

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física Gleb Wataghin

Tese de Doutorado

Antonio Augusto Malfatti Gasperini

**Estudo do processo de formação de
nanopartículas de GeSi em matriz
de sílica por técnicas de luz
síncrotron**

*Gustavo de Medeiros Azevedo
(orientador)*

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno Antonio Augusto Malfatti Gasperini e aprovada pela comissão julgadora.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo de Medeiros Azevedo (UFRGS)

Coorientadores: Prof. Dr. Ângelo Malachias de Souza (UFMG)

Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva (UNICAMP)

CAMPINAS

2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP

G214e Gasperini, Antonio Augusto Malfatti, 1982-
Estudo do processo de formação de nanopartículas de GeSi em matriz de sílica por técnicas de luz síncrotron / Antonio Augusto Malfatti Gasperini. -- Campinas, SP : [s.n.], 2011.

Orientadores: Gustavo de Medeiros Azevedo, Eduardo Granado Monteiro da Silva.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Nanopartículas de silício-germânio. 2. Raios X – Difração. 3. Espalhamento de raio X em incidência rasante para pequeno ângulo (GISAXS). 4. Estrutura fina de absorção de raio X estendido (EXAFS). I. Azevedo, Gustavo de Medeiros. II. Silva, Eduardo Granado Monteiro da, 1974- III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Study of the formation process of GeSi nanoparticles embedded in silica by synchrotron radiation techniques

Palavras-chave em inglês:

Silicium-germanium nanoparticles

X-rays – Diffraction

Grazing incidence small angle x-ray scattering

Extended x-ray absorption fine structure

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Titulação: Doutor em Ciências

Banca Examinadora:

Gustavo de Medeiros Azevedo [Orientador]

Leandro Russovski Tessler

Carlos Manuel Giles Antunez de Mayolo

Valmor Roberto Mastelaro

Fábio Furlan Ferreira

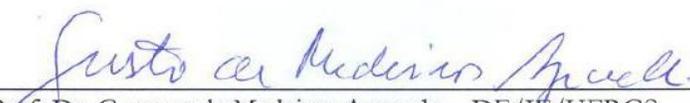
Data da Defesa: 29-07-2011

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **ANTONIO AUGUSTO MALFATTI GASPERINI – RA 049303**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 29/07/2011.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Gustavo de Medeiros Azevedo – DF/IF/UFRGS

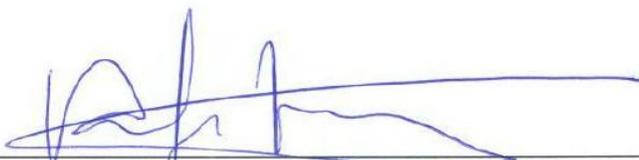
(Orientador do Candidato)



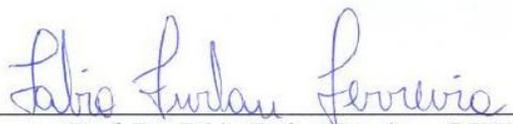
Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler – DFA/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Carlos Manuel Giles Antunez de Mayolo – DFMC/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro – IF/USP



Prof. Dr. Fabio Furlan Ferreira – CCNH/UFABC

Dedico este trabalho à minha esposa Maya, pelo amor, carinho e apoio que me concedeu nesta longa caminhada, e por sua compreensão por todos os momentos em que tive que me ausentar.

AGRADECIMENTOS

Sei que uma frase – ou mesmo algumas, ou mesmo muitos parágrafos – não são suficientes para agradecer por toda a ajuda, apoio e cuidado que recebi nestes anos de doutorado. Foram muitas pessoas que contribuíram para que a tese chegasse ao fim. Algumas trabalhando diretamente comigo. Outras, oferecendo sua grande amizade. Durante todos estes anos, colegas de trabalho viraram amigos, e amigos viraram irmãos. A todos meus irmãos, amigos e colegas: muito obrigado. Quem acompanhou de perto sabe que sem ajuda de todos, este trabalho não chegaria ao fim. Em especial, gostaria de agradecer:

... em primeiro lugar, a Deus. Foi Ele quem me ensinou e capacitou. A Ele devo toda minha vida e tudo o que tenho.

... aos meus orientadores, Gustavo Azevedo e Ângelo Malachias, pela dedicação, apoio e paciência com que guiaram este trabalho. E também por tudo que aprendi com eles, no trabalho e na vida.

... à minha esposa Maya, companheira fiel, paciente, carinhosa e amorosa. Muito obrigado pela compreensão e pelo suporte que me deste nesta jornada.

... ao Gilberto Fabbris, não apenas pela amizade, mas também pela ajuda inmensurável que recebi em tantos dias de trabalho (e noites de medidas).

... ao Ângelo Gobbi e à Maria Helena, pela orientação, apoio e também pela amizade que construímos nestes anos juntos.

... ao Guinther Kellermann e ao Eduardo Granado, que me ajudaram bastante durante a realização e organização da tese.

... ao pessoal do prédio vermelho do LNLS (Milton, Gustavo, Simone, entre tantos outros), por toda a ajuda que me deram e pela paciência que tiveram comigo. Vocês foram para mim um exemplo de dedicação e amor ao trabalho.

... ao pessoal do anel: Anna, Douglas, Zambello e aos trabalhadores das linhas de luz que utilizei durante a tese. Muito obrigado pela paciência, ajuda e amizade.

... ao pessoal do CNNano e ao pessoal do prédio amarelo que me ajudaram no desenvolvimento da tese.

... a todos os técnicos, pesquisadores e professores do LNLS e da Unicamp que estiveram envolvidos na tese: muito obrigado.

... aos membros da comissão julgadora, pelas sugestões, críticas, correções e por todo tempo que se dedicaram à leitura da tese.

... e também ao CNPq e ao LNLS pelo apoio financeiro.

Gostaria também de agradecer a todos aqueles que me apoiaram durante estes anos, não com o trabalho, mas com a amizade ou com o cuidado especial de família:

... aos meus pais Moacir e Lourdes e minhas irmãs Isadora e Carolina, que sempre, mesmo distantes, estiveram presentes em todos os momentos de alegria e dificuldade;

... à Andrea, Dario, Gisele, Silvinha e a todo pessoal do estudo, que é a minha família presenteada por Deus. Em especial à Marta, que sempre esteve pronta para (e disposta a) nos ajudar em todos os momentos que precisamos (ou não) de um cuidado especial;

... à minha família que ganhei na Colômbia, em especial à Panchis, quem acredito ser a melhor sogra do universo!

... aos amigos do LNLS: Muriel, Leide, Luciane, Pablo, Jadsom, Marcela, Márcio e ao pessoal do futebol de sexta;

... aos amigos da Unicamp: Diego, Jackson, e a tantos outros que vieram e já se foram;

... e a todos os outros amigos que não incluí explicitamente aqui, mas que conviveram comigo durante o doutorado.

Muito obrigado!

“Venerar a própria mente é servir a um deus muito pequeno.”

Mark Baker

RESUMO

Neste trabalho estudamos a formação e estrutura de nanopartículas (NPs) de GeSi encapsuladas em sílica, utilizando técnicas baseadas em luz síncrotron, complementadas com imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Obtivemos a forma, o diâmetro médio e a dispersão de tamanhos usando espalhamento de raios X a baixos ângulos em incidência rasante (GISAXS). A partir dos dados de difração de raios X (XRD) foi possível obter a fase cristalina, o parâmetro de rede e o tamanho médio dos cristalitos. Estes resultados serviram como dados de entrada em um modelo para análise através da técnica de estrutura fina de absorção de raios X (EXAFS), a qual forneceu informações sobre a estrutura local na vizinhança dos átomos de Ge. Apesar dos resultados de cada uma das técnicas acima serem comumente analisados de forma separada, a combinação destas técnicas leva a uma melhor compreensão das propriedades estruturais das NPs. Através da combinação dos resultados tivemos acesso a informações tais como a deformação da rede cristalina (*strain*), a fração de átomos em ambientes cristalino e amorfo, a fração de átomos de Ge diluída na matriz e a possibilidade de formação de estruturas do tipo *core-shell* cristalino-amorfo. Resultados adicionais como a origem do *strain* e a temperatura de solidificação das NPs, dentre outros, foram obtidos através de um experimento *in situ* de absorção de raios X em energia dispersiva (DXAS), inédito na análise deste sistema. Por fim, utilizamos as técnicas acima citadas para acompanhar a evolução dos parâmetros estruturais em amostras tratadas termicamente durante diferentes intervalos de tempo.

ABSTRACT

In this work we study the formation and structure of GeSi nanoparticles embedded in silica matrix using synchrotron-based techniques complemented by TEM images. Shape, average diameter and size dispersion were obtained from grazing incidence small angle X-ray scattering. X-ray diffraction measurements were used to obtain crystalline phase, lattice parameter and crystallite mean sizes. By using these techniques as input for extended X-ray absorption fine structure analysis, the local structure surrounding Ge atoms is investigated. Although the results for each of the methods mentioned above are usually analyzed separately, the combination of such techniques leads to an improved understanding of nanoparticle structural properties. Crucial indirect parameters that cannot be quantified by other means are accessed in our work, such as local strain, possibility of forming core-shell crystalline-amorphous structures, fraction of Ge atoms diluted in the matrix and amorphous and crystalline Ge fraction. Additional results as the origin of the strain and temperature of solidification of NPs, among others, were obtained through an *in situ* energy dispersive X-ray absorption experiment (DXAS), unheard in this system. Finally, we use the techniques mentioned above to monitor the evolution of the structural parameters of samples annealed during different time intervals.

Lista de Figuras

2.1	Esquema da câmara de <i>sputtering</i>	8
2.2	Foto do alvo de <i>sputtering</i> e esquema representando o alvo.	9
2.3	Esquema da deposição dos filmes produzidos e imagem de TEM da amostra.	10
2.4	Ilustração da luz polarizada incidindo sobre uma superfície.	12
2.5	Esquema de uma amostra analisada por elipsometria e montagem experimental.	13
2.6	Gráfico da temperatura×tempo dos tratamentos térmicos no forno tubular.	16
2.7	Gráfico da temperatura×tempo dos tratamentos térmicos no RTA.	16
2.8	Imagem de TEM mostrando a interface dos filmes.	18
2.9	Imagem de TEM no modo <i>bright field</i>	18
2.10	Esquema da formação das imagens no TEM.	20
2.11	Coeficiente de absorção do Ge para energias próximas a sua borda K.	23
2.12	Seção de choque de interação entre fótons e o átomo de Ge em função da energia.	23
2.13	Ilustração do efeito fotoelétrico e do espalhamento do fotoelétron pelos átomos vizinhos.	24
2.14	Ilustração dos caminhos de espalhamento do fotoelétron.	24
2.15	Ilustração do efeito de interferência entre as ondas emergente e espalhada.	25
2.16	Ilustração da fonte de luz síncrotron nacional.	30
2.17	Ilustração da emissão de radiação nos dipolos	30
2.18	Fluxo de radiação dos dipolos do LNLS.	31
2.19	Esquema da linha XAFS2 do LNLS.	32
2.20	Esquema da linha DXAS do LNLS.	33
2.21	Modos de detecção do coeficiente de absorção na linha XAFS2.	36
2.22	Efeitos de decaimento de um átomo sem um elétron de caroço.	36

2.23	Gráfico da intensidade×energia dos fótons detectados pelo detector de fluorescência Ge15 da XAFS2.	40
2.24	Esquema do detector da linha DXAS (vista frontal).	41
2.25	Vista lateral do detector da DXAS.	41
2.26	Esquema para obtenção do sinal de EXAFS.	46
2.27	Esquema do espalhamento de raios X por um átomo.	51
2.28	Função $f_0(\vec{q})$ para o Ge.	53
2.29	Gráfico de $f'(E)$ e $f''(E)$ teóricos para o Ge.	55
2.30	Gráfico da função $\text{sen}^2 Nx/\text{sen}^2 x$ para $N = 10$ e $N = 20$	59
2.31	Parâmetro de rede esperado em função da concentração de Ge em ligas de GeSi.	61
2.32	Gráfico de $f'(E)$ e $f''(E)$ experimentais para o Ge.	66
2.33	Esquema da geometria das medidas de SAXS e GISAXS	68
2.34	Vetores de onda e ângulos reais e aparentes de GISAXS.	70
2.35	Modelos para o fator de estrutura de SAXS.	76
2.36	Esquema da linha XRD2 do LNLS.	85
3.1	Diagrama de fase de uma solução sólida com intervalo de miscibilidade e gráfico da energia livre.	90
3.2	Perfil de concentração em função do tempo para a decomposição <i>spinodal</i>	92
3.3	Perfil de concentração em função do tempo para o processo de nucleação e crescimento.	92
3.4	Energia livre em função do raio do núcleo formado.	94
3.5	Perfil de concentração para o crescimento controlado pela difusão e esquema das variáveis envolvidas.	96
3.6	Concentração de equilíbrio devido ao efeito de <i>Gibbs-Thomson</i>	98
3.7	Efeito de <i>Gibbs-Thomson</i> no amadurecimento dos núcleos.	100
4.1	Imagens de TEM da amostra #11.	108
4.2	Padrão de GISAXS da amostra #11 e de uma amostra como depositada.	109
4.3	Ajustes dos cortes de GISAXS da amostra #11.	110
4.4	Efeito da correlação entre partículas na intensidade espalhada.	110
4.5	Padrão de XRD da amostra #11.	113
4.6	Sinal de EXAFS e sua TF para o Ge <i>bulk</i> e para a amostra #11.	117

4.7	Números de coordenação médios para uma NP de Ge esférica em função do diâmetro e função de distribuição de tamanhos para a amostra #11 obtida por GISAXS.	118
4.8	TF do sinal de EXAFS para o Ge amorfo e para o Ge cristalino <i>bulk</i> . .	119
4.9	TF do sinal de EXAFS da amostra #11 juntamente com seu ajuste para a primeira camada de coordenação e a TF inversa desta camada.	121
4.10	Deformações angulares na estrutura diamante.	122
4.11	Caminhos de espalhamento incluídos no ajuste dos dados de EXAFS. .	124
4.12	Magnitude da TF do sinal de EXAFS para a amostra #11, seu ajuste e as respectivas TF inversas.	125
5.1	Esquema do experimento <i>in situ</i> na linha DXAS.	133
5.2	Rampa utilizada durante o experimento <i>in situ</i>	135
5.3	Referências utilizadas no experimento <i>in situ</i>	136
5.4	Espectros do Ge líquido e do Ge cristalino.	136
5.5	Espectros de absorção para a rampa de aquecimento (1).	138
5.6	TF do sinal de EXAFS em diferentes temperaturas durante a rampa de aquecimento.	139
5.7	Espectros de absorção para a rampa de aquecimento (2).	140
5.8	Espectros de absorção para a etapa isotérmica do tratamento.	141
5.9	Espectros de absorção para a rampa de resfriamento (1).	142
5.10	Espectros de absorção para a rampa de resfriamento (2).	143
5.11	TF e TF inversa do sinal de EXAFS para as NPs durante a transição líquido-sólido.	144
5.12	Fração líquida em função da temperatura de tratamento.	146
5.13	Fração de NPs que se solidificam na temperatura T	146
5.14	Funções de distribuição de tamanhos obtidas por GISAXS e através dos dados de XANES.	148
6.1	Tamanho médio das NPs em função do tempo de tratamento térmico. .	154
6.2	Evolução temporal da condensação de Ge na matriz.	155
6.3	Evolução da densidade de NPs com o tempo de tratamento térmico. . .	155
6.4	Dispersão de tamanhos das NPs em função do tempo de tratamento térmico.	158
6.5	Evolução temporal dos padrões de XRD.	161

6.6	Evolução temporal da TF do sinal de EXAFS.	161
6.7	Fração cristalina obtida por EXAFS e por XRD.	163
6.8	Comparação entre os tamanhos médio obtidos por XRD e por GISAXS.	165
6.9	Fatores que influenciam no tamanho médio visto por XRD.	168
6.10	Concentração de Ge nas NPs.	171
6.11	Parâmetro de rede em função do tempo de tratamento.	172
6.12	Deformação da rede cristalina em função do tempo de tratamento térmico.	173
6.13	Distâncias interatômicas Ge-Ge para as NPs e para o Ge <i>bulk</i> considerando uma deformação.	175
6.14	Distâncias interatômicas entre primeiros vizinhos Ge-Ge.	175
6.15	Distâncias interatômicas Ge-Si.	177
6.16	fDW da primeira camada de coordenação.	178
B.1	Representação das matrizes G_0 e t_n	194
C.1	Espectros Raman para as amostras #11 e #7	196

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros do equipamento de <i>sputtering</i> utilizados durante a deposição dos filmes.	8
2.2	Nomenclatura das amostras em função do tempo de tratamento térmico.	14
4.1	Resultados de TEM e GISAXS para a amostra #11.	111
4.2	Resultados do ajuste da primeira camada de coordenação da amostra #11.	121
4.3	Caminhos de espalhamento incluídos no ajuste dos dados de EXAFS.	123
4.4	Resultados do ajuste de EXAFS na amostra #11.	126

Lista de Abreviações

DA *Decoupling Approximation*

DXAS Linha de luz dedicada a absorção de raios X dispersiva em energia (dipolo D06A do LNLS)

EXAFS *Extended X-ray Absorption Fine structure*

fDW fator de Debye-Waller

GISAXS *Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering*

HS *Hard Spheres*

IP *Image Plates*

LMA *Local Monodisperse Approximation*

LNLS Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

LSW Lifshitz-Slyozov-Wagner

NP(s) Nanopartícula(s)

RTA *Rapid Thermal Annealing*

SAXS *Small Angle X-ray Scattering*

TEM *Transmission Electron Microscopy*

TF Transformada de Fourier

XAFS *X-ray Absorption Fine Structure*

XAFS2 Linha de luz dedicada a absorção de raios X (dipolo D08B do LNLS)

XANES *X-ray Absorption Near Edge Structure*

XRD *X-ray Diffraction*

XRD2 Linha de luz dedicada a difração de raios X (dipolo D10A do LNLS)

GT *Gibbs-Thomson*

Sumário

1	Introdução	1
2	Técnicas Experimentais	5
2.1	Preparação de amostras	5
2.1.1	Sputtering	6
2.1.2	Elipsometria	11
2.1.3	Tratamentos Térmicos	14
2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	17
2.3	XAFS	21
2.3.1	Descrevendo XAFS	22
2.3.2	Instrumentação	28
2.3.3	Análise de EXAFS	42
2.3.4	Programas Utilizados	47
2.4	Técnicas de Espalhamento de Raios X	50
2.4.1	Introdução	50
2.4.2	XRD	56
2.4.3	GISAXS	66
2.4.4	Instrumentação	84
3	Teoria Clássica de Formação e Crescimento de Nanopartículas	89
3.1	Separação de Fases em Soluções Sólidas Supersaturadas	89
3.2	Nucleação e Crescimento	93
3.2.1	Relação de <i>Gibbs-Thomson</i>	97
3.3	Amadurecimento de Ostwald (<i>Ostwald ripening</i>)	99
3.3.1	Amadurecimento Utilizando a Forma Completa da Relação de <i>Gibbs-Thomson</i>	101

4	Resultados Diretos para uma Amostra e Complementaridade das Técnicas	104
4.1	TEM	104
4.1.1	Principais Resultados de TEM	105
4.1.2	Resultados na Amostra #11	107
4.2	GISAXS	107
4.2.1	Arranjo Experimental para a Amostra #11	108
4.2.2	Resultados da Amostra #11	109
4.3	XRD	112
4.3.1	Arranjo Experimental para a Amostra #11	112
4.3.2	Resultados da Amostra #11	113
4.4	EXAFS	115
4.4.1	Arranjo Experimental para a Amostra #11	116
4.4.2	Resultados da Amostra #11	116
4.5	Resultados Combinados das Técnicas	126
4.6	Conclusões	130
5	Experimento de Absorção de Raios X <i>in situ</i>	132
5.1	Arranjo experimental	133
5.2	Padrões para Referência	134
5.3	Rampa de Aquecimento	137
5.4	Rampa Isotérmica	140
5.5	Rampa de Resfriamento	141
5.5.1	Transição Líquido-Sólido	142
5.6	Conclusões	148
6	Evolução dos Parâmetros Estruturais	150
6.1	Arranjo Experimental	151
6.1.1	GISAXS	151
6.1.2	XRD	152
6.1.3	EXAFS	152
6.2	Tamanho Médio das NPs	152
6.2.1	Evolução Temporal do Tamanho Médio das NPs	153
6.2.2	Dispersão de Tamanhos	157
6.3	Cristalinidade	158
6.3.1	Evolução Temporal da Cristalinidade	160

6.3.2	Fração cristalina	162
6.3.3	Comparação entre o Tamanho Médio das Nanopartículas obtidos por GISAXS e XRD	164
6.4	Composição Química das Nanopartículas	170
6.4.1	Evolução Temporal da Composição Química das Nanopartículas	170
6.5	Evolução Temporal do Parâmetro de Rede	171
6.6	Deformações da Rede Cristalina (<i>strain</i>)	172
6.6.1	Evolução Temporal das Deformações da Rede Cristalina (<i>strain</i>)	173
6.7	Outros Parâmetros Estruturais	174
6.7.1	Distâncias Interatômicas Ge-Ge	174
6.7.2	Fator de Debye-Waller da Primeira Camada	177
6.8	Conclusões	178
7	Conclusões Gerais	181
A	Informações Morfológicas Derivadas de Parâmetros Experimentais	185
A.1	Valores Médios para a Distribuição Lognormal	186
A.1.1	Número de Coordenação Esperado por EXAFS	186
A.2	Concentração de Ge na Matriz C_M^{Ge}	187
A.3	Distância Média de Aproximação entre NPs	188
A.4	Número de NPs	189
B	Análise de XANES	191
C	Medidas de Espectroscopia Raman	196

Capítulo 1

Introdução

Pequenos aglomerados (também chamados de nanopartículas – NPs), contendo desde algumas dezenas até alguns milhares de átomos, apresentam propriedades físicas e químicas que podem ser bastante diferentes das apresentadas por estes mesmos materiais na escala macroscópica (*bulk*). Estas diferenças surgem devido a dois efeitos relacionados ao tamanho destas NPs. O primeiro é a grande fração de átomos que se encontram na superfície, o que torna os efeitos de superfície tão importantes quanto os efeitos de volume. O segundo é o próprio tamanho das NPs, que podem influenciar nas propriedades ópticas e eletrônicas destes materiais devido ao confinamento dos portadores de carga (elétrons e buracos). O estudo de sistemas nanoestruturados tem atraído grande atenção desde que foi observado que a redução da dimensionalidade oferece uma via alternativa para manipular e controlar diversas propriedades dos materiais, em contraste ao controle tradicional sobre a composição química em materiais macroscópicos. Assim, NPs podem ser consideradas como novos materiais, e possuem uma infinidade de aplicações em diversas áreas, tais como catálise, spintrônica e optoeletrônica.

