume, quando em um estado intrinsecamente fora do equilíbrio termodinâmico [4]. Além disso, o confinamento quântico afeta os níveis de energia do sistema eletrônico [5,6] modificando também a estabilidade térmica. Os átomos localizados na interface não possuem todas as ligações químicas de um átomo equivalente localizado no interior de um material massivo. Isso pode afetar a estrutura, as ligações químicas e consequentemente os níveis de energia dos elétrons e o espectro de vibração dos átomos, modificando a estabilidade, propriedades térmicas, mecânicas, elétricas, óticas, magnéticas e químicas. A variação das propriedades com o tamanho apresenta um grande potencial de aplicação em vários nichos tecnológicos, englobando, por exemplo, tecnologias de catálise, de transmissão, processamento e armazenamento de informação, diagnósticos médicos, entre outros. [7, 8, 9, 10, 11].

No âmbito da tecnologia da informação e da energia, a obtenção de sistemas densos de nanopartículas metálicas e/ou semicondutoras embebidas em substratos dielétricos tem uma vasta gama de aplicação. Pode-se destacar a geração ou detecção de luz em dispositivos luminescentes [8,12]. Em dispositivos fotovoltaicos [7,13], no armazenamento de dados com base em suas propriedades elétricas [14,15]. Na transmissão de dados baseados no comportamento

fotônico ou plasmônico [16,17], ou mesmo no processamento de dados em termos de dispositivos de um único elétron [18, 19,20,21]. Alguns exemplos mencionados podem ser visualizados na Figura 2.

Atualmente estes dispositivos operam em baixa temperatura (~ 5 K) por utilizarem nanopartículas com tamanhos superiores a 10 nm de diâmetro.

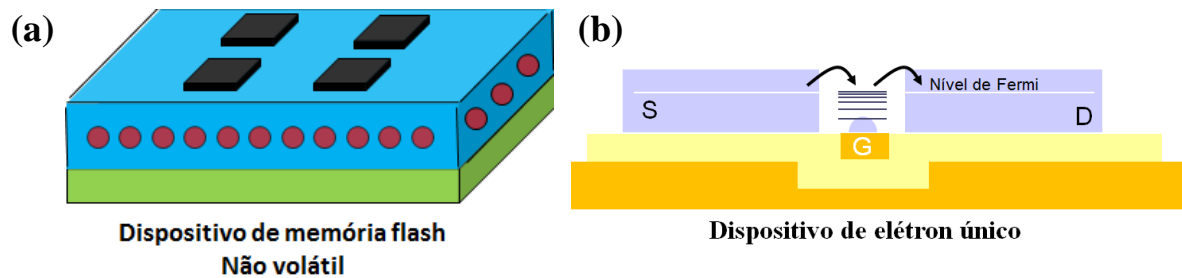


Figura 2. Representação esquemática de um dispositivo de memória flash não volátil em (a) e em (b) dispositivo de processamento de um único elétron. [20,21]

Esses sistemas podem ser obtidos por processos químicos e físicos como por exemplo CVD (*chemical vapor deposition*) e PVD (*physical vapor deposition*) e também por síntese por feixe de íons (*IBS- Ion Beam Synthesis*). Em particular, a técnica de implantação iônica permite a inserção balística de qualquer tipo de átomo dentro de uma matriz sólida com controle do alcance em profundidade dentro da matriz. Isso ocorre em condições fora do equilíbrio termodinâmico e assim pode-se obter soluções sólidas supersaturadas de materiais considerados imiscíveis. [22]

A evolução (nucleação e crescimento) dos materiais implantados pode ser estimulada por tratamentos térmicos específicos em função da temperatura e do tempo, possibilitando a formação de nanopartículas dentro da matriz. Um conjunto de técnicas, como por exemplo, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), estabelecem a caracterização estrutural bem como a composição dos sistemas formados.

Na literatura, existem estudos de nanoaglomerados “livres”, ou seja, sintetizados em vácuo ou em soluções líquidas [2]. Sendo assim, este trabalho têm como objetivos: a formação de NCs dentro de matrizes sólidas, produzidos por implantação iônica e a modificação destes sistemas através de tratamentos térmicos.

O trabalho está estruturado com esta breve introdução (Cap. 1), seguido de revisão bibliográfica (Cap. 2) e desenvolvimento da parte experimental juntamente com os métodos e técnicas utilizadas na análise e caracterização das amostras (Cap. 3). No capítulo 4 são apresentados os resultados e as discussões para cada caso estudado, e o capítulo 5 é reservado para as considerações finais e as conclusões gerais do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem como objetivo revisar os principais conceitos teóricos relacionados a formação de nanopartículas em uma matriz sólida e estabelecer as principais diferenças entre nanopartículas (NPs) e nanoaglomerados (NCs). Tendo em vista que a formação de sistemas densos de NPs embebidas em dielétricos apresentam grande aplicação para o desenvolvimento das tecnologias de transmissão de informação e armazenamento de dados como dispositivos de elétron único e dispositivos de memória flash.

2.1 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO NO PROCESSO DE SÍNTESE POR FEIXES IÔNICOS

Devido as suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas diferenciadas (que variam de acordo com o tamanho das NPs ou NCs), nanopartículas e nanoaglomerados metálicos tem sido alvo de muita atenção nas últimas décadas [2-21]. A criação de nanoestruturas em uma matriz sólida pode levar ao surgimento de novas propriedades, as quais são completamente diferentes das apresentadas pelo mesmo material em sua forma massiva.

Assim, conhecer como o sistema de NCs e/ou NPs é formado e como ocorre sua evolução em função da temperatura e dos tipos de tratamentos utilizados, é de extrema importância para o melhor controle dos mecanismos de síntese, garantindo uma melhora nas propriedades físico-químicas do material.

O processo de síntese dos sistemas de NPs e NCs imersos em matriz sólida abrange dois mecanismos atômicos, nucleação e crescimento, que governam a formação das nanopartículas e sua estabilidade térmica, bem como os processos de separação de fases em sistemas com dimensões nanométricas. A formação destes sistemas possibilita aplicações compreendendo o desenvolvimento de dispositivos microeletrônicos de elétron único para operar em frequências próximas a THz [23,24].

Inicialmente um sistema de nanopartículas/nanoaglomerados é formado através da nucleação seguida de crescimento de pequenos embriões, onde as nanopartículas crescem pela absorção do soluto contido em uma solução supersaturada [4]. O surgimento de novos núcleos cessa de acordo com a redução no grau de supersaturação desta solução. Quando a supersaturação se torna suficientemente baixa, as partículas menores se tornam instáveis frente às maiores, iniciando o processo de crescimento competitivo denominado *Ostwald Ripening* (OR),

onde a interação dependerá do campo de soluto dissolvido na matriz. A Figura 3 ilustra a nucleação e o crescimento de um sistema de nanopartículas no qual a solução saturada foi obtida através do processo de implantação iônica (mesmo processo utilizado neste trabalho).

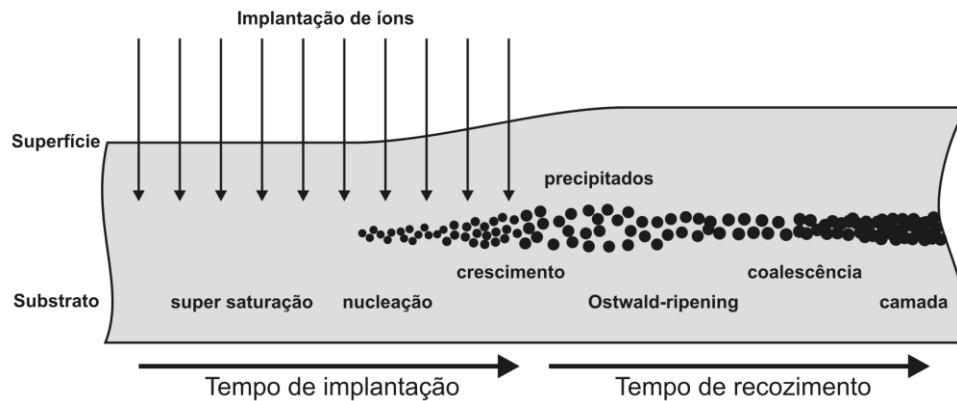


Figura 3. Ilustração esquemática dos processos de nucleação e crescimento de nanopartículas em uma matriz implantada. (Adaptado de [25]).

O tamanho e distribuição em profundidade dos precipitados podem ser controlados através dos parâmetros de implantação (íon, energia, fluência e corrente) e dos parâmetros dos tratamentos térmicos realizados após a implantação (temperatura, tempo, pressão, etc.).

Existem duas teorias que descrevem a nucleação de nanopartículas, a nucleação clássica e nucleação não clássica [4].

2.1.1 Nucleação clássica

A teoria da nucleação clássica ou nucleação homogênea, estudada por *Gibbs* [26], trata da flutuação do campo de soluto em pequenas dimensões, dando origem a precipitados de uma fase β homogênea dispersos em uma matriz α . Nesse caso, existe uma interface bem definida entre a partícula e a matriz [4].

A criação de núcleos de uma segunda fase a partir de uma solução sólida supersaturada têm como força motriz a redução da energia livre de *Gibbs* por unidade de volume ($\Delta G_V < 0$). Porém, para que ocorra a nucleação dos precipitados, os átomos devem difundir pela matriz para formar um pequeno volume que resultará em uma nova interface partícula/matriz, aumentando assim a energia livre do sistema que, pode ser aumentada também devido as diferenças

das estruturas cristalinas do precipitado e da matriz [4]. Assim, a variação da energia livre de *Gibbs* durante o processo de nucleação clássica possui três contribuições características:

- (i) Redução na energia livre devido à formação de um núcleo, constituído de uma fase denominada β e com volume V , sendo dada por $V\Delta G_V^\beta$;
- (ii) Aumento na energia livre devido à existência de uma interface partícula/matriz, dado por $A\cdot\gamma$ (onde A é a área da superfície da partícula e γ é a energia livre por unidade de área da interface);
- (iii) Aumento da energia livre devido a criação de campo de tensão elástico, devido ao desajuste (*misfit*) entre as estruturas do precipitado e da matriz, sendo dado por $V\Delta G_V^{el}$;

A soma destas contribuições, descritas acima, fornece a alteração da energia livre total que pode ser escrita matematicamente como:

$$\Delta G = -V\Delta G_V^\beta + A\cdot\gamma + V\Delta G_V^{el} \quad (1)$$

O termo $A\cdot\gamma$ representa uma simplificação de um caso mais geral onde devemos considerar que diferentes planos atômicos fornecem diferentes energias de interface. Supondo que os núcleos formados são esféricos e apresentam um raio (R), podemos reescrever a equação acima como:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi R^3(\Delta G_V^\beta - \Delta G_V^{el}) + 4\pi R^2\gamma \quad (2)$$

As contribuições da equação (2) podem ser representadas no gráfico da Figura 2.

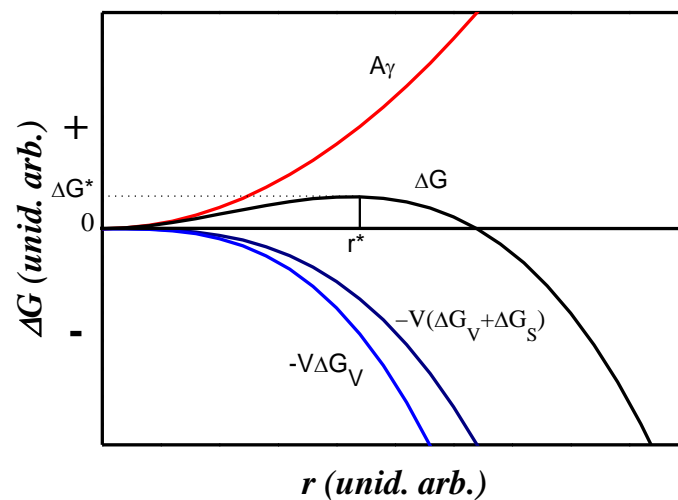


Figura 4. Variação da energia livre de *Gibbs* (ΔG) de cada um dos termos da equação (2) em função do raio (R). (Adaptado de [4]).

Observa-se que a variação da energia livre de um precipitado é determinada pela competição entre os termos superficial ($\propto R^2$) e volumétrico ($\propto R^3$). O termo volumétrico favorece a criação do núcleo, por sua vez o termo de área favorece sua dissolução. Para pequenos valores de R , o termo superficial predomina, já para grandes valores de R , o termo dominante é o termo volumétrico. O raio no qual a soma das contribuições atinge um máximo é chamado de raio crítico de nucleação (R^*) - equação (3). Assim, se o núcleo formado possui raio menor que o raio crítico, a tendência é este núcleo reduzir sua energia livre dissolvendo-se na matriz. Por outro lado, se o núcleo possuir raio maior que o raio crítico, a redução na sua energia livre acontecerá através da absorção de soluto da matriz, o que acarretará no seu crescimento. O máximo da curva da variação da energia livre de *Gibbs*, Figura 2, fornece o valor de raio crítico R^* (equação (3)) e o valor da barreira para nucleação ΔG^* (equação (4)):

$$R^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_V^\beta - \Delta G_V^{el})} \quad (3)$$

$$\Delta G^* = \frac{16. \pi. \gamma^3}{3. (\Delta G_V^\beta - \Delta G_V^{el})^2} \quad (4)$$

2.1.2 Nucleação não clássica

Nucleação não clássica ou nucleação heterogênea, é a que ocorre em líquidos e sólidos quando existe sítios favoráveis que são catalisadores do processo de nucleação. Os sítios podem ser contornos de grão, discordâncias, vacâncias, falhas de empilhamento, superfícies e interfaces, ou seja, algum defeito na matriz que se tornam os agentes nucleadores [4].

Todos estes defeitos, aumentam a energia livre do material. Se durante a nucleação alguns desses defeitos forem extinguidos parte da energia livre do sistema será liberada (ΔG_d) diminuindo a barreira de energia para nucleação. Assim, a variação da energia livre de *Gibbs* para a nucleação heterogênea é dada por:

$$\Delta G_{Het} = -V(\Delta G_V^\beta - \Delta G_V^{el}) + A_\gamma - \Delta G_d \quad (5)$$

Dentre os defeitos citados, será exemplificada a nucleação de uma fase β (Sn ou Pb) na interface entre duas outras fases, sílica (SiO_2) e c-Si. A figura abaixo representa um esquema

da nucleação na interface. A nucleação na interface é basicamente o mesmo conceito da nucleação em superfícies livres, modificando apenas pela troca da energia de interface entre as fases α e β pela energia de superfície da fase β . Para a nucleação na interface a equação (5) se torna:

$$\Delta G_{Het} = -V(\Delta G_V^\beta - \Delta G_V^{el}) + A_{SiO_2-\beta}\gamma_{SiO_2-\beta} + A_{\beta-SiO_2}\gamma_{\beta-SiO_2} \quad (6)$$

Os dois primeiros termos de energia de interface representam as interfaces SiO_2/β e β/Si recém criadas que aumentam energia livre do sistema. O último termo da equação (6) refere-se a porção da interface α/δ destruída quando ocorre a nucleação da nova partícula.

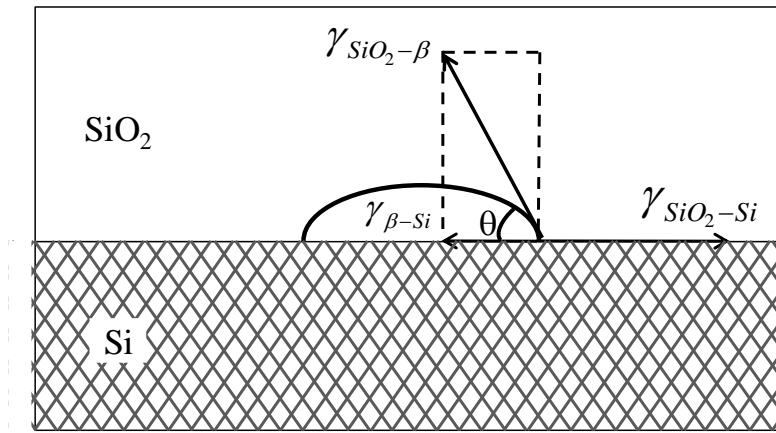


Figura 5. Esquema da nucleação heterogênea de uma partícula da fase β na interface entre as fases SiO_2/Si . [Extraído de 27].

Quando o sistema da Figura 5 está em equilíbrio, obtém-se uma equação que relaciona as energias de interface envolvidas.

$$\gamma_{SiO_2-\beta}\cos\theta + \gamma_{\beta-Si} = \gamma_{SiO_2-Si} \quad (7)$$

onde θ é o ângulo de contato entre a partícula e o substrato de Si. A partir da geometria do problema e das equações (6) e (7) podemos obter que:

$$\Delta G_{Het} = \Delta G_{Hom} \cdot S(\theta) \quad (8)$$

sendo que $S(\theta)$ é expresso por:

$$S(\theta) = \frac{1}{4} \cdot [(1 - \cos(\theta))^2 \cdot (2 + \cos(\theta))] \quad (9)$$

Quando $S(\theta) \leq 1$ então $\Delta G_{Het} \leq \Delta G_{Hom}$ e conseqüentemente a nucleação heterogênea será energeticamente mais favorável que a homogênea.

2.1.3 Processo de crescimento

Neste trabalho iremos considerar basicamente sistemas governados por nucleação clássica onde a interface partícula/matriz é bem definida. Desta forma, no início da nucleação, o volume total dos núcleos é tão pequeno que a formação e crescimento destes núcleos não tem influência sobre a supersaturação da matriz [4]. Assim, o raio crítico para a nucleação pode ser considerado constante já que não depende do grau de supersaturação. Neste estágio, cada núcleo se forma individualmente a partir do soluto dissolvido na matriz. Entretanto, durante o processo de criação e crescimento, ocorre a absorção do soluto dissolvido na matriz e a supersaturação diminui. Essa redução na supersaturação é suficiente para acabar com o surgimento de novos centros de nucleação, enquanto os núcleos se transformam em precipitados que continuam a crescer sustentados pelo campo do soluto [4]. Quando este campo do soluto se reduz ainda mais, as partículas formadas iniciam uma competição pelo soluto, através do processo chamado de *Ostwald Ripening*, quando ocorre devido as interações difusivas entre as partículas. Uma representação esquemática deste processo pode ser observada na Figura 6.

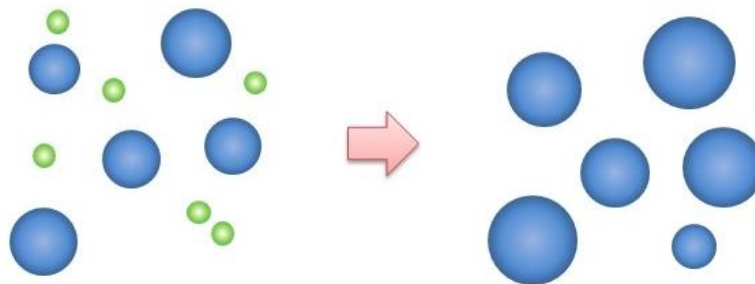


Figura 6. Representação esquemática do processo de *Ostwald Ripening*. As partículas formadas (círculos azuis) crescem sustentadas pelo campo do soluto (representado pelos círculos verdes).

O processo de *Ostwald Ripening* pode ser compreendido considerando-se um sistema formado por duas partículas esféricas de raio R_1 e raio R_2 imersas em uma matriz. O sistema tentará diminuir sua energia livre, diminuindo a energia de superfície através da redução da sua área total de interface. Favorecendo assim, o crescimento das partículas maiores em função da

dissolução das partículas menores. Durante o processo de *Ostwald Ripening*, as partículas maiores crescem pela absorção de soluto da matriz e partículas menores se dissolvem, liberando soluto para a matriz. Se a difusão dos átomos do soluto entre as duas partículas através da matriz for mais lenta que a troca de soluto na interface partícula/matriz, o processo é controlado por difusão, do contrário o processo será controlado pela reação na interface das mesmas.

Observa-se na Figura 7, o perfil de distribuição do soluto para os processos controlados por difusão e por reação. Quando a difusividade é suficientemente alta, o campo de soluto pode ser considerado homogêneo em toda a matriz logo, o processo é controlado pela taxa de reação que ocorre na interface das partículas (curva (a) da Figura 7). Quando o processo for controlado por difusão, a taxa de troca de soluto na interface partícula/matriz é alta, existindo um gradiente de concentração de soluto nas regiões entre as NPs e as regiões mais afastadas (curva (b) da Figura 7). A concentração de soluto próxima às partículas pode ser estimada através do uso da equação *Gibbs-Thomson*, onde a concentração de soluto nas proximidades dos precipitados é obtida através do raio de curvatura da interface dos mesmos. A concentração de soluto em regiões mais afastadas das partículas pode ser descrita através de uma função de campo homogêneo [28,29]. Desta forma, se o sistema possui uma alta densidade de partículas, o gradiente de concentração de soluto dependerá de características locais (curva (c) na Figura 7), tais como a separação entre as partículas e seu tamanho. Para a maioria dos casos, a fração de volume da fase precipitada é suficientemente alta para que ocorram interações diretas entre uma partícula e seus primeiros vizinhos.

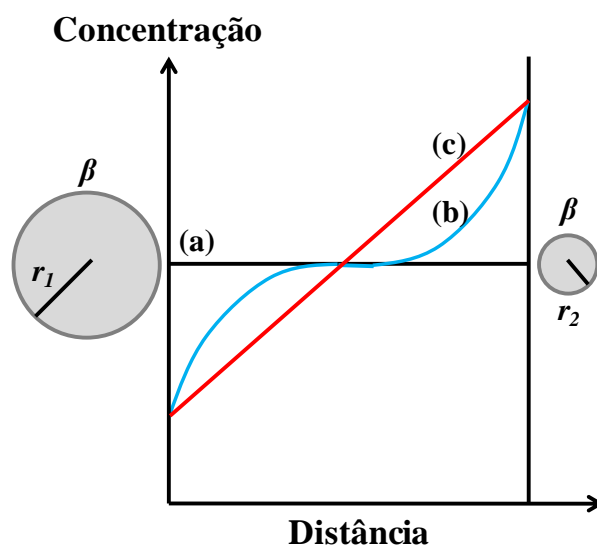


Figura 7. Perfis de concentração para processos controlados por: (a) reação; (b) difusão e (c) difusão de um sistema com alta densidade de partículas. [Extraído de 27].

2.2 AGLOMERADOS ATÔMICOS E ESTABILIDADE TÉRMICA

Primeiramente, é necessário que façamos uma definição prévia em relação aos conceitos de nanopartículas (NCs) e nanoaglomerados (NCs).

Por definição, uma nanopartícula é um corpo que contém uma dimensão da ordem de 5 nm à 100 nm, onde suas propriedades físicas e químicas, eletrônicas, ópticas, magnéticas e até mesmo mecânicas, se diferenciam do material massivo [1]. Essas mudanças nas propriedades derivam de sua elevada proporção entre sua área superficial e seu volume. Possuem também uma porcentagem consideravelmente mais alta de átomos em sua superfície quando comparadas com partículas maiores.

Nanoaglomerados (NCs), por sua vez, constituem uma forma intermediária entre átomos ou moléculas, com estados de energia definidos, e a matéria condensada, onde estes estados formam bandas ou contínuo [2]. Diferenciam-se das nanopartículas, basicamente, pela quantidade de átomos ($n < 100$) que formam o aglomerado, que por sua vez possuem diâmetros inferiores a 5 nm. Outra diferença é o modo como são criados. Nanoaglomerados de tamanhos variados, podem ser sintetizados com a agregação de um átomo de cada vez, já no crescimento de nanopartículas a quantidade de átomos que as compõem não pode ser controlado tão facilmente. Estas e outras diferenças entre moléculas e nanoaglomerados podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1. Principais diferenças entre moléculas e nanoaglomerados.

Moléculas	x	Nanoaglomerados
Existentes na natureza		Produzidos em laboratório
Estáveis numa ampla faixa de temperaturas		Estáveis em ambientes inertes ou protegidos com “ligantes”
Interagem fracamente entre si		Interações variando de fracas a fortes
Tamanhos e composições fixas		Tamanhos e composições variáveis
Tipicamente com poucos isômeros		Muitos isômeros
Predominantemente com ligações covalentes ou iônicas		Ligações: van der Waals, metálicas, covalentes e iônicas
Estáveis frente a coalescência		Metaestáveis tendendo a coalescer

Em NCs pequenos, com poucos átomos em sua constituição, as propriedades óticas, magnéticas e elétricas, podem variar drasticamente com a adição de apenas um átomo. Com isso, a evolução das propriedades dos NCs pode ser analisada átomo por átomo.

A Figura 8 apresenta a variação das propriedade físico-químicas para aglomerados de alumínio em vácuo. [30]. Na Figura 8 (a) observa-se a variação drástica do ponto de fusão de nanoaglomerados com 25-128 átomos. Na Figura 8 (b) a variação do calor latente para as mesmas quantidades de átomos.

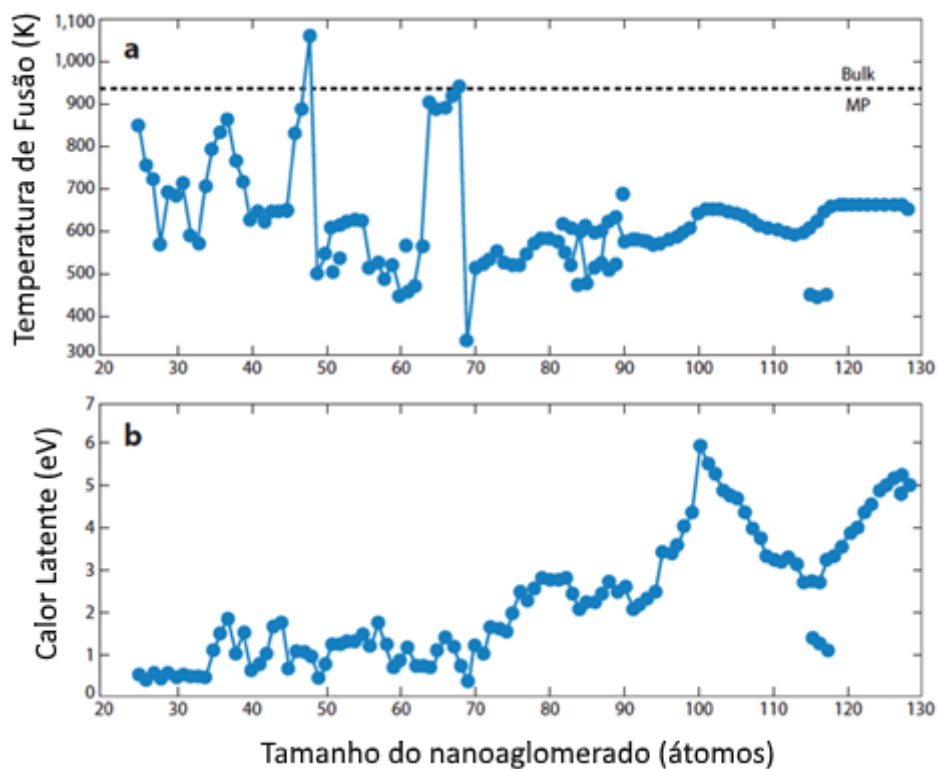


Figura 8. Temperatura de fusão (a) e calor latente (b) para nanoaglomerados de alumínio com 25 a 128 átomos. Extraído de [30]

Trabalhos anteriores com nanoaglomerados de Pb, formados em uma matriz de SiO₂, mostram que o processo de envelhecimento leva à síntese de pequenos aglomerados de átomos com alta estabilidade térmica, os quais se dissociam a uma temperatura muito acima do ponto de fusão do chumbo metálico (327,5 °C) [31]. Este fenômeno inibe o comportamento clássico de nucleação e crescimento de nanopartículas de chumbo metálico dentro do filme de sílica.