Uma importante classe de materiais nanoestruturados é composta por NPs semicondutoras ou metálicas encapsuladas em filmes finos dielétricos. Estes tipos de materiais possuem aplicações em diversas áreas. NPs metálicas encapsuladas em sílica, por exemplo, modificam as propriedades ópticas do material dielétrico, dando origem a efeitos lineares [1] e não lineares [2, 3, 4, 5] no índice de refração. Estas propriedades permitem a fabricação de dispositivos ópticos semelhantes a transistores, onde um feixe de luz poderia ser controlado por outro feixe de luz. Outra interessante propriedade desta classe de materiais nanoestruturados é apresentada por NPs semicondutoras do grupo IV. Semicondutores do grupo IV, quando na forma macroscópica (*bulk*), não são

bons emissores de luz devido ao *gap* indireto entre a banda de valência e a banda de condução. Entretanto, estes materiais possuem uma forte luminescência quando na forma de NPs encapsuladas em dielétricos [6, 7, 8, 9]. Como a preparação de NPs de Ge e de Si encapsuladas em sílica é inteiramente compatível com a tecnologia microeletrônica existente, a utilização destes materiais poderia abrir a possibilidade de criar dispositivos ópticos baseados em Si para a geração, modulação e processamento de feixes de luz, com grande potencial para aplicações em telecomunicações e processamento de dados. Filmes finos contendo NPs podem ser obtidos através de diversos métodos de preparação. Estes métodos geralmente consistem em preparar uma solução sólida supersaturada dielétrico-semicondutor (ou dielétrico-metal) – através de *co-sputtering*, coevaporação ou implantação iônica – e promover a separação de fases através da difusão do soluto induzida por tratamento térmico [7, 8, 9, 10, 11, 12].

Para explorar as potencialidades oferecidas pelos sistemas nanoestruturados, é necessário um completo entendimento de como as condições de síntese afetam as propriedades químicas e estruturais das NPs. Entretanto, este passo pode ser muito difícil de ser realizado, visto que a caracterização estrutural de NPs não é uma tarefa simples [13]. Primeiro porque a ordem de longo alcance, característica de materiais cristalinos, não existe mais devido ao tamanho reduzido das NPs. Em segundo lugar porque as nanoestruturas tendem a ser altamente desordenadas [12, 13, 14, 15] devido ao rearranjo das posições dos átomos próximos à superfície e/ou devido às interações com o meio externo – mesmo em NPs coloidais com superfície fortemente passivada [13]. Assim, técnicas experimentais bem estabelecidas desenvolvidas para a caracterização estrutural de materiais *bulk* possuem aplicação limitada no estudo de NPs. Em NPs compostas por mais de um elemento químico, a determinação da estrutura é uma tarefa ainda mais complexa, pois requer o uso de técnicas que possuam seletividade química. Para uma completa caracterização de sistemas nanoestruturados é necessário utilizar a combinação de várias técnicas que fornecem informações sobre a estrutura, morfologia e composição química.

Neste trabalho nós mostramos a importância e utilidade da combinação de técnicas baseadas em luz síncrotron, como XAFS, GISAXS e XRD, na caracterização de nanoestruturas. Estas técnicas permitem a obtenção de informações em diversas escalas de comprimento, fornecendo um panorama completo das propriedades estruturais do sistema de NPs em estudo mediante a combinação de resultados fornecidos diretamente por elas. Para isto, escolhemos estudar o sistema composto por NPs de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ en-

capsuladas em sílica – sistema modelo – preparadas por *co-sputtering* de sílica com Ge. Este sistema apresenta muitos dos desafios que estudiosos da área de ciência dos materiais encontram durante a caracterização de uma estrutura: composição química inicial desconhecida, polidispersão de tamanhos, tensões e deformações da rede cristalina e ambientes cristalinos e amorfos, apenas para mencionar alguns. Através do estudo em diversas fases do crescimento das NPs pudemos acompanhar a evolução de parâmetros estruturais em função do tempo de tratamento térmico. Este estudo forneceu informações sobre os aspectos intrínsecos e extrínsecos ao método de síntese utilizado na formação e nas propriedades estruturais das NPs. Também realizamos o monitoramento *in situ* do processo de formação das NPs que nos permitiu acessar vários estágios do crescimento das NPs, em contraste com os resultados geralmente obtidos experimentalmente no estado final das NPs. Este experimento permitiu obter informações sobre a cinética de formação e crescimento e de solidificação das NPs. Apesar deste trabalho ilustrar a potencialidade da combinação de técnicas na análise de apenas um sistema de NPs, nós acreditamos que os procedimentos adotados neste trabalho são gerais o suficiente para serem aplicados diretamente em outros sistemas nanoestruturados.

Existem poucos trabalhos reportados na literatura sobre as propriedades estruturais, ópticas ou eletrônicas de NPs de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ [16, 17, 18, 19, 20]. Na maior parte destes trabalhos algumas destas propriedades são analisadas utilizando técnicas de laboratório, como espectroscopia Raman e microscopia eletrônica. Entretanto, não é do nosso conhecimento de que técnicas de luz síncrotron como XRD ressonante, GISAXS ou EXAFS foram utilizadas para a caracterização da estrutura de NPs deste sistema.

Este trabalho está organizado da seguinte maneira: no capítulo 2, nós descrevemos o método de crescimento das amostras e as técnicas de caracterização utilizadas durante todo o trabalho. No capítulo 3, descrevemos brevemente os processos termodinâmicos envolvidos na separação de fases de soluções sólidas e discutimos algumas teorias baseadas no amadurecimento de Ostwald. No capítulo 4 apresentamos o procedimento padrão de análise de dados utilizados em todas as amostras utilizadas neste trabalho. No capítulo 5 apresentamos os resultados obtidos através do experimento *in situ* no processo de formação das NPs, que permitiu acessar informações que não podem ser fornecidas através de medidas no estado final das amostras. No capítulo 6 apresentamos os resultados obtidos para a série de amostras preparadas neste trabalho, cujo procedimento de análise foi descrito no capítulo 4. Neste capítulo pudemos obter

informações sobre aspectos intrínsecos e extrínsecos ao método de síntese utilizado. No capítulo 7 apresentamos as conclusões gerais do trabalho.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

Neste capítulo faremos uma breve descrição das técnicas experimentais utilizadas durante a preparação e estudo das amostras contendo NPs de GeSi.

2.1 Preparação de amostras

Nesta seção descreveremos de uma maneira geral a preparação das amostras utilizadas neste trabalho, assim como os equipamentos utilizados para sua preparação. Como já mencionado no capítulo anterior, as amostras estudadas contêm NPs semicondutoras de GeSi encapsuladas em matriz de sílica. A síntese das NPs pode ser dividida em duas etapas. Numa primeira etapa, um filme fino composto de uma mistura sólida supersaturada de Ge e SiO_{2-x} é depositado sobre um substrato através da técnica de *sputtering*. Em seguida, este filme é tratado termicamente em altas temperaturas (1050 °C) durante intervalos de tempo variados. Durante este tratamento, os átomos de Ge adquirem energia suficiente para difundir dentro da matriz, e a mistura sólida supersaturada começa a sofrer separação de fases. Como a entalpia de formação dos óxidos de Si é energeticamente favorável em relação à entalpia de formação dos óxidos de Ge, o Ge tende a se difundir mais facilmente e aglomerar em pequenos *clusters*, minimizando, assim, a energia livre total. Os substratos utilizados para o crescimento dos filmes foram o de Si(111) e a membrana de nitreto de silício (Si_3N_4). O substrato de Si(111) consiste em um *wafers* cortado com orientação (111) com 38 mm de diâmetro (1,5 polegadas) por 250 μm de espessura. Para a maior parte dos experimentos, as amostras crescidas neste substrato foram adequadas, uma vez que os resultados obtidos não foram influenciados ou contaminados pelo sinal proveniente do substrato. Porém, nos experimentos de absorção de raios X (realizados nas linhas XAFS2 e DXAS), a

membrana de Si_3N_4 [www.silson.com] teve que ser utilizada. Este substrato corresponde a uma moldura de Si(100) de 5 mm x 5 mm, com uma janela de 1,5 mm \times 1,5 mm em seu centro, onde está depositado um filme amorfo de 0,5 μm de espessura de Si_3N_4 (membrana). A amostra é então depositada sobre a membrana Si_3N_4 , de forma que os experimentos de absorção de raios X não são influenciados de maneira significativa pelo substrato. Nas próximas seções explicaremos de maneira geral como as amostras estudadas foram preparadas. Os detalhes específicos da preparação das amostras utilizadas nos diferentes experimentos realizados, quando necessários, serão descritos nas seções referentes aos seus respectivos experimentos.

2.1.1 Sputtering

Sputtering é uma técnica de deposição de filmes finos que consiste na utilização de um plasma criado a partir de um gás através da aplicação de campos elétricos intensos, que possibilita acelerar íons contra um alvo do material a ser depositado. Na colisão com o alvo, a alta energia dos íons faz com que átomos do alvo sejam ejetados. Estes, por sua vez, ao encontrarem uma superfície fria (substrato), condensam-se. A deposição de filmes por *sputtering* pode ser dividida em dois tipos: aquele em que íons são acelerados através de uma tensão contínua – também chamado de *sputtering* DC – e aquele que utiliza tensão alternada – também chamado de *sputtering* RF (rádio frequência). No *sputtering* DC, o alvo faz o papel do cátodo enquanto que o substrato faz o papel do ânodo. Este tipo de *sputtering* é indicado para a deposição de materiais metálicos, devido ao efeito de acúmulo de cargas no alvo durante a deposição. Se o objetivo for a deposição de materiais isolantes ou semicondutores, é mais indicado utilizar o *sputtering* RF. Neste tipo de *sputtering*, a tensão entre o alvo e o substrato é alternada, não ocorrendo acúmulos de carga no alvo. Em qualquer um dos casos, são os elétrons livres acelerados pela alta tensão que ionizam os átomos do gás. Para aumentar a eficiência da ionização dos átomos do gás, alguns equipamentos de *sputtering* possuem um campo magnético próximo ao alvo (*magnetron sputtering*). Este campo magnético serve para aprisionar os elétrons livres próximos ao alvo, aumentando a probabilidade de colisão entre um elétron e um átomo do gás.

O filme depositado por *sputtering* possui muitos defeitos de empilhamento, e geralmente é amorfo. Ele cresce em espessura à medida que mais átomos arrancados do alvo se condensam no substrato. A taxa com que se consegue arrancar os átomos do alvo depende de vários fatores, como a massa do átomo que será ejetado, a massa do

íon que está bombardeando o alvo e a energia com que o íon colide com o alvo. Se o alvo for constituído por mais de um tipo de átomo, a deposição destes átomos no substrato não ocorre necessariamente com a mesma eficiência. Um exemplo disto é a deposição por *sputtering* de um filme de sílica a partir de um alvo de SiO₂. O filme de sílica, neste caso, possui estequiometria que depende da tensão RF e da pressão de gás no interior da câmara, podendo ser levemente deficiente em oxigênio ou silício.

Há muitas possibilidades para a realização das deposições. Por exemplo, a opção de introduzir gases reativos (O₂, N₂, etc.) durante o processo de deposição (*sputtering* reativo). Isto permite tanto que o material depositado seja substancialmente diferente do alvo utilizado, possibilitando a deposição de materiais que não sejam estáveis em condições normais (para servirem de alvo), quanto uma eventual compensação de uma baixa taxa de deposição de um tipo de átomo através de sua introdução na forma de gás durante a deposição.

Pode-se também realizar a codeposição por *sputtering*, incidindo plasma sobre dois ou mais alvos ao mesmo tempo ou dividindo a área de bombardeamento para dois ou mais materiais. Em qualquer um dos casos, é necessário cuidado para que o substrato receba a mesma dose em todos os pontos, tornando o filme homogêneo em composição, lembrando sempre que as taxas de ejeção e de deposição dependem de muitos fatores que podem por vezes não ser facilmente controláveis.

A técnica de *sputtering* é particularmente conveniente para a preparação de filmes compostos de soluções sólidas supersaturadas dielétrico/semicondutor. Este método de crescimento de filmes permite que a concentração do semicondutor na matriz dielétrica seja muito maior que limite de solubilidade dos íons na matriz. Esta técnica apresenta várias vantagens quando o objetivo é a formação de NPs encapsuladas em dielétricos. É possível produzir filmes com vários microns de espessura, e que possuem concentrações de impurezas (dopantes) constantes ao longo da espessura do filme. Além disso, ela é uma técnica bastante reproduzível com relação à concentração e espessura dos filmes depositados.

Dentre as desvantagens desta técnica podemos citar a falta de controle da estequiometria filme em codeposições e em deposições reativas. Apesar deste parâmetro ser totalmente reproduzível para duas deposições em condições similares, seu valor absoluto depende de maneira não linear com os parâmetros de deposição controláveis (pressões parciais de gases na deposição, corrente e tensão da radiofrequência, temperatura do substrato). Se o objetivo final for um filme de estequiometria bem definida, *sputtering*

não é a técnica de produção de filmes mais indicada.

O equipamento de *sputtering* utilizado para a produção dos filmes usados durante este trabalho foi um *Z-400 RF Magnetron Sputtering* da *Leybold*, localizado no Laboratório de Filmes Finos do LNLS. A figura 2.1 mostra um esquema de como é a câmara deste tipo de *sputtering*. O alvo a ser bombardeado está posicionado na região inferior

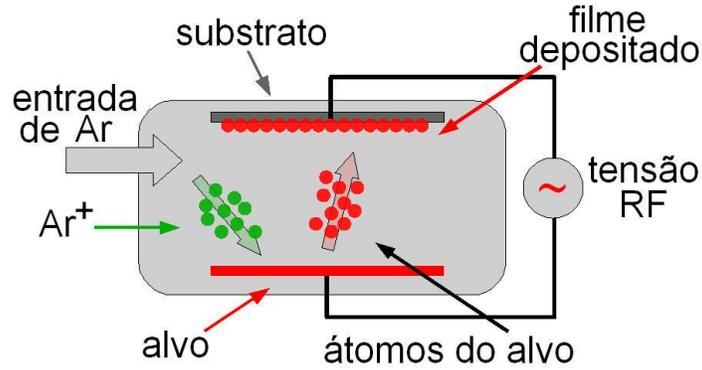


Figura 2.1: Esquema da câmara do equipamento de *sputtering* utilizado para a deposição dos filmes.

da câmara ¹. Na parte superior da câmara encontra-se uma peça giratória onde são presos os substratos. Ao ser movida, esta peça permite introduzir (ou retirar) o substrato da posição para deposição do material. A distância entre o alvo e o substrato nas condições de deposição é de aproximadamente 80 mm. Alguns parâmetros utilizados para a deposição dos filmes utilizados neste trabalho estão mostrados na tabela 2.1. Para realizar a deposição dos filmes, a câmara é evacuada até uma pressão da ordem

Tabela 2.1: Parâmetros do equipamento de *sputtering* utilizados durante a deposição dos filmes.

Parâmetros de Deposição			
Pressão de Base	$3(1) \times 10^{-6}$ mbar	Tensão RF	2,05(5) kV
Pressão de Deposição	$3,6(2) \times 10^{-3}$ mbar	Corrente	0,11(1) mA
Distância alvo-substrato	80 mm	Gás para o plasma	Ar

de 10^{-6} mbar (pressão de base) e em seguida preenchida com o gás que será utilizado como plasma até uma pressão da ordem de 10^{-1} mbar. Então uma tensão alternada

¹É comum colocar o alvo na região de cima da câmara para evitar que pequenos pedaços de filme se desprendam das paredes do equipamento e eventualmente caíam sobre o alvo, mas na nossa deposição colocamos pequenos pedaços de *wafers* de Ge sobre o alvo, o que impossibilita este tipo de montagem.

(com frequência de 13,56 MHz) é estabelecida entre o alvo e o substrato. Imediatamente o plasma é ativado, e dá-se início ao processo de *sputtering*. Com o plasma ativo, o sistema é colocado na tensão e na pressão de deposição desejados e, finalmente, se introduz o substrato iniciando assim a deposição.

Para a deposição dos filmes desta tese utilizamos um alvo de SiO_2 manufaturado pela *Leybold*, com grau de pureza eletrônico (99,9999%). Os substratos utilizados foram *wafers* de Si (111) e janelas de Si_3N_4 . Eles foram fixados na parte superior da câmara de *sputtering* usando fita *Kapton*. O gás utilizado para o plasma foi argônio (Ar) analítico 5.0 da *White Martins*. A tensão utilizada para as deposições em todas as amostras utilizadas na tese foi de aproximadamente 2,05(5) kV (equivalente a uma corrente de aproximadamente 0,11 mA). A pressão de deposição foi de $3,6(2) \times 10^{-3}$ mbar para todas as amostras. Para codepositar átomos de Ge juntamente com a sílica, foram colocados sobre o alvo de SiO_2 quatro pequenas peças de um *wafers* de Ge com tamanho de 5 mm x 5 mm cada uma, equidistantes do centro do alvo (cerca de 20 mm), como mostra a figura 2.2. Esta área equivale a aproximadamente 7% da área efetiva do alvo (área que é bombardeada pelo plasma).

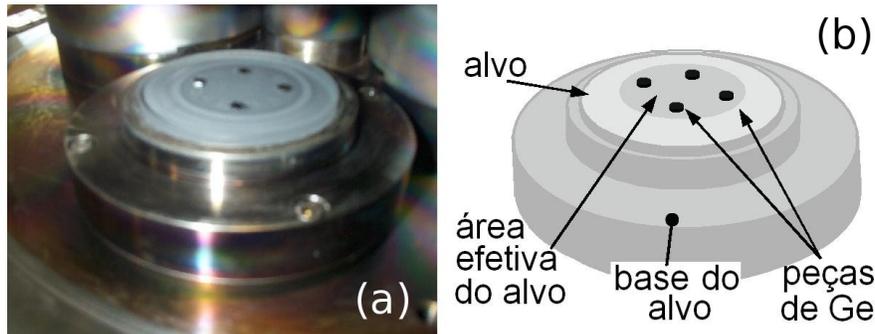


Figura 2.2: Foto do alvo do *sputtering* (a) e esquema representando o alvo (b), com as peças de Ge distantes aproximadamente 20 mm do centro do alvo. A região mais escura do alvo representa a área efetiva (região bombardeada pelo plasma).

A seqüência de deposição dos filmes preparados para este trabalho é composta por três passos, mostrados esquematicamente na figura 2.3 (a). Inicialmente, um filme de sílica pura de $0,3 \mu\text{m}$ a $0,5 \mu\text{m}$ de espessura (ou, no caso das janelas de Si_3N_4 , de 1 ou $2 \mu\text{m}$) é depositado sobre o substrato. No próximo passo, são colocadas sobre o alvo as peças de Ge. O Ge e a sílica são, então, codepositados sobre o filme anterior. Várias espessuras entre $0,6$ a $7 \mu\text{m}$ foram usadas para estes filmes, pois a espessura ideal depende de qual técnica experimental a amostra estaria sendo produzida. Técnicas de

absorção de raios X exigem uma espessura maior do que as técnicas de espalhamento ou de microscopia eletrônica. Em compensação, amostras muito grossas se rompem com facilidade devido à tensão criada no filme devido ao tratamento térmico. Finalmente, as peças de Ge são retiradas, permitindo a deposição de uma camada de sílica pura com espessura idêntica à primeira camada. Este tipo de montagem para o crescimento das amostras faz com que a primeira camada de sílica se comporte como uma barreira impedindo a difusão dos átomos de Ge para o substrato de Si (111) (ou para o filme de Si_3N_4), o que é de crucial importância para as medidas de absorção de raios X. Já a camada superior de sílica age como uma barreira impedindo a oxidação do filme intermediário (rico em Ge) tanto durante o processo de tratamento térmico quanto durante o manuseio das amostras. A figura 2.3 (b) mostra ainda uma imagem de microscopia eletrônica de uma amostra produzida para este trabalho. Nela, podemos ver as regiões formadas pela deposição da sílica e da codeposição da sílica com Ge.

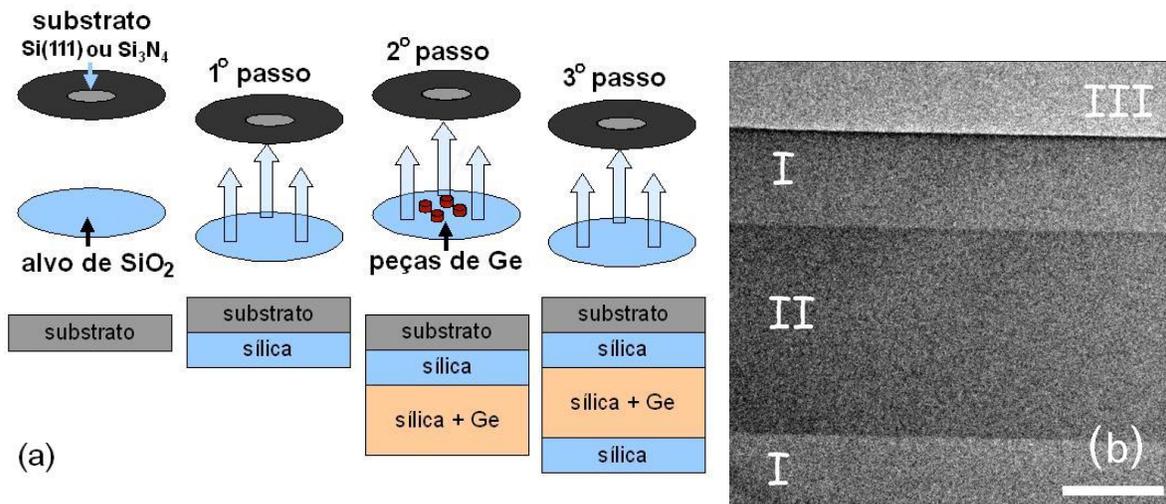


Figura 2.3: (a): Esquema da deposição dos filmes produzidos neste trabalho. Acima, a disposição do alvo e do substrato durante o *sputtering* e abaixo um esquema do filme depositado. (b): Imagem de microscopia eletrônica mostrando as diferentes camadas depositadas. As regiões I referem-se aos filmes de sílica, a região II refere-se à região onde o Ge foi codepositado. A região III refere-se à cola utilizada para a preparação das amostras de microscopia eletrônica. A barra de escala é de $0,4 \mu\text{m}$.

Nos três passos descritos acima, as mesmas tensões RF e pressões de Ar são mantidas para que a única mudança feita durante as deposições seja a introdução (e remoção) das peças de Ge. Os resultados de elipsometria indicaram que as condições de deposição escolhidas para este trabalho – mostradas na tabela 2.1 – produziam um filme de sílica não estequiométrica, com leve deficiência de O. Entretanto, optamos por

não introduzir este gás (O_2) durante a deposição para compensar esta deficiência. Apesar dos resultados de elipsometria acusarem uma pequena melhora na estequiometria da sílica quando introduzimos este gás nas proporções ideais, a reprodutibilidade da deposição dos filmes não estaria assegurada, pois pequenas variações nas pressões parciais dos gases utilizados apresentam uma forte influência na estequiometria do filme. As deposições longas (que chegaram a durar até 10 h para as amostras produzidas para os experimentos *in situ*) exigiriam uma grande estabilidade do sistema de *sputtering*. Além disso, a existência de oxigênio em excesso no filme faria com que parte do Ge permanecesse oxidado, o que dificultaria a análise dos dados de XAFS.