A característica dos sistemas nanoscópicos é o aumento da relação área/volume que afeta principalmente as propriedades físicas e termodinâmicas desses sistemas, em especial, a dependência do ponto de fusão de partículas com o diâmetro [32]. O modelo termodinâmico de

fusão homogênea, tem sido bem sucedido em prever a redução no ponto de fusão de partículas em relação ao ponto de fusão da fase massiva (*bulk*) do mesmo material, conforme os tamanhos das partículas são reduzidos, como pode ser observado na Figura 9 (partículas de ouro em uma matriz de sílica). O ouro apresenta um ponto de fusão de 1064 °C em escala massiva e que pode variar com o tamanho do aglomerado formado. Para partículas com diâmetro médio de 5 nm, o ponto de fusão pode diminuir para aproximadamente 930 °C.

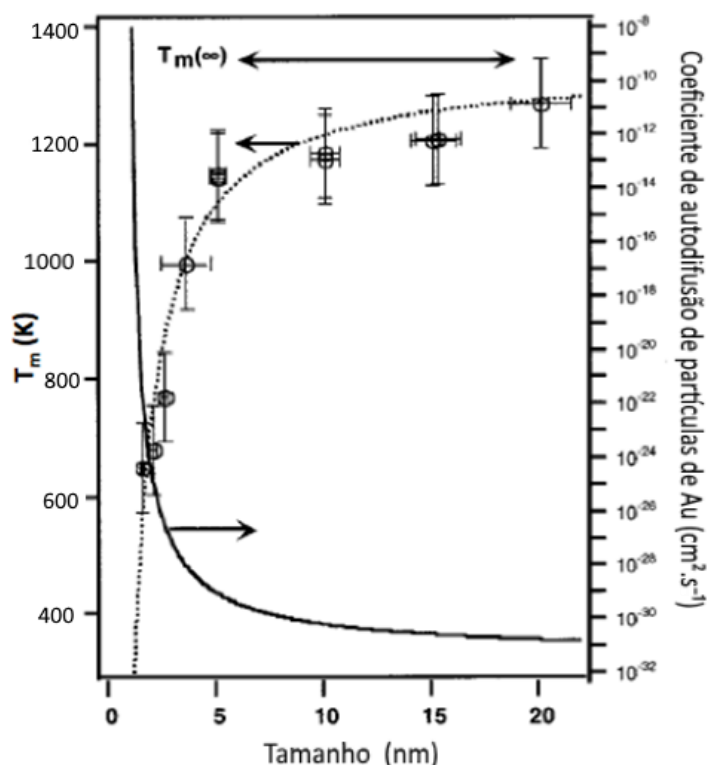


Figura 9. Dependência do ponto de fusão e do coeficiente de difusão de partículas de ouro encapsuladas em sílica com o diâmetro da partícula. (Extraído de [33]).

Devido à possibilidade de estudar estruturas cada vez menores pela chegada de equipamentos mais precisos, como calorímetros diferenciais e microscópios eletrônicos de transmissão, esse tópico tem chamado atenção nos últimos anos, pois os mecanismos intrínsecos relacionados à fusão ainda não são inteiramente conhecidos [34]. Assim, o Sn e o Pb, por serem metais com ponto de fusão relativamente baixo ($T_{M \text{ Sn}} = 231,9^\circ\text{C}$ e $T_{M \text{ Pb}} = 327,5^\circ\text{C}$) são frequentemente utilizados nesse tipo de estudo. A redução do ponto de fusão para o Sn em função do tamanho das partículas depositadas sobre nitreto foi relatado [35] e estabelecido nesse caso que o ponto de fusão de partículas com raio $R = 5 \text{ nm}$ é aproximadamente 150°C , ou seja, aproximadamente 80°C abaixo da temperatura de fusão do $\beta\text{-Sn}$ massivo ($\sim 232^\circ\text{C}$). Medidas

em vácuo demonstraram que pequenos aglomerados de Sn de 32 e 20 átomos podem ter o seu ponto de fusão aumentados em aproximadamente 50 °C [36] e aproximadamente 150 °C, respectivamente [37].

Estes dados motivaram estudos teóricos por simulações em condições de primeiros princípios que concluíram que aglomerados nesse regime de tamanhos exibem uma elevada estabilidade térmica resultante de uma transição de fase do Sn metálico (β -Sn) para estrutura exibindo um arranjo estrutural específico com alta coesão (sem ligações pendentes) em que os átomos de Sn estão ligados covalentemente uns aos outros. No entanto, esses cálculos são extremamente dependentes do tipo de aproximação adotada e representam apenas partículas livres em vácuo. Até o momento não existem dados na literatura que comprovem a existência de tais estruturas exibindo ligações covalentes embebidas em uma matriz sólida.

A formação de partículas no interior de filmes de SiO_2/Si e $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, pela técnica de implantação iônica é uma alternativa interessante para o estudo da formação de partículas metálicas de diferentes tamanhos, dentro de uma matriz sólida.

2.3 MATRIZES DIELÉTRICAS

Sistemas de nanoaglomerados em matrizes dielétricas apresentam uma grande aplicação, como mencionado anteriormente. Desta forma se faz necessário uma breve revisão do conceito de materiais dielétricos.

Materiais dielétricos, também chamados de isolantes, são materiais que quando submetidos a uma diferença de potencial (ddp) não produzem corrente elétrica, exibindo assim uma estrutura de dipolo elétrico (separação entre as cargas negativas e positivas) [38].

A utilização dos materiais em diversos sistemas, é baseada em sua condutividade e/ou resistividade elétrica. A condutividade e/ou resistividade elétrica é uma propriedade definida a partir da maior ou menor capacidade que se tem de estabelecer uma corrente elétrica em um dado material pela aplicação de um campo elétrico.

Para que exista uma corrente elétrica é necessário que a energia cinética média dos elétrons do material aumente. Para que ocorra esse aumento, os elétrons de valência (elétrons mais afastados do núcleo atômico) devem passar para um nível mais alto de energia. Nos dielétricos esses elétrons estão participando de ligações químicas, que os mantêm confinados, com uma alta energia de ligação em uma região localizada [38,39].

A banda de energia que contém esses elétrons (banda de valência) está totalmente preenchida e o princípio de exclusão de *Pauli* define que apenas estados correspondentes a valores de energia de alguma das bandas podem ser ocupados além de que dois elétrons nunca ocuparão estados que correspondam à mesma energia, para qualquer situação a que for submetido o material.

A distribuição dos elétrons no material é representada através de um diagrama de bandas eletrônicas, como representado na Figura 10.

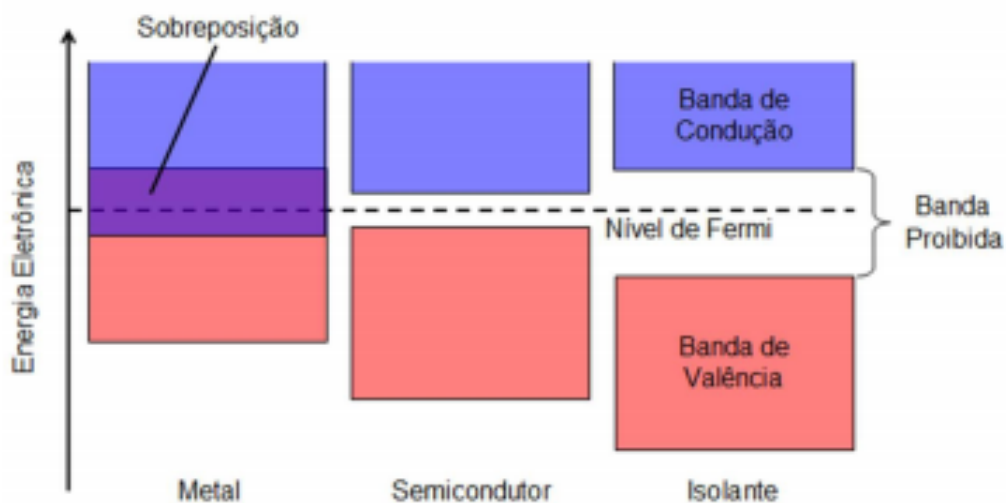


Figura 10. Diagrama de bandas típicos para metais, semicondutores e isolantes. Adaptado de [38]

O eixo vertical deste diagrama representa a energia que teria um elétron, que ocupasse um dos estados que são permitidos para os elétrons no material.

Como pode ser observado na Figura 10, existem faixas de energia, que não correspondem a nenhuma das bandas. Estes espaços representam bandas proibidas, ou mais usualmente conhecidas como “*gaps*” de energia. Nenhum elétron do material pode ocupar um estado com uma energia correspondente a um valor dentro desta região [38,39].

Além disso, para que os elétrons de um dielétrico (isolante) possam adquirir uma energia maior e assim passarem a conduzir corrente elétrica é necessário que os mesmos superem um *gap* de energia entre a banda de valência (onde os elétrons estão) e a banda de condução (níveis de energia disponíveis). A diferença entre estas bandas é da ordem de 6 a 8 eV, assim praticamente nenhum elétron consegue transpô-la.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

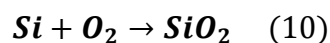
Neste capítulo, serão apresentados os métodos experimentais utilizados na preparação das amostras, tais como: obtenção dos filmes, implantação iônica e tratamentos térmicos bem como a metodologia utilizada para análise e caracterização das mesmas.

3.1 OBTENÇÕES DOS FILMES

3.1.1 Filmes de dióxido de silício

Os filmes de SiO₂ (dióxido de silício) foram obtidos através da oxidação térmica do Si em processo de oxidação seca (“*dry oxide*”) submetendo o Si a altas temperaturas e a uma atmosfera de oxigênio de alta pureza.

Devido a estados eletrônicos existentes na superfície do silício, como ligações pendentes, quando ele entra em contato com o ar em temperatura ambiente tende oxidar, formando assim uma camada de óxido nativo cuja espessura é em torno de 2 nm. Quando o silício é submetido a temperaturas superiores, à temperatura ambiente, em uma atmosfera de oxigênio (O₂), é possível obter camadas mais espessas, pois o aumento da temperatura facilita a difusão atômica do oxigênio para dentro da matriz de silício. A espessura do óxido a ser formada é proporcional ao coeficiente de difusão do oxigênio no silício (que depende da temperatura) e ao tempo de exposição à atmosfera oxidante, obtendo-se a seguinte reação:



Para a obtenção dos filmes de SiO₂ foram utilizados *wafers* de silício (1 0 0) que foram inicialmente limpos através do processo de limpeza química RCA [40] e posteriormente crescidos por oxidação seca à temperatura de 1100 °C por 2 horas. Com estes parâmetros obtém-se um filme de aproximadamente 200 nm. A espessura da camada de SiO₂ obtida varia com o tempo de oxidação de acordo com o gráfico da Figura 11.

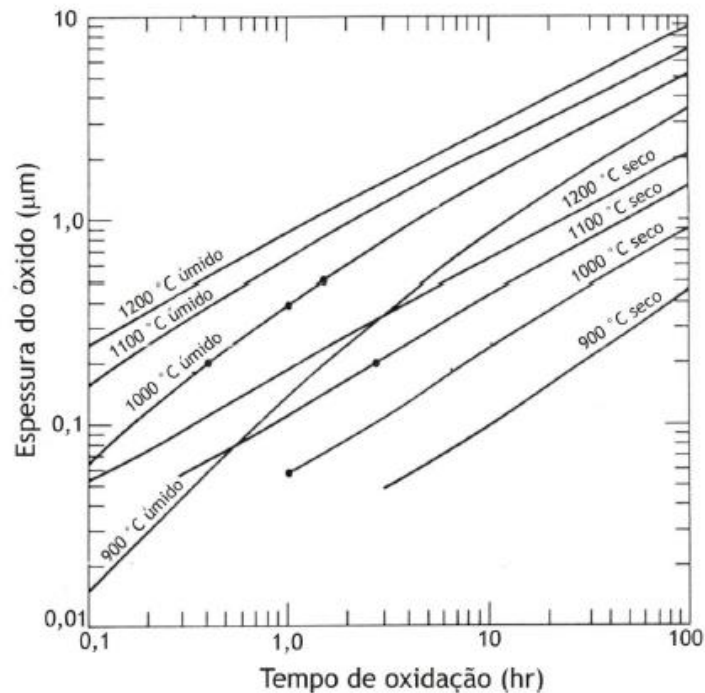


Figura 11. Relação entre a espessura do óxido formado de acordo com o tempo de oxidação. [41]

A espessura dos filmes de SiO_2 é obtida através do medidor de espessura Nanoespec (refletividade espectroscópica). Estes procedimentos (limpeza dos substratos, oxidação e medida da espessura dos filmes) foram realizados na sala limpa do Laboratório de Microeletrônica do IF-UFRGS.

3.1.2 Filmes de nitreto de silício

Um método promissor para a produção de filmes de nitreto de silício é por PVD (*physical vapor deposition*), utilizando o processo de pulverização catódica magnetrônica (*magnetron sputtering*) a partir de uma fonte de rádio frequência (RF). Esse processo consiste basicamente em bombardear a superfície do material alvo com um gás inerte.

Os filmes de nitreto de silício (Si_3N_4) foram obtidos através de um equipamento de pulverização catódica magnetrônica (AJA ATC Orion-8 UHV) – *magnetron sputtering* localizado no Laboratório de Conformação Nanométrica (NANOLAB) do IF-UFRGS.

Para a deposição de filmes de nitreto de silício foi utilizado um alvo de silício e nitrogênio como gás reagente. Devido à ação do campo magnético, aplicando uma tensão no alvo através de uma fonte RF (radiofrequência) o plasma, formado em uma atmosfera de nitrogênio e argônio, é confinado e concentrado na região acima do alvo através do campo magnético.

Os íons de argônio são acelerados em direção ao alvo e por transferência de momento conseguem arrancar os átomos do mesmo, os quais reagem com os íons de nitrogênio e são ejetados até o substrato onde se depositam. Uma representação deste esquema pode ser visualizado na Figura 12.

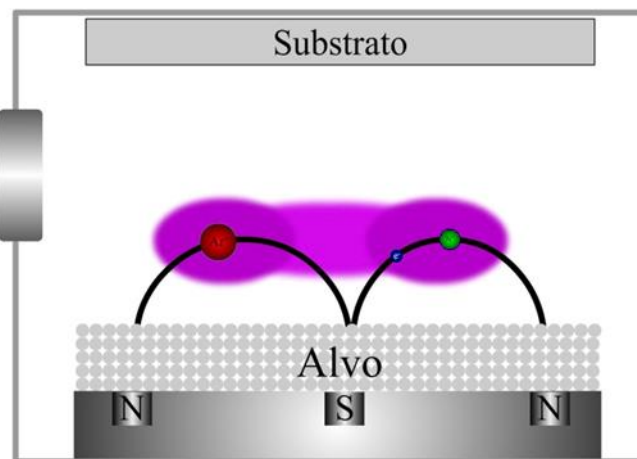


Figura 12. Representação esquemática da geração de plasma em uma atmosfera de nitrogênio e argônio acima do alvo. As linhas pretas representam o campo magnético que confina o plasma na região acima do alvo. A nuvem roxa representa o plasma formado pela atmosfera de argônio (gás inerte) e nitrogênio (gás reagente).

O plasma consiste em um gás ionizado com baixa pressão, eletricamente neutro, ou seja, com um número igual de íons positivos e elétrons. A utilização de pressões baixas, dos gases, é necessária para que a potência não seja muito elevada, na ordem de centenas de watts. Para o caso de pressões elevadas, o livre caminho médio seria muito baixo e os átomos arrancados do alvo não chegariam até o substrato para a formação do filme [42].

Neste caso, foram depositados filmes com aproximadamente 200 nm sobre um substrato de silício (1 0 0), de acordo com os parâmetros de deposição apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros de deposição dos filmes finos [42].

Parâmetros do Processo	
Densidade potência RF (W/cm ²)	7,4

Densidade de potência refletida (W/cm ²)	≤ 0,049
Pressão de base (mbar)	2x10 ⁻⁸
Fluxo de argônio (sccm)	18
Fluxo de nitrogênio (sccm)	7
Rotação (rpm)	20
Alvo	Si

3.2 IMPLANTAÇÃO IÔNICA

A Implantação iônica é uma técnica que torna possível a introdução de átomos e moléculas ionizados em uma matriz sólida. A coexistência de diferentes espécies químicas, podendo estar ou não em equilíbrio, juntamente com a transferência de energia dos íons para a matriz sólida provoca diferentes modificações físicas e químicas na matriz. Essas modificações dependem basicamente do material alvo e dos parâmetros de implantação tais como: temperatura do substrato durante a implantação, energia, fluência e corrente do feixe. [22]

A energia de implantação foi calculada como base na espessura dos filmes tendo-se como meta um *Stopping Power* (profundidade de implantação) na região central do filme (~100 nm) e a fluência de implantação está relacionada com a concentração de soluto a ser inserida na matriz.

3.2.1 Acelerador de íons

As implantações iônicas foram realizadas no laboratório de implantação do IF-UFRGS utilizando o acelerador HVEE500 (500 kV) que pode produzir feixes a partir de elementos sólidos ou gasosos da tabela periódica.

O processo de geração de íons no acelerador de 500 kV é constituído pela produção do feixe iônico a partir de gases (ex.: argônio e hélio) e também de elementos sólidos (ex.: estanho e chumbo) através do aquecimento e evaporação. Os íons são selecionados através de suas massas por meio de um ímã magnético e então acelerados até atingirem a energia requerida e direcionados para a linha de implantação iônica.

3.2.2 Interação dos íons com a matéria

Quando íons energéticos penetram em um sólido (matriz ou alvo) e interagem com o material do alvo, ocorre uma perda de energia. O resultado dessa perda é o freamento desses íons à medida que eles atravessam o alvo. A quantidade de energia perdida por unidade de comprimento é denominada poder de freamento (*stopping power*), variando de acordo com a energia e massa do íon e das características do alvo.

A energia perdida está relacionada a dois tipos de interação: i) as interações elásticas, que levam em conta colisões “íon-núcleo” descritas por um potencial de coulomb; e ii) as interações inelásticas, onde os íons interagem com os elétrons do alvo transferindo energia de modo a causar excitações coletivas, mudanças de orbitais ou mesmo ionizações. Essa transferência é considerada como um processo inelástico pois a energia transferida não resulta necessariamente em um aumento da energia cinética dos elétrons.

A perda total de energia pode, assim, ser considerada como a soma entre as interações eletrônicas e nucleares, consideradas independentes e/ou descorrelacionadas. Logo:

$$\frac{dE}{dx} = \left. \frac{dE}{dx} \right|_e + \left. \frac{dE}{dx} \right|_n \quad (11)$$

Colisões nucleares podem envolver perdas discretas de energia e uma deflexão angular significativa da trajetória dos íons. Esse processo é responsável por introduzir uma desordem na rede cristalina através de deslocamentos dos átomos de suas posições na rede. A importância relativa dos dois mecanismos de perda de energia pode ser observada na Figura 13. Estes mecanismos mudam rapidamente com a energia do íon incidente e com o número atômico (Z).

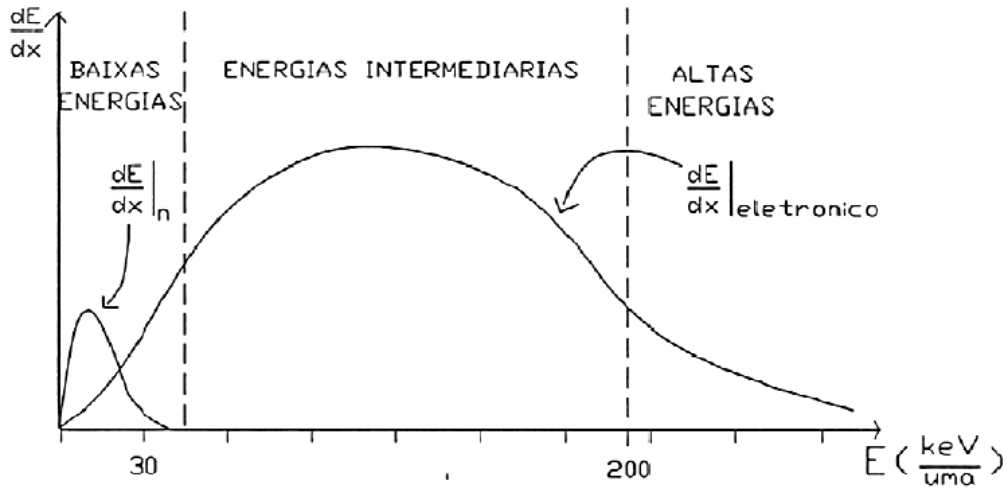


Figura 13. Poder de freamento eletrônico e nuclear em função da energia do feixe incidente.

O freamento nuclear predomina para baixas energias e altos Z, enquanto que o freamento eletrônico é mais importante para altas energias e baixos Z [43,44].

Durante a implantação iônica o íon componente do feixe perde energia cinética e fica retido dentro da matriz. Esta perda de energia é um processo estatístico, sendo assim os íons ficam retidos em diferentes profundidades da matriz. O programa SRIM (*The stopping and range of ions in matter* [43]) pode ser utilizado para simular o alcance projetado (profundidade média) através do método de Monte Carlo. Como resultado pode-se obter um perfil de implantação simulado, por exemplo, para íons de Bi acelerados a 300 keV incidindo sobre uma matriz de SiO₂ com 200 nm de espessura, observado na Figura 14.

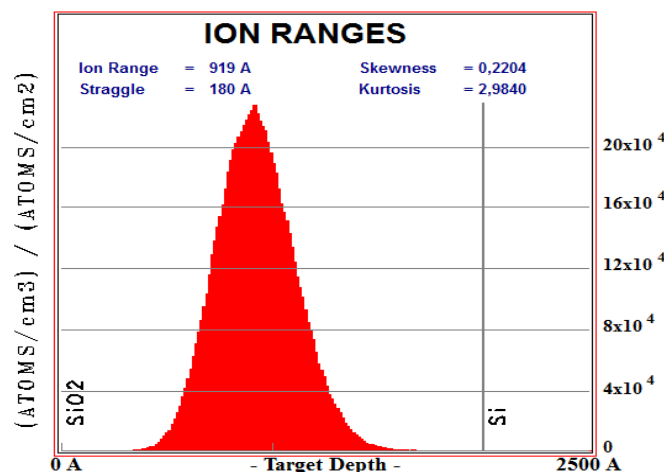


Figura 14. Perfil de implantação de íons de bismuto implantados em uma matriz de SiO₂ (200 nm) sobre um substrato de silício obtidos utilizando o programa SRIM [45].

Neste trabalho, foram implantados íons de Ouro (Au), Estanho (Sn), Chumbo (Pb) e Bismuto (Bi). A corrente foi mantida estável e abaixo de 300 nA para evitar efeitos de aquecimento da amostra e posteriormente mudanças indesejáveis na matriz. A tabela abaixo contém os parâmetros de implantação para cada íon. O bismuto foi o único íon implantado em SiO₂ pois para os demais íons (Sn, Pb e Au) já existem trabalhos na literatura.

Tabela 3. Parâmetros de implantação para os diferentes íons utilizados neste trabalho.

Íon	Energia (keV)	Fluência (atom./cm ²)	Matriz	Estudos anteriores
Pb	430	5×10^{15}	Si ₃ N ₄	Pb em SiO ₂ [31]
Sn	350	1×10^{16}	Si ₃ N ₄	Sn em SiO ₂ [27]
Bi	430	5×10^{15}	Si ₃ N ₄	
Bi	300	5×10^{15}	SiO ₂	
Au	430	5×10^{15}	Si ₃ N ₄	Au em SiO ₂ [46,47]

A energia utilizada para a implantação iônica foi calculada através do programa SRIM [43] visando a implantação de íons com alcance projetado de ~100nm (região central dos filmes). Os filmes de nitreto de silício foram obtidos através da deposição física a partir da fase vapor via *Sputtering* sobre um substrato de silício com orientação (1 0 0), já os filmes de SiO₂ foram produzidos através da oxidação seca do mesmo substrato de silício.

3.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Com a finalidade de promover a formação de nanoaglomerados (≈ 10 a 20 átomos) com alta estabilidade térmica [36,48,49] foram realizados tratamentos térmicos em baixa temperatura (200 °C) por um longo tempo (100 h) em atmosfera aberta (ao ar). Tal processo é denominado de envelhecimento. Para proporcionar a dissolução dos nanoaglomerados e inibir a nucleação clássica, proporcionando assim a migração dos íons implantados pela matriz, foram utilizados tratamentos térmicos em alta temperatura (1100 °C) e por um curto tempo (1 h), denominados recozimentos.

Durante os tratamentos térmicos, esses íons podem evaporar pela superfície da amostra ou então segregar na interface formando nanopartículas. Trata-se da transformação de uma solução sólida do íon implantado distribuída dentro da matriz, para uma distribuição bidimensional de nanopartículas em uma interface.