A escolha da tensão, da pressão e da atmosfera de deposição foi realizada através da otimização das condições de síntese dos filmes, feita com base nos resultados obtidos através da técnica de elipsometria. Esta técnica, que será apresentada na próxima seção, dá informações sobre o índice de refração e a espessura do filme que está sendo estudado. Para estas caracterizações, foram depositados filmes com alguns nanômetros de espessura crescidos nas mesmas condições das amostras.

2.1.2 Elipsometria

Elipsometria é uma técnica de caracterização que utiliza um feixe de luz polarizada para obter informações como a espessura e índices de refração de filmes finos e substratos. Por ser rápida e fácil de ser implementada, além de não destrutiva, a técnica de elipsometria é ideal para ser usada como técnica auxiliar na deposição de filmes finos por *sputtering*, principalmente para a calibração de taxas de crescimento dos filmes através da medida da espessura em função do tempo de deposição. Neste trabalho, utilizamos esta técnica tanto para a calibração das taxas de crescimento quanto para analisar o índice de refração dos filmes depositados em função dos parâmetros de deposição.

A física relacionada com a técnica de elipsometria está na mudança no estado de polarização que as ondas eletromagnéticas sofrem ao incidirem sobre a interface entre dois meios que possuem índices de refração diferentes. Esta mudança no estado de polarização acontece pois as condições de contorno dos campos elétricos e magnéticos na interface entre os dois meios impõem restrições sobre a amplitude e fase destes campos nas ondas refletida e transmitida ². A figura 2.4 mostra um esquema de como isto acontece, usando como exemplo o caso do campo elétrico. Se decomposmos os campos

²Equações de Fresnel. Ver por exemplo [21] capítulo 7 seção 5.

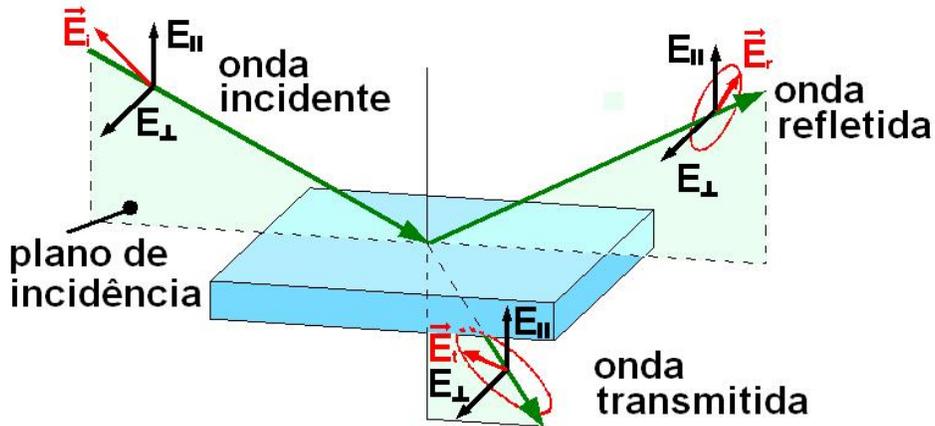


Figura 2.4: Ilustração da luz linearmente polarizada incidindo sobre uma superfície – onde o campo elétrico \vec{E} está representado. Na interface entre os meios, as condições de contorno para os campos elétrico e magnético são diferentes para as componentes paralela – no desenho representado por $E_{||}$ – e perpendicular – no desenho representado por E_{\perp} – ao plano de incidência. As ondas transmitida e refletida, devido a estas condições, não serão mais linearmente polarizadas, mas sim elipticamente.

em componentes paralela e perpendicular ao plano de incidência da onda – definido como o plano que contém as ondas incidente e refletida – veremos que estas condições de contorno são diferentes para estas duas componentes. Isto faz com que uma onda incidente que seja, por exemplo, linearmente polarizada – estado de polarização da onda obtida em um laser e utilizada nas medidas deste trabalho – passe a ser elipticamente polarizada quando refletida (ou transmitida) – de onde vem o nome da técnica.

Agora analisemos a figura 2.5 (a). Nesta figura está representada uma amostra analisada por elipsometria neste trabalho. Quando a onda incidente encontra a interface externa do filme fino – entre as regiões I e II na figura – uma parte dela será transmitida (feixe B) e outra parte será refletida (feixe A), com intensidades dadas segundo os coeficientes de transmissão e de reflexão de Fresnel [21]. A onda transmitida viajará pelo filme fino até encontrar a interface entre o filme fino (região II) e o substrato (região III). Da mesma forma que acontece na interface externa, parte desta onda será transmitida pelo substrato (feixe C) e parte será refletida de volta (feixe D). Esta onda refletida na interface com o substrato encontrará novamente a interface externa, e parte dela será transmitida (feixe E) e parte será refletida novamente para o interior do filme (feixe F). Da figura, podemos ver que a onda que chega ao detector é a onda resultante da interferência entre os feixes A e E. Esta interferência será construtiva ou destrutiva dependendo da fase relativa entre estes feixes quando eles se encontram. Esta fase

relativa depende da diferença de percurso entre os feixes A e E e dos índices de refração do ar, do filme fino e do substrato.

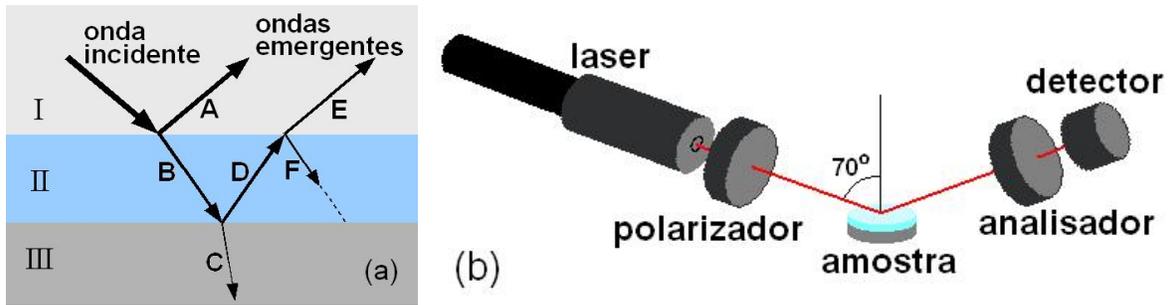


Figura 2.5: (a): Esquema de uma amostra analisada por elipsometria. (I): ar; (II): filme fino; (III): substrato. Quando a onda incidente encontra a superfície externa da amostra – entre as regiões I e II –, ela sofre uma transmissão e uma reflexão. Sempre que um feixe encontra uma interface entre dois meios diferentes, haverá uma onda refletida e uma transmitida. A onda emergente que chega ao detector do elipsômetro é composta pelos feixes A e E representados na figura. A interferência entre estes feixes será construtiva ou destrutiva dependendo de fatores como a diferença de percurso entre os feixes e os índices de refração do ar (região I), do filme fino (região II) e do substrato (região III). (b): Montagem experimental utilizada nas medidas deste trabalho.

Um experimento de elipsometria consiste em medir a razão das amplitudes dos campos elétricos paralelo e perpendicular ao plano de incidência e a mudança de fase da onda resultante da interferência entre os feixes A e E a fim de obter informações sobre os índices de refração e espessura dos filmes finos. Os detalhes dos cálculos necessários para obter estas informações estão descritos, por exemplo, na referência [22], e sua teoria não será apresentada aqui.

A montagem experimental utilizada nas medidas deste trabalho está mostrada esquematicamente na figura 2.5 (b). O ângulo de incidência foi de 70° com a normal à superfície da amostra. O equipamento utilizado foi um *Gaertner L117*, que utiliza um laser de HeNe ($\lambda = 0,6328\mu\text{m}$) e é equipado com um detector de estado sólido, que converte a intensidade da onda emergente em corrente contínua.

Para as análises realizadas neste trabalho, foram crescidos filmes finos com aproximadamente $0,2\ \mu\text{m}$ utilizando diferentes parâmetros de deposição (tensão RF e pressão de Ar). A otimização das condições de síntese foi feita com base na análise do índice de refração dos filmes depositados. Esta otimização levou em conta dois fatores: que a deposição do filme de sílica poderia formar um filme com estequiometria diferente de SiO_2 , e que o índice de refração é maior quanto maior for a concentração de Si no filme. Para deixar o filme com estequiometria próxima a SiO_2 , utilizamos a tensão de 2,05

kV e uma pressão de gás de $3,6 \times 10^{-3}$ mbar. Nesta pressão, apesar dos filmes serem um pouco mais ricos em Si, o plasma formado era bastante estável, o que é necessário para as deposições longas. Esta pressão e esta tensão foram usadas para a deposição de todos os filmes usados neste trabalho.

2.1.3 Tratamentos Térmicos

Como já mencionado no início deste capítulo, os tratamentos térmicos realizados nas amostras estudadas neste trabalho têm como objetivo a formação de NPs. Esta formação acontece devido à separação de fase sofrida pela mistura supersaturada depositada por *sputtering*. As altas temperaturas às quais as amostras são submetidas induzem a separação de fase através da difusão dos átomos de Ge, que tem maior mobilidade que os átomos de Si e se agregam em pequenos *clusters* a fim de minimizar a energia livre total. Como veremos nos próximos capítulos, estes *clusters* contém também átomos de Si provenientes da matriz de sílica não estequiométrica. Os detalhes da separação de fases e da dinâmica de crescimento das NPs de GeSi serão apresentados e discutidos no capítulo 3.

As amostras estudadas neste trabalho foram submetidas a tratamentos térmicos a 1050 °C durante intervalos de tempos que variam desde 10 s até 2 h. As amostras foram enumeradas conforme o intervalo de tempo de tratamento. A nomenclatura das amostras está mostrada na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Nomenclatura das amostras em função do tempo de tratamento térmico. As amostras foram tratadas a 1050 °C em atmosfera de Ar. Os parâmetros utilizados para a deposição dos filmes estão mostrados na tabela 2.1.

Tempo de tratamento térmico										
10 s	20 s	30 s	1 min	2 min	5 min	10 min	15 min	30 min	1 h	2 h
#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11

Para os tratamentos térmicos realizados nas amostras foram utilizados dois fornos diferentes, dependendo do intervalo de tempo do tratamento. Para os intervalos de tempos curtos (entre 10 s e 15 min), o forno utilizado foi um RTA (*Rapid Thermal Annealing*) *AG 410 Heatpulse*, localizado no Laboratório de Filmes Finos do LNLS. Para os tratamentos térmicos longos, a utilização deste tipo de equipamento torna-se inviável, devido ao aquecimento dos componentes eletrônicos do equipamento. Portanto, para

longos intervalos de tempo de tratamentos, utilizou-se um forno tubular comercial da marca *EDGCON*, localizado no Laboratório de Química de Apoio ao Usuário do LNLS.

Todos os tratamentos térmicos consistiam em rampas de aquecimento – que dependiam do equipamento utilizado – seguido de um tratamento a temperatura constante. Não foram utilizadas rampas de resfriamento. As amostras eram retiradas dos fornos apenas quando a temperatura alcançava a ambiente. Isto vale para todas as amostras preparadas durante a tese, com exceção daquelas preparadas para o experimento *in situ* na linha DXAS. Na ocasião foi utilizado um forno tubular desenvolvido no LNLS. Para este experimento, especificamente, foram utilizadas rampas de aquecimento e resfriamento. Além disso, o tratamento era realizado em atmosfera inerte de He, devido à alta absorção do feixe pelo Ar no intervalo de energia utilizado no experimento. Mais detalhes sobre este experimento serão dados no capítulo 5.

Tratamentos Térmicos no Forno Tubular

Para as amostras tratadas durante intervalo de tempo longos, foi utilizado um forno tubular comercial. Estes fornos oferecem uma ótima estabilidade térmica, ao custo de possuírem uma grande inércia térmica. Eles funcionam com taxas de aquecimento baixas – em torno de 10 °C/min – o que torna inviável sua utilização para tratamentos térmicos durante intervalo de tempos curtos. A taxa de resfriamento é um pouco maior – em torno de uns 60 °C/min nos primeiros instantes após desligar o forno estando este a altas temperaturas. Isto quer dizer que para um tratamento térmico de 30 min a 1050 °C, o forno fica pelo menos 35 min acima de 1000 °C. Apesar dos processos termodinâmicos não ocorrerem à mesma velocidade de quando a temperatura é a máxima, os tratamentos utilizando este tipo de equipamento implicam em uma relativa incerteza no que se diz respeito ao intervalo de tempo do tratamento térmico. Para tratamentos térmicos com intervalos de tempo de 15 min ou menos, esta incerteza representa uma grande porcentagem do tempo total do tratamento, o que torna a utilização destes fornos impraticável. Porém, para intervalos de tempo de 30 min ou mais, esta incerteza passa a ser pequena comparada com o tempo total do tratamento. Este argumento motivou a realização dos tratamentos térmicos para intervalos de tempos pequenos no RTA. O forno foi montado de maneira que os tratamentos térmicos ficassem em fluxo contínuo de Ar mesmo durante o resfriamento, para evitar a oxidação do filme. A figura 2.6 (a) representa um gráfico da temperatura do forno \times tempo para os tratamentos neste forno.

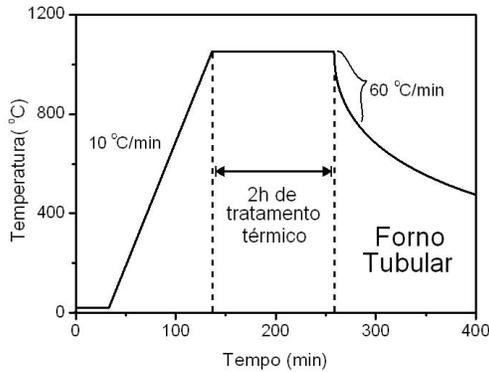


Figura 2.6: Gráfico da temperatura×tempo representativo para os tratamentos térmicos realizados no forno Tubular.

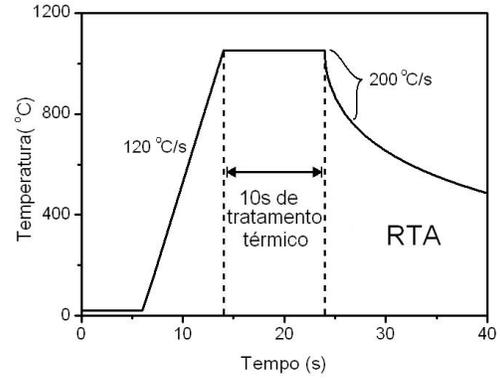


Figura 2.7: Gráfico da temperatura×tempo representativo para os tratamentos térmicos realizados no RTA.

Tratamentos térmicos no RTA

O RTA é um processador térmico rápido que utiliza radiação visível e infravermelha – 21 lâmpadas halógenas de tungstênio – de alta intensidade para aquecer *wafers*/amostras por pequenos períodos de tempo a temperaturas específicas – que podem chegar até a 1200 °C – de maneira precisa. Este equipamento permite aquecer amostras utilizando rampas de aquecimento de até 120 °C/s. Além disso, ele possui uma ótima estabilidade na temperatura. Isto permitiu que o tratamento térmico de 10 s, por exemplo, fosse realizado com um erro na temperatura menor do que 5°C e um erro no tempo de tratamento térmico menor do que 1 s em altas temperaturas. A taxa de resfriamento deste forno, nos instantes subsequentes ao tratamento térmico, é maior do que 100 °C/s para os primeiros segundos do resfriamento. Devido às altas temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos realizados para este trabalho, os componentes eletrônicos deste equipamento se aqueciam consideravelmente durante os tratamentos. Por este motivo, os tratamentos térmicos de 2, 5, 10 e 15 min foram divididos em sucessivos intervalos de tempo de 1 min. Após este minuto, o sistema era deixado em resfriamento até abaixo de 150 °C e então novamente era realizada uma etapa de 1 min do tratamento térmico. Este processo foi feito repetidas vezes até se completar o tempo total de tratamento.

O equipamento de RTA utilizado permite o tratamento térmico com fluxo de gás. Foi montado o sistema para utilizar um fluxo de 3 l/min durante os tratamentos e durante o resfriamento do sistema para todos os gases utilizados. A figura 2.7 (b) representa um gráfico da temperatura do forno×tempo para os tratamentos no RTA.

2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) é uma técnica de grande importância para o estudo de sistemas nanoestruturados. O que torna esta técnica indispensável neste tipo de estudo é a capacidade de gerar imagens do sistema no espaço real, o que permite a obtenção de dados cruciais para a interpretação de resultados experimentais e para a elaboração de modelos utilizados em técnicas que utilizam raios X. Esta técnica, porém, não se limita a informações dadas apenas no espaço real, provendo também informações cristalográficas e espectroscópicas, sendo isto possível graças às diversas formas de interação entre os elétrons e a matéria.

Nesta seção não iremos nos aprofundar para explicar a física por trás desta técnica. Recomendamos, ao leitor interessado, a referência [23], que é base para os cursos de microscopia eletrônica da Unicamp. Aqui apresentaremos de maneira bem simples os aspectos mais importantes para o entendimento dos resultados obtidos para o nosso trabalho através desta técnica.

A técnica de TEM consiste em incidir um feixe eletrônico de intensidade uniforme sobre a amostra em estudo e analisar o perfil de intensidade do feixe que atravessa a amostra³. O feixe emergente é magnificado através de lentes magnéticas e focalizado num anteparo fluorescente – ou numa câmera CCD – permitindo que o usuário veja neste anteparo uma imagem que representa o perfil de intensidade do feixe transmitido. É este perfil não homogêneo que contém todas as informações químicas e estruturais da amostra. Assim como na microscopia óptica convencional, este perfil de intensidade é uma função bidimensional – projeção – que representa o objeto tridimensional – amostra – em estudo. Cabe ao usuário a interpretação correta da imagem. O que dificulta a interpretação das imagens de microscopia eletrônica, como mencionado antes, é a grande quantidade de interações elásticas e inelásticas – tanto como partícula quanto com onda – entre os elétrons e a matéria.

O perfil da onda emergente de um dado ponto da amostra depende de dois fatores: da quantidade de eventos de espalhamento que ocorrem no caminho percorrido pelo feixe e da interferência – construtiva ou destrutiva – entre as diferentes ondas emergentes naquele ponto⁴. Para interpretar este perfil é necessário quantificar os processos

³Isto é verdade apenas numa maneira simplificada. Há modos de detecção em que se utiliza os elétrons retroespalhados, secundários ou até mesmo os raios X fluorescentes da amostra devido à excitação pelos elétrons.

⁴Quando estão dentro da amostra, os elétrons sentirão um potencial atômico atrativo, que faz o vetor de onda dos elétrons variar um pouco com relação ao vetor de onda eletrônico no vácuo. Os

físicos responsáveis pelo espalhamento dos elétrons e entender como estes o influenciam. Para as amostras estudadas neste trabalho, as principais contribuições para o perfil de intensidade emergente vem do *espalhamento Rutherford* e da difração de elétrons pelas NPs cristalinas. O *espalhamento Rutherford* é fortemente dependente da densidade eletrônica do átomo espalhador e da espessura da amostra. É este o espalhamento responsável pelo contraste entre as NPs – de GeSi, com alta densidade eletrônica – e a matriz – de sílica, com baixa densidade eletrônica. Como os elétrons espalhados a altos ângulos não participam da formação da imagem final, a intensidade dos feixes eletrônicos que passam através de uma NP será menor na imagem. A figura 2.8 ilustra este fenômeno.

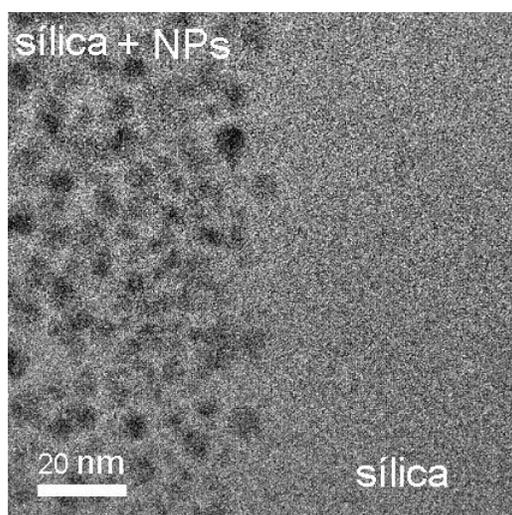


Figura 2.8: Imagem de microscopia eletrônica mostrando a interface entre os filmes de sílica e de sílica com NPs. A amostra é espessa nesta região, o que faz com que muitas NPs fiquem sobrepostas uma às outras, impossibilitando a identificação da forma e a obtenção da distribuição de tamanhos.

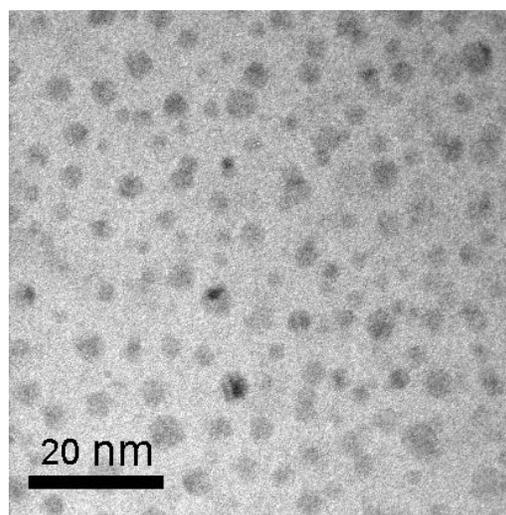


Figura 2.9: Imagem de microscopia eletrônica no modo *bright field* de uma região fina da amostra. A forma e a distribuição de tamanhos pode ser facilmente obtida destes tipos de imagens, apesar de haver, em alguns poucos pontos, a sobreposição de uma ou mais NPs.

Já a difração de elétrons no TEM resulta do espalhamento elástico coerente dos elétrons pela estrutura cristalina do material. A teoria da difração de elétrons é muito parecida com XRD⁵. Uma das diferenças práticas entre elas é o comprimento de onda

novos vetores de onda eletrônicos podem ser obtidos resolvendo-se a equação de Schroedinger para o potencial atômico. Desta forma, a intensidade da onda emergente dependerá também das fases relativas dos feixes espalhados dentro da amostra.

⁵Uma das principais diferenças entre elas está na seção de choque de espalhamento. Na teoria de difração de raios X, geralmente considera-se apenas um espalhamento entre o fóton e um elétron para

da radiação – ou *de Broglie*, no caso dos elétrons – incidente. Enquanto que em XRD o comprimento de onda é da ordem do espaçamento entre planos atômicos – aproximadamente 1 Å–, o comprimento de onda *de Broglie* dos elétrons em TEM é da ordem de 10^{-2}Å^6 . Por este motivo, a difração de elétrons em TEM ocorre para ângulos muito pequenos – da ordem de dezenas de mrad. Logo, mesmo quando difratados, os elétrons ainda participam da formação da imagem final. As definições dos fatores de estrutura para a difração de elétrons e para XRD são análogas, de forma que é possível comparar qualitativamente os padrões de difração das duas técnicas. Pode-se observar o padrão de difração de elétrons na tela fluorescente simplesmente variando-se a intensidade das lentes magnéticas, de modo que o plano focal da lente objetiva sirva de objeto para ser focalizado no anteparo (ver figura 2.10). Em nosso trabalho, a difração de elétrons foi pouco utilizada para a caracterização das NPs, servindo apenas para corroborar qualitativamente com os dados de XRD.

Para aumentar o contraste entre as NPs e a matriz, as imagens podem ser obtidas no modo *bright field*. Este modo consiste em permitir apenas a passagem do feixe que não sofre – ou quase não sofre – desvios angulares no padrão de difração com relação ao feixe incidente, formando a imagem apenas com ele. Neste modo, as NPs aparecerão mais escuras no perfil de intensidade do que nas imagens normais. Isto ocorre porque as NPs possuem densidade eletrônica maior e, portanto, espalharão mais elétrons e a mais altos ângulos. Assim, estes elétrons não participarão da confecção da imagem final. As NPs cristalinas aparecem ainda mais escuras pois os elétrons difratados também não participam mais da confecção da imagem final. Apesar deste modo fazer com que a imagem final perca toda a informação com relação à cristalinidade das NPs, ele é um ótimo recurso para a visualização delas e para a obtenção de sua forma e distribuição de tamanhos [24]. A figura 2.9 mostra uma imagem no modo *bright field*.

Em muitos trabalhos encontrados na literatura, a forma e a distribuição de tamanhos de NPs encapsuladas geralmente são obtidas através desta técnica. Contudo, a obtenção da distribuição de tamanhos através das imagens possui algumas dificuldades, principalmente com relação à reprodutibilidade. A capacidade desta técnica de “enxergar” NPs pequenas é fortemente dependente da espessura da região onde se obtém a imagem. Enquanto que nas regiões finas é fácil a observação das NPs, mesmo quando

a interpretação do padrão de difração – teoria cinemática da difração – enquanto que na microscopia eletrônica deve-se considerar várias interações entre os elétrons e a rede cristalina – difração dinâmica. Deste modo, as amplitudes dos feixes eletrônicos difratados são mais complexas de serem calculadas.

⁶Para uma tensão de 300 KeV (Energia cinética dos elétrons $E_c = 300\text{ KeV}$), como a usada nos experimentos deste trabalho, temos $\frac{hc}{\lambda} = \sqrt{E_c^2 + 2mc^2E_c}$ o que implica em $\lambda \approx 0,01968\text{ Å}$.

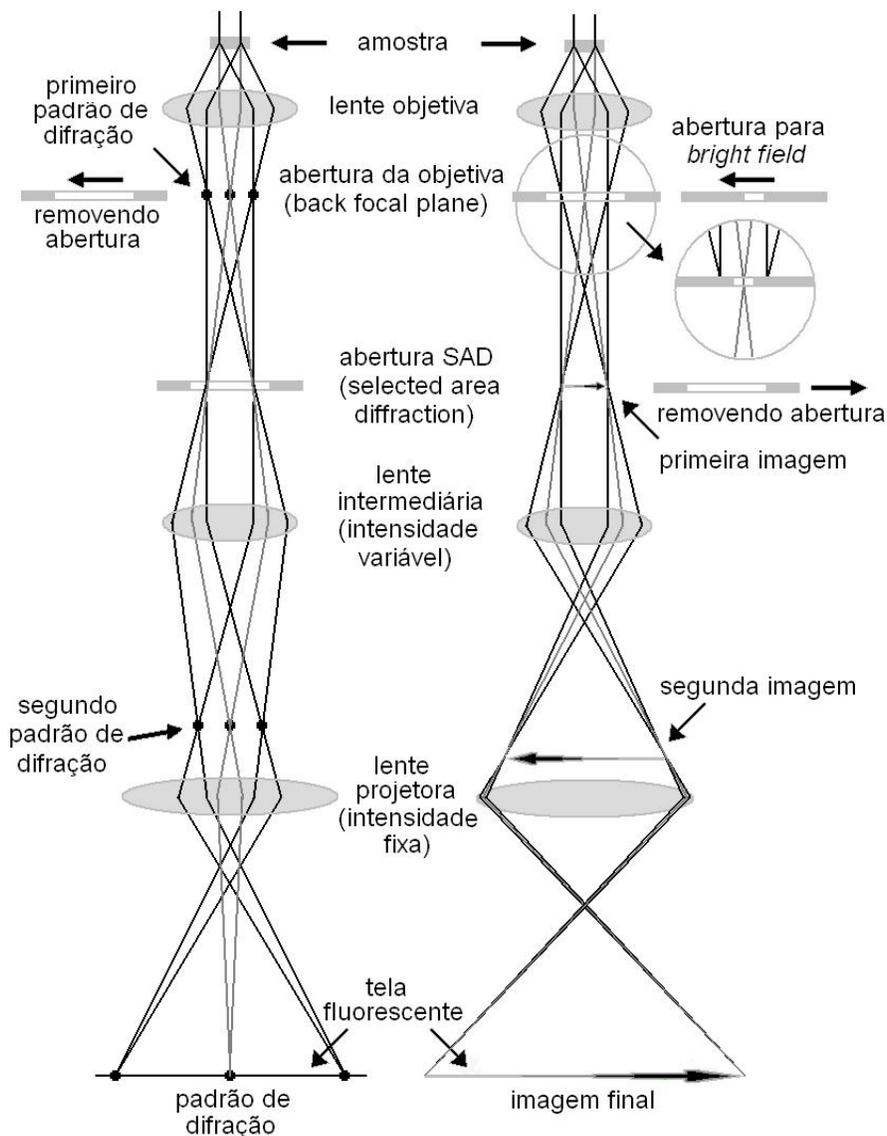


Figura 2.10: Esquema da formação das imagens no TEM. No modo de imagem, usa-se a primeira imagem da amostra (formada entre a lente objetiva e a lente intermediária) como objeto para a lente intermediária (modo representado no desenho da direita). O resultado disto é a formação de uma imagem do espaço real da amostra na tela fluorescente. O modo *bright field* utiliza a abertura da objetiva para selecionar apenas o feixe direto na composição da imagem final, como mostra a inserção desta figura. Variando-se a intensidade da lente intermediária, é possível selecionar o primeiro padrão de difração (também formado entre a lente objetiva e a lente intermediária) como objeto para esta lente (modo representado no desenho da esquerda). O resultado disto é a formação de uma imagem do padrão de difração de elétrons da amostra na tela fluorescente. (Adaptado da referência [23])

o arranjo atômico não está orientado com o feixe eletrônico, nas regiões mais espessas elas ficam ofuscadas pelo ruído produzido pela matriz amorfa [24]. Além disso, como a

imagem final é a projeção em duas dimensões da amostra, onde a dimensão colapsada é aquela percorrida pelo feixe eletrônico, duas NPs sobrepostas nesta direção resultam em uma imagem onde elas parecem ser apenas uma NP de forma e tamanhos variados - ver figuras 2.8 e 2.9. Um bom exemplo é mostrado através das simulações realizadas na referência [25]. Estes tipos de efeitos podem comprometer os resultados de distribuição de tamanhos obtidos através desta técnica. Esta técnica possui ainda outras desvantagens, como ser uma técnica destrutiva, requerendo uma preparação especial das amostras para a realização das medidas, além de fornecer informações apenas de uma região muito pequena da amostra.

Os resultados obtidos através desta técnica não se limitaram à distribuição de tamanhos das NPs – resultado também obtido através da técnica de GISAXS. Através das imagens, obtivemos outras informações importantes sobre as amostras em estudo, como será visto na seção 4.1.1. O equipamento utilizado para a obtenção das imagens foi um *HRTEM JEM 3010 URP* disponível para usuários no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNLS. Este equipamento opera com um filamento termoiônico de LaB₆ e com tensão de aceleração de 300 kV, com resolução máxima de 1,7 Å. As amostras foram preparadas para análise em *cross-section*, utilizando o laboratório de preparação de amostras pertencente ao LME.

2.3 XAFS

A técnica XAFS – do inglês *X-ray Absorption Fine Structure* (estrutura fina de absorção de raios X) – baseia-se no estudo do coeficiente de absorção de raios X para energias próximas a uma borda de absorção de um elemento de interesse. Ela fornece informações sobre o ambiente químico e sobre as estruturas eletrônica e de empacotamento atômico ao redor dos átomos absorvedores, provendo uma maneira prática e relativamente simples de determinar a estrutura de curto alcance para materiais ordenados e desordenados.

Para um bom entendimento desta técnica, iremos dividir esta seção em várias subseções. Primeiro, iremos fazer uma descrição geral da técnica, onde os principais aspectos e os mecanismos físicos por trás da mesma serão apresentados. Em seguida, iremos descrever a instrumentação necessária para a realização das medidas XAFS, em especial, abordando as linhas XAFS2 e DXAS do LNLS, onde foram feitos os experimentos deste trabalho. Faremos também, depois, uma descrição mais profunda da técnica, apresentando algumas equações e formulações necessárias para seu entendi-

mento. Finalmente, iremos apresentar os *softwares* utilizados para a análise de dados e para a simulação dos espectros de XAFS.

2.3.1 Descrevendo XAFS

Um experimento de XAFS consiste em medir o coeficiente de absorção de um material em função da energia de um feixe de fótons incidente. Este coeficiente está relacionado com a probabilidade de que os fótons sejam absorvidos enquanto atravessam o material, e é definido matematicamente através da lei de Lambert-Beer

$$I(E) = I_0(E)e^{-\mu(E)x} \quad (2.1)$$

onde $\mu(E)$ é o coeficiente de absorção, x é a espessura da amostra e $I_0(E)$ ($I(E)$) é a intensidade do feixe incidente na (transmitido pela) amostra na energia E . O coeficiente de absorção para qualquer elemento pode ser aproximado como uma função monotonicamente decrescente para a maior parte do espectro de energia. Porém, em algumas energias, ocorre um aumento abrupto neste coeficiente. Isto acontece quando os fótons incidentes possuem energia suficiente para causar uma transição eletrônica de uma camada interna para um estado desocupado dentro do átomo – excitação – ou para o contínuo – ionização. Estes aumentos abruptos no coeficiente de absorção são chamados de bordas de absorção. Estas bordas são classificadas de acordo com o nível quântico do elétron ejetado. Assim, quando estudamos a borda K (ou L) de um elemento, estamos arrancando elétrons da camada deste elemento cujo número quântico principal é $n=1$ (ou 2, no caso da L). Neste trabalho, utilizamos esta técnica para estudar apenas uma borda de absorção – a borda K do Ge (11103 eV).

Se olharmos com mais cuidado para as bordas de absorção, veremos que o comportamento do coeficiente de absorção depois⁷ dos saltos não é monotonicamente decrescente com a energia. Ele possui pequenas oscilações em torno de um valor médio que estendem-se até cerca de 2 keV além da borda de absorção e são o objeto de estudo da técnica XAFS. A figura 2.11 mostra um exemplo de como é o coeficiente de absorção do Ge próximo à borda K. O coeficiente de absorção é a manifestação macroscópica da seção de choque de interação entre os fótons e a matéria. Na região dos raios X, os fótons interagem quase que exclusivamente com os elétrons. Portanto, quando fazemos uma medida do coeficiente de absorção de uma amostra estamos medindo a seção de choque de interação entre fótons e elétrons. Como ilustração, a figura 2.12 mostra a

⁷Em alguns casos há também picos *antes* da borda de absorção.

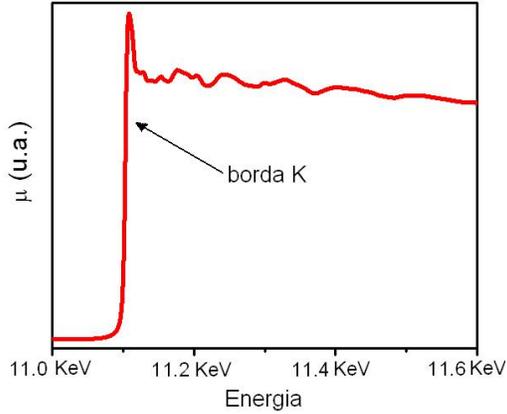


Figura 2.11: Coeficiente de absorção (μ) do Ge em função da energia para energias próximas à borda K do Ge. Quando o fóton possui energia suficiente para arrancar um elétron desta camada, há um aumento abrupto no seu coeficiente de absorção. As oscilações após a borda, alvo da técnica XAFS, também podem ser vistas.

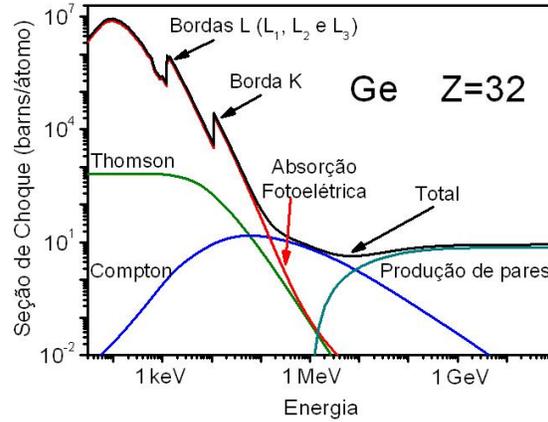


Figura 2.12: Seção de choque da interação entre fótons e o átomo de Ge em função da energia. Para a região dos raios X, a interação dominante é a absorção fotoelétrica, algumas ordens de grandeza maior que as interações de espalhamento Compton ou Thomson. Um *barn* equivale a 10^{-28} m^2 .

seção de choque de interação dos fótons com o átomo de Ge em função da energia dos fótons. Dela, vemos que na região dos raios X – entre 1 keV e 100 keV – a seção de choque de absorção fotoelétrica é algumas ordens de grandeza maior do que as seções de choque de espalhamento Thomson ou Compton. Podemos considerar então que o resultado de uma medida do coeficiente de absorção nesta faixa de energia é essencialmente proporcional à seção de choque da absorção fotoelétrica. Assim, a estrutura fina presente na medida do coeficiente de absorção de um material é um efeito existente devido às variações com a energia da seção de choque de absorção fotoelétrica. Portanto, podemos nos limitar ao estudo deste fenômeno para entendermos este comportamento do coeficiente de absorção. A vantagem de nos limitarmos apenas a este estudo é que podemos encontrar formalmente a dependência de sua seção de choque com a energia e correlacioná-la com parâmetros atômicos e estruturais.

Podemos interpretar as oscilações qualitativamente da seguinte maneira: quando o elétron é arrancado do átomo, sua função de onda propaga-se pelo material como uma onda esférica com comprimento de onda que dependerá da energia cinética deste fotoelétrion. Se não houvesse outros átomos ao redor do átomo absorvedor – átomo em que seu elétron de caroço absorveu o fóton – o elétron simplesmente seria ejetado dele, e o coeficiente de absorção não teria oscilações XAFS. Entretanto, como há outros

átomos ao redor do átomo absorvedor, o fotoelétron pode ser espalhado pelos potenciais atômicos dos átomos vizinhos. As oscilações XAFS são o resultado da interferência construtiva ou destrutiva destas ondas – a emergente e as espalhadas em um ou mais átomos – na posição do átomo absorvedor⁸. As figuras 2.13, 2.14 e 2.15 ilustram este fenômeno. Estas interferências construtivas (ou destrutivas) dependerão do compri-

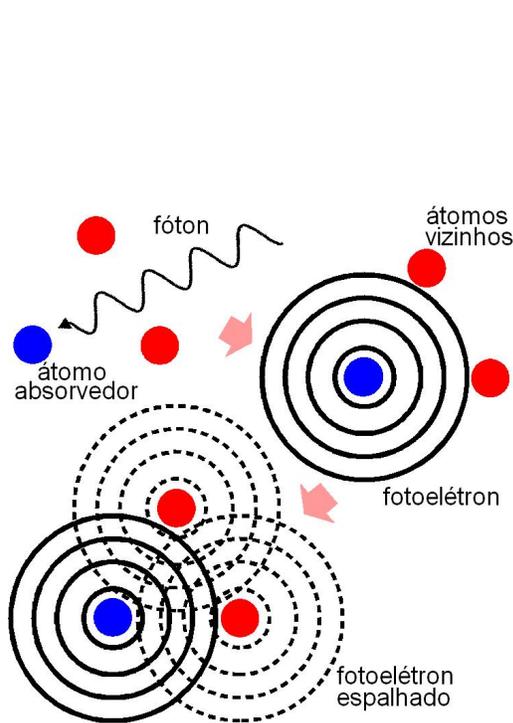


Figura 2.13: Ilustração do efeito fotoelétrico e do espalhamento do fotoelétron pela interação do mesmo com os átomos vizinhos. Para melhor visualização, o átomo absorvedor está em azul e os átomos vizinhos estão em vermelho.

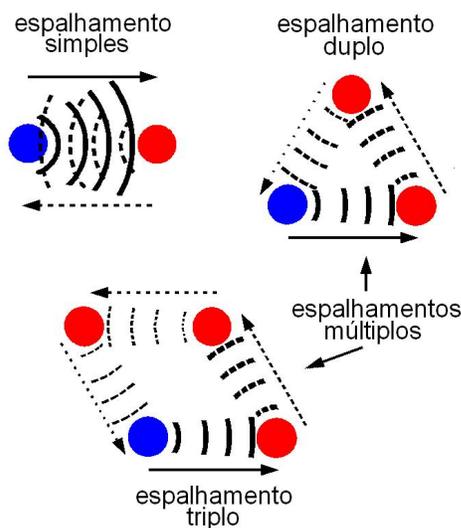


Figura 2.14: Ilustração dos vários caminhos que o fotoelétron pode percorrer antes de retornar ao átomo absorvedor. Ao ser ejetado do átomo absorvedor, o fotoelétron pode ser espalhado uma – espalhamento simples – ou mais – espalhamentos múltiplos – vezes antes de retornar a este átomo. As setas indicam a direção de propagação do fotoelétron. Para melhor visualização, o átomo absorvedor está em azul e os átomos vizinhos estão em vermelho.

mento de onda do fotoelétron e ocorrerão sempre que a diferença de fase entre as ondas emergente e espalhada for $2\pi n$ (ou $2\pi(n + 1/2)$) com n inteiro. A diferença de fase dependerá da diferença de percurso entre as ondas emergente e espalhada somadas às mudanças de fase devido aos potenciais atômicos dos átomos absorvedor e espalhador⁹.

⁸Esta afirmação está demonstrada com equação 2.7.

⁹Ao interagir com o potencial dos átomos absorvedor e espalhador, a função de onda eletrônica sofre um desvio de fase. Uma vez que o fotoelétron irá interagir duas vezes (pelo menos) com o potencial do átomo absorvedor, uma em sua saída e uma em seu retorno, este desvio de fase será da forma $2\delta + \phi$, onde δ é o desvio de fase devido à interação do fotoelétron com o átomo absorvedor e ϕ é o desvio de fase total devido à interação do fotoelétron com os outros átomos que o espalharam.

A figura 2.15 mostra esquematicamente este efeito, para o caso – não físico – onde a diferença de fase devido aos potenciais atômicos são iguais a zero. É importante perceber que o fotoelétron pode ser espalhado várias vezes antes de retornar ao átomo absorvedor, como ilustrado na figura 2.14. Quando há apenas um espalhamento do fotoelétron até o mesmo retornar ao átomo absorvedor, este espalhamento é chamado simples. Quando há mais espalhamentos do fotoelétron – espalhamentos duplos, triplos, etc. – eles são chamados de espalhamentos múltiplos.

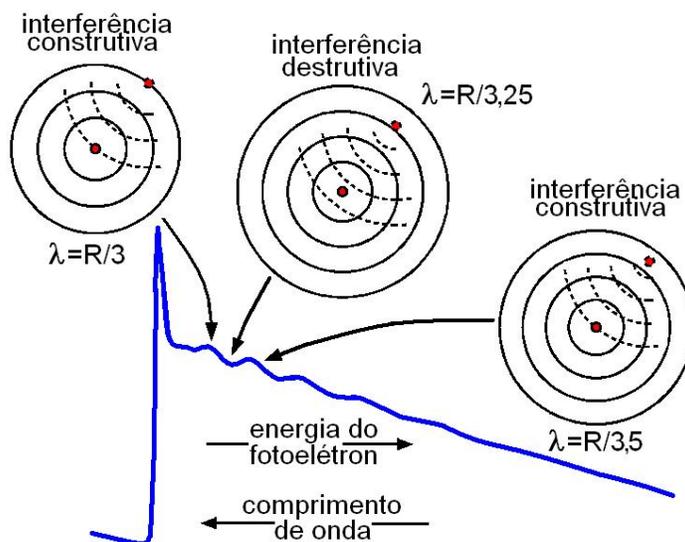


Figura 2.15: Ilustração do efeito da interferência construtiva ou destrutiva entre as ondas emergente e espalhada, dependendo da fase relativa entre elas. Na figura, está mostrado um caso não físico onde o desvio de fase devido à interação entre o fotoelétron e os potenciais atômicos dos átomos absorvedor e espalhador é igual a zero.

O espectro XAFS é dividido em duas regiões, chamadas de XANES – do inglês *X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy* (espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda), que estende-se desde a borda de absorção até aproximadamente 50 eV depois dela – e de EXAFS – do inglês *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (estrutura fina de absorção de raios X estendida), que vai desde aproximadamente 50 eV até 2000 eV depois da borda. A física que descreve as duas regiões é a mesma. O que diferencia as duas regiões são as aproximações utilizadas para a interpretação do espectro. As principais diferenças entre as duas regiões responsáveis por sua divisão estão relacionadas à energia cinética do fotoelétron¹⁰. Na região de XANES, o fotoelétron é ejetado

¹⁰A energia cinética do fotoelétron (E_K) é igual a diferença entre a energia do fóton absorvido (E) e a energia de ligação do elétron (E_0), ou seja $E_K = E - E_0$.

com baixa energia cinética ($E_K \lesssim 30 - 50$ eV), enquanto que na região de EXAFS ele é ejetado com alta energia cinética ($E_K \gtrsim 30 - 50$ eV). Isto leva a diferentes implicações. Quando o fotoelétron é ejetado com baixa energia cinética, ele será mais sensível à detalhes do potencial coulombiano resultante da interação entre os átomos da vizinhança, e seu espalhamento resultará de sua interação com o potencial molecular resultante da reconstrução dos orbitais eletrônicos das camadas mais externas. À medida em que a energia do elétron aumenta, os detalhes do potencial coulombiano nos interstícios entre os átomos não são mais importantes pois a energia cinética dos fotoelétrons é muito maior que pequenas variações do potencial nestes locais. Desta forma, seu espalhamento pelos átomos vizinhos será dominado pela interação dele com os elétrons de caroço e com os núcleos destes átomos.