Os envelhecimentos foram realizados na sala de preparação de amostras do laboratório de implantação iônica utilizando uma estufa comum e os recozimentos, em altas temperaturas, foram realizados no laboratório de implantação iônica utilizando um forno, um tubo de quartzo e um sistema de vácuo. No processo de recozimento, primeiramente a amostra é inserida no tubo de quartzo, o tubo é submetido a alto vácuo ($\sim 10^{-6}$ mbar) e após colocado dentro do forno que já se encontra na temperatura de interesse. A estufa e o forno utilizados nestes procedimentos podem ser observados na figura abaixo.



Figura 15. Foto ilustrativa da estufa (acima e à direita) utilizada para o envelhecimento das amostras durante 100 h à 200 °C e, do forno com o sistema de vácuo (acima e à esquerda) utilizado para o recozimento das amostras em temperaturas que podem atingir 1100 °C durante um tempo de 1 h.

3.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE

Neste trabalho foram utilizadas duas técnicas para a análise dos sistemas formados, RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) e MET (microscopia eletrônica de transmissão).

RBS faz parte de um conjunto de métodos nucleares-espectroscópicos denominados de análise de materiais por feixes de íons (*IBA- Ion Beam Analysis*). Essas análises foram realizadas com o objetivo de determinar a distribuição em profundidade e a concentração atômica das diferentes espécies atômicas implantadas e tratadas termicamente. Enquanto, a MET foi utilizada para a obtenção das propriedades estruturais e morfológicas, como distribuição de tamanho e forma geométrica de diferentes sistemas formados.

3.4.1 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de RBS consiste em incidir um feixe monoenergético de íons de alta energia, geralmente He^+ com energia entre 1 e 3 MeV, e detectar a energia das partículas retroespalhadas. A composição elementar do material analisado é obtida a partir do espectro em energia das partículas retroespalhadas detectadas, bem como a quantidade de átomos presentes [50,51,52], da qual pode ser extraída a espessura do filme, diante o conhecimento de sua densidade nominal. Na Figura 16 é mostrado um esquema do espectro de RBS de um filme de composição genérica AB depositado em um substrato C, leve e de espessura infinita, onde A tem massa maior que B.

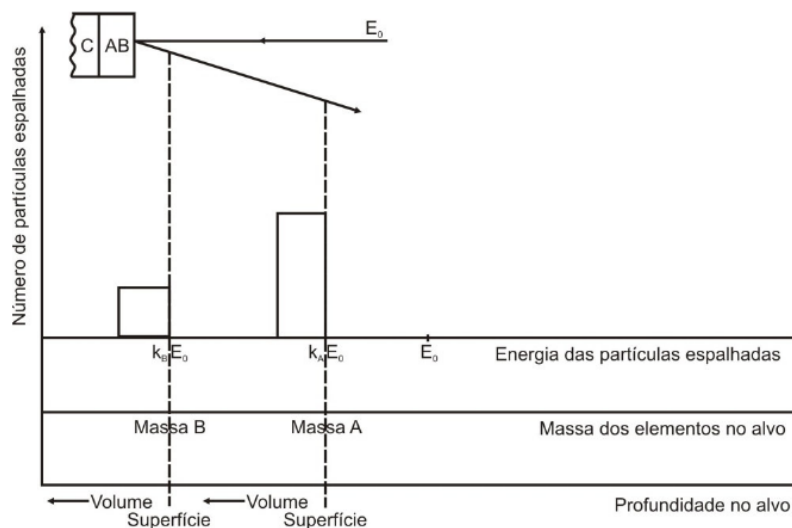


Figura 16. Espectro esquemático de retroespalhamento Rutherford para um filme fino AB sobre um substrato C.

Para a análise de RBS é importante determinarmos o fator cinemático (K), o qual é responsável pela análise elementar qualitativa. Esta grandeza depende da energia após o espalhamento (E) e da energia inicial (E_0):

$$K = \frac{E_0}{E} \quad (12)$$

A energia de partículas retroespalhadas a um dado ângulo depende de dois processos: a perda de energia da partícula devido à transferência de momento para o átomo alvo durante o evento de retroespalhamento (descrito por K) e a perda de energia pela partícula durante a passagem através da amostra sólida (ambos antes e depois do espalhamento). A Figura 17 mostra os eventos do retroespalhamento que ocorrem na superfície da amostra e em uma profundidade d na amostra. A energia é perdida por transferência de momento entre a partícula do feixe (He^+ ou H^+) e da amostra e ao atravessar o alvo antes e depois do espalhamento. Para o espalhamento na superfície da amostra a perda de energia só é dada pela transferência de momento para o átomo do alvo.

A expressão do fator K em função dos diversos parâmetros envolvidos na colisão é:

$$K = \left[\frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (13)$$

Onde:

K = Fator cinemático;

M_1 – Massa atômica da partícula incidente;

M_2 – Massa atômica da partícula do alvo;

θ – Ângulo da trajetória da partícula antes e depois do espalhamento.

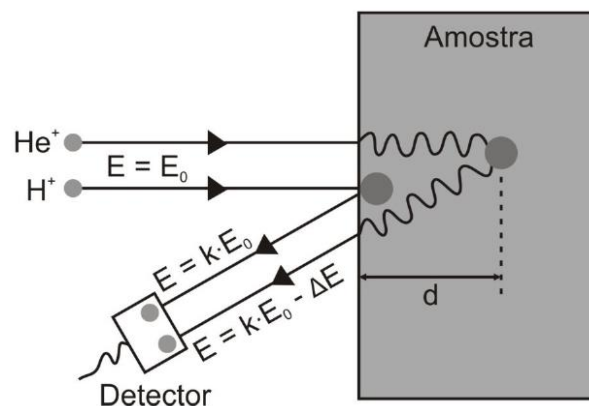


Figura 17. Esquema ilustrativo dos processos de perda de energia para retroespalhamento a partir da superfície e ao longo da amostra.

O resultado encontrado é um espectro de contagens em função da energia, obtida a partir de intervalos discretos chamados de canais, o que pode ser visto na figura abaixo para a implantação de ouro em sílica.

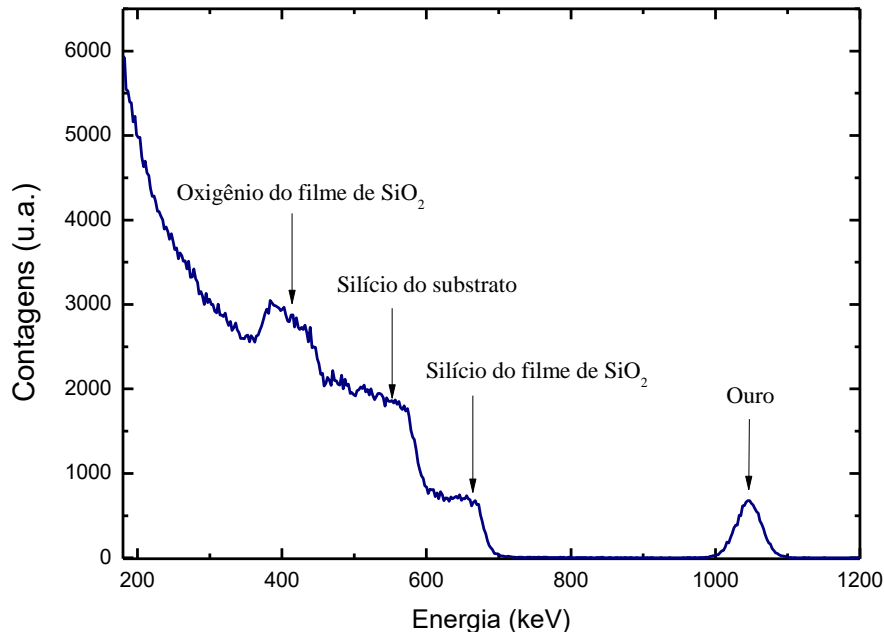


Figura 18. Espectro de RBS em contagens versus energia para uma amostra implantada com Au sobre uma matriz de SiO₂/Si e analisada com um feixe de ⁴He⁺ com 1,2 MeV de energia. Espectro da implantação de Au no filme de Si₃N₄ sem tratamento térmico (Tabela 4).

A partir dos dados obtidos no gráfico, o processo de análise dos resultados implica na conversão do espectro de contagens por energia (keV) para um espectro de concentração (a.t.% por profundidade (nm) [53].

Primeiramente, convertamos o eixo das abscissas para profundidade, assim, a profundidade dos elementos pode ser determinada através das perdas de energia ocorridas pelas interações inelásticas:

$$\Delta E = x[S_0] \quad (14)$$

onde, $\Delta E = K \cdot E_o - E$ é a diferença entre a energia do íon retroespalhado e detectado e a energia inicial do feixe incidido, x é a profundidade que o elemento se encontra na amostra e $[S_0]$ é o fator de perda de energia, dado por:

$$[S_0] = \frac{K}{\cos\theta_1} \cdot \left(\frac{dE}{dx}\right)_{E_o} + \frac{1}{\cos\theta_2} \cdot \left(\frac{dE}{dx}\right)_{K \cdot E_o} \quad (15)$$

onde, θ_1 é o ângulo de incidência do feixe em relação à normal da amostra e θ_2 é o ângulo entre a direção de incidência do feixe e o detector. A razão $\left(\frac{dE}{dx}\right)$ é a perda de energia do íon ao longo de sua trajetória dentro da amostra. Utilizando-se da aproximação de superfície, considerando que a espessura da amostra é relativamente pequena, a mudança de energia da partícula em relação à E_o é pequena também. Assim, o $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{entrada}$ é calculado para E_o e $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{saída}$ é calculado para a energia $K.E_o$.

Faz-se necessário converter o eixo das ordenadas para concentração, a fim de determinar a concentração do elemento implantado e retido na matriz em função da profundidade. Para se obter a escala de concentração utilizamos a equação:

$$\frac{N_M}{N_{SiO_2}^{Si}} = \frac{H_M \cdot \sigma_{Si}(E) \cdot [\varepsilon_o]_{SiO_2}^M}{H_{Si,O} \cdot \sigma_M(E) \cdot [\varepsilon_o]_{SiO_2}^{Si}} \quad (16)$$

onde, M representa o íon implantado na matriz, que neste trabalho varia entre Au, Bi, Sn e Pb, N é a densidade atômica, H é a altura do espectro de Si na superfície da amostra, σ é a seção de choque de espalhamento e $[\varepsilon_o]$ é o fator da seção de choque de freamento na matriz (óxido de silício ou nitreto de silício) [53].

Informações completas desta técnica de análise podem ser encontradas em [53, 54, 55]. A análise das amostras por RBS foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física com o acelerador HVEE Tandetron de 3 MV. Nesta análise foi utilizado um feixe de íons de He^+ a 1,2 MeV e $\theta_1 = 0^\circ$ e $\theta_2 = 15^\circ$.

3.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons de alta energia e um conjunto de lentes eletromagnéticas que controlam o feixe e se localizam dentro de uma coluna evacuada com condição de alto vácuo ($\sim 10^{-7}$ mbar). Ao final da coluna encontra-se a janela de observação onde a imagem é projetada [56,5756].

O feixe de elétrons é gerado através do canhão de elétrons e então acelerado a uma tensão de 200 kV, neste caso. O feixe então passa pelas lentes condensadoras, lentes magnéticas, que agem no controle do tamanho do local e da convergência do feixe sobre a amostra.

Após, o feixe passa pelas lentes objetivas, que tem como principal função selecionar quais elétrons irão contribuir para a formação da imagem melhorando o contraste final. Ao chegar às lentes projetoras, as quais atuam na magnificação da imagem transferindo a mesma para o sistema de detecção via CCD (*Charge Coupled Device*), como pode ser observado na figura abaixo.

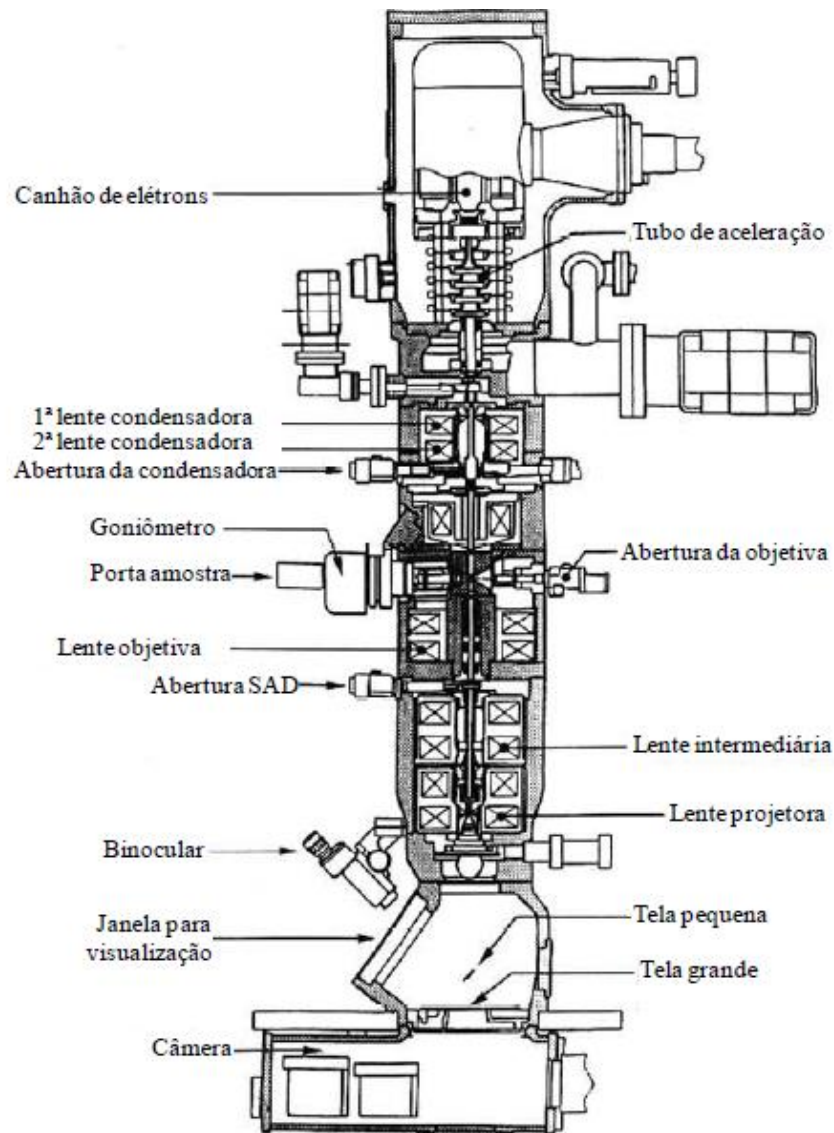


Figura 19. Visão esquemática e transversal de um microscópio eletrônico de transmissão. [Adaptado de 56].

Na análise por microscopia eletrônica de transmissão o feixe de elétrons interage com a matéria de diversas formas causando diferentes efeitos provenientes dos espalhamentos elásticos (flechas azuis) e inelásticos (flechas vermelhas) que podem ser observados na Figura 20.

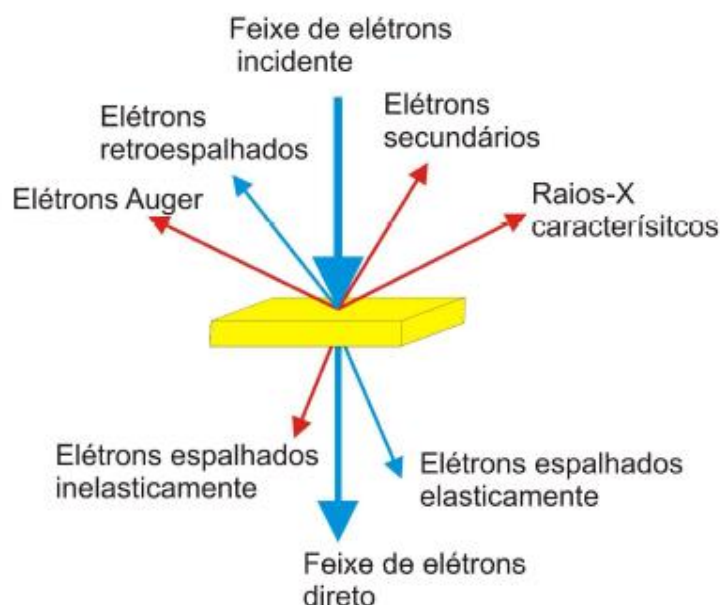


Figura 20. Figura ilustrativa dos principais processos de espalhamento do feixe de elétrons ao interagir com a amostra [Adaptado de 57].

A formação da imagem por MET é o resultado de eventos de espalhamento que ocorrem quando os elétrons do feixe atravessam a amostra, assim a preparação da amostra é parte importante da análise por MET. Para que o feixe possa atravessar a amostra esta deve possuir uma espessura da ordem de 100 nm devidamente obtida através de desbastes e polimentos mecânicos e iônicos, mantendo assim as suas características originais. No caso de estudos em alta resolução, as amostras devem ter uma espessura ainda menor, tipicamente abaixo de 30 nm.

As amostras utilizadas neste trabalho para a análise por MET, foram preparadas conforme os seguintes passos: primeiramente é realizada a colagem da amostra (a amostra é colada de acordo com a Figura 21(a)), seguido do corte por ultrassom para se obter um disco de 3 mm de diâmetro (Figura 21(b)). Em sequência é realizado um polimento mecânico para o afinamento da amostra até aproximadamente 100 nm (neste caso a amostra afina de forma uniforme). Após, a amostra passa para outro polimento mecânico – *Dimple* (Figura 21(c)) com a finalidade de criar um desbaste de forma abaulada, formando uma região côncava no centro da amostra, reduzindo sua espessura para aproximadamente 20 nm. Para finalizar, a amostra é submetida a um desbaste iônico - *Ion Milling* (Figura 21(d)) realizado tipicamente com um feixe de argônio de 2 a 5 keV incidindo em baixos ângulos ($\gg 6^\circ$), causando a remoção de átomos da amostra através de colisões elásticas, conhecidas por desbaste de superfície ou *sputtering*. O processo

de *ion milling* segue até que a amostra seja perfurada na região central. Estas regiões próximas ao furo (bordas do furo), serão analisadas por MET, uma vez que são suficientemente finas.

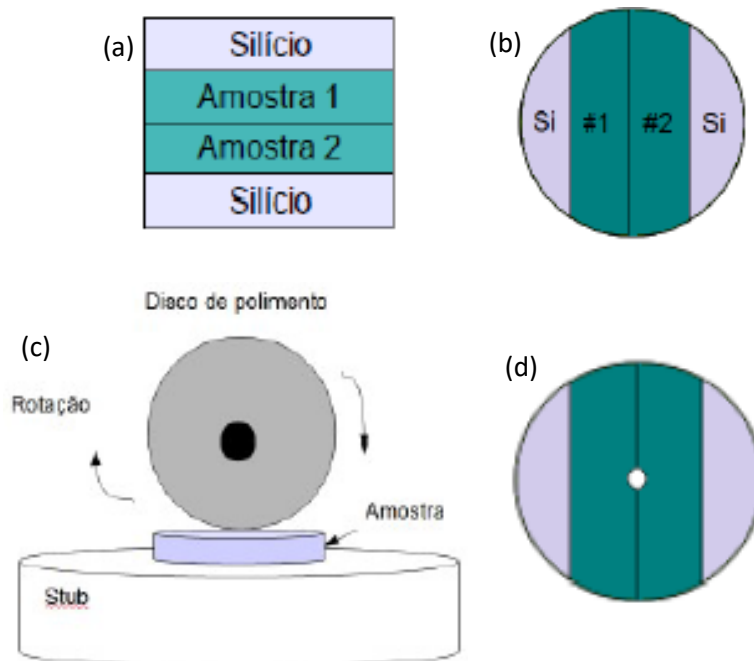


Figura 21. Esquema do arranjo experimental utilizado na confecção das amostras para análise por MET. A amostra passa por processo de colagem e serragem seguidos dos desbastes mecânico e iônico.

As amostras preparadas para análise por microscopia eletrônica de transmissão possuem duas geometrias diferentes que podem ser obtidas pelos métodos descritos acima, visão planar (*plan view*) e seção transversal (*cross-section*). No caso da visão planar o feixe de elétrons incide perpendicularmente à superfície da amostra, já na seção transversal o feixe de elétrons incide em uma direção paralela à superfície. Essa geometria nos fornece informações sobre as características da microestrutura em função da profundidade a partir da superfície.

As imagens de MET são obtidas devido às mudanças de amplitude e fase que o feixe de elétrons sofre ao atravessar o material. Desta forma, há basicamente dois tipos de contrastes para a formação de imagens: contraste de amplitude e contraste de fase. No geral, ambos contribuem para a obtenção da imagem, embora um seja predominante.

O contraste por amplitude é obtido selecionando, com a abertura da lente objetiva, apenas um dos feixes que atravessa a amostra: o feixe direto (campo claro) ou um dos feixes difratados (campo escuro). Este contraste pode ser de dois tipos: contraste de massa/espessura ou

contraste de difração, relacionados ao tipo de informação contida na imagem gerada por um único feixe [57].

1. **Contraste de massa-espessura:** é originário do espalhamento inelástico de elétrons, ficando mais evidente com o aumento do número atômico Z , da espessura da amostra e densidade. Neste contraste, os elétrons espalhados são bloqueados por uma abertura posicionada abaixo da lente objetiva. Observa-se, então, regiões escuras e claras na micrografia, devido a uma menor e maior transmissão de elétrons, respectivamente. (Figura 22(a)).
2. **Contraste de difração:** origina-se do espalhamento elástico dos elétrons em ângulos específicos, para os quais ocorre interferência construtiva, determinados pela condição de Bragg. Este contraste é muito utilizado para distinguir regiões defeituosas na rede cristalina bem como a presença de nanoprecipitados (Figura 22(b)).

O contraste de fase origina-se das diferenças nas fases das ondas eletrônicas espalhadas (espalhamento incoerente), sendo obtido quando são selecionados mais de um feixe pela abertura da lente objetiva. A interferência construtiva ou destrutiva das frentes de onda com fases distintas acaba por gerar o contraste. Assim, a imagem é resultado da interação de todos os feixes, podendo apresentar a própria estrutura atômica (imagem de alta resolução). [57]

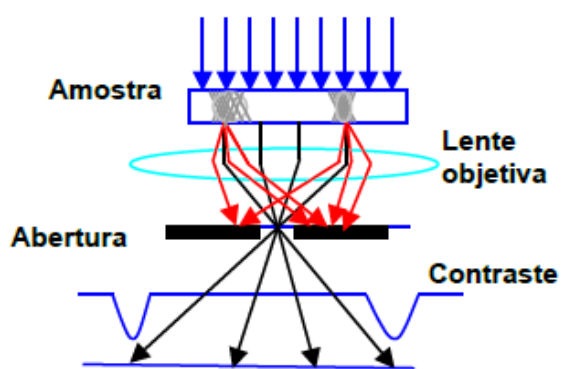
3. **Contraste de fase (franjas de Fresnel):** O efeito de franjas de Fresnel é observado apenas quando a lente objetiva está fora de foco. Quando a lente objetiva está sub-focada (*underfocus*) observam-se regiões mais claras circundadas por um anel (franjas de Fresnel) escuro. Com a lente objetiva sobre focada (*overfocus*) observam-se regiões escuras circundadas por um anel claro (Figura 22(c)).

Além das técnicas de microscopia eletrônica descritas acima, também foram utilizadas a técnica MET via contraste Z [58]. Estas medidas foram realizadas no microscópio FEI Titan 80/300 operado a 300kV, localizado no INMETRO, em colaboração com outros pesquisadores e aplicadas apenas a amostras específicas.

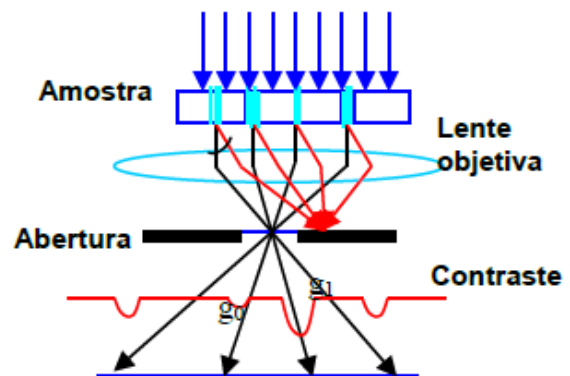
4. **Contraste Z :** o feixe de elétrons convergente, modo STEM (*scanning transmission electron microscope*) com diâmetros da ordem de 0,2 a 1 nm incide na amostra a

ser observada. O feixe varre a amostra e os elétrons espalhados elasticamente pelos núcleos atômicos são coletados num detector em forma de anel localizado logo abaixo da amostra. O ângulo de espalhamento depende do número atômico Z^2 do alvo (seção de choque de Rutherford) e pode ser selecionado especificamente. A quantidade de elétrons detectados na região angular selecionada é proporcional a concentração do elemento em cada ponto onde o feixe incide (Figura 22(d)).

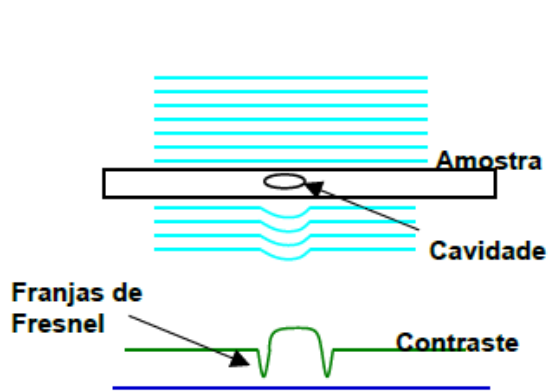
Um esquema de cada contraste pode ser visto na Figura 22, bem como dois exemplos que especificam o uso dos contrastes utilizados neste trabalho.



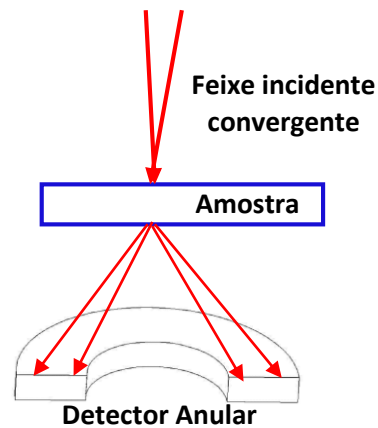
(a) Contraste de massa-espessura.



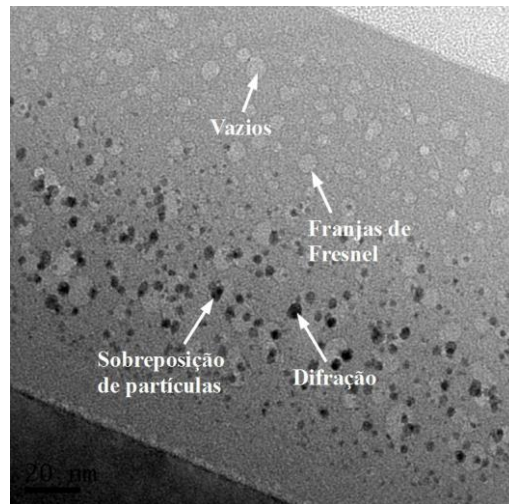
(b) Contraste de difração.



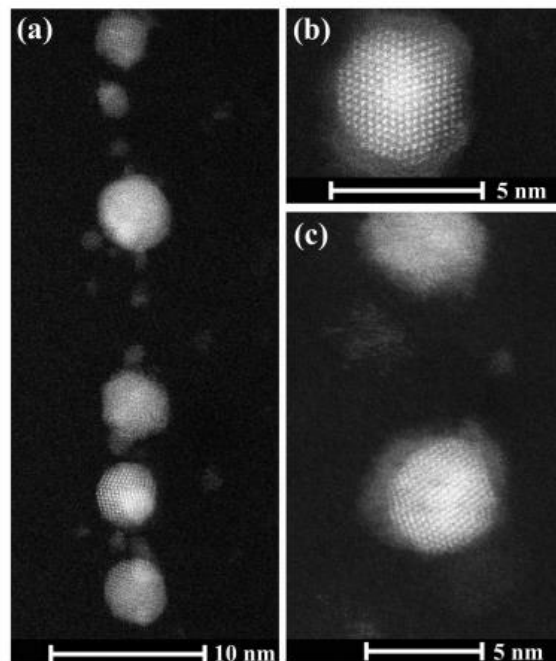
(c) Contraste de fase (Franjas de *Fresnel*)



(d) Contraste Z



(e) Microscopia com a presença de vazios, Franjas de Fresnel, Superposição de partículas e fenômenos de difração.



(f) Microscopia obtida por MET em alta resolução com contraste Z em modo STEM. As imagens mostram nanopartículas e dispersão de Au dentro da matriz de SiO₂.

Figura 22. Representação esquemática das técnicas de contraste utilizadas nas observações MET. Em (a) Contraste de massa-espessura, (b) Contraste de difração, (c) Contraste de fase, (d) Contraste Z. Observa-se também em (e) uma microscopia apresentando alguns dos contrastes citados anteriormente e em (f) microscopia obtida através de contraste Z [59].

As análises por MET foram obtidas utilizando o microscópio da marca JEOL modelo JEM2010, operado com tensão de 200 kV, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS e as amostras foram preparadas na sala de preparação do laboratório de implantação iônica.

4 RESULTADOS

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos através da implantação iônica de Sn, Pb, Bi e Au em filmes de nitreto de silício e dióxido de silício. As amostras analisadas foram obtidas através da combinação da técnica de implantação iônica, realizada em temperatura ambiente, seguidas de tratamentos térmicos específicos.

Os resultados obtidos através das técnicas de análise de espectrometria por retroespalhamento Rutherford (RBS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) serão apresentados separadamente para cada íon implantado. A Tabela 3 (página 35) mostra a relação dos íons, suas respectivas energias e fluências de implantação juntamente com a matriz em que os mesmos foram implantados.

4.1 FORMAÇÃO DE NANOAGLOMERADOS DE Sn EM SUBSTRATO DE NITRETO DE SILÍCIO

As implantações de íons de Sn foram realizadas com uma fluência de 1×10^{16} íons de Sn/cm² e em seguida os filmes foram submetidos aos tratamentos térmicos de envelhecimento (200 °C/100 h) e recozimento (500 °C – 1100 °C/1 h). Esses tratamentos térmicos foram realizados concomitantemente e também de forma isolada.

A tabela 4 apresenta os dados para as implantações de Sn em nitreto de silício. A amostra 1 foi somente implantada e nenhum tratamento térmico foi realizado, assim, a chamaremos de amostra como implantada. Os tratamentos térmicos foram realizados em uma ampla faixa de temperaturas para obtermos uma sequência cronológica das mudanças estruturais da amostra tendo em vista o baixo ponto de fusão do estanho (231, 9 °C).

Tabela 4. Relação de amostras de implantação de Sn em matriz de Si₃N₄ com seus respectivos tratamentos térmicos.

Amostra	Íon Implantado	Envelhecimento (200 °C/100 h)	Recozimento	Matriz
1	Sn			Si ₃ N ₄
2	Sn	X		Si ₃ N ₄
3	Sn		500°C	Si ₃ N ₄
4	Sn	X	500 °C	Si ₃ N ₄

5	Sn		700 °C	Si ₃ N ₄
6	Sn	X	700 °C	Si ₃ N ₄
7	Sn		900 °C	Si ₃ N ₄
8	Sn	X	900 °C	Si ₃ N ₄
9	Sn		1100 °C	Si ₃ N ₄
10	Sn	X	1100 °C	Si ₃ N ₄

O estudo da redistribuição de Sn dentro da matriz de nitreto de silício em relação as diferentes temperaturas de tratamentos térmicos foi realizado através da técnica de RBS. Essa técnica foi utilizada para analisar a composição e principalmente a possível redistribuição de estanho dentro da matriz de nitreto de silício após os tratamentos térmico realizados, em relação a amostra como implantada. Observa-se, entretanto, no espectro da Figura 23, que o sinal de todas amostras é exatamente igual, podendo-se descartar indícios de perdas e redistribuições de Sn após a realização dos tratamentos térmicos descritos na tabela 4. Os íons de Sn foram projetados para serem implantados em ~100 nm (região central do filme que possui 200 nm de espessura). Observa-se em relação as outras amostras (com e sem tratamentos térmicos) que não houve deslocamento do espectro de RBS.

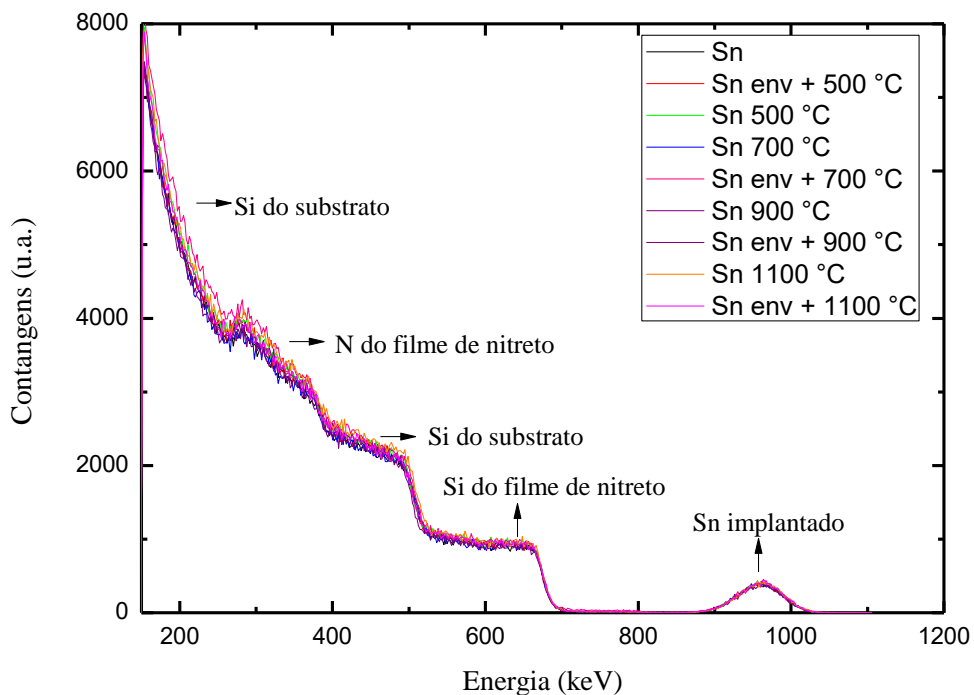
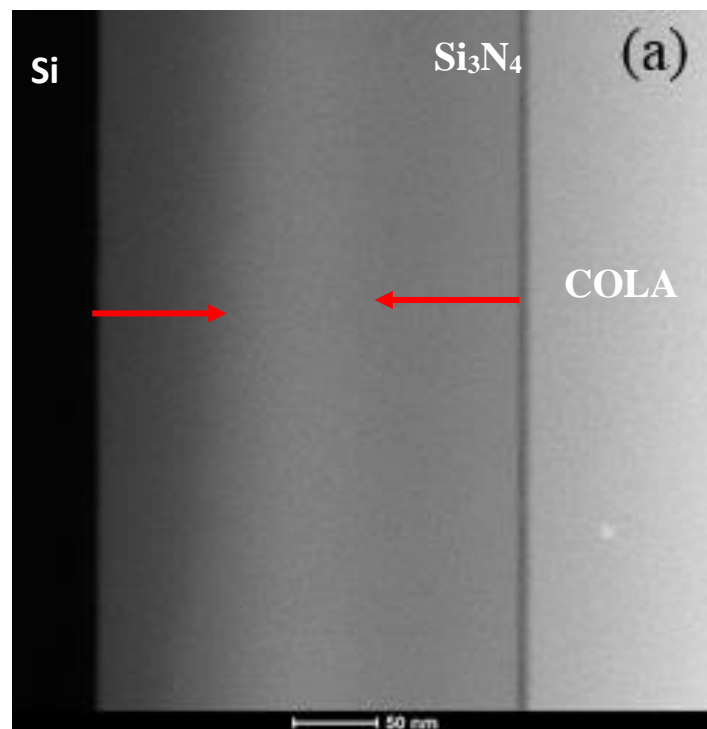


Figura 23. Espectro de RBS, em função da energia, para os filmes implantados e tratados termicamente relacionados na Tabela 4.

Para caracterizar a formação de aglomerados as amostras foram analisadas por MET em seção transversal no modo imagem. Estas microscopias foram obtidas via contraste Z (modo STEM). As imagens da Figura 24 (a) (campo escuro com contraste Z) mostram uma faixa clara, localizada no meio do filme de nitreto de silício, que caracteriza a região onde os íons de Sn estão presentes. Esta região permanece inalterada após o recozimento (1100 °C/1h). Em 24(b) observa-se somente o filme sem nenhum material implantado para comparação com a micrografia 24 (c) onde observa-se que o estanho está presente na forma de pequenos aglomerados menores que 0,4 nm (mesma amostra que em (a)). Isto significa que, mesmo após um tratamento térmico a temperatura de 1100 °C, que é muito superior à do ponto de fusão do Sn massivo ($T_m = 231,9\text{ °C}$), formam-se pequenos aglomerados que permanecem estáveis.



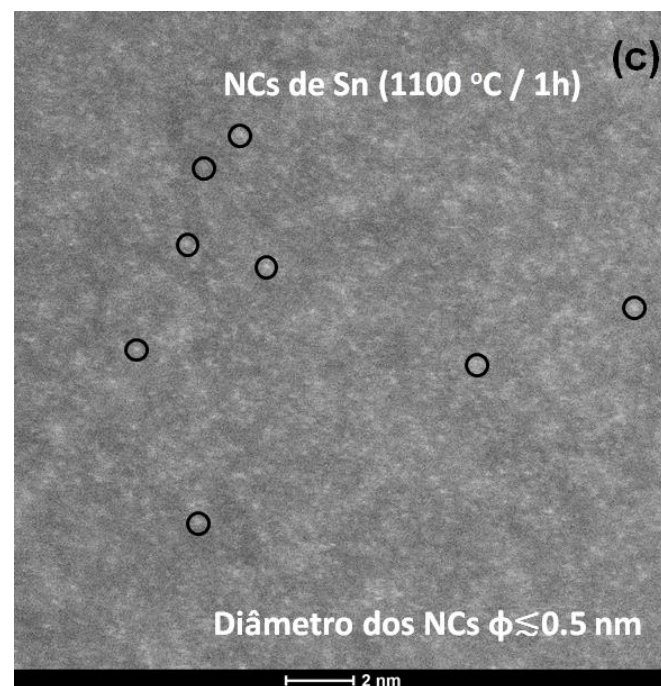
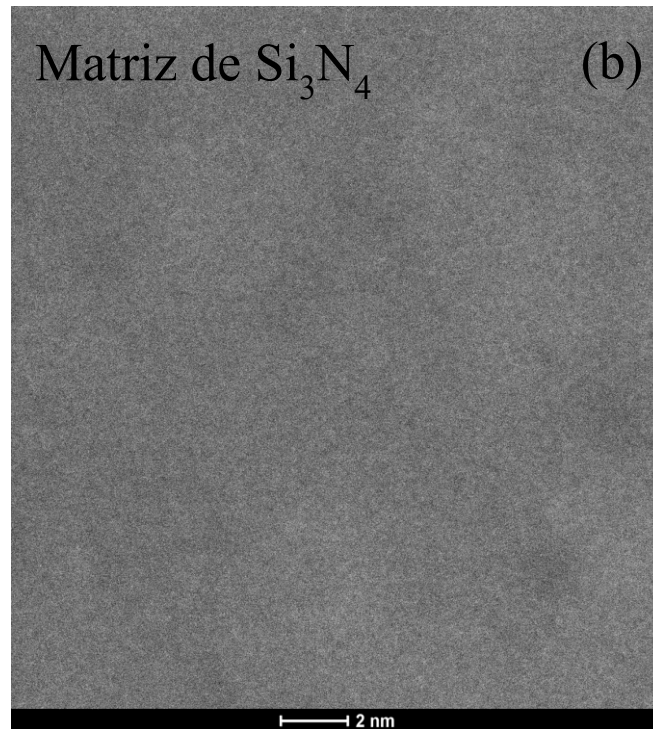


Figura 24. Microscopias da amostra com implantação de Sn em matriz de nitreto de silício após recozimento, amostra 9 da Tabela 4. Observa-se em (a) íons de Sn implantados na região central da matriz de nitreto de silício (região clara); em (b) a matriz de nitreto de silício sem implantação e em (c) região central do filme de nitreto com Sn em alta magnificação com a presença de nanoaglomerados de Sn.

Como entender a estabilidade do Sn neste caso? Para evidenciar melhor o fenômeno de estabilidade parece interessante primeiro mostrar o que se espera que aconteça quando um substrato implantado com Sn é recozido. Portanto, como contraponto, apresentamos a seguir os resultados obtidos em nosso laboratório para o caso da implantação de Sn em filmes de SiO₂, crescidos termicamente em processo de ambiente úmido [60] com espessura de 250 nm com fluência de $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ [27, 31].

A Figura 25 mostra os perfis de concentração em função da profundidade sobrepostos às imagens de MET para Sn implantado em matriz de SiO₂. Neste caso, o estanho forma precipitados maiores na região central do filme quando submetido a temperaturas de recozimento de 700 °C, 900 °C e 1100 °C. Tal ocorrência não é visualizada na matriz de nitreto de silício.

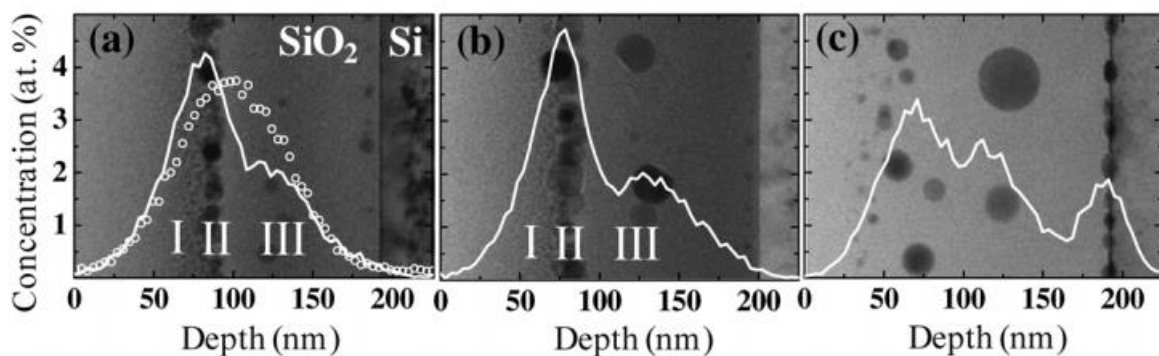


Figura 25. Perfis de concentração de Sn (linha branca) sobrepostos a imagens de MET em geometria de seção transversal das amostras tratadas termicamente em vácuo por 0,5 h nas temperaturas de (a) 700 °C, (b) 900 °C e (c) 1100 °C [61].

Os dados de RBS da Figura 26 indicam que com o aumento da temperatura de envelhecimento, maior é o transporte de Sn para a região da interface do filme/substrato (SiO₂/Si (\approx 250 nm)) e menor é a fração retida no interior do SiO₂. Mas, somente quando a amostra passa por um processo de envelhecimento (i.e. recozimento a baixa temperatura por longo tempo) a região central do filme de sílica fica livre de partículas de Sn e este é transferido para a interface SiO₂/Si.

Dos tratamentos térmicos realizados, o envelhecimento a 250 °C + recozimento por 6 h a 1100 °C (losangos azuis – Figura 26) é o que melhor se assemelha aos tratamentos térmicos submetidos ao Sn na matriz de nitreto de silício. Porém, na matriz de sílica ocorre o deslocamento de Sn para regiões de interface, diferentemente da matriz de nitreto de silício (Figura 27), onde não pode ser visualizado o deslocamento.

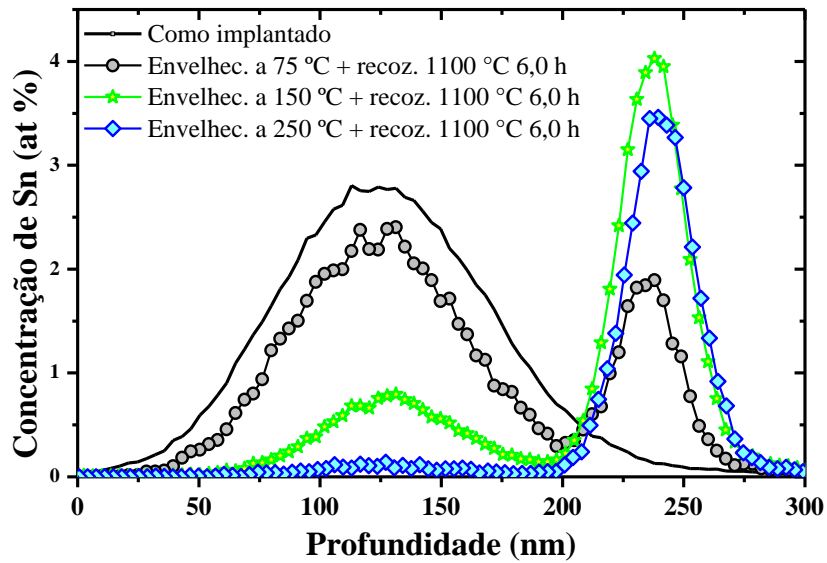


Figura 26. Perfis de concentração de Sn obtidos por RBS dos filmes de SiO₂/Si após a implantação com Sn ($\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $E = 300 \text{ keV}$) para diferentes temperaturas de envelhecimento, em ar, durante 100 h, seguidas de recozimentos durante 6 h a 1100 °C, em vácuo [27].

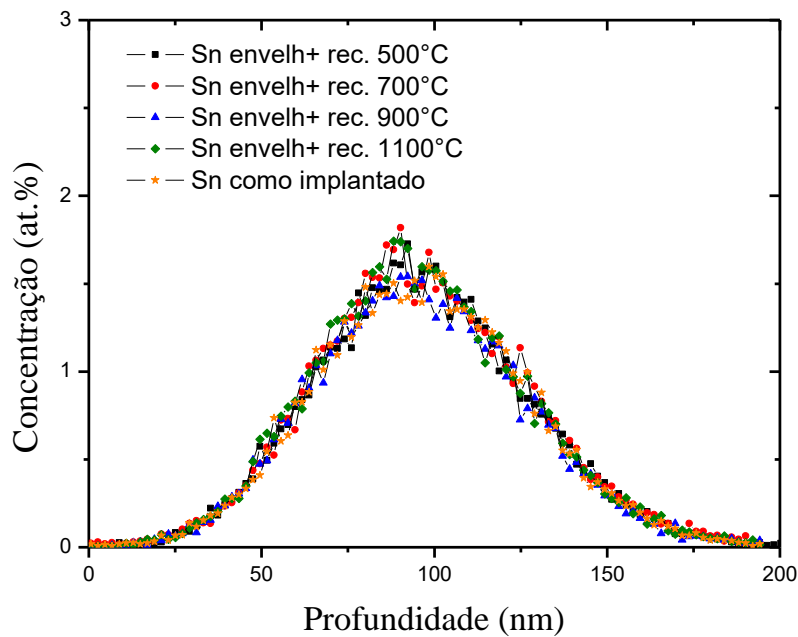


Figura 27. Perfis de concentração de Sn obtidos por RBS dos filmes de Si₃N₄/Si após a implantação com Sn para envelhecimentos ao ar (200 °C, 200 h) seguidas de recozimentos durante 1 h a 1100 °C, em vácuo, para diferentes temperaturas.

A Figura 28 apresenta o RBS da amostra de Sn implantado em SiO₂ (do perfil de RBS da Figura 26 representado pelos losangos azuis) sobreposto a imagem obtida por MET. Observa-se que após a amostra ser envelhecida e recozida a 1100 °C o estanho se desloca para a interface formando NPs e deixando a matriz de SiO₂ limpa.

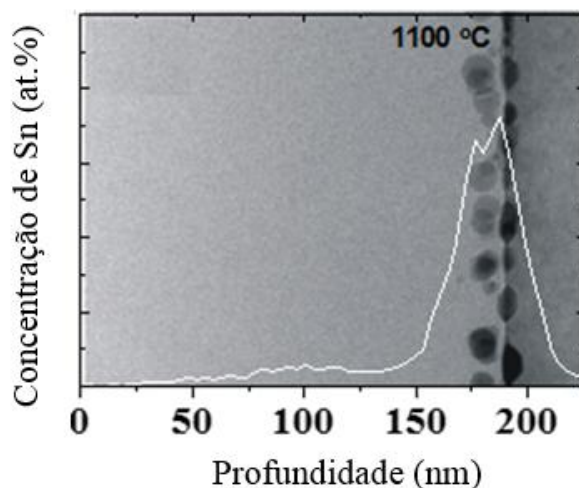


Figura 28. Perfil de concentração de Sn sobreposto a imagem de TEM em geometria de seção transversal da amostra envelhecida a 250 °C por 100 h e recozida a 1100 °C [27].

Podemos concluir, portanto, que em matriz de SiO₂ a formação de nanopartículas de Sn segue o comportamento de nucleação e crescimento decorrentes da minimização de energia livre como descrito no Cap. 2.

Assim, a questão volta a ser: como entender a estabilidade do Sn em substrato de nitreto de silício? O estanho, que pertence à família do carbono (IV A), e como material massivo, possui ligação metálica. Na forma de pequenos aglomerados, contudo, simulações de DFT (*density functional theory* – teoria do funcional de densidade) indicam que o estanho pode formar ligação covalente e assim aumentar a estabilidade dos pequenos aglomerados.

DFT é um método de mecânica quântica que permite determinar a configuração das funções de onda, possibilitando determinar a distribuição de densidade de carga e, consequentemente, o tipo de ligação química e o potencial característico da ligação [62].

O critério de Lindemann afirma que pode-se prever teoricamente o ponto de fusão obtido quando o movimento térmico dos átomos do cristal atinge um afastamento crítico quadrático médio de cerca de um décimo da distância interplanar. Ou seja, que a amplitude média de vibrações térmicas aumenta com o acréscimo da temperatura e que a fusão se inicia quando a

amplitude das vibrações se torna grande o suficiente para átomos adjacentes ocuparem parcialmente o mesmo espaço [63, 64]

Com base neste critério, observa-se que aglomerados contendo 10 átomos de estanho em vácuo (i.e. não embebidos numa matriz como no caso deste trabalho), como os mostrados na Figura 29, apresentam um ponto de fusão em torno de 900 °C [65], ou seja, cerca de 668 °C acima do ponto de fusão do material massivo.

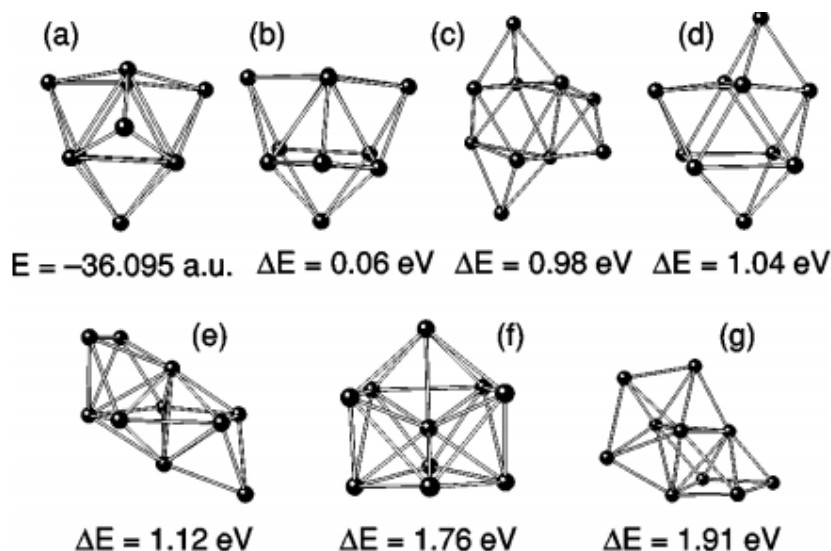


Figura 29. Estrutura prolata do precipitado contendo 10 átomos de Sn (Sn_{10}). Estado fundamental em (a) e seus isômeros em (b) - (g) de Sn_{10} . A energia de excitação em relação ao estado fundamental é mostrada como ΔE [66].

Do ponto de vista experimental, mesmo para partículas livres (não embebidas numa matriz), pode ocorrer o aumento da T_m (temperatura de fusão). Essa suposição foi comprovada em experimentos em vácuo onde se observou o aumento do ponto de fusão de aglomerados de Sn com até 32 átomos em pelo menos 50 °C [36], estando muito abaixo das previsões teóricas descritas acima. Investigações usando a técnica de espectroscopia de fotoelétrons demonstraram que aglomerados de Sn com até ≈ 42 átomos podem exibir esse comportamento [67]. A elevada estabilidade térmica dessas partículas advém do aumento da energia de coesão devido à formação de ligações covalentes mais resistentes e à formação de estruturas específicas que não apresentam ligações faltantes e, portanto, possuem uma energia de superfície desprezível.