Numa descrição mais quantitativa¹¹ podemos considerar a absorção fotoelétrica como uma transição entre dois estados quânticos – o inicial, onde temos um fóton e um elétron de uma camada interna, e o final, onde temos um fotoelétron, um buraco e nenhum fóton. Usamos então a regra de ouro de Fermi para encontrar a seção de choque de absorção fotoelétrica em função da energia E :

$$\sigma(E) \propto |\langle i | \mathcal{H} | f \rangle|^2, \quad (2.2)$$

onde $\langle i |$ representa o estado inicial, $|f\rangle$ representa o estado final e \mathcal{H} o termo de interação. Descrever o estado inicial é simples: uma vez que o elétron da camada interna está bem ligado ao núcleo, sua função de onda pode ser considerada aquela para um elétron na camada interna de um átomo isolado. O termo de interação \mathcal{H} é do tipo $\vec{p} \cdot \vec{A}$, onde \vec{p} é o operador momento do elétron e \vec{A} é o potencial vetor do fóton. O estado final, contudo, será um estado onde o fotoelétron será afetado pela presença dos outros átomos, pois ele interage com os átomos vizinhos. Assim, o escreveremos como a soma das ondas emergente – devido ao átomo absorvedor ($|f_0\rangle$) – e espalhadas – devido aos átomos vizinhos ($|\Delta f\rangle$). Sendo assim, o coeficiente de absorção dado por 2.2 torna-se:

$$\sigma(E) \propto |\langle i | \mathcal{H} | f_0 \rangle|^2 \left\{ 1 + \left[\langle i | \mathcal{H} | \Delta f \rangle \frac{\langle f_0 | \mathcal{H} | i \rangle}{|\langle i | \mathcal{H} | f_0 \rangle|^2} \right] + C.C. + O\{(\Delta f)^2\} \right\}, \quad (2.3)$$

onde $C.C.$ representa o complexo conjugado do termo entre colchetes e $O\{(\Delta f)^2\}$ representa o termo proporcional à $|\langle i | \mathcal{H} | \Delta f \rangle|^2$. Podemos escrever a equação acima da

¹¹Neste ponto não iremos fazer uma descrição matemática rigorosa, pois não é o objetivo desta seção. Apenas apresentaremos os aspectos mais relevantes para o bom entendimento da técnica.

forma

$$\sigma(E) = \sigma_0(E) [1 + \chi(E)] , \quad (2.4)$$

onde $\sigma_0(E)$ representa a absorção devido ao átomo absorvedor isolado – sem a presença dos átomos vizinhos – e $\chi(E)$ representa a variação do coeficiente de absorção devido à presença dos átomos vizinhos. Invertendo a equação 2.4 para isolar $\chi(E)$ temos

$$\chi(E) = \frac{\sigma(E) - \sigma_0(E)}{\sigma_0(E)} , \quad (2.5)$$

que é a maneira que se define o sinal de XAFS¹². Portanto, podemos dizer que o sinal de XAFS pode ser escrito até primeira ordem em $|\Delta f\rangle$ como

$$\chi(E) \propto \langle i | \mathcal{H} | \Delta f \rangle . \quad (2.6)$$

Podemos trabalhar um pouco na equação 2.6 para demonstrar – ao menos qualitativamente – porque o sinal de XAFS corresponde à interferência construtiva ou destrutiva da função de onda eletrônica na posição do átomo absorvedor. Para isso, escrevemos o termo de interação \mathcal{H} como $\vec{p} \cdot \vec{A}$. Para os propósitos desta demonstração, ele se reduz a um termo proporcional à e^{ikr} , onde k é o vetor de onda do fotoelétron. Já o estado inicial, que é um estado eletrônico de caroço, pode ser aproximado como uma função delta de Dirac centrada em $r = 0$ ($\delta(r)$), visto que para os estados $1s$ os elétrons possuem uma distância média ao núcleo próxima de a_0/Z , onde a_0 é o raio de Bohr e Z o número atômico. A variação do estado final devido aos átomos vizinhos – função de onda espalhada $|\Delta f\rangle$ – será chamada simplesmente de $\Psi_{\text{esp}}(r)$. Colocando todos estes termos, escrevemos a equação 2.6 como

$$\chi(E) \propto \int \delta(r) e^{ikr} \Psi_{\text{esp}}(r) dr = \Psi_{\text{esp}}(0) , \quad (2.7)$$

ou seja, o sinal XAFS é proporcional a amplitude da função de onda do fotoelétron na posição do átomo absorvedor.

Para ir além disso, é necessário fazer alguns comentários. As ondas espalhadas

¹²A maneira que se define usualmente o sinal de EXAFS numa medida é $\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}$, onde $\Delta\mu_0(E_0)$ é a diferença entre o comportamento médio do coeficiente de absorção antes e depois da borda na energia E_0 . Isto porque as quantidades medidas durante os experimentos estão relacionadas com o coeficiente de absorção, e não com a seção de choque. As implicações dessa definição podem ser encontradas na referência [26].

pelos átomos vizinhos – $|\Delta f\rangle$ – possuem diversas contribuições, pois, como mostrado na figura 2.14, o fotoelétron pode ser espalhado diversas vezes antes de retornar ao átomo absorvedor. Então, $|\Delta f\rangle$ pode ser escrito como um somatório das contribuições no número de espalhamentos. Assim, $|\Delta f\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} |\Delta f_i\rangle = |\Delta f_1\rangle + |\Delta f_2\rangle + |\Delta f_3\rangle + \dots$, onde o índice i indica o número de espalhamentos que o elétron sofreu antes de retornar ao átomo absorvedor (1=simples, 2=duplo, 3=triplo, etc). O motivo de escrever $|\Delta f\rangle$ desta maneira é simples: na região de EXAFS, onde o fotoelétron possui alta energia cinética, a probabilidade de ocorrer espalhamentos simples é muito maior do que a probabilidade de ocorrer espalhamentos múltiplos. Além, disso, quanto maior a ordem do espalhamento, mais improvável ele se torna. Isto quer dizer que a contribuição das ondas espalhadas pelos átomos pode ser aproximada pelo termo de espalhamento simples junto com uma pequena contribuição – perturbação – dos termos de maior ordem – geralmente apenas o termo de espalhamento duplo é levado em conta. Entretanto, na região de XANES, a probabilidade de ocorrer qualquer uma das ordens de espalhamento – tanto múltiplo quanto simples – são parecidas, e todos os termos da série são relevantes. Isto faz com que as equações 2.5 e 2.6 sejam usadas, na prática, apenas para a região de EXAFS. Para a região de XANES, devido ao grande número de possibilidades de espalhamento, não é possível parametrizar uma equação que descreva esta região. A solução é simular a seção de choque através do cálculo da matriz de transição entre o estado inicial e os estados finais possíveis e compará-la diretamente com o sinal experimental.

Na próxima seção iremos apresentar a instrumentação necessária para a realização de medidas XAFS dando ênfase naquela utilizada para neste trabalho nas linhas XAFS2 e DXAS do LNLS e, em seguida, apresentaremos as seções de análise de dados de EXAFS e de XANES.

2.3.2 Instrumentação

Para obter informações quantitativas da estrutura de um material através da técnica de XAFS, é necessário uma boa medida do coeficiente de absorção $\mu(E)$. Como o sinal de XAFS é apenas uma pequena parte da absorção total, é necessário que o coeficiente seja medido com uma ótima razão sinal/ruído. Para a região próxima à borda de absorção, isto não é um grande problema: as variações do sinal são maiores, o erro estatístico é baixo e influencia muito pouco o sinal experimental. Entretanto, a amplitude do sinal de XAFS cai rapidamente com a energia. Para a parte final do

espectro, ele é pouco intenso, de forma que se a razão sinal/ruído não for alta, torna-se difícil extrair o sinal de XAFS do coeficiente de absorção para estas energias.

Isto não seria um grande problema se o intervalo medido em energia não tivesse influência sobre a análise de dados. Porém, como veremos adiante, quanto maior o espaço em energia medido, melhor é a resolução espacial da técnica EXAFS. Portanto, para obtermos resultados quantitativos do espectro XAFS na região de EXAFS, é necessário a medida do coeficiente de absorção em um grande intervalo de energia. Além disso, nas regiões próximas à borda, o sinal XANES pode variar muito rapidamente com a energia. Isto faz com que o passo em energia para a realização das medidas XAFS precise ser pequeno (tipicamente de 0,5 eV). O alto fluxo de fótons necessários para adquirir o espectro XAFS em um grande intervalo de energia usando pequenos passos em energia faz com que esta técnica seja quase exclusivamente utilizada em síncrotrons.

Fontes de Luz Síncrotron e o LNLS

Fontes de luz síncrotron são instalações compostas basicamente por um acelerador de elétrons intergrado à um anel de armazenamento. O acelerador é utilizado para injetar elétrons que viajam à velocidades relativísticas no anel de armazenamento. Este consiste em um caminho de vácuo com forma poligonal, onde em cada vértice existe um dipolo magnético que faz com que os elétrons sejam desviados de forma a realizar o percurso dentro do anel de armazenamento. Ao serem desviados pelos dipolos, os elétrons emitem um alto fluxo de fótons em um grande espectro de energia na direção tangencial ao seu movimento. Esta radiação – conhecida como luz síncrotron – é utilizada para a realização de experimentos.

Um esquema da fonte de luz síncrotron existente do LNLS, localizada em Campinas, São Paulo, está mostrado na figura 2.16. No LNLS, os elétrons, que são adquiridos de um finalmento de tungstênio, passam por um acelerador linear (LINAC), que os acelera até uma energia de 120 MeV. Ao final deste acelerador linear, os elétrons são transferidos para um pequeno anel (chamado *Booster*), onde o mesmo é acelerado até a energia de 470 MeV. Em seguida, o feixe eletrônico passa para o anel de armazenamento, que o acelera até a energia de 1370 MeV, que é a energia final do feixe eletrônico. Quando os elétrons passam através dos dipolos magnéticos, os mesmos sofrem uma deflexão devido à força de Lorentz. Esta força faz o papel de força centrípeta, que muda a trajetória de forma que os elétrons passem para a outra seção reta. Ao serem desviados, estes elétron emitem radiação em uma grande faixa de energia, como mostra o gráfico

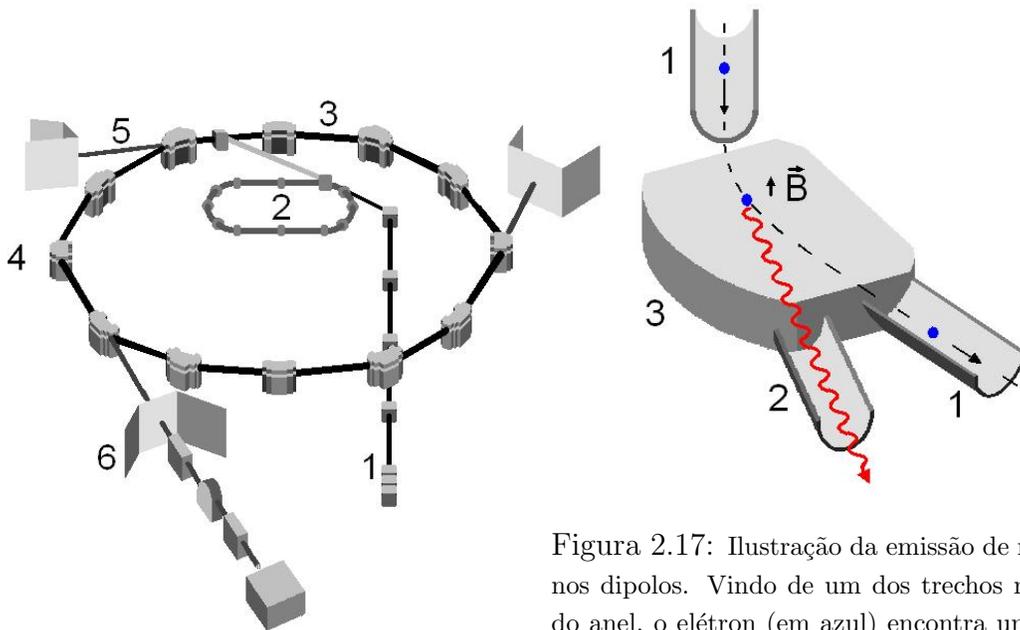


Figura 2.16: Ilustração da fonte de luz síncrotron nacional. 1) Acelerador linear (LINAC); 2) Síncrotron injetor (*Booster*); 3) Anel de armazenamento; 4) Dipolos; 5) Caminhos de vácuo (levam a luz síncrotron às estações experimentais); 6) Estação experimental.

Figura 2.17: Ilustração da emissão de radiação nos dipolos. Vindo de um dos trechos retos (1) do anel, o elétron (em azul) encontra um dipolo magnético (3). Ele sente a força de Lorentz que o acelera centripetamente de forma a sair por outro trecho reto. No trajeto em que se encontra acelerado, ele emite radiação na direção de sua propagação instantânea (representado pela linha vermelha). Esta radiação é levada até as estações experimentais através dos tubos de vácuo (2).

2.18. Esta radiação é emitida na direção de propagação do elétron. A figura 2.17 mostra um esquema deste processo. Um caminho de vácuo é utilizado para levar a radiação às estações experimentais – linhas de luz – que a utilizam para os experimentos. O anel do LNLS possui 12 dipolos e 14 estações experimentais abertas a usuários. As linhas de luz utilizadas para as medidas de XAFS foram a XAFS2 e a DXAS, situadas nos dipolos D08B e D06A, respectivamente. Elas serão explicadas de forma bem resumida nas subseções seguintes.

Linha XAFS2

A linha XAFS2 do LNLS foi utilizada para a maioria dos experimentos de XAFS realizados neste trabalho. Esta linha trabalha com uma faixa de energia que vai desde 4 keV até aproximadamente 17 keV. Um esquema da linha é visto na figura 2.19. Ao sair do dipolo, o feixe branco – composto por fótons de várias energias, como o espectro da figura 2.18 – encontra um conjunto de fendas que permite a passagem apenas do feixe

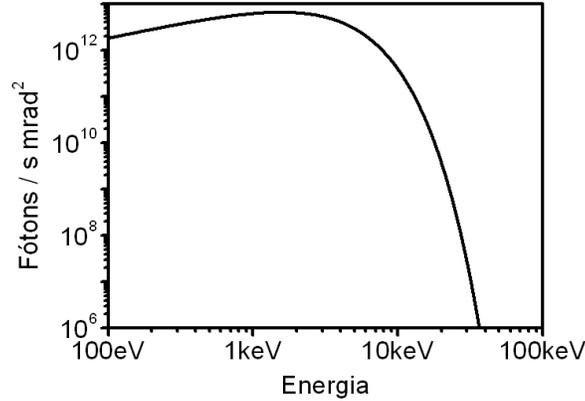


Figura 2.18: Gráfico da emissão de radiação nos dipolos em função da energia calculado utilizando os parâmetros do LNLS. (Calculado através do programa *Spectra*.)

que iluminará um espelho cilíndrico¹³ revestido de Rh. Este espelho é colocado a um ângulo muito pequeno, abaixo do ângulo de reflexão total do feixe. Ele tem a função não somente de colimar o feixe branco na direção vertical, mas também a de eliminar harmônicos de maior energia, devido à dependência do ângulo de reflexão total com a energia do feixe¹⁴. Em seguida, o feixe branco chega à um monocristal de Si orientado na direção (111), que seleciona uma energia específica através da lei de Bragg, aqui escrita em função da energia do feixe:

$$E = \frac{nhc}{2d\text{sen}\theta}, \quad (2.8)$$

onde E é a energia do feixe selecionado, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, d a distância interplanar do plano (111) do Si ($= 3,136 \text{ \AA}$), θ é o ângulo de ataque entre o feixe branco e o cristal de Si e n é a ordem da reflexão¹⁵. Sendo assim, as energias que satisfizerem à condição acima serão difratadas, todas as outras serão absorvidas pelo monocromador. Um segundo monocristal é colocado logo em seguida,

¹³O raio deste espelho é da ordem de vários quilômetros.

¹⁴Quanto maior a energia do feixe incidente, menor é o ângulo de reflexão total. Assim, selecionando o ângulo entre o feixe branco incidente e o espelho, podemos controlar a energia máxima do feixe branco que irá refletir no espelho. Energias maiores que este limite irão penetrar no espelho, sendo absorvidas e, portanto, não participarão da composição do feixe branco incidente no monocromador. Este tipo de arranjo é chamado de filtro passa-baixa.

¹⁵ n é um número inteiro positivo que aparece na lei de Bragg. No caso do Si(111), n não pode ser igual a 2 pois a reflexão 222 não é permitida para a estrutura diamante do Si. O próximo harmônico do Si(111) é a reflexão 333 ($n=3$), que permite a passagem do feixe com energia 3 vezes maior que aquela que será utilizada no experimento. No caso da borda K do Ge ($\sim 11 \text{ keV}$), isto pode ser desconsiderado pois em $\sim 33 \text{ keV}$ o fluxo de fótons produzido pelos dipolos do LNLS é muito baixo.

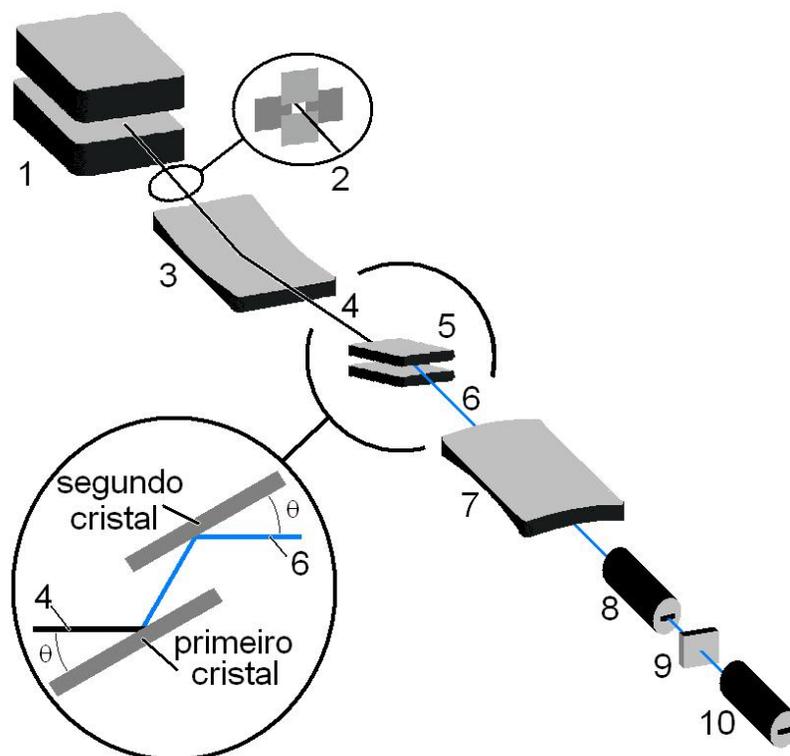


Figura 2.19: Esquema da linha XAFS2 do LNLs: 1) Fonte de Radiação (Dipolo D08B); 2) Fendas do feixe branco; 3) Espelho cilíndrico; 4) Feixe branco (policromático); 5) Monocromador de duplo cristal de Si(111); 6) Feixe monocromático; 7) Espelho toroidal; 8) Câmara de ionização antes da amostra (para medir $I_0(E)$, ver texto); 9) amostra; 10) Câmara de ionização depois da amostra (para medir $I(E)$, ver texto). Inserção: funcionamento do monocromador. Ao variar o ângulo θ entre o feixe branco (policromático) e o primeiro cristal de Si(111), selecionamos apenas uma energia, dada pela equação 2.8.

paralelo ao primeiro, com o intuito de recolocar o feixe difratado na direção da amostra (a altura de saída do feixe é constante). A inserção na figura 2.19 mostra a disposição dos dois monocristais que formam o monocromador da linha XAFS2. Em seguida, o feixe, agora monocromático, passa por um espelho toroidal que tem a finalidade de focalizar o feixe na amostra. Antes de chegar à amostra, porém, o feixe monocromático atravessa um detector de intensidade – câmara de ionização – que será explicado mais adiante. As varreduras em energia são realizadas variando-se o ângulo de ataque θ entre o feixe branco e o monocromador.

Linha DXAS

A linha DXAS foi utilizada em um experimento onde o crescimento das NPs foi acompanhado *in situ* através da medida do coeficiente de absorção. Esta linha trabalha com uma faixa de energia que vai desde 4 keV até aproximadamente 14 keV. Um esquema da linha está apresentado na figura 2.20. Ao sair do dipolo, o feixe branco atravessa

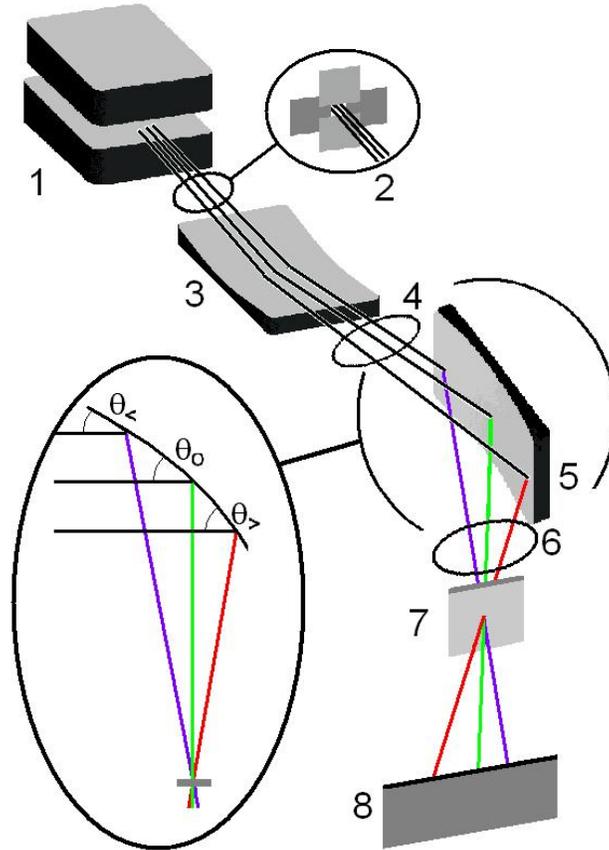


Figura 2.20: Esquema da linha DXAS do LNLs: 1) Fonte de Radiação (Dipolo D06A); 2) Fendas do feixe branco; 3) Espelho cilíndrico; 4) Feixe branco; 5) Policromador Dispersivo (monocristal de Si(111) curvado); 6) Feixe policromático selecionado (convergente na amostra); 7) Amostra; 8) Tela fluorescente. Inserção: funcionamento do policromador dispersivo da linha DXAS. Ao variar o ângulo θ_0 entre o feixe branco e o monocristal de Si, selecionamos a energia central da banda de energias que irá convergir na amostra. As energias máxima e mínima da banda passante será determinada pelos ângulos $\theta_<$ e $\theta_>$.

um conjunto de fendas que delimitam este feixe branco para que o mesmo ilumine um espelho revestido de Rh, assim como na linha XAFS2. Este espelho serve tanto para a remoção de harmônicos (filtro passa-baixa) quanto para a focalização do feixe na vertical. O feixe branco incide então em um monocristal de Si(111) que encontra-se curvado,

como mostra a inserção da figura 2.20. Desta forma, o ângulo de ataque do feixe branco no monocristal varia de forma contínua. O feixe irá, então, difratar em vários ângulos e em várias energias sempre que o ângulo de ataque e esta energia satisfizerem a condição de Bragg da equação 2.8 (com $n=1$). O feixe, composto por vários comprimentos de onda, sairá do monocristal de Si de forma a convergir os raios X difratados em um ponto – foco – onde é colocada a amostra. Variando-se o ângulo θ_0 da figura 2.20 e os ângulos $\theta_<$ e $\theta_>$ pode-se variar a energia máxima e mínima da banda passante que será difratada. O feixe focalizado na amostra sairá da mesma de forma divergente, sendo coletado por uma tela fluorescente. Os fótons de luz visível desta tela são captados, por fim, por uma câmera CCD, que faz a conversão de fótons visíveis para intensidade.

Este tipo de arranjo experimental torna possível a medida de um espectro de XAFS instantaneamente. Assim, não é mais necessário variarmos a energia ponto a ponto e medirmos a intensidade dos feixes incidente e transmitido – como é realizado nas medidas da linha XAFS2. Isto permite medidas de XAFS *in situ*, visto que o espectro de XAFS que demoraria em torno de 1h para o caso da XAFS2, leva apenas alguns segundos para ser obtido. Contudo, há várias desvantagens neste tipo de arranjo. A primeira desvantagem é a impossibilidade de se medir a intensidade do feixe incidente ($I_0(E)$). Como veremos adiante, a medida desta grandeza é muito importante para a técnica de XAFS. Para o nosso caso isto não é tão preocupante, visto que podemos aproximar a intensidade $I_0(E)$ como aquela para o caso sem amostra, ou seja, retirando o porta amostras e medindo a intensidade do feixe. Isto não é bem verdade para o caso de medidas em que há absorção devido ao porta-amostras, como por exemplo, quando é feito medidas usando celas de pressão, pois o feixe passa através dos diamantes e através do porta-amostras, e pode ser absorvido ou difratados por eles. Outra desvantagem é a falta de calibração da energia. Os espectros são colhidos por uma câmera da forma intensidade×posição (intensidade×pixel). Deve-se converter isto para intensidade×energia. Para tanto, é necessário medir uma amostra padrão da forma intensidade×energia e sobrepor a este espectro uma medida desta mesma amostra da forma intensidade×pixel. Como o monocristal permanece parado durante todo o experimento nesta linha, pode-se fazer a conversão de pixel para energia nas amostras a serem analisadas usando a conversão usada na amostra padrão. O procedimento consiste basicamente em aproximar a escala em energia como uma função quadrática na escala em pixels utilizando para isto as oscilações da amostra padrão.

Como este arranjo não permite a colocação de um segundo monocristal, ao variar

a energia central do espectro – ou equivalentemente o θ_0 da inserção da figura 2.20 – todo o braço onde se encontra a amostra e os detectores (tela fluorescente e a câmara CCD) deve ser deslocado para um novo ângulo ($= 2\theta_0$ com relação ao feixe branco proveniente do dipolo). O texto desta seção foi baseado na referência [27], que trata da linha DXAS do LNLS.

Na próxima seção iremos apresentar os modos de detecção do coeficiente de absorção.

Métodos de Medida do Coeficiente de Absorção

Há várias maneiras de se medir o coeficiente de absorção. A maneira mais simples e intuitiva de medir o coeficiente de absorção está baseada em sua definição – equação 2.1. Desta equação, vemos que, se medirmos a intensidade incidente $I_0(E)$ e a transmitida $I(E)$ podemos encontrar o produto $\mu(E)x$, que é conhecido como absorbância, através de

$$\mu(E)x = \ln \left[\frac{I_0(E)}{I(E)} \right] . \quad (2.9)$$

O coeficiente de absorção, neste caso, é proporcional à absorbância. Este modo de detecção é conhecido como modo de transmissão, pois a intensidade $I(E)$ do feixe de fótons é aquela que atravessa a amostra. Por ser um processo de primeira ordem – depende apenas da absorção fotoelétrica – este modo de detecção é mais comum e mais utilizado para análise de EXAFS, pois ele fornece a melhor razão sinal/ruído. Este tipo de arranjo experimental é visto na figura 2.21 (a). Discutiremos como é realizada a medida das intensidades $I_0(E)$ e $I(E)$ um pouco mais abaixo. Quando, porém, o elemento em estudo está muito diluído na amostra, os efeitos de espalhamento e de absorção dos outros elementos da amostra começam a contribuir grandemente com o coeficiente de absorção total. Assim, a afirmação no início desta seção, com base na figura 2.12, que a absorção fotoelétrica do elemento em estudo é dominante na região dos raios X, não é mais válida. É necessário, então, encontrar outro método para a medida da seção de choque de absorção fotoelétrica, de modo a eliminar a contaminação do sinal pelas outras interações da radiação com a matéria. Para isto, podemos fazer uso da medida de um efeito secundário da absorção fotoelétrica, isolando este efeito dos outros.

Há dois principais efeitos secundários de decaimento que ocorrem após a excitação do átomo quando seu elétron de caroço absorve o fóton. O primeiro é a emissão de um fóton – fluorescência –, no qual um elétron de uma camada mais externa preenche o

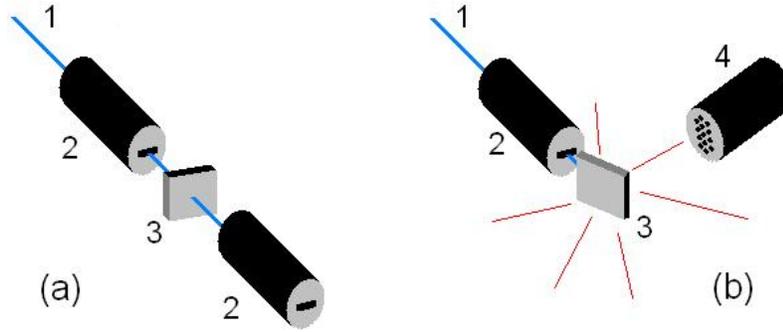


Figura 2.21: Modos de detecção do coeficiente de absorção na linha XAFS2. 1) Feixe monocromático; 2) Câmaras de ionização; 3) Amostras; 4) Detector de Fluorescência Ge15. (a): Modo de transmissão. A intensidade do feixe antes e depois de atravessar a amostra é medida usando para isto um câmaras de ionização (ver abaixo). (b): Modo de fluorescência. A intensidade do feixe antes da amostra é medida por uma câmara de ionização, enquanto que a intensidade dos fótons fluorescentes é medida através de um detector que discrimina não apenas a intensidade mas também a energia dos fótons incidentes (ver texto).

nível de caroço desocupado emitindo um fóton com energia bem definida (ver figura 2.22 (a)). Na região dos raios X duros ($E \gtrsim 2 \text{ keV}$), este processo é o mais efetivo.

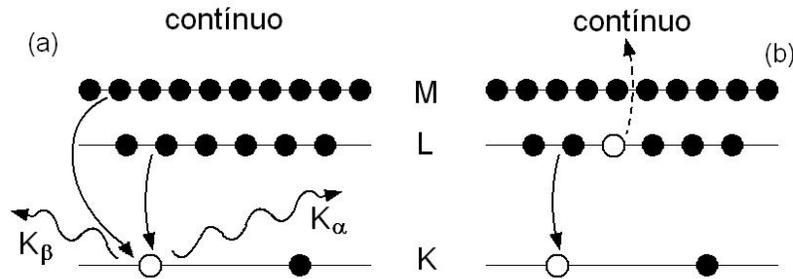


Figura 2.22: Efeitos secundários de decaimento de um átomo sem um elétron de caroço. (a): Decaimento por emissão fluorescente. (b): Decaimento por emissão para o contínuo de um elétron de uma camada interna (emissão Auger). (Adaptado da referência [28].)

O segundo é o efeito Auger, onde um elétron de uma camada mais externa preenche o nível de caroço desocupado e um segundo elétron é emitido para o contínuo (ver figura 2.22 (b)). Este processo é o mais efetivo para a região dos raios X moles ($E \lesssim 2 \text{ keV}$). Qualquer um destes processos de segunda ordem, mesmo sendo pouco intensos, podem ser usados para a medida do coeficiente de absorção¹⁶. Para estes processos,

¹⁶Tais processos provém informações sobre a seção de choque de absorção fotoelétrica, e não sobre o coeficiente de absorção, pois o coeficiente de absorção leva em conta todas as interações da radiação com a matéria, enquanto a fluorescência e a emissão de elétrons Auger dizem respeito somente à absorção

o sinal obtido pelos detectores é proporcional ao coeficiente de absorção. No caso da detecção pelo modo de fluorescência (o modo de detecção utilizando elétrons Auger não foi utilizado neste trabalho), este sinal pode ser escrito como

$$I_f(E) \propto I_0(E) \frac{A}{r^2} \varepsilon_{\text{el.}} \frac{\mu_{\text{el.}}(E)}{\mu_{\text{tot}}(E) + g\mu_{\text{tot}}(E_f)}, \quad (2.10)$$

e, portanto,

$$\mu(E) \propto \frac{I_f(E)}{I_0(E)}, \quad (2.11)$$

onde $I_f(E)$ é a intensidade medida para a fluorescência. Na equação 2.10, $\mu_{\text{tot}}(E)$ ($\mu_{\text{tot}}(E_f)$) representa o coeficiente de absorção total da amostra na energia E (E_f). $\mu_{\text{el.}}(E)$ – chamado na equação 2.11 acima apenas de $\mu(E)$ – representa o coeficiente de absorção do elemento em estudo na energia E . $\varepsilon_{\text{el.}}$ é a probabilidade de ocorrer um evento de fluorescência do elemento em estudo e $\frac{A}{r^2}$ e g são fatores geométricos¹⁷ [29]. Como $\mu_{\text{tot}}(E)$ representa o coeficiente de absorção total, nele está incluído o termo $\mu_{\text{el.}}(E)$, ou seja, $\mu_{\text{tot}}(E) = \mu_{\text{el.}}(E) + \mu_{\text{amos.}}(E)$, onde $\mu_{\text{amos.}}(E)$ representa o coeficiente de absorção dos outros elementos da amostra. O motivo de usar o modo de fluorescência apenas para amostras diluídas está no fato de que em amostras com grande concentração do elemento em estudo, $\mu_{\text{el.}}(E)$ representa uma grande fração de $\mu_{\text{tot}}(E)$ e portanto a fração envolvendo estes fatores na equação 2.10 torna-se independente de E . Porém, quando o elemento está diluído, $\mu_{\text{tot}}(E)$ varia muito pouco com a energia ($\mu_{\text{tot}}(E)$ fica dominado por $\mu_{\text{amos.}}(E)$), de forma que a fração em 2.10 torna-se proporcional à $\mu_{\text{el.}}(E)$. No nosso caso, a amostra, além de diluída, era pouco espessa. Desta forma, os efeitos de atenuação das oscilações XAFS não são representativos, e $I_f(E)$ torna-se proporcional à $\mu_{\text{el.}}(E)$. Mais abaixo discutiremos como é realizada a medida de $I_f(E)$ para o modo de fluorescência.

O arranjo experimental para este tipo de medida está mostrado esquematicamente na figura 2.21 (b). Neste trabalho foram realizadas medidas tanto no modo de transmissão quanto no de fluorescência, sendo que o modo de fluorescência foi muito mais utilizado devido à baixa concentração de Ge nas amostras. Nos experimentos da linha

fotoelétrica. Porém, historicamente, na técnica XAFS, estes termos são considerados equivalentes, apesar de não serem.

¹⁷ A representa a área do detector e r é a distância da amostra ao detector. g é a razão entre o seno do ângulo entre o feixe incidente e a amostra e o seno do ângulo entre a superfície da amostra e o detector. Nas nossas medidas, estes dois ângulos eram de aproximadamente 45° , de forma que esta razão valia 1.

DXAS o modo de fluorescência não é possível de ser realizado, pois a amostra é iluminada com fótons de todas as energias ao mesmo tempo. Nesta linha é possível medir apenas no modo de transmissão, diferindo daquele representado na figura 2.21 (a), pois as intensidades não são medidas através de câmaras de ionização.

Na próxima seção mostraremos como é feita a medida da intensidade dos feixes incidente e transmitido e a intensidade do sinal de fluorescência.

Métodos de Medida da Intensidade dos Feixes

Câmaras de Ionização:

Para qualquer um dos modos que se deseje usar para a obtenção do sinal de XAFS é necessário a medida da intensidade do feixe antes de interagir com a amostra ($I_0(E)$). Para medir esta intensidade, é necessário que o detector não tenha apenas uma resposta linear em função da intensidade do feixe mas também que absorva apenas uma pequena fração dele. Felizmente, isto é facilmente obtido utilizando-se uma câmara de ionização. Este tipo de detector consiste em um capacitor de placas paralelas preenchido com gás entre as placas. Quando o feixe passa por entre as placas parte do gás é ionizado. Os elétrons produzidos pela ionização (fotoelétrons e elétrons secundários) são capturados pelo terminal positivo do capacitor e o sinal convertido em corrente. Esta corrente, que é proporcional ao número de fótons do feixe, será convertida em intensidade. É importante perceber que as câmaras de ionização fornecem apenas uma medida da intensidade do feixe que a está atravessando. Tais detectores não fornecem qualquer informação sobre a energia deste feixe.

Câmaras de ionização são utilizadas para a medida da intensidade $I_0(E)$ na linha XAFS2 tanto para o modo de transmissão quanto para o modo de fluorescência. Nas medidas no modo de transmissão nesta linha, usa-se também uma câmara de ionização para a obtenção da intensidade $I(E)$ do feixe (equação 2.9) depois da amostra. Em especial, esta segunda câmara de ionização serve não somente para a medida da intensidade depois da amostra ($I(E)$), como também para a medida da intensidade $I_0(E)$ para uma amostra de referência, geralmente colocada imediatamente depois desta câmara e medida ao mesmo tempo que a amostra em estudo. Uma terceira câmara de ionização é utilizada para medir a intensidade transmitida $I(E)$ desta amostra padrão. O objetivo de medir ao mesmo tempo a amostra e a referência é calibrar a energia do feixe. Apesar da calibração da energia sempre ser feita no início dos experimentos, o constante movimento dos motores do monocromador pode fazer com que a calibração seja perdida. O

mesmo serve para as medidas por fluorescência, mas neste caso isto só é possível se a amostra que está sendo estudada permite a passagem do feixe através dela (o que não é o caso de amostras depositadas sobre um substrato espesso).

Detector de Ge 15 elementos:

Já para a obtenção da intensidade $I_f(E)$ (equação 2.11) na linha XAFS2, no modo de fluorescência, é necessário um detector que seja sensível à energia dos fótons. Isto porque queremos medir a quantidade de eventos que resultem na emissão de fluorescência de um elemento específico e de uma borda específica (o qual emite em uma energia específica). Emissão de fluorescência de outros elementos ou outros processos que resultem no espalhamento elástico ou inelástico dos fótons incidentes não são desejados. Assim, não só a intensidade dos fótons fluorescentes é importante, mas também a discriminação de sua energia é necessária. Isto é feito utilizando um fotodetector de estado sólido. Estes tipos de detectores usam uma junção do tipo P-I-N, onde a região do semiconductor intrínseco (I) é sensível aos raios X. Quando um fóton chega até a região intrínseca, ele produzirá pares elétron-buraco que serão carregados pelo campo elétrico desta região até os eletrodos P e N. A carga gerada, que é proporcional à energia do fóton absorvido, é convertida, depois, para um pulso de tensão por um pre-amplificador sensível à cargas. O resultado disto é um sinal que pode ser convertido em contagens×energia. A figura 2.23 mostra um gráfico da intensidade×energia para uma medida utilizando este tipo de detector. A emissão da linha K_α do Ge está em 9875 eV. Considerando que a largura desta linha devido à resolução em energia do detector é de aproximadamente 150 eV, fecha-se uma janela nesta região de energia (no *software* do detector) para que a contagem utilizada para $I_f(E)$ seja somente aquela compreendida pelo pico desta emissão. Como são produzidos usando materiais semicondutores com pequeno *gap* entre bandas (detectores de Ge ou Si), estes tipos de detectores precisam ser resfriados à baixas temperaturas para evitar a geração de portadores de carga através da ativação térmica. Neste trabalho foi utilizado um detector de estado sólido de Ge^{18} , de 15 elementos.

Detector da linha DXAS:

Como o feixe que atinge a amostra na linha DXAS é policromático, a medida

¹⁸O detector utilizado para os experimentos foi o Ge-15 elementos produzido pela *Canberra* (www.canberra.com). Estes detectores utilizam a junção P-I-N de Ge, possuindo 15 canais (15 junções P-I-N, equivalente a 15 pequenos detectores).

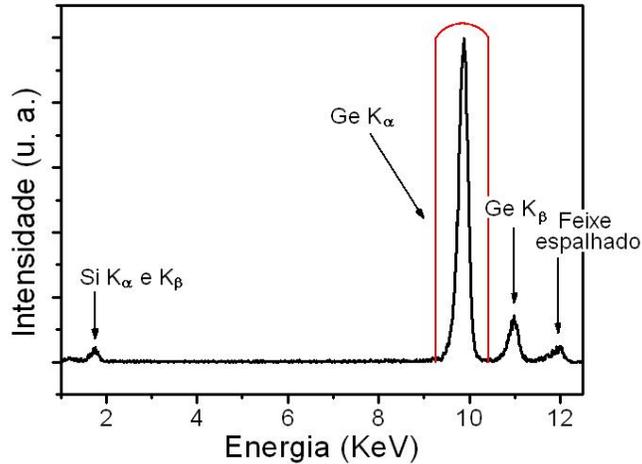


Figura 2.23: Gráfico da intensidade dos fótons detectados em função da energia dos mesmos para o detector de fluorescência Ge15 (ver nota de rodapé). No *software* do detector, fecha-se uma janela em energia, como ilustrado na figura, para que a leitura da intensidade $I(E)$ seja proporcional à intensidade da linha de fluorescência K_{α} do Ge.

da intensidade do feixe em função da energia não pode ser feita da mesma maneira que na linha XAFS2. Da figura 2.20 vemos que a posição em que os feixes chegam até o detector depende do ângulo em que eles incidiram sobre o monocristal de Si(111) curvado. Assim, os fótons chegarão ao detector em uma posição definida, que dependerá apenas de sua energia. Para medirmos a intensidade como função da energia do feixe, basta utilizar um detector com resolução espacial, como uma câmera CCD. A figura 2.24 mostra um esquema da obtenção do sinal XAFS obtido nesta linha. A direção x desta figura está relacionada com a energia do feixe incidente (ver figura 2.20). Para fazer a medida da intensidade do feixe de raios X, usa-se uma tela fluorescente de fósforo, que emite luz visível proporcional ao número de fótons de raios X incidentes. Esta luz visível é, então, captada por uma câmera CCD, localizada no topo da torre da figura 2.25 e o sinal transformado em intensidade. Para evitar a saturação da câmera CCD, a tela fluorescente fica a um ângulo de 20° com o feixe incidente. Isto faz com que o feixe, na direção vertical, fique espalhado em uma área maior na tela fluorescente. A figura 2.24 mostra uma imagem da câmera CCD desta linha e um esquema da obtenção do sinal. A intensidade total é considerada integrando-se a contagem dos pixels na direção vertical y (pois pixels na mesma posição em x representam a mesma energia do feixe incidente). A câmera CCD fornece, portanto, uma medida de intensidade \times pixel, que precisa ser convertida em intensidade \times energia através do procedimento já descrito

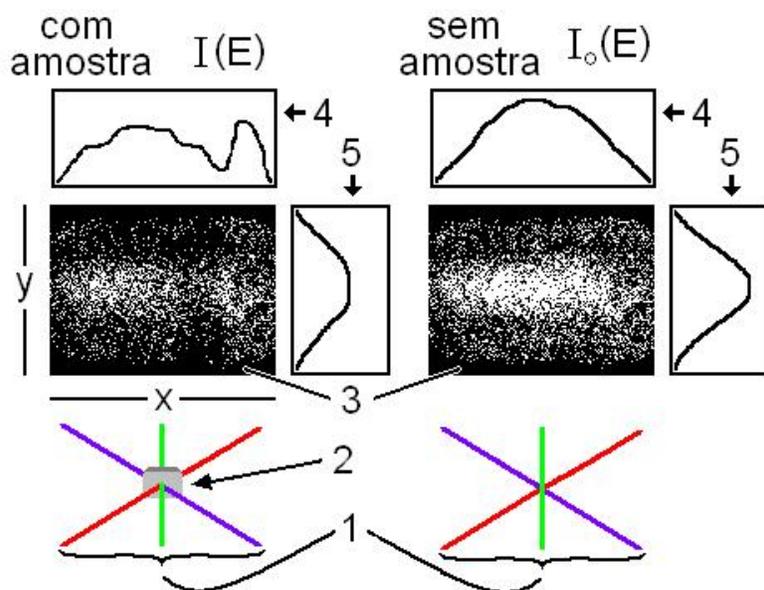


Figura 2.24: Vista frontal do detector da DXAS. 1) Feixe policromático; 2) Amostra; 3) Tela fluorescente (como ela é vista pela CCD); 4) Intensidade integrada em função da posição que o feixe atinge a tela fluorescente. À esquerda, quando a amostra está posicionada e à direita para a medida do $I_0(E)$; 5) Perfil de intensidade vertical do feixe.

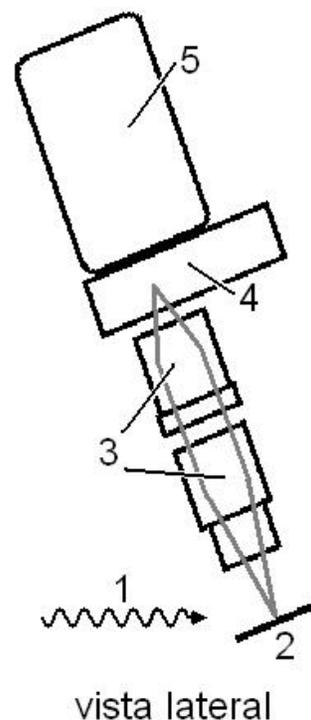


Figura 2.25: Vista lateral do do detector da DXAS. 1) Feixe policromático; 2) Tela fluorescente; 3) Lentes ópticas; 4) CCD; 5) dewar. (Adaptado da referência [27])

anteriormente.