Contudo, essas simulações aplicam-se somente a aglomerados no vácuo. Para aglomerados numa matriz sólida a simetria das partículas como a de Sn_{10} (Figura 29) seria quebrada

para proporcionar ligações químicas da partícula com o meio circundante. Contudo, não existem cálculos via DFT para estimar a T_m de aglomerados numa matriz sólida.

Na literatura não existe teoria para explicar o aumento da estabilidade térmica dos aglomerados de Sn na matriz de Si_3N_4 , principalmente quando estes aglomerados são estáveis a temperaturas de 1100 °C, sendo esta temperatura muito maior que o ponto de fusão do estanho (231,9 °C). Uma possível interpretação dos resultados é considerar que a formação de aglomerados covalentes, como previsto pelos cálculos de DFT, apresentam interfaces totalmente coerentes, isto é, sem ligações pendentes com a matriz de nitreto de silício. O fato de se formar ligações covalentes facilita a formação de ligações NCs-matriz. Isto pode resultar em um sistema com baixa energia de interface. Com base nos modelos termodinâmicos [34, 68], a temperatura de fusão (T_m) das partículas varia em relação a temperatura de fusão do material massivo (T_b) em função dos seus raios r , como:

$$\frac{T_m}{T_b} = 1 + \frac{k(\gamma_L - \gamma_S)}{r} \quad [17]$$

Onde, γ_L e γ_S são as energias de interface de partículas sólidas e líquidas, k é uma constante que depende do calor latente de fusão e da densidade atômica de partículas. Ao se postular a formação de interfaces coerentes, podemos supor que, a energia de interface das partículas sólidas γ_S é menor que a energia de interface para partículas líquidas γ_L . Sob tais condições, a redução observada para o ponto de fusão para partículas metálicas pode ser invertida, resultando no aumento de sua estabilidade térmica.

Outro fator a ser considerado é o aumento de pressão [4]. Assim, usualmente, para partículas pequenas, a pressão de equilíbrio decorrente da tensão de superfície pode ser definida por:

$$p = \frac{2 \cdot \gamma}{r} \quad [18]$$

Quando o raio r for da ordem de 1 nm e a γ (energia de interface) na ordem de 2 N/m verificamos que a pressão interna das partículas é na ordem de 4×10^9 Pa (ou seja, 4 GPa).

O diagrama de fases do Sn (Figura 30) mostra que entre 13,2 °C e 161 °C o estanho é estável na configuração tetragonal de corpo centrado conhecida como estanho branco ou Sn- β . Acima de 161 °C, o Sn- β converte-se em Sn- γ quebradiço com configuração cristalina rômbrica que se funde a 231,8 °C. O Sn- β pode sofrer uma transição alotrópica para uma estrutura cúbica do tipo diamante, conhecido como estanho cinzento (Sn- α). A temperatura de equilíbrio da

transição $\beta \rightarrow \alpha$ é $13,2^\circ\text{C}$, mas para ela ocorrer, usualmente requer-se uma exposição prolongada a temperaturas bem mais baixas [69]. Observa-se ainda que, para a pressão de 1 atm. ($101325 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar}$), o ponto de fusão do estanho é de $231,9^\circ\text{C}$. Esse ponto de fusão tende a aumentar quanto maior for a pressão a que os aglomerados são submetidos. Conforme a Figura 30, uma pressão de 4 GPa (equivalente a 40 kbar) implica no aumento do ponto de fusão de $231,9^\circ\text{C}$ para aproximadamente 350°C .

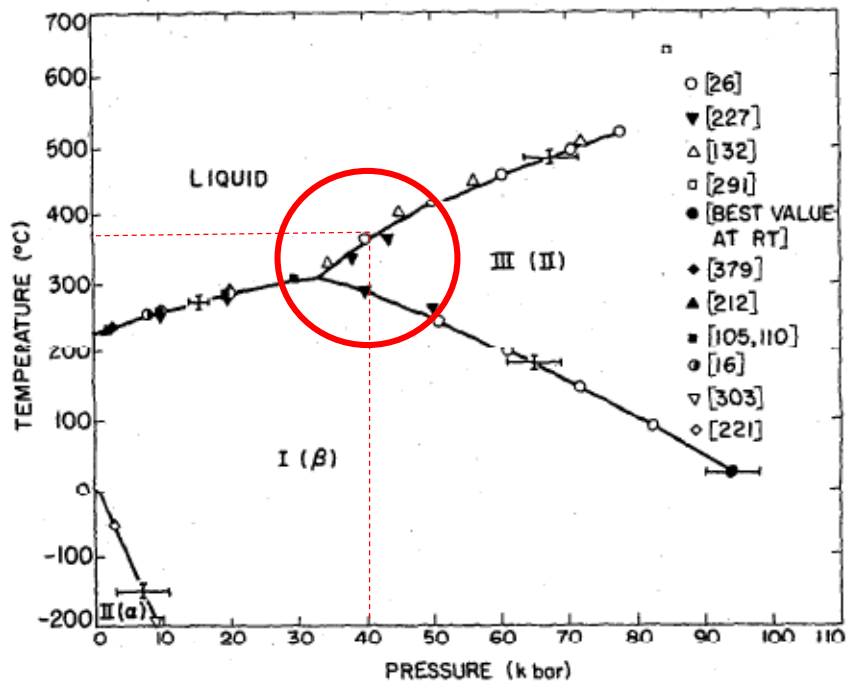


Figura 30. Diagrama de fases do Sn da temperatura de fusão em função da pressão. [70] A região dentro do círculo mostra o regime de pressão dos aglomerados estudados.

Analisando a equação de *Gibbs-Thomson*, a concentração de equilíbrio do soluto no entorno de uma partícula com raio de curvatura r é maior que na periferia de uma superfície plana e pode ser expressa em função de r como:

$$C(r) = C_{\infty} \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{K_B T r}\right) \quad [19]$$

Quando,

$$\left(\frac{2\gamma V_m}{K_B T r}\right) \ll 1 \quad [20]$$

$$C(r) \approx C_{\infty} \quad [21]$$

Nas equações acima, V_m é o volume molar, K_B é constante de Boltzmann. Quando a energia de interface tende a zero, a concentração de soluto em torno da partícula final tende a ser igual a concentração do campo médio, reduzindo, assim, o crescimento dos aglomerados, como pode ser observado na curva (d) da Figura 31. Portanto, podemos inferir que a formação de uma interface coerente também reduz a possibilidade de crescimento das partículas via *Ostwald Ripening*.

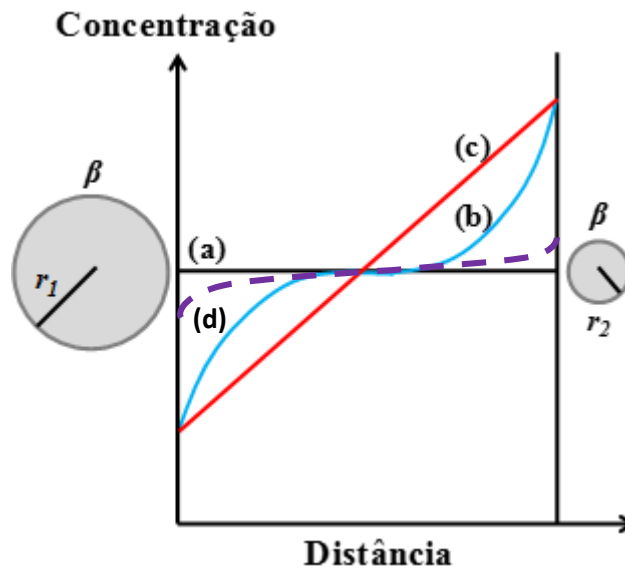


Figura 31. Perfis de concentração para processos controlados por (a) reação, (b) difusão. A curva (c) refere-se ao sistema com alta densidade controlado por difusão e a curva (d) sistema com baixa densidade controlado por difusão.

Para reforçar os argumentos acima, uma análise do diagrama de fases Sn-Si, Figura 32, mostra que na temperatura de 1100°C e para temperaturas mais baixas está previsto a separação de fase entre Si puro e Sn líquido. Este diagrama é válido para sistemas em equilíbrio termodinâmico, ou seja, pode apresentar variações para os sistemas de baixa dimensionalidade que estão fora do equilíbrio termodinâmico. O nosso argumento baseia-se que, justamente pela baixa dimensionalidade das partículas, o sistema não segue os conceitos de equilíbrio previstos para materiais massivos. A estabilidade observada experimentalmente para os pequenos aglomerados de Sn indica que os mesmos não devam ter passado pelo estado líquido, pois isso destruiria as ligações de interface aumentando a probabilidade de crescimento.

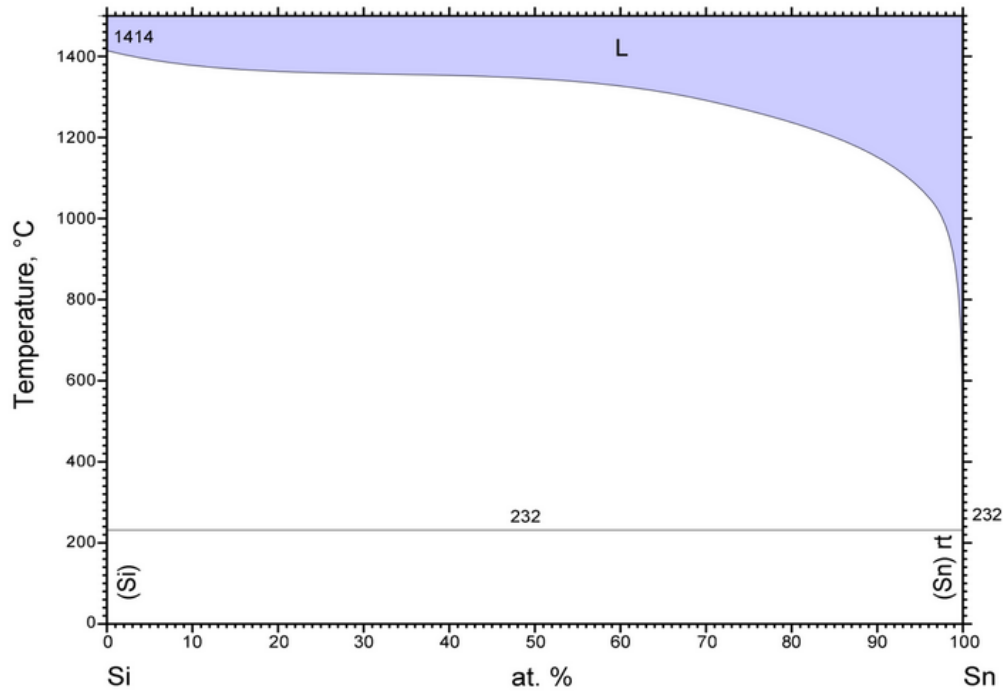


Figura 32. Diagrama de fases para Si e Sn. [71]

Assim, o aumento da estabilidade térmica representado pelo baixo crescimento de partículas de Sn na matriz de Si_3N_4 pode ser explicado por conceitos simples: i) o de aumento da pressão devido a tensão superficial; ii) a formação de uma interface com baixa energia de tal forma que $\gamma_{liq} > \gamma_{sol}$ que pode acarretar no aumento do ponto de fusão e assim na estabilidade térmica das partículas; iii) a formação de uma interface de baixa energia implica na diminuição do potencial químico, e conseqüentemente, na diminuição nas interações difusivas do processo de crescimento via *Ostwald Ripening*.

Assim, podemos concluir que existem vários fatores que podem contribuir para a elevação do ponto de fusão do material (e assim para sua estabilidade térmica). No presente trabalho, no entanto, não podemos apontar qual ou se existe um mecanismo predominante para explicar os dados observados.

Para verificar se estas diferenças encontradas para matrizes diferentes (sílica e nitreto de silício) é um comportamento geral, a seguir são apresentados os resultados para o caso de Pb, Bi e Au.

4.2 FORMAÇÃO DE NANOAGLOMERADOS DE Pb EM SUBSTRATO DE NITRETO DE SILÍCIO

A implantação de íons de Pb foi realizada com uma fluência de 5×10^{15} íons de Pb/cm² e em seguida os filmes foram submetidos aos tratamentos térmicos de envelhecimento (200 °C/100 h) e recozimento (1100 °C/1 h). Como não ocorreu nenhuma mudança significativa nos recozimentos em baixas temperaturas, para a implantação de estanho na matriz de nitreto de silício, optou-se utilizar somente temperaturas elevadas de recozimento, 1100 °C.

A Tabela 5 apresenta a relação das amostras com implantação de chumbo em uma matriz de nitreto de silício. Foram feitas 4 (quatro) amostras com tratamentos térmicos diferentes. A amostra 1 foi somente implantada e nenhum tratamento térmico foi realizado, assim, a chamaremos de amostra como implantada e a utilizaremos como modelo para comparação dos efeitos causados pelos tratamentos térmicos. Todas as demais amostras receberam tratamentos térmicos, combinados ou isolados (recozimento e/ou envelhecimento).

Tabela 5. Relação das amostras de implantação de Pb em matriz de Si₃N₄ com seus respectivos tratamentos térmicos.

Amostra	Íon Implantado	Envelhecimento (200 °C/100 h)	Recozimento	Matriz
1	Pb			Si ₃ N ₄
2	Pb	X		Si ₃ N ₄
3	Pb		1100 °C	Si ₃ N ₄
4	Pb	X	1100 °C	Si ₃ N ₄

Os estudos da redistribuição de Pb dentro da matriz de Si₃N₄, em relação as diferentes temperaturas de tratamentos térmicos, foram realizados através da técnica de RBS e a caracterização estrutural das amostras foi realizada por MET com amostras em seção transversal no modo imagem.

Primeiramente foi analisada a composição e, principalmente, a possível redistribuição de chumbo dentro da matriz de nitreto de silício após tratamentos térmicos, em relação a amostra como implantada. A suposição de uma possível redistribuição e/ou perda de chumbo na matriz é intuída em relação a dados anteriores de RBS obtidos para Pb implantado em matriz de sílica [31].

Observa-se, entretanto, no espectro de concentração atômica de Pb em função da profundidade do íon dentro da matriz, Figura 33, que não há perdas e nem redistribuição de Pb após a realização dos tratamentos térmicos descritos na tabela 5. Os íons de chumbo implantados na região central (~100 nm) da matriz de nitreto de silício, tanto para a amostra como implantada como para as amostras com tratamentos térmicos, permanecem na região central, não havendo deslocamento do pico de concentração e nem redução na concentração do elemento dentro da matriz, indicando perda do material inicial.

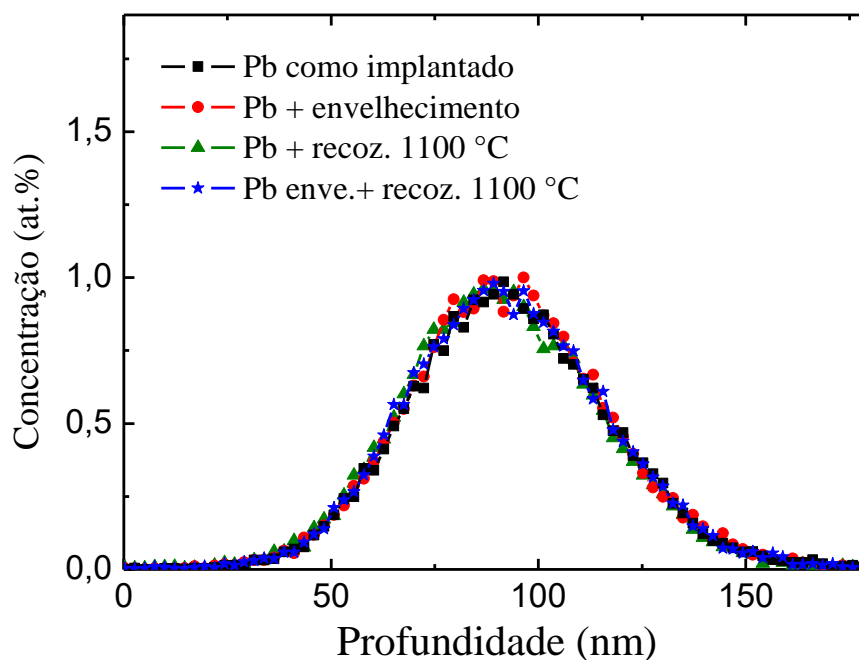


Figura 33. Perfis de concentração de Pb, obtidos por RBS em matriz de Si_3N_4 em função da profundidade de implantação. Para a amostra como implantada, envelhecida (200 °C/100 h), recozida (1100 °C) e envelhecida e recozida (200 °C/100 h + 1100 °C).

A Figura 34 mostra, em (a) a presença de chumbo na região central do filme após a implantação iônica. Essa presença é evidenciada pelo contraste de massa, sendo a região central que contém Pb a região mais escura. Em uma escala maior, Figura 34 (b), observa-se que além do chumbo estar concentrado na região central, ele se apresenta sobre a forma de pequenos aglomerados. Entretanto, observa-se a formação de bolhas juntamente com a formação dos aglomerados. A distribuição do tamanho médio destas bolhas (medido através do software ImageJ [72]) pode ser observada na Figura 35.

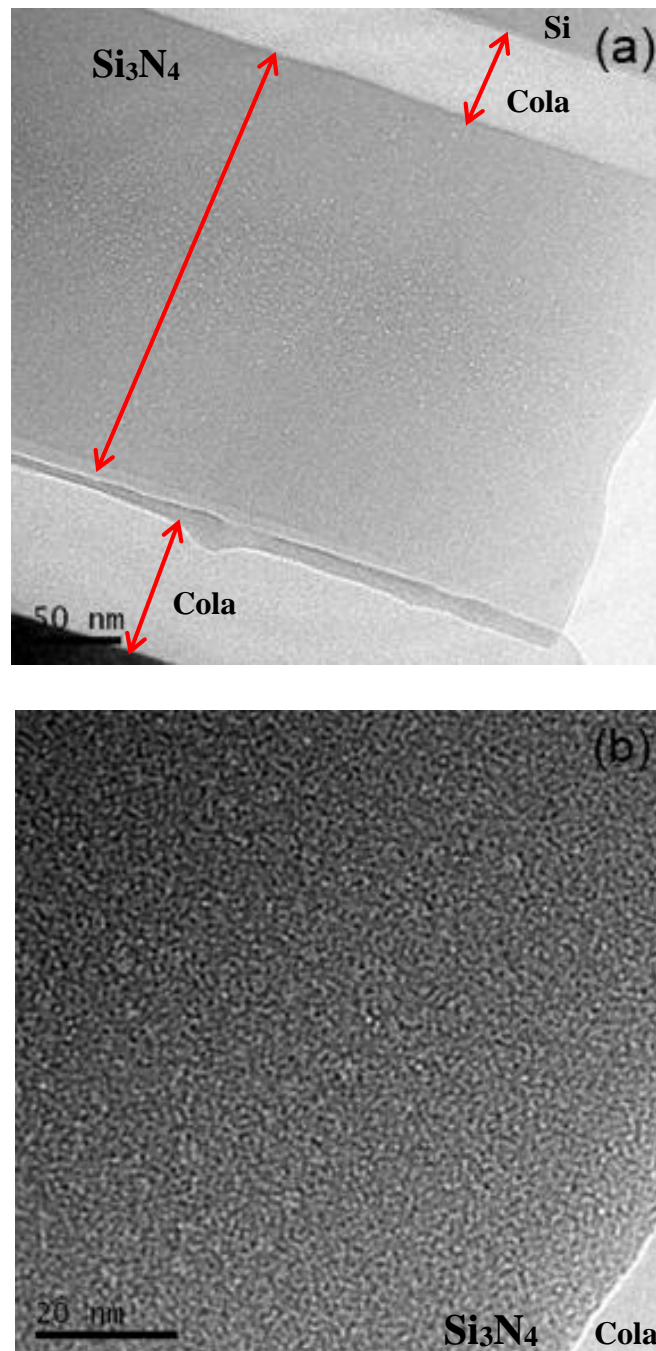


Figura 34. Micrografias da amostra como implantada contendo Pb. (a) imagem em seção transversal apresentando visão do filme inteiro evidenciando a formação de cavidades que aparecem na forma de discos mais claros (campo claro, *underfocus*). (b) imagem com maior ampliação evidenciando discos escuros atribuídos a pequenos aglomerados de Pb (campo claro, *underfocus*).

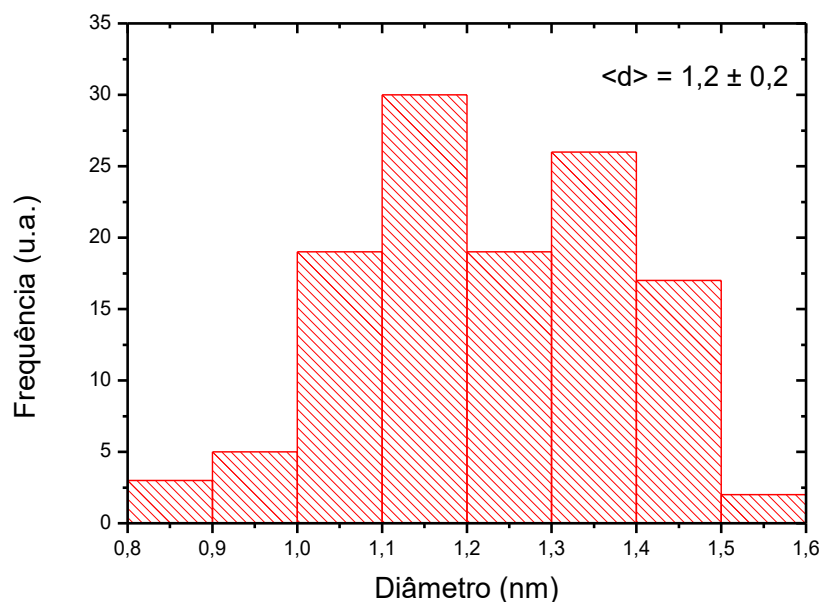


Figura 35. Distribuição do tamanho médio das bolhas de N_2 da amostra com implantação de chumbo na matriz de nitreto de silício. Amostra como implantada, sem nenhum tratamento térmico.

Essas cavidades são provenientes provavelmente da quebra das ligações químicas do Si e N que compõe a matriz de nitreto de silício. A quebra provoca o deslocamento atômico e ocorre ainda durante a implantação iônica. A interação dos íons de Pb com a matriz provoca a dissociação do nitreto de silício e, como a reação de formação de moléculas de N_2 é mais favorável que a formação (recombinação) de Si_3N_4 , (Tabela 6), ocorre a formação de moléculas de gás N_2 , as quais tendem a permanecer unidas pois possuem ligação tripla, ou seja, possuem forte ligação entre si. O mesmo não ocorre quando a matriz é de SiO_2 , pois a molécula de oxigênio é mais reativa e possui dupla ligação.

Ou seja, a energia de ligação para N_2 é 945, 33 kJ/mol enquanto que para a formação de Si_3N_4 é necessário 5640 kJ/mol, pois são necessárias 12 ligações.

Tabela 6. Energias de ligação. [73]

Ligação	Energia de Ligação (kJ/mol)
N_2	945, 33
Si - N	470

Posteriormente, esta amostra, como implantada, foi envelhecida (200 °C/100 h) em atmosfera aberta (ar) e recozida em vácuo a 1100 °C. Os resultados obtidos são apresentados na

Figura 36, onde pode-se observar que mesmo submetida ao envelhecimento e ao recozimento em alta temperatura, não ocorre crescimento significativo dos aglomerados dentro da matriz.

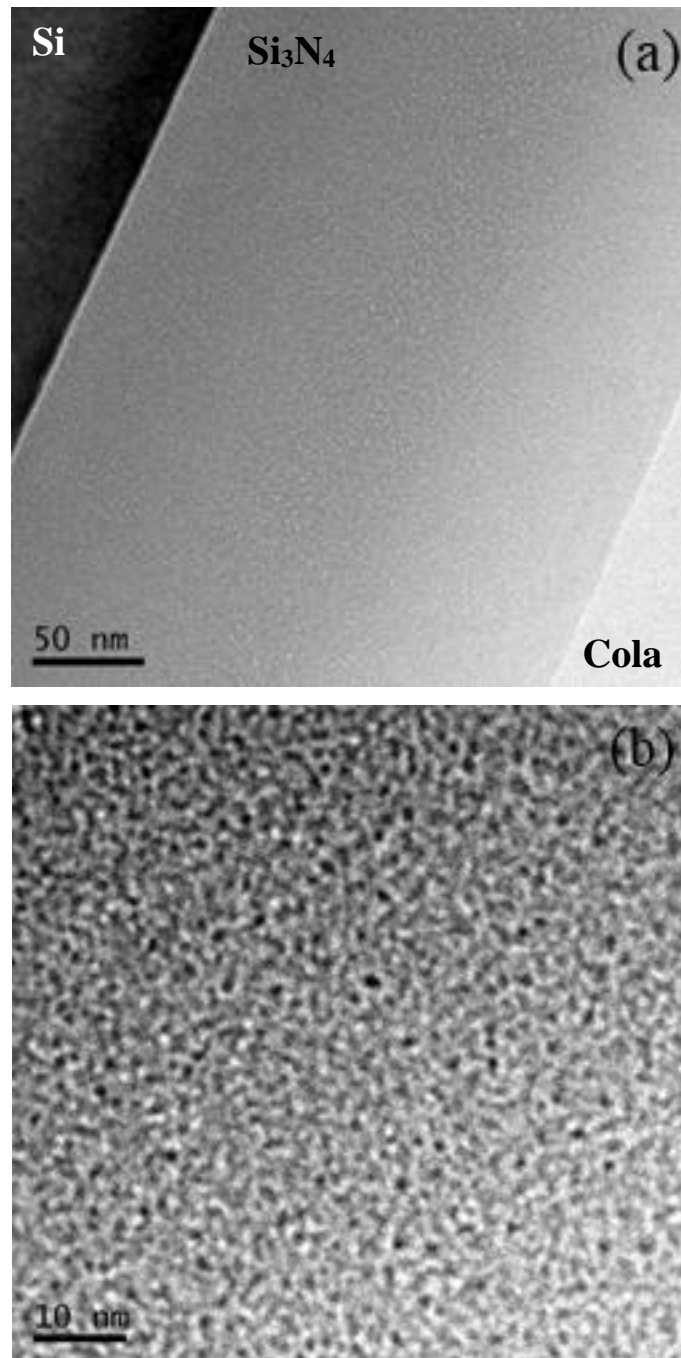


Figura 36. Micrografia da amostra de Pb implantado em Si₃N₄ envelhecido e recozido a 1100 °C em (a) visão geral do filme contendo Pb com imagem *underfocus* e em (b) visão central dos aglomerados de Pb na matriz de nitreto de silício com imagens *overfocus*.

O chumbo, da mesma forma que o estanho, pertence à família do carbono (IV A) e, quando encontrado na forma de pequenos aglomerados, é termicamente estável devido ao aumento do ponto de fusão (327 °C) em relação ao material massivo. Como material massivo o chumbo possui ligação metálica e na forma de pequenos aglomerados passa a apresentar ligações covalentes [74]. Como a ligação covalente é direcional, esses aglomerados se tornam mais estáveis.

Juntamente com a redução do tamanho da partícula ocorre uma variação (aumento) da pressão interna dos aglomerados. A Figura 34 mostra o comportamento do chumbo para altas temperaturas em função da pressão. Da mesma forma que para o estanho, quando o raio dos aglomerados de chumbo for da ordem de 1 nm e a γ (energia de interface) na ordem de 2 N/m (ou seja, 4 GPa), verificamos que a pressão interna das partículas é na ordem de 4×10^9 Pa. A figura abaixo mostra que para a pressão de 1 atm. (101325 Pa = 1,01325 bar) o ponto de fusão do chumbo é de 327,5 °C e tende a aumentar quanto maior for a pressão dos aglomerados. Conforme a Figura 34, uma pressão de 4 GPa (equivalente a 40 kbar) implica no aumento do ponto de fusão de 327,5 °C para aproximadamente 600 °C.

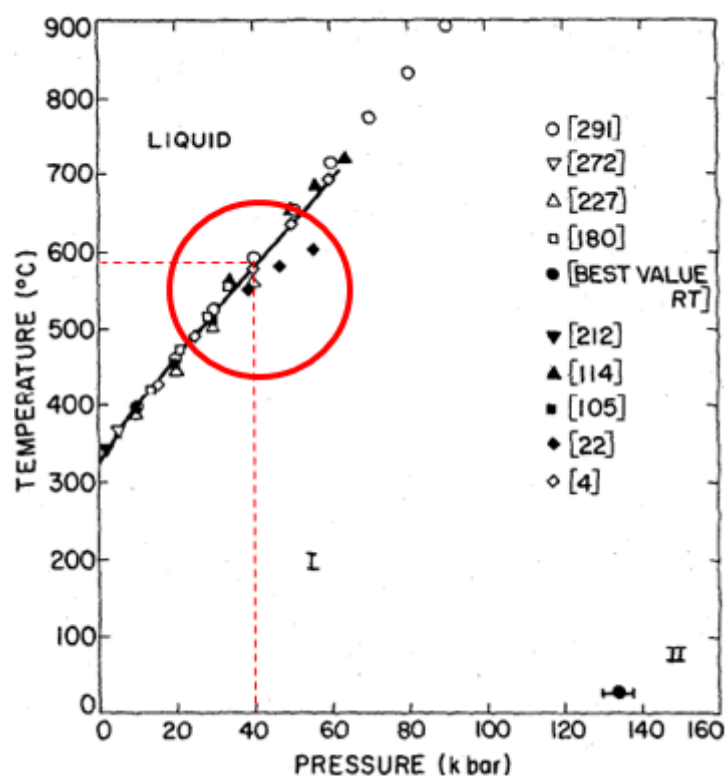


Figura 37. Diagrama de fases do Pb para temperatura de fusão em função da pressão [70]. A região dentro do círculo mostra o regime de pressão dos aglomerados de Pb estudados.

Para reforçar os argumentos acima, uma análise do diagrama de fases Pb-Si, Figura 38, mostra que na temperatura de 1100 °C e para temperaturas mais baixas está previsto a separação de fase entre Si puro e Pb líquido. Este diagrama é válido para sistemas em equilíbrio termodinâmico, ou seja, pode apresentar variações para os sistemas de baixa dimensionalidade que estão fora desse equilíbrio. Devido à baixa dimensionalidade das partículas, o sistema não segue os conceitos de equilíbrio previstos para materiais massivos. A estabilidade observada experimentalmente para os pequenos aglomerados de Pb indica que os mesmos não devam ter passado pelo estado líquido, pois isso destruiria as ligações de interface aumentando a probabilidade de crescimento.

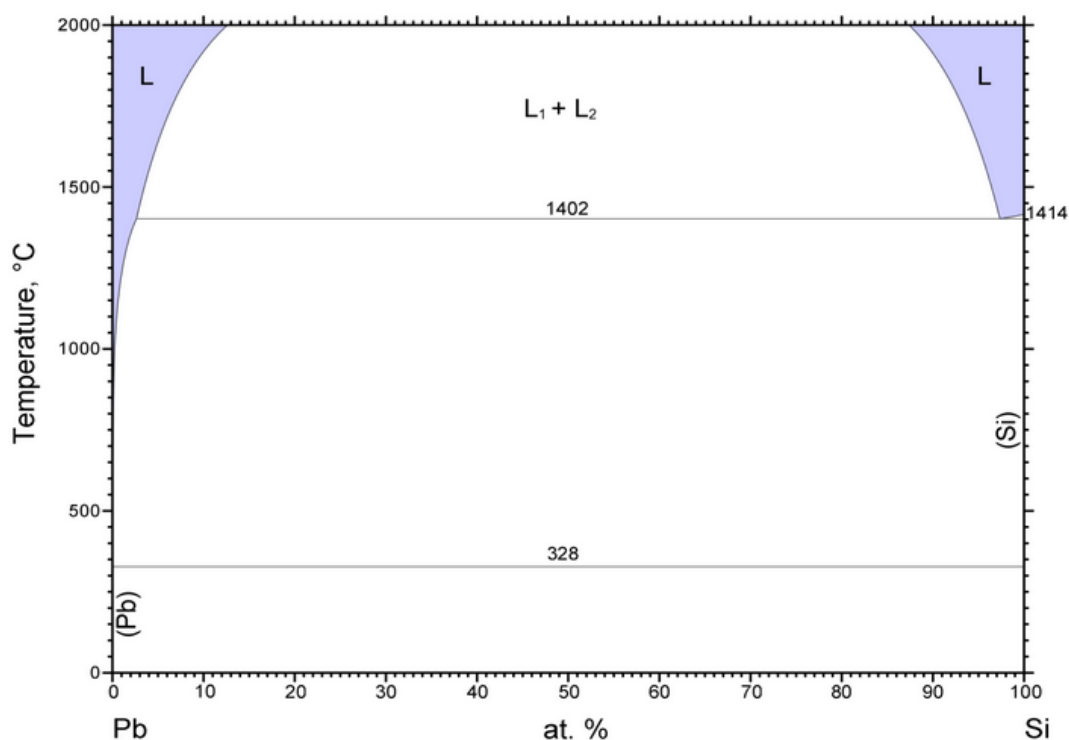


Figura 38. Diagrama de fases para Si e Pb. [75]

Da mesma forma que o estanho, a hipótese da formação de ligação covalente através dos cálculos de DFT e da redução da energia de interface dos aglomerados com matriz justificaria o aumento da estabilidade térmica dos aglomerados. Além disso, o aumento da pressão interna com a redução do tamanho dos aglomerados corrobora para esta estabilidade, evitando o crescimento dos aglomerados mesmo a temperaturas tão altas como 1100 °C.

Assim, do mesmo modo que para o estanho, podemos concluir que existem vários fatores que podem contribuir para a elevação do ponto de fusão do material (e assim para sua estabilidade térmica). No presente trabalho, no entanto, não podemos apontar qual ou se existe um mecanismo predominante para explicar os dados observados.

Resultados comparativos da implantação de chumbo (fluência de $0,5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) em uma matriz de SiO_2 foram analisados anteriormente em nosso laboratório [31] e são observados na Figura 39 em relação a redistribuição de chumbo dentro da matriz de dióxido de silício. Observa-se um pequeno deslocamento da quantidade de chumbo devido ao tratamento térmico a 1100°C em direção à interface SiO_2/Si . O mesmo comportamento não é observado para matriz de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ (visto anteriormente).

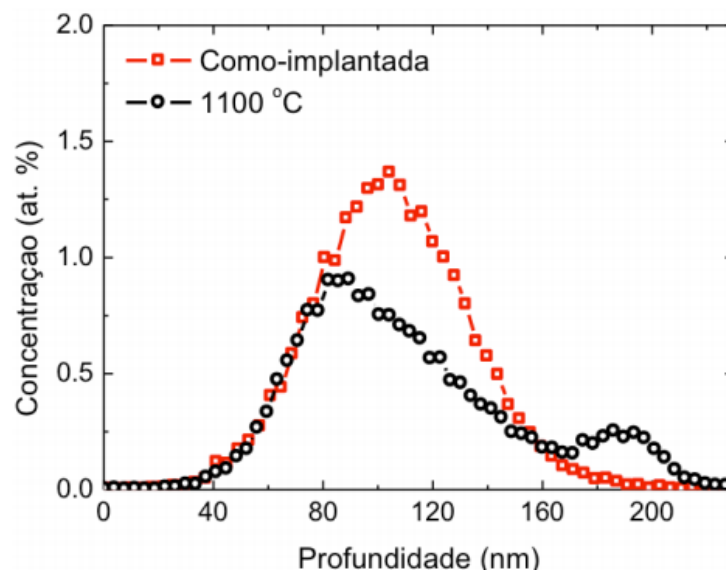


Figura 39. Perfis de concentração de Pb em função da profundidade das amostras como-implantada com $\phi = 0,5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ e recozida direto a 1100°C por 1 h em regime de alto vácuo. [31]

O deslocamento do chumbo em direção a interface ocorre juntamente com a formação das partículas de Pb no filme. Observa-se na microscopia da Figura 40 em (a) o acúmulo de chumbo na região central do filme de sílica, originado da implantação iônica, sem a formação de NPs observáveis por MET. A formação de NPs pode ser observada em 40 (b) que vem seguida da redistribuição do chumbo pela matriz, confirmando os dados obtidos por RBS mostrados na Figura 39.

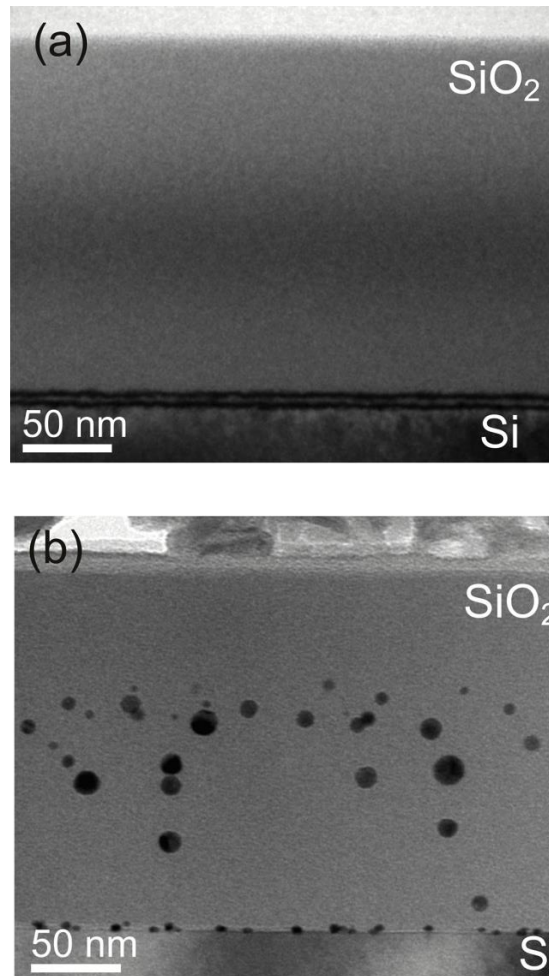


Figura 40. Imagens de MET da amostra (a) como-implantada, onde não ocorre a formação de partículas observáveis por MET, e da amostra (b) recozida a 1100 °C, com as partículas de Pb distribuídas no filme de óxido de Si e na interface SiO₂/Si. [31]

Podemos concluir, portanto, que em matriz de SiO₂ a formação de nanopartículas de Pb segue a lógica de nucleação e crescimento decorrentes da minimização de energia livre como descrito no Cap. 2, assim como para o Sn. Contudo, isso não acontece para matriz de nitreto de silício, como discutido acima.

Na matriz de nitreto de silício, o Pb apresenta um comportamento muito semelhante ao observado para o Sn, ou seja, se aplica o caso de previsões de DFT sugerindo a formação de ligações covalentes em aglomerados pequenos [31]. Podemos atribuir, desta forma, as mesmas hipóteses que foram utilizadas para explicar os dados de Sn, na seção anterior, para explicar os resultados obtidos com o chumbo.

4.3 FORMAÇÃO DE NANOAGLOMERADOS DE Bi EM SUBSTRATO DE NITRETO DE SILÍCIO

A implantação de íons de Bi foi realizada com uma fluência de 5×10^{15} íons de Bi/cm² e seguida de tratamentos térmicos de envelhecimento (200 °C/1 h) e recozimento (1100 °C). A tabela 7 apresenta os dados para as implantações de Bi em Si₃N₄. A primeira amostra foi somente implantada e nenhum tratamento térmico foi realizado assim, a chamaremos de amostra como implantada.

Tabela 7. Relação de amostras de Bi/Si₃N₄ com seus respectivos tratamentos térmicos.

Amostra	Íon Implantado	Envelhecimento (200 °C/100 h)	Recozimento	Matriz
1	Bi			Si ₃ N ₄
1	Bi	X		Si ₃ N ₄
1	Bi		1100 °C	Si ₃ N ₄
1	Bi	X	1100 °C	Si ₃ N ₄

A técnica de RBS foi utilizada no intuito de analisar a composição e, principalmente, a possível redistribuição de bismuto dentro da matriz de nitreto de silício após tratamentos térmicos serem realizados, em relação à amostra como implantada. Observa-se, entretanto, no espectro da Figura 41, que o sinal de todas as amostras é exatamente igual o que descarta o fato de existir perdas e/ou redistribuições de bismuto após a realização dos tratamentos térmicos descritos na tabela 7. Os íons de Bi foram implantados na região central do filme (~100 nm) e permanecem na mesma região após os tratamentos térmicos descritos na tabela acima. Além disso, a concentração permanece a mesma antes e após os tratamentos térmicos.

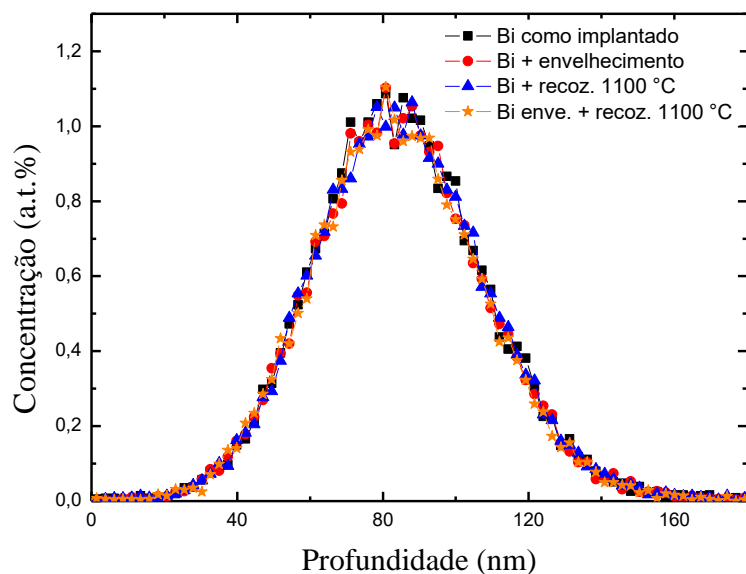


Figura 41. Perfis de concentração de Bi em função da profundidade para as amostras relacionadas na tabela 7.

Para confirmar a permanência do Bi na região de implantação dentro da matriz de nitreto de silício e verificar a sua estrutura foram realizadas análises por MET em seção transversal no modo imagem. Observa-se na Figura 42 (a) a amostra envelhecida (200 °C/100 h) em ambiente aberto (ar) e na Figura 42 (b) amostra envelhecida e recozida (200 °C/100 h + 1100 °C/1 h). Ambas as amostras estão na mesma escala e não apresentam diferença na formação dos aglomerados que possa ser visualizada através de MET. Assim como na amostra que foi implantado chumbo em nitreto de silício, as amostras com implantação de bismuto apresentam a formação de cavidades de N₂ devido à dissociação da matriz durante a implantação iônica. A presença de bolhas de nitrogênio contribui para o aumento da pressão interna dos aglomerados.

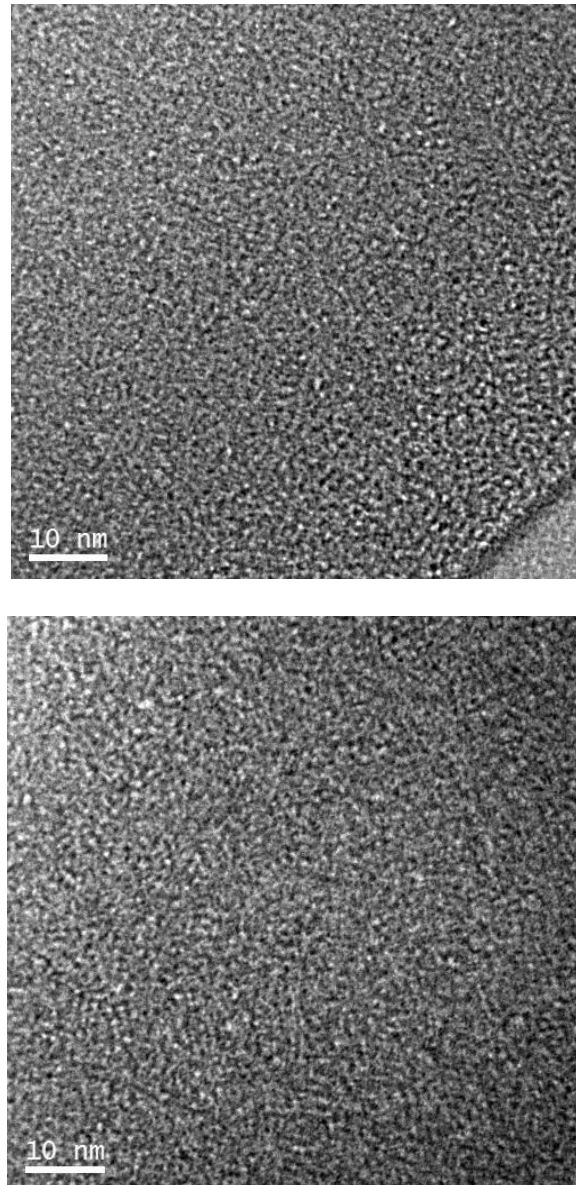


Figura 42. Microscopias da implantação de Bi na matriz de nitreto de silício. Em (a) amostra como implantada e envelhecida (200 °C/100 h), em (b) amostra envelhecida e recozida (200 °C/100 h +1100 °C/1 hora).

A Figura 43 mostra o comportamento do bismuto para temperatura de fusão em função da pressão. Da mesma forma que para os íons implantados anteriormente (Sn e Pb), quando o raio dos aglomerados for da ordem de 1 nm e a γ (energia de interface) na ordem de 2 N/m (ou seja, 4 GPa), verificamos que a pressão interna das partículas é na ordem de 4×10^9 Pa. A Figura 43 mostra que para a pressão de 1 atm. (101325 Pa = 1,01325 bar) o ponto de fusão do chumbo é de 271,4 °C. Este ponto de fusão tende a aumentar quanto maior for a pressão dos aglomerados.

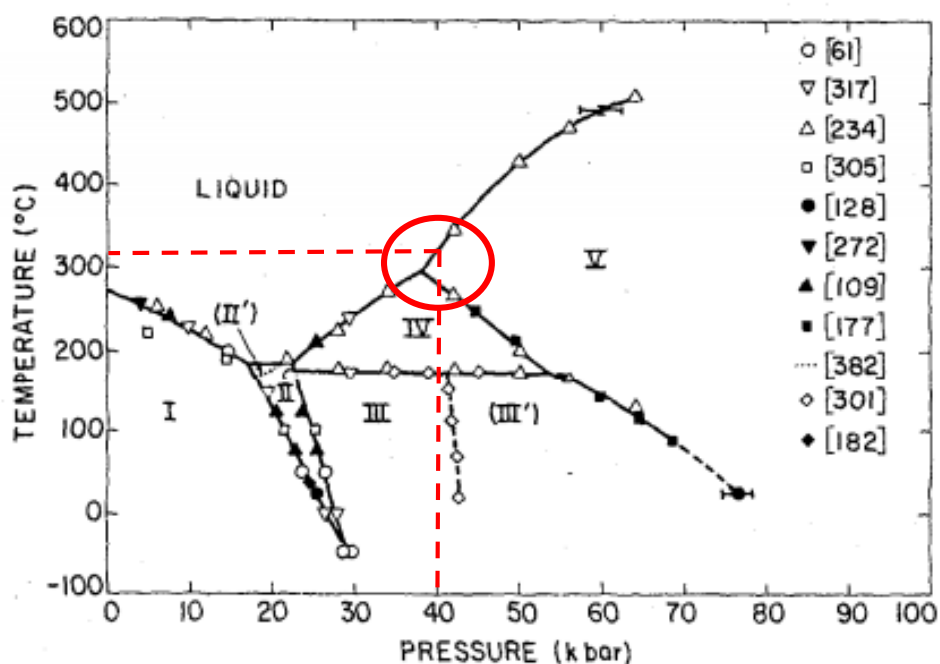


Figura 43. Diagrama de fases, temperatura em função da pressão para o bismuto [70]. A região dentro do círculo mostra o regime de pressão dos *nanoaglomerados* de Bi estudados neste trabalho.

Estudos anteriores [70] mostram que as transições de fase são utilizadas como ponto de calibração de pressão. A hipótese de uma transição de fase de partículas com ligação covalente para metálica e o aumento da pressão interna dos aglomerados com a redução do tamanho, explicaria o comportamento do bismuto dentro da matriz de nitreto de silício.

Analisando o diagrama de fases Bi-Si, Figura 44, na temperatura de 1100 °C e para temperaturas mais baixas está previsto a separação de fase entre Si puro e Bi líquido. Este diagrama é válido para sistemas em equilíbrio termodinâmico, ou seja, pode apresentar variações para os sistemas de baixa dimensionalidade que estão fora do equilíbrio termodinâmico. O nosso argumento consiste que, justamente pela baixa dimensionalidade das partículas, o sistema não segue os conceitos de equilíbrio previstos para materiais massivos. A estabilidade observada experimentalmente para os pequenos aglomerados de Bi indica que os mesmos não devam ter passado pelo estado líquido, pois isto destruiria as ligações de interface, aumentando a probabilidade de crescimento assim como visto anteriormente para o Sn e para o Pb.

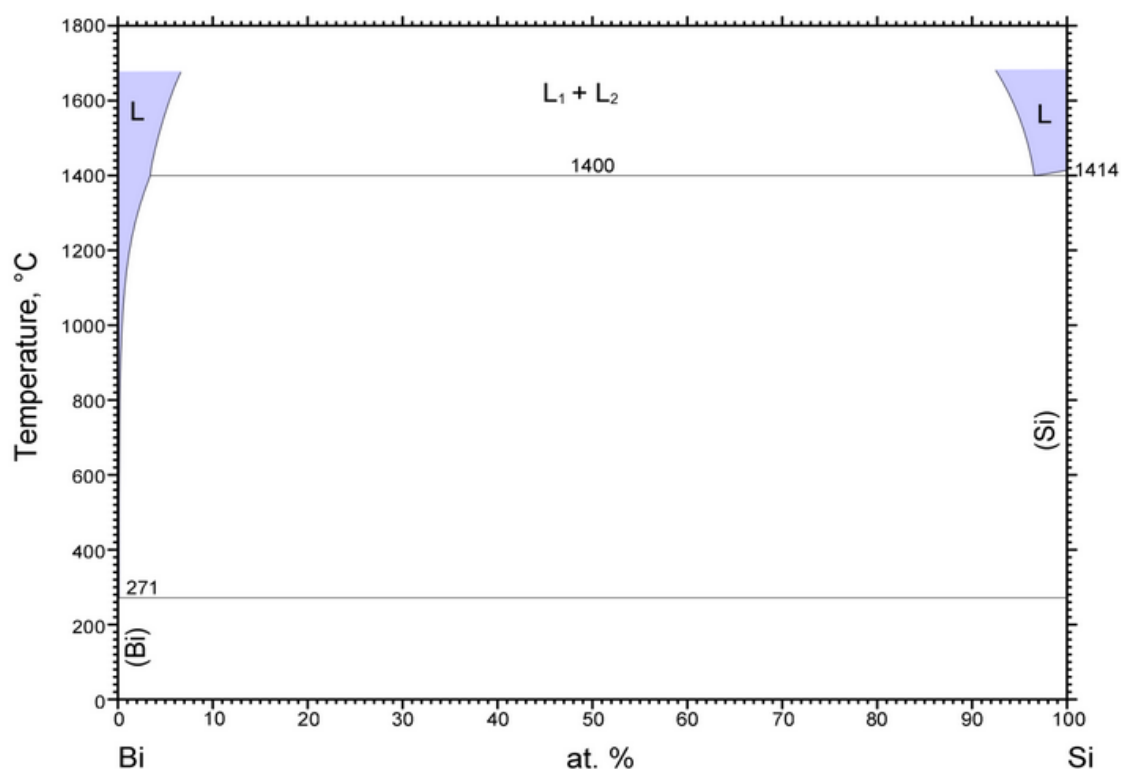


Figura 44. Diagrama de fases Bi-Si. [76]

Para efeitos de comparação (como foi feito anteriormente para os sistemas de Sn e Pb), foram realizadas implantações de íons de bismuto em substrato de sílica (SiO_2) crescido termicamente em ambiente seco, utilizando uma energia de 300 keV e fluência de 5×10^{15} átomos de Bi/cm^2 e em seguida estas amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento e recozimento. A relação destas amostras está descrita na Tabela 8.

Tabela 8. Relação de amostras de Bi/SiO_2 com seus respectivos tratamentos térmicos.