A CCD fornece a medida da intensidade $I(E)$ depois da amostra. Para obter o sinal XAFS, deve-se medir a intensidade $I_0(E)$ sem a amostra e transformar em $\mu(E)x$ através da equação 2.9. Como vimos mais acima, esta equação leva em conta todos os processos de interação do feixe com a amostra, e serve bem para amostras que possuam um bom sinal. Para o nosso caso, onde a amostra estava diluída, tivemos que aumentar o valor da absorvância aumentando a espessura x da amostra (já que não há a opção de fazer medidas por fluorescência). Isto fez com que os filmes depositados para os experimentos nesta linha fossem muito mais espessos que os preparados para as outras técnicas.

Arranjo Experimental Utilizado

As medidas deste trabalho foram realizadas na borda K do Ge (11103 eV). As medidas na linha XAFS2 foram feitas utilizando um criostato de ciclo fechado de He,

que permite medir o sinal XAFS em temperaturas entre 20 K e 350 K na amostra. Foram realizadas medidas em transmissão para amostras padrão de Ge cristalino, Ge amorfo e GeO₂. Todas as outras medidas (com exceção daquelas realizadas na DXAS) foram realizadas no modo de fluorescência. O intervalo de energia medido estendia-se desde aproximadamente 300 eV antes da borda até aproximadamente 1500 eV depois da borda para as amostras cristalinas e 200 eV antes da borda até 1250 eV depois da borda para as amostras contendo NPs. Na linha DXAS utilizou-se uma banda passante de aproximadamente 660 eV (entre $\theta_<$ e $\theta_>$). As medidas nesta linha foram realizadas utilizando um forno tubular desenvolvido no LNLS. As medidas foram realizadas entre a temperatura ambiente e 1050 °C, utilizando rampas de aquecimento e resfriamento. Não foi necessário a eliminação de harmônicos nas medidas devido ao baixo fluxo do anel na energia de 33 keV.

Nas próximas seções iremos nos aprofundar um pouco mais na análise de dados de EXAFS. A maneira que é feita a simulação do espectro de XANES está mostrada no apêndice B.

2.3.3 Análise de EXAFS

A equação 2.7, a princípio, é uma aproximação simples que relaciona o sinal XAFS com a amplitude da função de onda espalhada na região do átomo absorvedor. Contudo, na região de EXAFS, onde as oscilações XAFS são predominantemente devido aos espalhamentos simples, ela pode ser usada para encontrarmos a seção de choque de absorção fotoelétrica em função de parâmetros estruturais. Nesta região, a equação 2.7 pode ser escrita como¹⁹

$$\chi(k) = \sum_j \frac{S_0^2 N_j e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda(k)} |f_j(k)|}{k R_j^2} \text{sen}(2kR_j + \phi_j(k) + 2\delta(k)) . \quad (2.12)$$

Esta equação é conhecida como equação padrão de EXAFS. Nesta equação, $\chi(k)$ está relacionado com $\chi(E)$ das equações 2.4 a 2.7 através da relação entre k e E dada por

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} , \quad (2.13)$$

onde m é a massa do elétron, E_0 é a energia de ligação do elétron com o átomo (energia

¹⁹A derivação analítica não será feita nesta seção. Ela pode ser encontrada, por exemplo, na referência [30].

da borda de absorção), e \hbar é a constante de Planck dividida por 2π . Na equação 2.12, há vários parâmetros estruturais e atômicos. O somatório é feito nos diferentes caminhos de espalhamento. Os parâmetros estruturais são dados por N_j , R_j e σ_j , que representam o número de coordenação, a distância interatômica média e a largura da distribuição de distâncias (desordem estrutural) da camada j ²⁰. Já os parâmetros atômicos e de espalhamento são dados por $f_j(k) = |f_j(k)|e^{i\phi_j(k)}$, $2\delta(k)$, $\lambda(k)$ e S_0^2 . $f_j(k)$ representa a amplitude de espalhamento complexa. Esta amplitude depende do número atômico Z do átomo responsável pelo espalhamento do fotoelétron, o que faz de EXAFS uma técnica sensível à vizinhança química do átomo absorvedor. $2\delta(k)$ é o desvio de fase sofrido pelo fotoelétron devido ao potencial atômico do átomo absorvedor. $\lambda(k)$ é o livre caminho médio do fotoelétron, e representa a probabilidade do fotoelétron não sofrer um espalhamento inelástico – através de sua interação com outros elétrons, fônons, etc. – em seu trajeto. Por fim, S_0^2 leva em conta a perturbação sentida pelos outros elétrons do átomo devido à ejeção do elétron de carço.

Da equação 2.12 vemos que o sinal de EXAFS é o resultado de um padrão de interferência entre várias ondas – cada uma representando um caminho de espalhamento – que possuem diferentes amplitudes e fases. A amplitude de cada uma destas ondas depende do número de coordenação da camada (através de N_j), do tipo de átomo que compõe esta camada (através de $|f_j(k)|$) e da distância até o átomo central. Ela será menor quanto mais longe esta camada de coordenação estiver do átomo absorvedor, devido aos termos $\exp[-2R_j/\lambda(k)]$ e $1/R_j^2$. Estes termos fazem com que a técnica de EXAFS sonde o ambiente químico apenas numa região muito próxima ao átomo absorvedor – num raio não muito maior do que aproximadamente 5 a 8 Å – o que a torna uma técnica essencialmente local. Além destes termos, a amplitude das ondas depende da largura da distribuição de distâncias através do termo $\exp[-2\sigma_j^2 k^2]$. σ_j^2 é conhecido como fator de Debye-Waller (fDW) de EXAFS, e contém informações estruturais e da dinâmica vibracional do material em estudo. A fase de cada uma das ondas depende basicamente da distância média entre o átomo absorvedor e a camada de coordenação (através do termo $2kR_j$), acrescido de um pequeno desvio devido à interação do fotoelétron com os potenciais atômicos dos átomos absorvedor ($2\delta(k)$) e espalhador(es) ($\phi_j(k)$).

²⁰Isto para o caso do espalhamento simples. Para o caso do espalhamento múltiplo, N_j representa a multiplicidade do espalhamento, R_j representa a metade da distância percorrida pelo fotoelétron e σ_j a largura da distribuição de distâncias para este caminho. Os parâmetros atômicos e de espalhamento também devem ser considerados *efetivos* para o caso dos caminhos de espalhamento múltiplos. No caso, $|f_j(k)|$ representa a amplitude de espalhamento efetiva e $\phi_j(k)$ é o desvio de fase total sofrido pelo fotoelétron.

A equação 2.12 nos mostra que é possível relacionar a estrutura em torno do átomo absorvedor com a variação com a energia do coeficiente de absorção para energias próximas à borda do elemento em estudo. O ajuste dos dados experimentais através da equação de EXAFS permite a obtenção de parâmetros estruturais como os números de coordenação, distâncias interatômicas e desordens estruturais, além de informações sobre a dinâmica vibracional do material.

Fator de Debye-Waller de EXAFS – fDW

A amplitude total da onda espalhada na região do átomo absorvedor depende da fase relativa entre as ondas espalhadas pelos outros átomos. A princípio, pode-se pensar que a fase relativa entre estas ondas é zero para a mesma camada de coordenação, se considerarmos que a mesma possui apenas um tipo de átomo ($\phi_j(k)$ igual) e que os mesmos estão equidistantes da posição de equilíbrio do átomo absorvedor ($2kR_j$ iguais). Porém, isto não é verdade. Apesar de todas as ondas possuírem o mesmo desvio de fase devido à mudança do potencial sentido pelos fotoelétrons, os intervalos de tempo envolvidos nos processos de propagação e espalhamento do fotoelétron são da ordem de 10^{-16} s, muito menores do que o período das vibrações atômicas, que são da ordem de 10^{-13} s. Isto quer dizer que o fotoelétron, ao ser espalhado, experimenta a posição instantânea dos átomos absorvedor e espalhador(es) no momento em que ele absorve o fóton. O efeito desta desordem devido às vibrações térmicas – chamado de desordem térmica e caracterizado por um fDW dependente da temperatura $\sigma^2(T)$ – experimentado pela técnica de EXAFS é acrescido à desordem devido à posição de equilíbrio dos átomos – chamado de desordem estática ou de rede, e caracterizada por um fDW constante na temperatura σ_{rede}^2 . Devido à dependência com a temperatura da amplitude das vibrações atômicas, a técnica de EXAFS é capaz de fornecer informações sobre a dinâmica vibracional do sistema através da obtenção da distribuição de distâncias (instantânea) em função da temperatura da amostra. Neste trabalho, os experimentos de EXAFS foram realizados em temperaturas muito menores do que a temperatura de Debye do Ge de modo que a contribuição para o fDW devido à desordem térmica é mínima.

A Transformada de Fourier de $\chi(k)$

Como dito anteriormente, o sinal de EXAFS pode ser entendido como uma soma de várias contribuições onde cada uma destas contribuições depende de vários parâmetros estruturais, atômicos e de espalhamento. O ajuste do sinal de EXAFS utilizar a equação

2.12 pode, portanto, à princípio, fornecer os vários parâmetros estruturais dos vários caminhos de espalhamento. Contudo, o ajuste dos dados desta maneira nem sempre é útil, prático ou correto. Como o sinal de EXAFS é uma soma de várias ondas, o ajuste deste sinal requer um grande número de parâmetros. Entretanto, o teorema de Nyquist [31] determina que o número máximo de parâmetros livres que podem ser otimizados num ajuste de dados de EXAFS é dado por

$$\text{número de parâmetros livres} \equiv N_{\text{livre}} = \frac{2\Delta k \Delta R}{\pi} + 2, \quad (2.14)$$

onde Δk é o intervalo em k de $\chi(k)$ obtido experimentalmente utilizado nas análises de EXAFS (que depende da energia máxima medida de $\chi(E)$) e ΔR é o intervalo em R utilizado nos ajustes. Muitas vezes, o número de parâmetros livres para o ajuste será menor do que o número de parâmetros necessários para ajustar a estrutura total do material. Isto porque seria necessário incluir todas as camadas de coordenação na análise de dados além de todos os caminhos de espalhamento múltiplos. Para evitar este tipo de problema, é realizada uma filtragem nos dados de EXAFS para a extração apenas das frequências em $\chi(k)$ referentes aos primeiros caminhos de espalhamento. Para realizar este procedimento, primeiro devemos extrair o sinal $\chi(k)$ a partir dos dados experimentais, fazendo uso das equações 2.5 e 2.13. De 2.5, vemos que o sinal de EXAFS é igual à diferença entre a seção de choque de absorção fotoelétrica com e sem a presença dos átomos vizinhos (espalhadores). Uma vez que não é possível fazer uma medida desta grandeza sem a presença dos outros átomos, o valor de $\sigma_0(E)$ é obtido a partir dos dados experimentais através de um procedimento que será visto mais adiante. Depois, o sinal é transformado de E para k através da equação 2.13. Este procedimento está mostrado na figura 2.26 (a) e (b). Realizamos, então, uma transformada de Fourier do sinal $\chi(k)$ experimental convoluído com uma função ($w(k)$) que tem valor zero nas regiões onde o sinal de EXAFS não pode ser obtido experimentalmente – baixo k , por causa do XANES, e alto k devido à razão sinal/ruído. Esta função $w(k)$ está mostrada na figura 2.26 (b) em vermelho. O resultado desta operação é uma função $\tilde{\chi}(R)$ que possui picos localizados em posições dadas por $R_j - \psi_j$, onde R_j é a metade da distância média percorrida pelo fotoelétron desde sua saída até o retorno ao átomo absorvedor e ψ_j é um desvio de fase que está relacionada à $\psi_j(k)$ da equação 2.12. A função $\tilde{\chi}(R)$ representa uma pseudo-função de distribuição radial, e está representada na figura 2.26 (c). Cada pico representa um caminho de espalhamento – geralmente eles estão sobrepostos – que se encontra a uma distância R igual à metade da distância

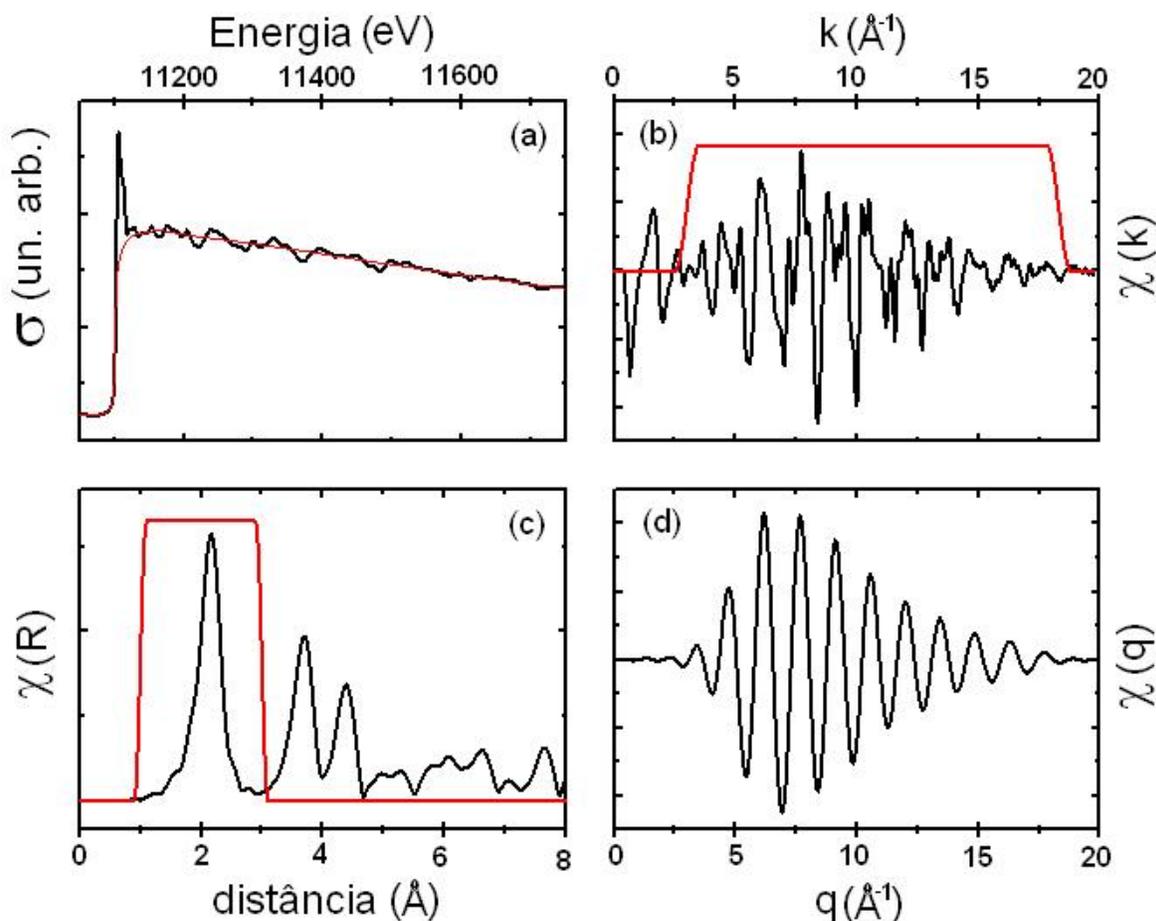


Figura 2.26: Esquema para obtenção do sinal de EXAFS. (a): $\sigma(E)$ obtido experimentalmente (linha preta) juntamente com o valor calculado para $\sigma_0(E)$ (linha vermelha). (b): Sinal de EXAFS extraído dos dados experimentais através da equação 2.5 (linha preta) juntamente com a janela (função $w(k)$, linha vermelha) utilizada para a realização da transformada de Fourier. (c): Transformada de Fourier da função $\chi(k)w(k)$ (linha preta). Os picos nesta função representam os diferentes caminhos de espalhamento do fotoelétron. Geralmente, estes caminhos estão sobrepostos. A janela em R (função $W(R)$, linha vermelha) é utilizada para a extração do sinal de EXAFS referente à(s) camada(s) de coordenação selecionada(s). (d) Sinal de EXAFS referente à(s) camada(s) de coordenação selecionada(s) pela função $W(R)$. Este espectro é obtido através da transformada de Fourier da função $\tilde{\chi}(R)W(R)$.

percorrida pelo fotoelétron. Da mesma forma que no passo anterior, multiplica-se então $\tilde{\chi}(R)$ por uma janela (função $W(R)$), agora no espaço R , referente à região de interesse para a análise dos dados (camadas de coordenação de interesse). A função $W(R)$ está mostrada na figura 2.26 (c) em vermelho. Faz-se, por fim, a transformada de Fourier inversa na função $\tilde{\chi}(R)W(R)$. O resultado é uma função chamada de $\chi(q)$, que representa a contribuição para o sinal de EXAFS da(s) camada(s) selecionada(s) por

$W(R)$. A figura 2.26 (d) mostra esta função para a região R limitada pela janela $W(R)$.

Este procedimento permite a extração do sinal de EXAFS apenas das camadas de coordenação que serão estudadas, o que reduz consideravelmente o número de variáveis utilizadas no ajuste. Devido ao critério de Nyquist, este é o procedimento padrão de análise de EXAFS. A comparação dos dados experimentais com os simulados pode ser feita tanto no espaço R quanto no espaço q . Os programas utilizados durante a análise de dados de EXAFS serão mostrados nas próximas seções.

2.3.4 Programas Utilizados

Há diversos programas para a redução e análise de dados de XAFS disponíveis. Em nosso trabalho, utilizamos os programas do pacote IFEFFIT para a redução e análise dos dados e o programa FEFF para a obtenção dos parâmetros atômicos e de espalhamento utilizados para a análise de EXAFS e para o cálculo da matriz de transição para a simulação do XANES. O programa IFEFFIT (do inglês *Iterative FEFF Fit*) é um programa acionado a partir de linhas de comando que utiliza os cálculos do programa FEFF para extrair os parâmetros de ajuste dos dados de EXAFS. Para tornar o programa IFEFFIT um pouco mais amigável ao usuário, foi criada uma interface gráfica para ele. Esta interface gráfica é composta por dois programas principais, chamados de *Athena* e *Artemis*. Estes programas serão explicados resumidamente abaixo.

Athena

O programa *Athena* utiliza o $\mu(E)$ experimental como dado de entrada para a extração do sinal de EXAFS $\chi(E)$. Um dos passos intermediários fornece o $\mu(E)$ normalizado que é utilizado para a simulação na região do XANES. A sequência do tratamento dos dados neste programa (explicado de forma bem resumida) é a seguinte: Primeiro, os dados brutos da amostra em estudo são carregados na forma de $\mu(E) \times E$ (figura 2.11), juntamente com os dados da referência (se houver). Calibra-se então a energia do espectro. Para isso, encontra-se graficamente o máximo da derivada na região da borda de absorção da amostra de referência e desloca-se o espectro para fazer com que a energia do máximo da derivada seja igual à energia da borda de absorção. O mesmo deslocamento é aplicado na amostra estudada. Se houver mais de uma medida da mesma amostra na mesma temperatura, pode-se fazer a soma dos espectros, pois isto melhora a estatística. Depois, estes dados são normalizados, para que independam do fluxo de fótons antes ou depois da amostra. O procedimento de normalização consiste

em subtrair dos dados experimentais uma reta na região que fica antes da borda de absorção e um polinômio de grau 3 na região depois da borda de absorção. Depois disso, a diferença entre o sinal das regiões antes e depois da borda é normalizada para 1.

Para o estudo da região de XANES, o tratamento de dados é feito até este ponto, pois com os sinais normalizados é possível determinar mudanças nesta região. Na região de EXAFS, é necessário encontrar o sinal $\chi(k)$. Para tanto, é necessário a subtração do $\mu_0(E)$, equivalente macroscópico de $\sigma_0(E)$ da equação 2.7. Este procedimento é feito através de uma rotina, chamada *Autobk*, implementada no programa *Athena*. Esta rotina utiliza uma curva do tipo *spline* de aproximação que serve para remover a parte do espectro que seria relacionada à absorção do átomo isolado ($\mu_0(E)$).

O sinal de EXAFS é obtido, então, com a ajuda das equações 2.4 e 2.5, onde faz-se a correspondência $\sigma(E) \rightarrow \mu(E)$. Este passo é implementado diretamente no programa. O resultado desta operação é o sinal $\chi(k)$, mostrado na figura 2.26 (b). Com esta função, podemos aplicar diversas janelas $w(k)$, de acordo com o interesse para a obtenção de $\tilde{\chi}(R)$, como já explicado anteriormente na figura 2.26. Geralmente, todo o espectro de $\chi(k)$ é utilizado neste processo. Obtido $\tilde{\chi}(R)$, podemos selecionar apenas algumas camadas de coordenação nesta função aplicando a janela $W(R)$ de acordo com o interesse na análise. Como dito na seção da análise de dados de EXAFS, $\tilde{\chi}(R)$ é uma pseudo-função de distribuição de distâncias. Os picos desta função representam os vários caminhos de espalhamento que o fotoelétron pode percorrer antes de retornar ao átomo absorvedor, e a posição em que se encontram equivale à metade da distância percorrida pelo fotoelétron (corrigida pela mudança de fase $\phi_j(k)$). Como não pode haver átomos localizados muito próximos dos outros – digamos, a uma distância menor do que 1,3 Å nos materiais estudados neste trabalho, por exemplo –, o sinal encontrado a baixo R em $\tilde{\chi}(R)$ é um artifício matemático que provém da extração de $\mu_0(E)$ realizada de maneira inadequada. Desta forma, é utilizado no programa um parâmetro R_{BKG} que funciona como uma frequência de corte para $\tilde{\chi}(R)$. A *spline* é escolhida de forma que a área entre $R = 0$ e $R = R_{\text{BKG}}$ em $\tilde{\chi}(R)$ seja minimizada. No nosso trabalho, R_{BKG} foi utilizado com um valor de aproximadamente 1,3 Å. Este parâmetro deve ser escolhido de maneira que o mesmo não influencie na primeira camada de coordenação. Quando o sistema estudado apresenta ligações com átomos leves (C, O, N), deve-se ter muito cuidado na escolha deste parâmetro.

Artemis

No programa *Artemis*, faz-se a análise de dados de EXAFS. Ele tem como dados de entrada o sinal $\chi(k)$ proveniente do programa *Athena*, assim como os parâmetros das janelas $w(k)$ e $W(R)$, além do R_{BKG} . Este programa, antes de ser rodado, chama dois outros programas. O primeiro é o *Atoms*, que gera uma lista de posições atômicas utilizada pelo FEFF para os cálculos dos parâmetros atômicos e de espalhamento *ab initio*. Quando a amostra é cristalina, os parâmetros de entrada do *Atoms* são o grupo espacial, os parâmetros de rede da estrutura e as posições atômicas. Já para uma estrutura amorfa (ou desconhecida), deve-se escolher uma estrutura que represente bem o sistema. Então, o programa FEFF (que será explicado abaixo) é rodado e os parâmetros $\lambda(k)$, $f_j(k)$, $\delta(k)$ e $\phi_j(k)$ para todos os caminhos de espalhamento são obtidos (apenas $f_j(k)$ e $\phi_j(k)$ variam para caminhos de espalhamento diferentes). Por fim, os parâmetros que se escolham para ajustar (N_j , R_j , σ_j^2 , S_0^2 , E_0) são obtidos através de um ajuste que utiliza o método de Levenberg-Marquardt (variação do método de mínimos quadrados não linear) para minimizar a diferença entre o espectro calculado e o medido.