Amostra	Íon Implantado	Envelhecimento (200 °C/100 h)	Recozimento	Matriz
1	Bi			SiO_2
2	Bi	X		SiO_2
3	Bi		250 °C	SiO_2
4	Bi	X	250 °C	SiO_2
5	Bi		500 °C	SiO_2
6	Bi	X	500 °C	SiO_2
7	Bi		700 °C	SiO_2
8	Bi	X	700 °C	SiO_2

9	Bi		900 °C	SiO ₂
10	Bi	X	900 °C	SiO ₂
11	Bi		1100 °C	SiO ₂
12	Bi	X	1100 °C	SiO ₂

A tabela acima apresenta os dados para as implantações de Bi em SiO₂. A primeira amostra foi somente implantada e nenhum tratamento térmico foi realizado, assim, a chamaremos de amostra como implantada.

A técnica de RBS foi utilizada no intuito de analisar a composição e, principalmente, a possível redistribuição de bismuto dentro da matriz de sílica após tratamentos térmico serem realizados, em relação a amostra como implantada. Observa-se, entretanto, no espectro da Figura 45 (a) e 45 (b), que ao contrário do que ocorre na matriz de nitreto de silício, na matriz de sílica as temperaturas de recozimento influenciam na distribuição dos íons de bismuto. Os íons de Bi foram projetados para serem implantados na região central do filme (~100 nm).

As amostras relacionadas na Tabela 8 foram distribuídas em dois espectros a fim de obter uma melhor visualização na variação da concentração em função da profundidade de acordo com os tratamentos térmicos realizados. No espectro (a) observa-se que a variação na concentração em função da profundidade não apresenta deslocamento do material implantado (Bi) em relação à profundidade do filme, ou seja, estas temperaturas não são suficientes para iniciar o deslocamento de material (Bi) pela matriz. A variação na concentração de íons de Bi em 42 (a) pode estar relacionada com a data de implantação, visto que algumas amostras foram implantadas em dias diferentes, podendo ocasionar oscilações nos dados experimentais como, por exemplo, a corrente de implantação. No espectro apresentado em 45 (b) observa-se uma mudança significativa na distribuição dos íons de Bi na matriz de SiO₂ em relação a amostra como implantada mostrada na Figura 45 (a). As amostras somente recozidas a 900 °C e a 1100 °C apresentam um platô ao lado do pico central (a direita) indicando um deslocamento do bismuto da região central em direção a superfície da amostra (200 nm). A amostra envelhecida e recozida a 900 °C apresenta uma possível distribuição de bismuto ao longo da matriz, pois deixa de se concentrar na região central do filme enquanto que a amostra envelhecida e recozida a 1100 °C apresenta uma possível perda de material para a superfície se comparada com a amostra como implantada na Figura 45 (a).

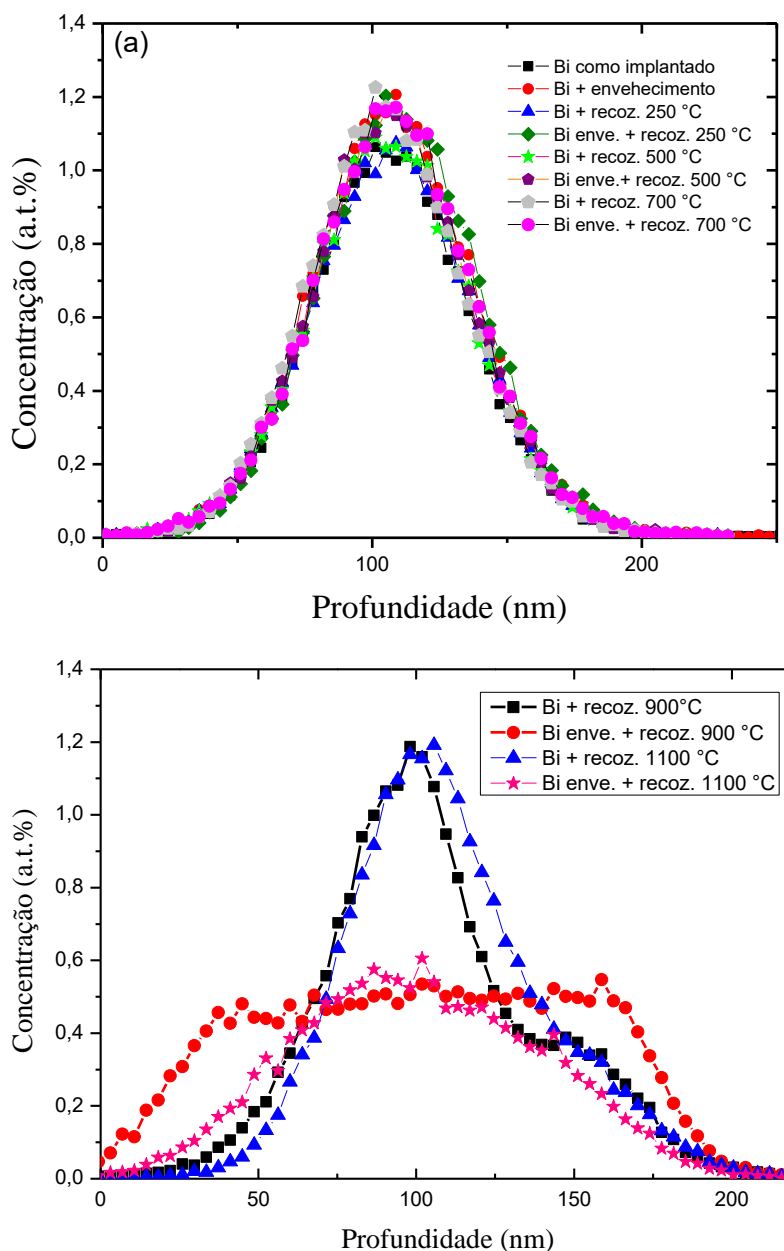
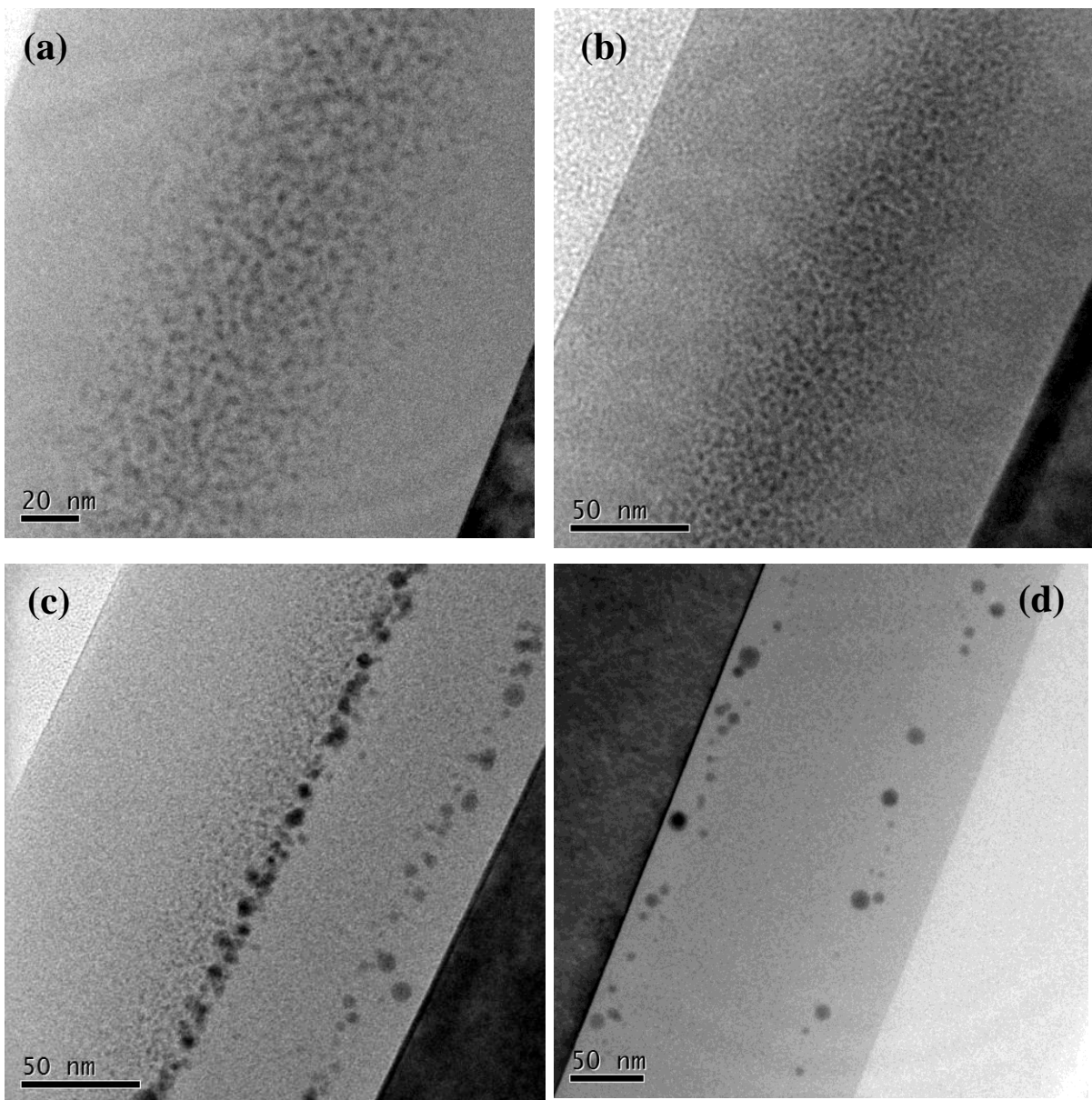


Figura 45. Espectro de RBS de Concentração em função da profundidade da implantação para os filmes tratados termicamente relacionados na Tabela 8. Em (a) amostra sem tratamento térmico e em baixas temperaturas, em (b) tratamentos térmicos de 900 °C e 1100 °C.

A análise estrutural de algumas amostras relacionadas na Tabela 8 foi realizada por MET em seção transversal no modo imagem e pode ser visualizada na Figura 46. Observa-se uma concordância dos dados de TEM com os dados obtidos anteriormente por RBS.

Para as amostras 7 e 8 da tabela 8, o envelhecimento da amostra não modifica sua estrutura de forma significativa como pode ser observado na figura 46 (a) e 46 (b), respectivamente. Para as amostras 9 e 10 (Tabela 8), Figura 46 (c) e 46 (d) respectivamente, como previsto

por RBS a amostra 9, Figura 46 (c), apresenta um pequeno deslocamento de Bi para a interface do filme de SiO₂/Si, que pode ser observado pela formação de partículas nesta região de interface enquanto na amostra 10, Figura 46 (d), o bismuto que estava inicialmente localizado na região central acaba por se distribuir pela matriz de SiO₂, podendo ser observado através da formação de partículas maiores nas interfaces do filme. Para as amostras 10 e 11 (Tabela 8), Figura 46 (e) e 46 (f) respectivamente, o aumento da temperatura de recozimento (de 900 °C para 1100 °C) promove um aumento no tamanho das nanopartículas formadas. Ou seja, em matriz de SiO₂ a formação de nanopartículas de Bi segue a lógica de nucleação e crescimento decorrentes da minimização de energia livre como descrito no Cap. 2.



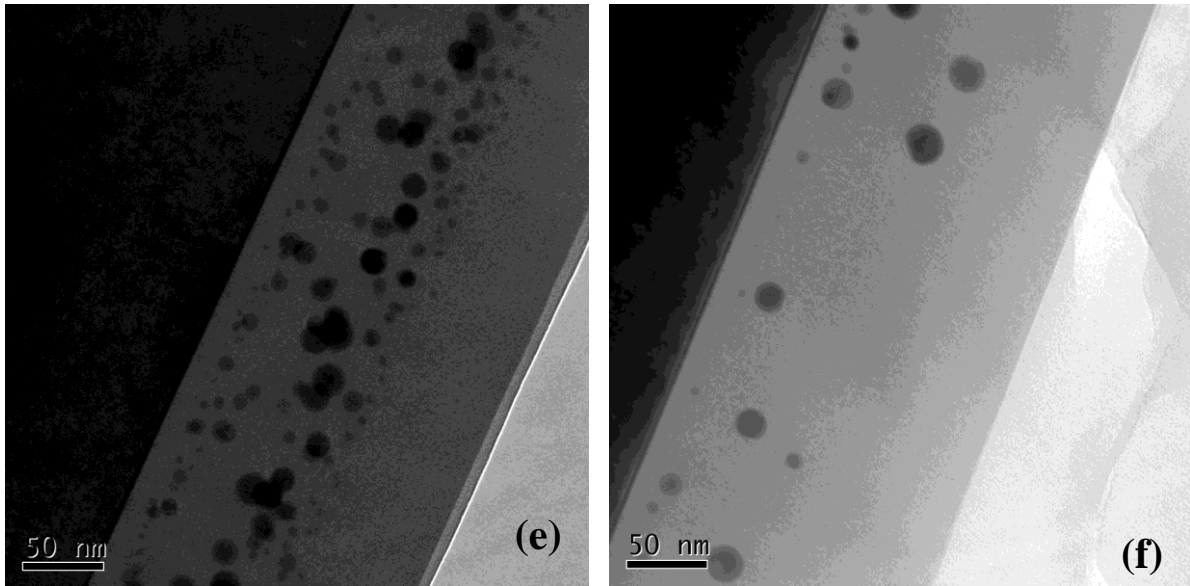


Figura 46. Microscopias das amostras implantadas com Bi e (a) recozida a 700 °C, (b) enve. + recoz. 700 °C, (c) recozida a 900 °C, (d) enve. + recoz. 900 °C, (e) recozida a 1100 °C e (f) enve. + recoz. 1100 °C.

Contudo o mesmo não ocorre para a matriz de nitreto de silício, como discutido acima. Para o caso do Bi, não existem previsões de DFT sobre a possibilidade de formação de ligações covalentes em pequenos aglomerados. A estabilidade térmica observada neste trabalho pode ser, assim, uma evidência indireta deste fenômeno. Por outro lado, o argumento sobre o efeito de pressão também é válido.

4.4 FORMAÇÃO DE NANOAGLOMERADOS DE Au EM SUBSTRATO DE NITRETO DE SILÍCIO

Como contraponto a todos os casos anteriores, estudar a formação de nanoaglomerados de Au é interessante pelo fato de que não se espera que ocorra a formação de ligações covalentes devido as características dos orbitais atômicos mais externos. Portanto, o estudo deste caso serve como contraste aos argumentos utilizados para explicar os dados do Sn, Pb e Bi.

A implantação de íons de Au foi realizada com uma fluência de 5×10^{15} íons de Au/cm² e energia de 430 keV. Em seguida os filmes foram submetidos aos tratamentos térmicos de envelhecimento (200 °C/100 h) e recozimento (1100 °C). Esses tratamentos térmicos foram realizados concomitantemente e também de forma isolada e são apresentados na Tabela 9. A

primeira amostra foi somente implantada e nenhum tratamento térmico foi realizado assim, a chamaremos de amostra como implantada.

Tabela 9. Relação de amostras de Au/Si₃N₄ com seus respectivos tratamentos térmicos.

Amostra	Íon Implantado	Envelhecimento (200 °C/100 h)	Recozimento	Matriz
1	Au			Si ₃ N ₄
2	Au	X		Si ₃ N ₄
3	Au		1100°C	Si ₃ N ₄
4	Au	X	1100 °C	Si ₃ N ₄

A técnica de RBS foi utilizada no intuito de analisar a composição e, principalmente, a possível redistribuição de Au dentro da matriz de nitreto de silício após tratamentos térmicos serem realizados, em relação a amostra como implantada. Observa-se, entretanto, nos perfis de concentração por profundidade da Figura 47, que o sinal de todas as amostras é exatamente igual, descartando o fato de existir perdas e redistribuições de Au após a realização dos tratamentos térmicos descritos na tabela acima. O ouro foi implantado na região central do filme de nitreto de silício (~100 nm).

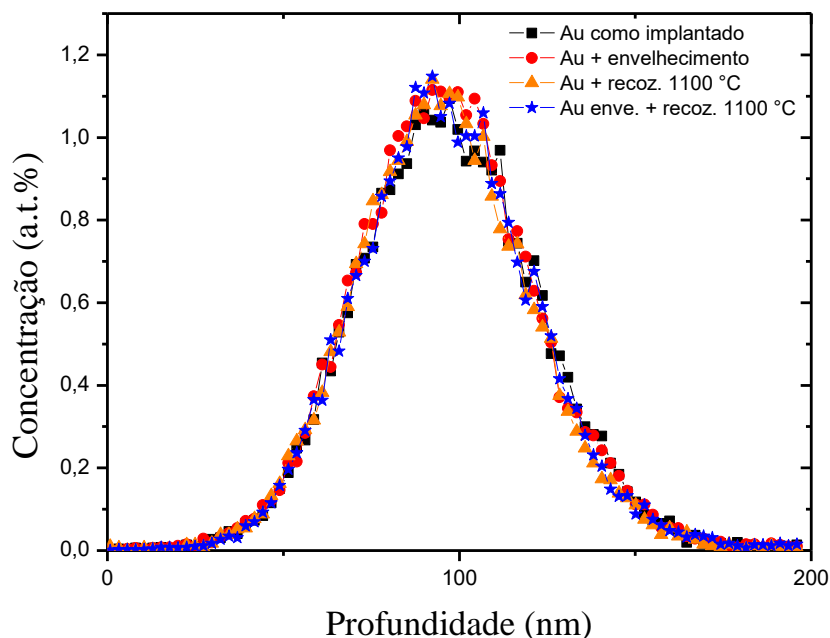
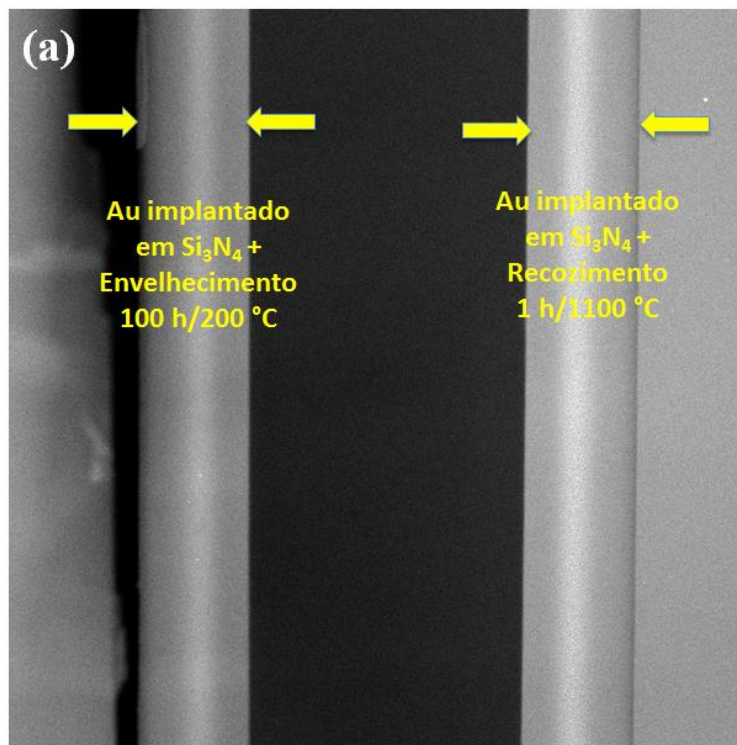


Figura 47. Espectro de RBS de concentração em função da profundidade de implantação para os filmes implantados e tratados termicamente relacionados na Tabela 9.

Para confirmar a permanência do Au na região de implantação dentro da matriz de nitreto de silício e verificar a sua estrutura foram realizadas análises por MET. A micrografia da Figura 48 (a) foi obtida no Titan em modo imagem com contraste Z (HR-STEM) e mostra uma visão geral da amostra após a implantação de ouro seguida de tratamentos térmicos. As amostras da esquerda e direita foram coladas uma de frente para a outra e neste caso a região central (escura) da Figura 48 (a) representa a cola entre as amostras. A Figura 48 (a), lado esquerdo, mostra a amostra implantada e envelhecida por 100 h/200 °C e no lado direito a amostra implantada e recozida por 1 h/1100 °C. A amostra do lado esquerdo da Figura 48 (a) foi analisada na Figura 48 (b), que mostra a região com implantação de Au, e na Figura 48 (c) a região central desta amostra, com nanoaglomerados de Au e a presença de bolhas que possivelmente são de N₂.



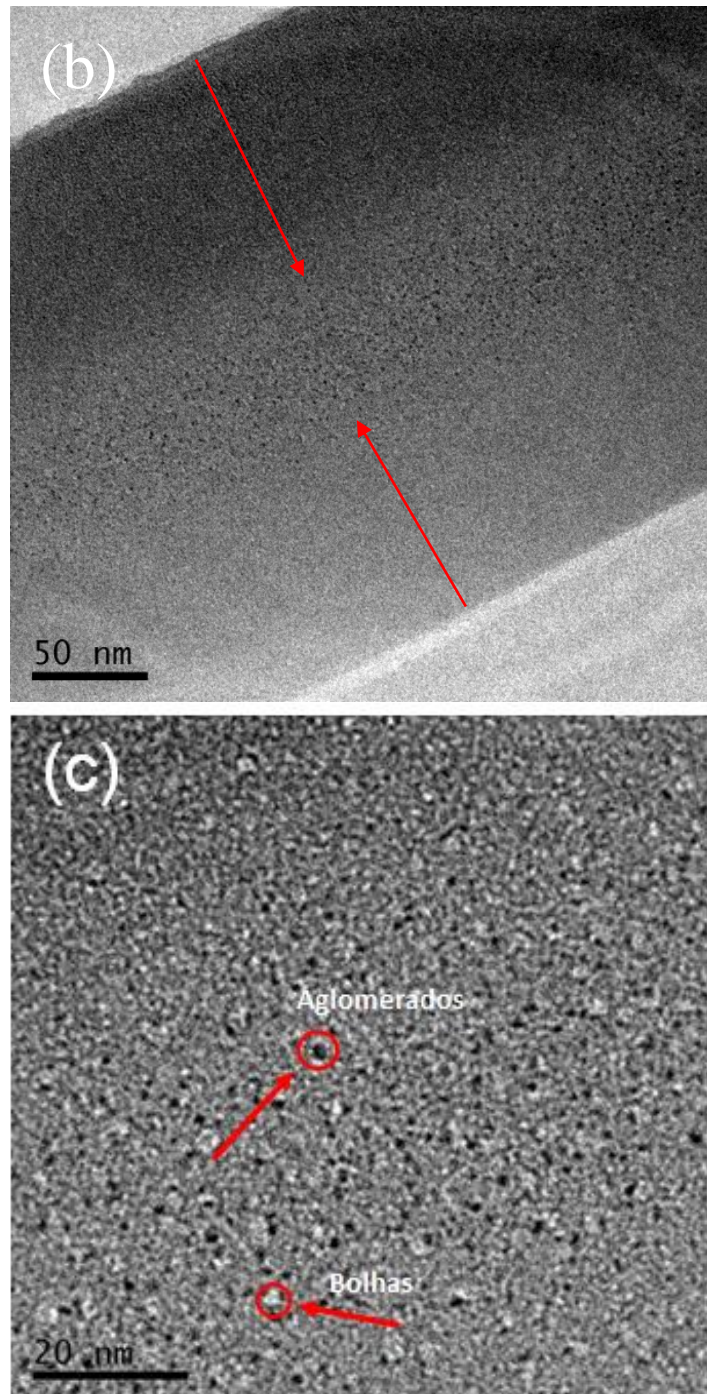


Figura 48. Microscopia da amostra de Au implantando em uma matriz de Si_3N_4 . Em (a) amostra com envelhecimento (esquerda) e com recozido (direita). Análise da amostra da direita em (b) uma visão geral do filme com distribuição de Au somente na região implantada do filme e em (c) imagem da região central do filme, região com aglomerados de Au e bolhas de N_2 .

A formação de bolhas, novamente, está relacionada com as colisões que ocorrem durante a implantação iônica, quebrando a ligação do silício com o nitrogênio (que formam a

matriz de nitreto de silício). A distribuição de tamanho desses aglomerados foi investigada pela técnica HAADF (*high-angle anular dark-field*) como mostra a Figura 49. Os resultados da contagem indicam um tamanho médio de aglomerados de 1,4 nm de diâmetro, diferenciando-se dos resultados obtidos anteriormente para Pb, Sn e Bi onde os aglomerados possuíam um tamanho médio de 0,4 nm. A contagem de partículas, bem como as medidas de seus diâmetros foram feitas manualmente utilizando o *software* ImageJ [72].

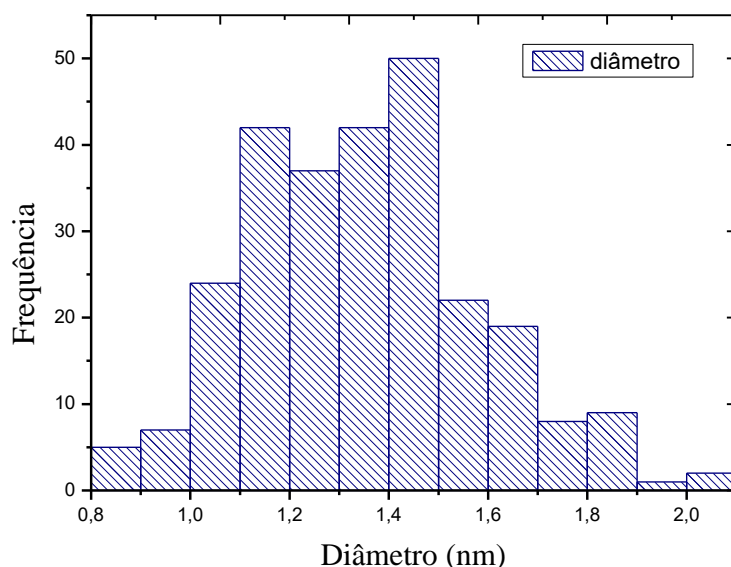


Figura 49. Relação de distribuição de tamanho dos aglomerados de Au na matriz de Si_3N_4 .

A combinação dos tratamentos térmicos, de envelhecimento (200 °C/100 h) e recozimento a 1100 °C não influenciam na formação dos pequenos aglomerados, não ocorrendo perda ou redistribuição de íons de Au dentro da matriz de Si_3N_4 . A estabilidade térmica dos aglomerados pode estar relacionada ao aumento da pressão interna dos mesmos.

O diagrama de fases, Figura 50, da temperatura de fusão (T_m) para o ouro em função da pressão mostra que para a pressão de 1 atm. o ponto de fusão do ouro é de 1064 °C. Esse ponto de fusão tende a aumentar quanto maior for a pressão dos aglomerados (Figura 50). Para os aglomerados estudados neste trabalho, a pressão interna está na faixa de 40 kbar fazendo com que seu ponto de fusão aumente para aproximadamente 1300 °C.

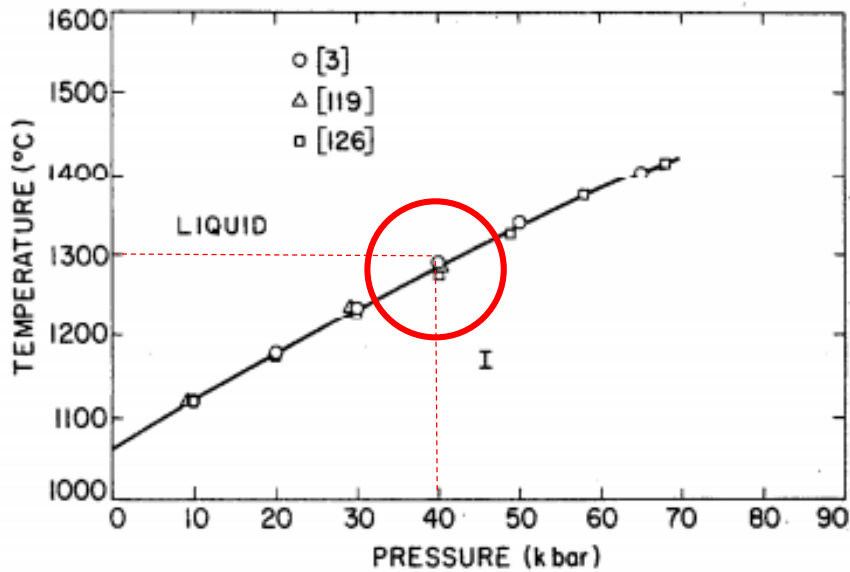


Figura 50. Diagrama da temperatura de fusão em função da pressão para o ouro. [77] A região dentro do círculo mostra o regime de pressão dos nanoaglomerados de ouro estudados.

Portanto, o aumento de pressão é diretamente proporcional com a redução do tamanho dos aglomerados, resultando em um aumento da estabilidade térmica. Este aumento de estabilidade garante que não haja redistribuição de ouro pela matriz após a implantação seguida de tratamentos térmicos até 1100 °C.

Uma análise do diagrama de fases Au-Si, Figura 51, mostra que para temperaturas mais baixas que o ponto eutético (~369 °C) está previsto a separação de fase entre Si puro e Au sólido e, mesmo para temperaturas acima do ponto eutético até a faixa de 1100 °C, o diagrama mostra que não há nenhuma solubilidade de Si em Au. Este diagrama é válido para sistemas em equilíbrio termodinâmico, ou seja, pode apresentar variações para os sistemas de baixa dimensionalidade que estão fora do equilíbrio termodinâmico. Argumentamos que, justamente pela baixa dimensionalidade das partículas, o sistema não segue os conceitos de equilíbrio previstos para materiais massivos. A estabilidade observada experimentalmente para os pequenos aglomerados de Au indica que os mesmos não devam ter passado pelo estado líquido, pois isto destruiria as ligações de interface aumentando a probabilidade de crescimento.

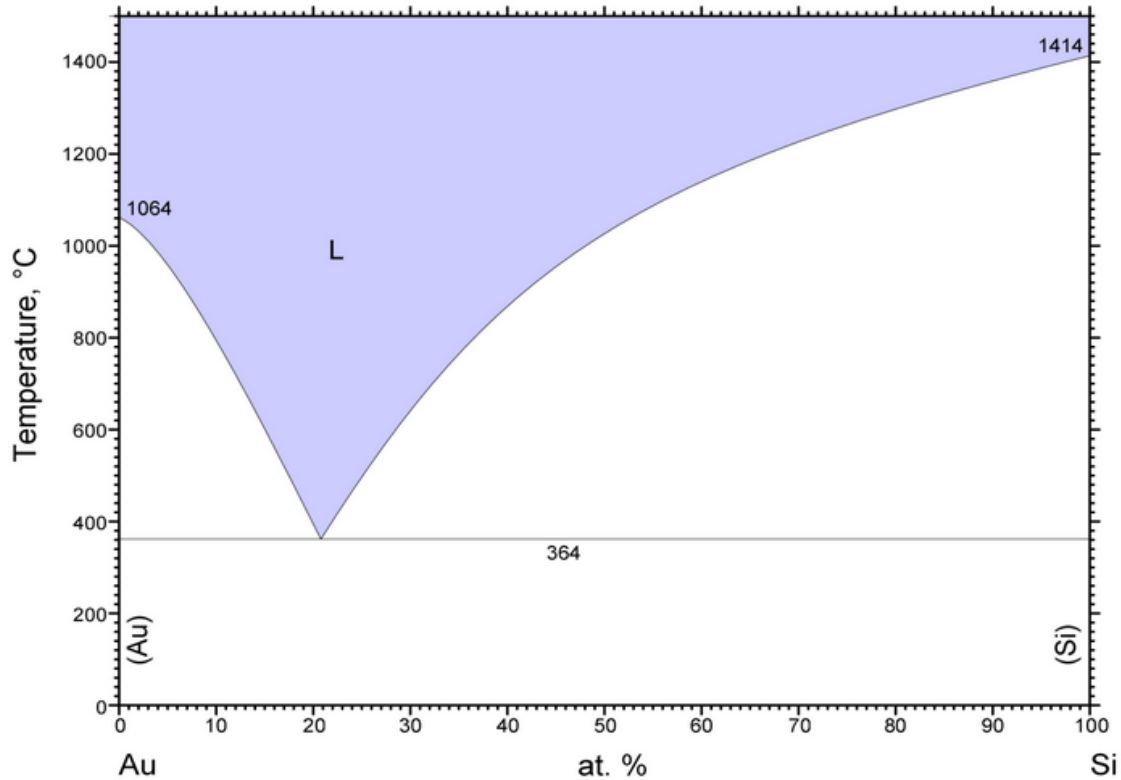


Figura 51. Diagrama de fases Au-Si. [78]

Finalmente, cabe ressaltar que estudos sobre a temperatura de fusão de nanopartículas de Au embebidas em matriz de sílica (ver Figura 9) mostram que a T_m tende a decrescer com o tamanho da partícula. Neste sentido, os nossos resultados indicam que o Au também tende a inverter seu comportamento quando passa de um regime de tamanho de nanopartícula para o de nanoaglomerado, como observado para os casos de Sn e Pb. Isto sugere que devam existir pontos adicionais que não foram considerados até o momento.

Diante da falta de uma proposta mais consistente para explicar os dados do Au, cabe apresentar uma hipótese especulativa. Vamos supor que ocorra a formação de liga Au-Si em sistemas de baixas dimensões (nanoaglomerados). Isso aumentaria as chances de haver ligações de caráter covalente entre o nanoaglomerado e a matriz, reduzindo, assim, a energia de interface. Caso a energia de interface se torne menor do que a do sistema líquido, as teorias termodinâmicas sugerem que ocorra a inversão de comportamento e a temperatura de fusão passe a aumentar com a diminuição do tamanho, explicando os resultados.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho estudaram-se os processos de nucleação, crescimento e estabilidade térmica dos sistemas de aglomerados atômicos de Sn, Pb, Bi e Au. Estas amostras foram sintetizadas via implantação iônica em matriz de nitreto de silício e de sílica, tratadas termicamente e caracterizadas por RBS e MET.

O primeiro sistema a ser estudado foi o de estanho. Para esse sistema, os filmes passaram por tratamentos térmicos de recozimento, à vácuo, a 500 °C, 700 °C, 900 °C e 1100 °C e envelhecimento (200 °C/ 100 h), em atmosfera aberta. Através das análises de RBS e de MET foi possível verificar a permanência dos átomos de Sn na região implantada (meio do filme de nitreto de silício) independente dos tratamentos térmicos realizados e a alta estabilidade térmica frente a estes tratamentos, visto que não ocorre crescimento dos aglomerados atômicos. Através de MET também foi possível verificar o tamanho desses aglomerados, aproximadamente 0,4 nm.

Os resultados de estanho na matriz de nitreto de silício foram comparados aos resultados obtidos anteriormente em matriz de sílica, mostrando que as amostras apresentam um comportamento bastante distinto. Quando os íons de Sn são implantados na matriz de nitreto de silício, o resultado é uma alta estabilidade térmica frente a tratamentos térmicos a 1100 °C. Para a matriz de sílica, observa-se que, quando a amostra é somente recozida nesta temperatura, existe a formação de nanopartículas na região central do filme e que quando o tratamento térmico de recozimento é combinado com o tratamento térmico de envelhecimento, essas partículas reduzem seu tamanho e migram para a interface do filme com a matriz (SiO_2/Si). Conclui-se, assim, que a formação de nanopartículas de Sn segue a lógica de nucleação e crescimento decorrentes da minimização de energia livre.

O segundo sistema estudado foi o de chumbo, que pertence à mesma família do estanho e, conseqüentemente, possui propriedades e características similares as do Sn. As amostras foram submetidas somente a recozimento em alta temperatura (1100 °C) e envelhecimento. Os resultados obtidos para a implantação de chumbo foram similares aos resultados obtidos para o estanho, em suas respectivas matrizes.

O terceiro sistema estudado foi de bismuto, em que se optou por manter o tratamento térmico de recozimento somente em 1100 °C e envelhecimento. Estes tratamentos da mesma forma que nos sistemas anteriores, foram realizados de forma separada ou concomitantemente. Para o caso do bismuto, foram produzidas amostras em matriz de nitreto de silício e em matriz

de sílica para que se pudesse fazer as mesmas comparações anteriores, obtendo-se resultados similares aos de Sn e Pb. Entretanto, observamos que para o Bi não existe previsões de DFT para a formação de ligações covalentes.

Esta estabilidade dos aglomerados de Sn, Pb e Bi frente a temperaturas de tratamento térmico tão altas quanto 1100 °C, e em todos casos muito maiores que o ponto de fusão de cada elemento, está relacionada com vários fatores que podem contribuir para a elevação do ponto de fusão do material (e assim para sua estabilidade térmica: i) possibilidade de formação de ligações covalentes com interface de baixa energia livre; ii) aumento da pressão interna devido ao baixo raio de curvatura das partículas; iii) aumento da estabilidade frente a decomposição via *Ostwald Ripening* com a diminuição do potencial químico. No presente trabalho, no entanto, não podemos apontar qual ou se existe um mecanismo predominante para explicar os dados observados.

Como contraponto a todos os casos anteriores, estudou-se os sistemas de formação de nanoaglomerados de Au em matriz de nitreto de silício. Este estudo é interessante pelo fato de que não se espera que ocorra a formação de ligações covalentes devido as características dos orbitais atômicos mais externos. Para o ouro os resultados obtidos foram similares aos resultados obtidos anteriormente para os dados de Sn, Pb e Bi. Entretanto, observou-se um tamanho médio de nanoaglomerados de 1,4 nm. Neste sentido, os nossos resultados indicam que o Au também tende a inverter seu comportamento quando passa de um regime de tamanho de nanopartícula para o de nanoaglomerado, como observado para os casos de Sn e Pb.

Diante da falta de uma proposta mais consistente para explicar os dados do Au, cabe apresentar uma hipótese especulativa. Vamos supor que ocorra a formação de liga Au-Si em dimensões de sistemas de nanoaglomerados, isso aumentaria as chances de haver ligações de caráter covalente entre o nanoaglomerado e a matriz, reduzindo a energia de interface. Caso a energia de interface se torne menor do que a do sistema líquido, as teorias termodinâmicas sugerem que ocorra a inversão de comportamento e a temperatura de fusão passe a aumentar com a diminuição do tamanho, explicando, assim, os resultados.

Finalmente, esses experimentos supõem que partículas de Sn, Pb, Bi e ligas de Au-Si possam formar ligações covalentes quando na forma de pequenos aglomerados e/ou na formação de liga com o silício da matriz de nitreto de silício, pois os átomos de N são mais leves e tendem a se deslocar preferencialmente, havendo a probabilidade de formação de moléculas de N₂ e a sobra de Si para compor a liga, evidenciado pela formação de bolhas. O mesmo não ocorre na matriz de óxido de silício, pois a molécula de oxigênio é mais reativa. Essa sistemática

possibilitaria comprovar experimentalmente, de maneira inédita na literatura, que é possível formar e manter a estabilidade de nanoaglomerados de diversos materiais em matriz de nitreto de silício mesmo após tratamentos térmicos a temperaturas bastante superiores a do ponto de fusão dos respectivos sistemas massivos, como proposto inicialmente nos objetivos deste trabalho. A formação desses pequenos aglomerados altamente estáveis quando embebidos em nitreto de silício, como observado neste trabalho, pode ser atribuído a efeitos de ligação química na região de interface ou então devido a efeitos de pressão. Esse comportamento difere do observado em óxido de silício e necessita de um estudo teórico mais abrangente para validar as propostas apresentadas no trabalho.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ISO/TR 11360:2010, Nanotechnologies -Methodology for the classification and categorization of nanomaterials.
- [2] Roy L. Johnston; Atomic and molecular clusters. Taylor & Francis, **2002**.
- [3] Matthias A., Stefan G., Ueli H.; The Chemical Physics of Solid Surfaces. Elsevier, **2007** chapter 1.
- [4] David, A. P., Kenneth E. E; Phase transformations in metals and alloys, 2 Ed., Chapman & Hall, Londres, **1992**.
- [5] Peter Y. Y., Manuel C.; Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties. Springer, 3^a edição, **2001**.
- [6] Lalitha G., R. Hemamalini , K. Ravichandran; Synthesis and characterization of TiO₂ quantum dots for photocatalytic application. Journal of Saudi Chemical Society. **2015**, 1-6.
- [7] Albert P.; Surface plasmons, light-induced excitations of electrons on metal surfaces, may provide integration of electronics and optics on the nanoscale. Science. **2008**, 322, 868-869.
- [8] Harry A. A., Albert P.; Plasmonics for improved photovoltaic devices. Nature Materials. **2010**, 9, 205-213.
- [9] Wei C., Haroon A.; Fabrication and physics of 2 nm islands for single electron devices. Journal of Vacuum Science & Technology B. **1995**, Vol. 13, n^o. 6, 2883.
- [10] Younan Xia, Naomi J. H.; Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures. MRS Bulletin, **2005**. Vol. 30, 338.
- [11] Jiang, Q. e Lua, H. M. Size dependent interface energy and its applications. Surface Science Reports 63. **2008**, 427–464.
- [12] Rebohle, L., Borany, J. Von, Fröb, H., Skorupa, W. Blue photo- and electroluminescence of silicon dioxide layers ion-implanted with group IV elements. Applied Physics B. **2000**, v. 71, 131-151.
- [13] Yano, K., Ishii, T., Hashimoto, T., Kobayashi, T., Murai, F., Seki, K. Room temperature single electron memory. IEEE Trans. Elect. Dev. **1994**, v. 41, 1628.
- [14] Walters, R.J., Kik, P.G., Casperson, J.D., Atwater, H.A., Lindsted, R., Giorgi, M., Bouri-anoff, G.; Silicon optical nanocrystal memory. Applied Physics Letters. **2004**, 85, 2622.
- [15] Dimitrakis, P., Kapenatakis, E., Tsoukalas, D., Skarlatos, D., Bonafos, C., Bem Assayag, G., Claverie, A., Perego, M., Fanciulli, M. Soncini, V., Sotgiu, R., Agarwal, A., Ameen, M.,

Sohl, C., Normand, P.; Silicon nanocrystal memory devices obtained by ultra-low-energy ion-beam-synthesis. *Solid State Electronics*. **2004**. 48, 1511.

[16] Xia, Y., Halas, N. J.; Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures. *MRS Bulletin*. **2005**. 30, 338.

[17] Mayer, S.A., Atwater, H.A.; Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures. *Journal of Applied Physics*. **2005**. 98, 011101.

[18] Chen, W., Ahmed, H.; Metal-based single electron transistors. *Journal of Vacuum Science & Technology B*. **1997**. 15, 1402.

[19] Kubota, T., Hashimoto, T., Ishikawa, Y., Samukawa, S., Miura, A., Uraoka, Y., Fuyuki, T., Takeguchi, M., Nishioka, K., Yamashita, I.; Charging and Coulomb staircase effects in silicon nanodisk structures fabricated by defect-free Cl neutral beam etching process. *Applied Physics Letters*. **2006**. 89, 233127.

[20] Chiyong Lee, Jeong-Hwa Kwon, Jang-Sik Lee, Yong-Mu Kim, Yoojung Choi, Hyunjung Shin, and Jaegab Lee, Byeong-Hyeok Sohn, *Appl. Phys., Lett.*, **2007**. 91, 153506.

[21] Y. Cui, U. Banin, M.T. Bjork, and A.P. Alivisatos, *Nano Lett.*, **2005**, 5, 1519.

[22] Yongqiang W., Michael N.; *Handbook of modern Ion Beam Materials Analysis*. Second Edition, MRS, **2009**.

[23] Jo, M., Kaizawa, T., Arita, M., Fujiwara, A., Ono, Y., Inokawa, H., Choi, J., Takahashi, Y.; Fabrication of double-dot single-electron transistor in silicon nanowire. *Thin Solid Films*. **2010**. 518, S186–S189.

[24] Yamaguchi, H., Terui, T., Noguchi, Y., Ueda, R., Nasu, K., Otomo, A., Matsuda, K.; A photoresponsive single electron transistor prepared from oligothiophene molecules and gold nanoparticles in a nanogap electrode. *Applied Physics Letters*. **2010**. 96, 103117.

[25] Reiss, S.; Heinig, K.-H.; *Computer Simulation of Mechanisms of the SIMOX Process Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 102, n. 1/4, p. 256-260, Aug. **1995**.

[26] Gibbs, J. W. *Collected Works*. Yale University Press, New Haven, Connecticut, v. 1, p. 252-258, **1948**.

[27] F. Kremer; Formação de ilhas metálicas de Sn e Pb em interfaces de SiO₂/Si e SiO₂/Si₃N₄ via implantação iônica e tratamento térmico. **2010**. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

[28] P. W. Voorhees. *The Theory of Ostwald Ripening*. *Journal of Statistical Physics* 38(1-2), 231-252 (**1985**).

-
- [29] J. H. Yao, K. R. Elder, H. Guo and M. Grant. Theory and simulation of Ostwald ripening. *Physical Review B* 47(21), 14110-14125 (1993).
- [30] Aguado, A., & Jarrold, M. F.; *Annual Review of Physical Chemistry*, 2011, 62, 151–172.
- [31] F. P. Luce; Estabilidade de nanopartículas em sílica: efeitos térmicos e de irradiação com elétrons e íons energéticos. 2012. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [32] Pawlow, P. Z., "Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers (Zusatz)," *Z. Phys. Chem.*, 65 545-548 (1909b).
- [33] Dick, K., Dhanasekaran, T., Zhang, Z., Meisel, D. J. *AM. CHEM. SOC.* 2002, 124, 92312.
- [34] Mei, Q. S., Lu, K. Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals. *Prog. Mat. Sci.* 2007, v. 52, 1175-1262.
- [35] Lai, S. L., Guo, J. Y., Petrova, V., Ramanath, G., Allen, L. H. Size-depending properties of small tin particles: Nanocalorimetric measurements. *Phys. Rev. Lett.* 1996, v. 77, 99-102.
- [36] Shvartsburg, A. A., Jarrold, M. F. Solid clusters above the bulk melting point. *Phys. Rev. Lett.* 2000, v. 85, 2530.
- [37] Breaux, G. A., Neal, C. M., Cao, B.; Jarrold, M. F. Tin clusters that do not melt: Calorimetry measurements up to 650 K. *Phys. Rev. B.* 2005, v. 71, 073410.
- [38] Halliday, Resnick, Walker. *Fundamentos de Física*. Vol. 4. 8 ed. Editora LTC, 2009.
- [39] W. Schmidt. *Materiais elétricos* (2 vol.) Edgard Blucher, São Paulo, 1979.
- [40] Kernand, W., Puotinen, D.A; *RCA Rev.* 1970. 31, 187.
- [41] Jaeger, R.C.; *Introduction to Microeletronic fabrication* (modular Series on Solid State Devices, v.5). Addison-Wesley Publishing Company, 1993.
- [42] C. Marin; Revestimentos protetores de nitreto de silício para aplicações tribológicas extremas. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade de Caxias do Sul.
- [43] Ziegler, J.F., Biersack, J.P., Littmark, U.; *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon, 1985.
- [44] Chu, W., Mayer, J.W., Nicolet, M.; *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [45] Ziegler, J.F., Biersack, J.P.; *Stopping and range of ions in matter: SRIM*, 2003, disponível em: <http://www.srim.org/> (acesso em 23/01/2014).

-
- [46] Chang-Lin H.; Keiji, O.; Der-Sheng, C.; Hsu-Sheng, T.; Wei-Lun, H; Yoshihiko, T. Jenq-Horng, L. Optical properties of ion-beam-synthesized Au nanoparticles in SiO₂ matrix. *Physics Research B* 375, **2016**, 56–59.
- [47] K. Takahiro; S. Oizumi; K. Morimoto; K. Kawatsura; T. Isshiki; K. Nishio; S. Nagata; S. Yamamoto; K. Narumi; H. Naramoto. Application of X-ray photoelectron spectroscopy to characterization of Au nanoparticles formed by ion implantation into SiO₂. *Applied Surface Science* 256, **2009**, 1061–1064
- [48] Chuang, F.C., Wang, C.Z., Ogut, S., Chelikoowsky, J. R., Ho, K.M.; Melting of small Sn clusters by *ab initio* molecular dynamics simulations. *Physical Review B*. **2004**. 69, 165408.
- [49] Krishnamurty, S., Joshi, K., Kanhere, D.G.; Finite-temperature behavior of small silicon and tin clusters: An *ab initio* molecular dynamics study. *Physical Review B*, **2006**. 73, 045419.
- [50] Brundle, C.R., Evans Jr, C.A., Wilson, S.; *Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*. Stoneham: Butterworth-Heinemann, **1992**.
- [51] Krug, C. Superfícies porosas recobertas com metalocenos: análise multivariada envolvendo caracterização com feixes de íons. **2000**. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [52] Stedile, F.C; Filmes finos de óxido de estanho: efeito da implantação iônica e de ambientes oxidantes e redutores. **1990**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [53] Chu, W., Mayer, J.W., Nicolet, M.; *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press, **1978**.
- [54] Mayer, J.W., Nastasi, M.; *Ion implantation and synthesis of materials*. Springer, **2010**.
- [55] Wang, Y., nastasi, M.; *Handbook of modern ion beam analysis*. 2ed, Materials Research Society, **2009**.
- [56] Fultz, B.; Howe, J. M.; *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Heidelberg: Spriger-Verlag, **2002**.
- [57] Williams, D.B., Carter, C.B.; *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*, Springer, **2009**.
- [58] S. J. Pennycook; P. D. Nellist. *Scanning transmission electron microscopy - Imaging and analysis*, Springer, **2011**.
- [59] Sanchez, D. F., MARMITT, G., Marin, C., Baptista, D. L., De M. Azevedo, G., Grande, Pedro L, Fichtner, P. F.P.; New approach for structural characterization of planar sets of nanoparticles embedded into a solid matrix. *Scientific Reports*, v. 3, **2013**.

-
- [60] Manual dos fornos de oxidação. Disponível em <http://www.if.ufrgs.br/microel/tec/fornos.html>. (acesso em 05/05/2016)
- [61] F. Kremer; F.P. Luce; Z. E. Fabrim; D. F. Sanchez; R. Lang; F. C. Zawislak; P. F. P. Fichtner. Tailoring the blue–violet photoluminescence from Sn-implanted SiO₂ using a two-step annealing process. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45, **2012**, 095304 (5pp).
- [62] Kavita J, D.G. Kanhere. Thermodynamics of tin clusters. *Physical Review B*, 67, **2003**.
- [63] U. Buchenau; R. Zorn; M. A. Ramos. A new view of the Lindemann criterion. AIP Publishing LLC, **2013**.
- [64] C. Chakravarty; P. G. Debenedetti; F. H. Stillinger. Lindemann measures for the solid-liquid phase transition. *The journal of chemical physics* 126, 204508, **2007**.
- [65] Kavita Joshi and D. G. Kanhere . Abnormally high melting temperature of the Sn₁₀ cluster. *Physical Review B*, 66, 155329, **2002**.
- [66] Joshi K., Kanhere D. G., Blundell S. A.; Thermodynamics of tin clusters. *Physical Review B*, 67, art. 235413, **2003**.
- [67] CUI, L.-F.; WANG, L.-M.; WANG, L.-S. Evolution of the electronic properties of Sn n-clusters (n = 4-45) and the semiconductor-to-metal transition. *J. Chem. Phys.*, v. 126, artigo 064505, **2007**.
- [68] H. H. Farrell and C. D. Van Sicien. Binding energy, vapor pressure, and melting point of semiconductor nanoparticles. *J. Vac. Sci. Technol. B* 25(4), 1441-1447 (**2007**).
- [69] Fiorucci, A. R., Filho, E. B., De Oliveira, N.; Os alótropos do Estanho: Ocorrências do Estanho α e as novas soldas sem chumbo usadas em eletrônicos. *Química na nova escola*, vol. 34, **2012**.
- [70] Cannon, J.F.; Behavior of the elements at high pressures. *The journal of physical chemistry*. **1974**. vol. 3, 781.
- [71] Meng F.G. Si-Sn Phase Diagram. **2007**. Disponível em: <http://www1.asminternational.org/asmenterprise/apd/> (acesso em 09/08/2015).
- [72] Disponível em: <https://imagej.net/Welcome> (acesso em 12/04/2012)
- [73] CRC handbook of chemistry and physics. Ed. David R. Lide. 84.ed. New York : CRC Press, **2003**.
- [74] Mazzone, A.M.; Properties of pure and compound clusters of Si, Ge, and Pb. *Physical Review B*. **1996**, 54, 5970.
- [75] Olesinski R. W. Lead-Silicon Binary Diagram. **1990**. Disponível em: <http://www1.asminternational.org/asmenterprise/apd/> (acesso em 09/08/2015).

[76] Oleisinski R.W. Bi-Si Phase Diagram. **1990**. Disponível em: <http://www1.asminternational.org/asmenterprise/apd/> (acesso em 09/08/2015).

[77] Cannon, J.F.; Behavior of the elements at high pressures. The journal of physical chemistry. **1974**. vol. 3, 781.

[78] Meng F.G. Au-Si Phase Diagram. **2007**. Disponível em: <http://www1.asminternational.org/asmenterprise/apd/> (acesso em 09/08/2015).