FEFF

FEFF é um programa que calcula os parâmetros atômicos e de espalhamento *ab initio* para *clusters* de átomos. Para a análise do XANES, FEFF calcula as matrizes t_n e G_0 para a inversão da matriz $(1 - G_0 \sum_n t_n)$, como mostrado no apêndice B. Para EXAFS, FEFF calcula estas matrizes para a obtenção dos fatores de espalhamento atômico $f_n(k) \equiv |f_n(k)^{i\phi_n(k)}| = t_n$. A principal aproximação utilizada pelo programa FEFF para o cálculo das matrizes é a aproximação de *Muffin-Tin* [32] do potencial interatômico. Este tipo de aproximação não é muito adequada para a região de XANES, contudo, ela é suficiente na região de EXAFS. Para corrigir a obtenção do potencial interatômico na região de potencial constante no interstício entre os átomos para a região de XANES, o programa FEFF utiliza o modelo de Mattheiss [33] para gerar uma superposição dos potenciais atômicos. É utilizado um *loop* auto-consistente para a obtenção da distribuição de cargas que gerará o potencial interatômico utilizado para o cálculo da função de Green [33]. Recomendo fortemente ao leitor interessado procurar a referência [34] sobre o programa FEFF.

Apresentamos nesta seção a técnica de XAFS. Passaremos agora para as técnicas de espalhamento de raios X (Difração de Raios X e Espalhamento de Raios X a Baixos

Ângulos em Incidência Rasante).

2.4 Técnicas de Espalhamento de Raios X

As técnicas de espalhamento de raios X utilizadas neste trabalho foram a difração de raios X – XRD, do inglês *X-Ray Diffraction* – e o espalhamento de raios X a baixos ângulos em incidência rasante²¹ – GISAXS, do inglês *Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering*. Estas duas técnicas baseiam-se no espalhamento elástico coerente de fótons de raios X – espalhamento Thomson – diferenciando-se apenas na região do vetor de espalhamento \vec{q} analisada durante o experimento. Em XRD, estamos interessados em vetores de espalhamento tais que $2\pi/|\vec{q}|$ seja da ordem do espaçamento entre planos atômicos. Para o caso do Ge, o espaçamento estudado está compreendido entre 1,7 e 3,0 Å para a região do espaço \vec{q} acessada em nossos experimentos. Já em GISAXS, estamos interessados em vetores de espalhamento tais que $2\pi/|\vec{q}|$ seja da ordem do tamanho das NPs estudadas neste trabalho, que no nosso caso estão entre 10 e 60 Å. Esta diferença no módulo do vetor de espalhamento \vec{q} faz com que estas técnicas forneçam informações bem diferentes uma da outra. Antes de explicarmos individualmente cada técnica, daremos uma breve introdução sobre o espalhamento elástico coerente dos fótons de raios X na abordagem da teoria eletromagnética clássica, necessária para o entendimento destas técnicas.

2.4.1 Introdução

Como já dito na seção anterior, quando um feixe de fótons de raios X atravessa um meio, ele interage quase que exclusivamente com os elétrons ali presentes. Na abordagem da teoria eletromagnética clássica, o feixe de raios X é uma onda eletromagnética que possui os campos elétrico e magnético perpendiculares à direção de propagação do feixe. Ao passar pelos elétrons, o campo elétrico destas ondas irá exercer uma força sobre eles que os fará acelerar. O processo de espalhamento pode ser descrito como uma ressonância dos elétrons com frequência igual àquela dos raios X que estão passando através deles – efeito antena. Estes elétrons, ao ressonarem, reemitirão ondas secundárias – com o mesmo comprimento de onda da radiação incidente – para todas as direções. Estas últimas irão interferir com as outras emitidas por outros elétrons. O resultado final é uma superposição de várias ondas, cujas fases relativas dependerão da

²¹Neste trabalho utilizamos a técnica de SAXS em geometria de incidência rasante (GISAXS). As abordagens teóricas destas técnicas (SAXS e GISAXS) são semelhantes, com pequenas diferenças devido à refração do feixe na interface do filme (mostra).

diferença de percurso entre as ondas espalhadas por diferentes elétrons.

Para facilitar o entendimento do fenômeno de espalhamento de raios X, primeiro apresentaremos a contribuição para o espalhamento dos elétrons presentes em apenas um átomo e, em seguida, consideraremos o espalhamento devido a vários átomos.

Espalhamento de Raios X por um Átomo

Quando um feixe de raios X incide sobre um átomo, cada elétron emite uma onda secundária com amplitude A_e e fase relativa $\Delta\phi$ que depende de sua posição no interior do átomo. A amplitude final de espalhamento do feixe de raios X pelo átomo ($A_{\text{át.}}$) é igual a soma das contribuições do espalhamento de todos os elétrons do átomo, ou seja,

$$A_{\text{át.}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{el.}}} A_e e^{\Delta\phi_i}, \quad (2.15)$$

onde $N_{\text{el.}}$ é o número de elétrons do átomo. O efeito do espalhamento de raios X por um átomo está esquematizado na figura 2.27.

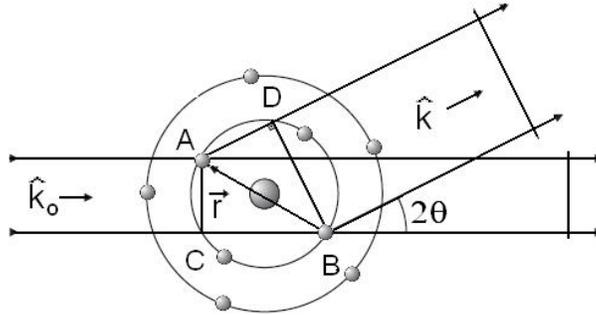


Figura 2.27: Espalhamento de raios X por um átomo. À medida que 2θ aumenta, a diferença entre os percursos \overline{AD} e \overline{CB} torna-se maior, e a diferença de fase entre estas ondas aumenta. A diferença de percurso entre as duas ondas será dada por $\hat{k} \cdot \vec{r} - \hat{k}_0 \cdot \vec{r}$.

Da figura 2.27, vemos que a amplitude da onda resultante dos espalhamentos nos diferentes elétrons de um átomo dependerá do ângulo de espalhamento 2θ . Quando 2θ vale zero, as ondas espalhadas por todos os elétrons estarão em fase, e a amplitude final será proporcional à amplitude da onda espalhada por um elétron multiplicada pelo número de elétrons do átomo. À medida em que aumentamos o ângulo 2θ , aumentamos também a diferença de percurso entre as ondas espalhadas em diferentes elétrons. Esta diferença de percurso causa uma diferença de fase entre estas ondas. A diferença de

fase $\Delta\phi$ entre duas ondas espalhadas em diferentes elétrons que estão a uma distância \vec{r} um do outro pode ser encontrada com a ajuda da figura 2.27. Ela está relacionada com a diferença de percurso δ entre as ondas através da relação $\Delta\phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda}$, onde λ é o comprimento de onda da radiação. A diferença de percurso entre as duas ondas valerá

$$\delta = \overline{CB} - \overline{AD} = -\hat{k}_0 \cdot \vec{r} - (-\hat{k} \cdot \vec{r}) = (\hat{k} - \hat{k}_0) \cdot \vec{r}, \quad (2.16)$$

onde \hat{k} (\hat{k}_0) é o versor ($|\hat{k}| = |\hat{k}_0| = 1$) que aponta na direção da onda espalhada (incidente), de forma que a diferença de fase $\Delta\phi$ fica

$$\Delta\phi = \frac{2\pi(\hat{k} - \hat{k}_0) \cdot \vec{r}}{\lambda}. \quad (2.17)$$

Para encontrar a amplitude final, somamos as contribuições de todos os elétrons do átomo (equação 2.15). Para facilitar, fazemos a conversão $[\sum (\text{elétrons})] \rightarrow [\int (\text{densidade de cargas})]$ ²². Definindo o vetor de espalhamento \vec{q} como

$$\vec{q} = \frac{2\pi(\hat{k} - \hat{k}_0)}{\lambda}, \quad (2.18)$$

podemos escrever que a resultante do espalhamento de todos os elétrons do átomo (que será chamado de $f_0(\vec{q})$) vale

$$f_0(\vec{q}) = \frac{1}{e} \int \rho_e(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r}. \quad (2.19)$$

Aqui, $\rho_e(\vec{r})$ é a densidade eletrônica na posição \vec{r} e e é a carga do elétron. $f_0(\vec{q})$ pode ser interpretado como a razão entre a amplitude da radiação espalhada pela distribuição de cargas $\rho(\vec{r})$ do átomo e a amplitude da radiação espalhada por um elétron nas mesmas condições (A_e). Quando escrevemos $f_0(\vec{q})$ desta maneira, assumimos que a onda resultante é esférica e que ela se propaga a partir do centro do objeto espalhador (átomo). Assim, a amplitude da radiação elasticamente espalhada na direção do vetor

²²Na abordagem clássica, a superposição das ondas espalhadas em diferentes elétrons depende apenas da posição dos mesmos no interior do átomo. Já na abordagem da mecânica quântica, não conseguimos determinar as posições destes elétrons, apenas conhecemos os orbitais os quais estes elétrons pertencem. Assim, para calcular corretamente a contribuição para o espalhamento de todos os elétrons, devemos considerar a densidade de cargas ao invés da posição dos elétrons no interior do átomo.

unitário \hat{k} por um átomo j qualquer vale²³

$$A_{\text{át.}}^j(\vec{q}) = A_e f_{j0}(\vec{q}) . \quad (2.20)$$

A função $f_0(\vec{q})$ pode ser considerada uma função que depende apenas do módulo do vetor de espalhamento ($|\vec{q}|$). Isto se deve ao fato de que é uma boa aproximação considerar a densidade eletrônica $\rho_e(\vec{r})$ como uma função apenas de $|\vec{r}|$. A função $f_0(|\vec{q}|)$ para o Ge está representada na figura 2.28. Dela vemos que quanto maior o ângulo 2θ de espalhamento, menor é o poder espalhador do átomo. O módulo de \vec{q} está relacionado com o semi-ângulo de espalhamento $2\theta/2$ através de

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi \text{sen}^{2\theta/2}}{\lambda} , \quad (2.21)$$

que pode ser deduzida da equação 2.18 e com a ajuda da figura 2.27.

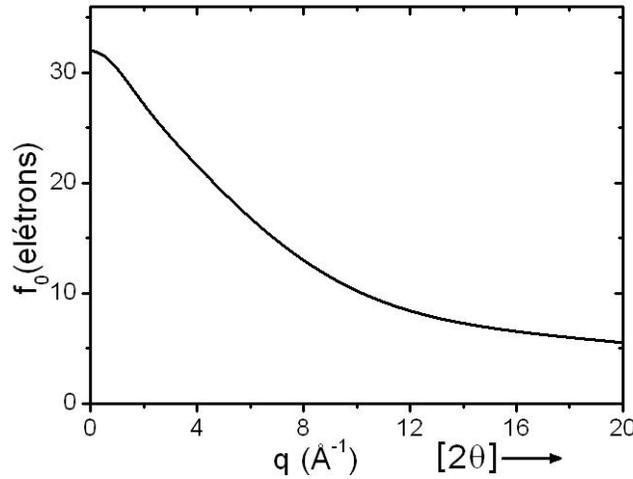


Figura 2.28: Fator de espalhamento atômico $f_0(|\vec{q}|)$ para o átomo de Ge. Os valores foram retirados da referência [35]. Quanto maior o ângulo de espalhamento 2θ , menor o poder espalhador do átomo.

²³Nós consideramos aqui que a polarização do feixe incidente é perpendicular ao plano de espalhamento gerado pelos versores \hat{k} e \hat{k}_0 . Portanto, a aceleração dos elétrons será máxima para todos os ângulos de espalhamento. Caso o feixe seja polarizado de outra forma (ou não polarizado), deve-se multiplicar a intensidade observada I (como veremos adiante) pelo fator de polarização apropriado para o caso [35].

Fator de Espalhamento Atômico e sua Dependência com a Energia

O termo $f_0(\vec{q})$, definido na equação 2.19, é conhecido como fator de espalhamento atômico, e representa a intensidade com que o átomo espalha raios X. Sua dependência em \vec{q} , como a descrita pela equação 2.19, não leva em consideração aspectos quânticos, relativos a transições eletrônicas que são consequência dos níveis discretos de energia dos elétrons nos átomos. Para a maior parte do espectro de energia dos raios X incidentes, o fator de espalhamento atômico pode ser descrito como o da equação 2.19. Contudo, quando a energia dos fótons de raios X incidentes se aproxima à uma das bordas de absorção do átomo espalhador dos raios X, o fator de espalhamento atômico – que será chamado a partir de agora de $f(\vec{q})$ – precisa ser corrigido por um termo dispersivo ($f'(E)$) e um termo de absorção ($f''(E)$) – chamados de termos de dispersão ressonante. Estes termos possuem valores que, na maior parte do espectro de energia, podem ser desprezados, mas quando a energia está próxima à borda de absorção, eles devem ser levados em conta. Assim

$$f(\vec{q}, E) \equiv f_0(\vec{q}) + f'(E) + i f''(E) . \quad (2.22)$$

O termo $f_0(\vec{q})$, como pode ser visto da equação 2.19, nada mais é do que a transformada de Fourier da densidade eletrônica do átomo ($\rho(\vec{r})$). A dependência com o vetor de espalhamento \vec{q} é calculada a partir de funções de onda Hartree-Fock e podem ser encontradas em tabelas de cristalografia internacionais em função de $\text{sen}\theta/\lambda = q/4\pi$ [35, 36]. Já as correções no fator de espalhamento atômico total, $f'(E)$ e $f''(E)$, são obtidas através do cálculo de funções de onda auto-consistentes de Dirac-Hartree-Fock [37, 38]. O gráfico da figura 2.29 mostra estes dois termos calculados para o Ge para energias próximas à sua borda de absorção, extraídos do programa *Hephaestus*, parte do pacote de programas do IFFEFIT.

Contudo, quando a energia está muito próxima à borda, os cálculos teóricos geralmente falham, pois consideram apenas o caso de um átomo isolado. Neste caso, para obter valores mais reais das correções $f'(E)$ e $f''(E)$, deve-se adotar o procedimento que será descrito mais adiante na seção correspondente à análise de dados de XRD ressonante (seção 2.4.2).

A dispersão ressonante pode ser muito útil quando se quer resolver uma estrutura composta por diferentes elementos. Por exemplo, quando realizamos medidas em diferentes energias, uma distante da borda de absorção e outra próxima à borda de

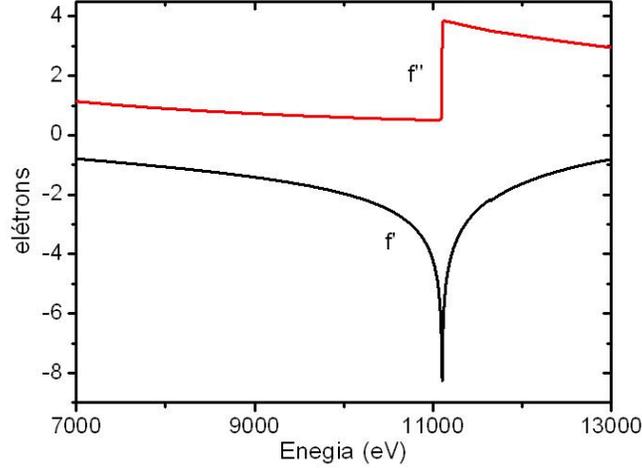


Figura 2.29: Gráfico de $f'(E)$ e $f''(E)$ teóricos para o Ge. Dados obtidos do programa *Hephaestus*.

absorção de um dos elementos da estrutura, o poder espalhador deste elemento cuja energia do feixe está próxima à energia da borda irá mudar, e a contribuição no espalhamento devido a ele pode ser encontrada. Este efeito foi utilizado para a obtenção da estequiometria das NPs através das medidas de difração de raios X.

Espalhamento de Raios X por um Conjunto de Átomos

A amplitude de espalhamento devido a vários átomos, da mesma forma que no caso dos elétrons dentro do átomo, dependerá da fase relativa entre as ondas espalhadas neles. De forma análoga, a diferença de fase entre as ondas espalhadas por dois átomos separados por uma distância \vec{r}_j pode ser escrita como

$$\Delta\phi = \frac{2\pi(\hat{k} - \hat{k}_0) \cdot \vec{r}_j}{\lambda} = \vec{q} \cdot \vec{r}_j . \quad (2.23)$$

Para encontrar a amplitude final de espalhamento de um conjunto de átomos, devemos somar o espalhamento de todos os átomos do conjunto. Levando em conta a diferença de fase e utilizando a equação 2.20 chegamos a

$$A(\vec{q}) = \sum_j A_{\text{át.}}^j(\vec{q}) = A_e \sum_j f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} . \quad (2.24)$$

Quando o material em estudo é cristalino, podemos fazer uso da simetria de translação do cristal para escrever o vetor posição \vec{r}_j como $\vec{r}_j \rightarrow \vec{r}_{j'} = \vec{R}_n + \vec{r}_j$, onde \vec{R}_n é o vetor da rede que especifica a posição da n -ésima célula unitária e \vec{r}_j é a posição do j -ésimo

átomo na n -ésima célula unitária. Assim, a soma da equação 2.24 pode ser dividida em uma soma no número de células unitárias e em uma soma dos átomos dentro da célula unitária. Assim, a equação 2.24 torna-se

$$A(\vec{q}) = A_e \overbrace{\sum_n e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_n}}^{\text{soma na rede}} \overbrace{\sum_j f_j(\vec{q})e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j}}^{\text{soma na célula}} . \quad (2.25)$$

O termo

$$F(\vec{q}) \equiv \sum_j f_j(\vec{q})e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \quad (2.26)$$

é conhecido como *fator de estrutura* de XRD, e possui informações sobre a estrutura do material em estudo, como a composição química (através de $f_j(\vec{q})$) e posição dos átomos (através de \vec{r}_j) no interior da célula unitária. Já o termo

$$S(\vec{q}) \equiv \sum_n e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_n} \quad (2.27)$$

é conhecido como *função de forma* de XRD, e depende do formato e do tamanho do cristal.

A amplitude de espalhamento calculada acima não pode ser medida diretamente num experimento. A quantidade mensurável, a intensidade $I(\vec{q})$ da radiação espalhada, é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico (proporcional à energia armazenada no campo), e é dada por

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q})A(\vec{q})^* , \quad (2.28)$$

onde $A(\vec{q})^*$ é o complexo conjugado de $A(\vec{q})$.

Agora passaremos às seções correspondentes às técnicas de espalhamento de raios X utilizadas neste trabalho, que são XRD e GISAXS.

2.4.2 Difração de Raios X (XRD)

A técnica de XRD – do inglês *X-Ray Diffraction* (difração de raios X) – é a mais bem estabelecida técnica de caracterização estrutural, utilizada principalmente quando o material estudado possui estrutura cristalina. Para materiais cristalinos, esta técnica fornece informações sobre o empacotamento atômico, bem como a identidade química e posição dos átomos dentro de uma célula unitária. Devido à sua grande versatilidade,

XRD pode ser usada também para a caracterização estrutural de materiais amorfos [35] e nanoestruturados [13]. Porém, as informações obtidas para estes materiais são bastante restritas e devem ser interpretadas com muito cuidado.

Em um experimento usual de XRD mede-se a intensidade do feixe difratado em função do ângulo de espalhamento 2θ . Este ângulo de espalhamento está relacionado com o módulo do vetor de espalhamento \vec{q} através da equação 2.21. Quando fazemos uma medida de XRD, portanto, estamos fazendo uma varredura em \vec{q} ²⁴. A intensidade da difração pode ser obtida através da equação 2.28. Substituindo a equação 2.25 nesta equação obtemos

$$I(\vec{q}) = A_e^2 \sum_{n,n'} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_n - \vec{R}_{n'})} \sum_{j,j'} f_j(\vec{q}) f_{j'}(\vec{q})^* e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})} . \quad (2.29)$$

Utilizando a equação 2.26 e escrevendo $FF^* \equiv |F|^2$, a equação 2.29 torna-se

$$I(\vec{q}) = A_e^2 |F|^2 \sum_{n,n'} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_n - \vec{R}_{n'})} . \quad (2.30)$$

Para resolver a equação acima, escrevemos os vetores \vec{R}_n e $\vec{R}_{n'}$ em termos dos vetores primitivos da rede \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 :

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 , \quad (2.31)$$

onde n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros referentes à n -ésima célula unitária. A soma em n (e em n') na equação 2.30 passa a ser nos índices n_1 , n_2 e n_3 (n'_1 , n'_2 e n'_3). Assim

$$I(\vec{q}) = A_e^2 |F|^2 \sum_{n_1}^{N_1} e^{in_1 \vec{q}\cdot\vec{a}_1} \sum_{n_2}^{N_2} e^{in_2 \vec{q}\cdot\vec{a}_2} \sum_{n_3}^{N_3} e^{in_3 \vec{q}\cdot\vec{a}_3} \times \\ \sum_{n'_1}^{N_1} e^{-in'_1 \vec{q}\cdot\vec{a}_1} \sum_{n'_2}^{N_2} e^{-in'_2 \vec{q}\cdot\vec{a}_2} \sum_{n'_3}^{N_3} e^{-in'_3 \vec{q}\cdot\vec{a}_3} , \quad (2.32)$$

onde consideramos N_1 , N_2 e N_3 células unitárias nas direções dos vetores primitivos \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , respectivamente. Os somatórios da equação 2.32 são séries geométricas e sua

²⁴Apesar do semi-ângulo de espalhamento θ estar relacionado apenas com o módulo do vetor de espalhamento \vec{q} , a direção deste vetor está compreendida no plano formado pelos versores \hat{k}_0 e \hat{k} , de modo que a varredura pode ser considerada no vetor de espalhamento \vec{q} .

soma é dada por

$$\sum_{n_j}^{N_j} e^{\pm i n_j \vec{q} \cdot \vec{a}_j} = \frac{e^{\pm i N_j \vec{q} \cdot \vec{a}_j} - 1}{e^{\pm i \vec{q} \cdot \vec{a}_j} - 1} . \quad (2.33)$$

Identificando os produtos

$$\left(\frac{e^{iNx} - 1}{e^{ix} - 1} \right) \left(\frac{e^{-iNx} - 1}{e^{-ix} - 1} \right) = \frac{\text{sen}^2 Nx/2}{\text{sen}^2 x/2} ,$$

a equação 2.32 toma a forma

$$I(\vec{q}) = A_e^2 |F|^2 \left(\frac{\text{sen}^2 N_1 \vec{q} \cdot \vec{a}_1/2}{\text{sen}^2 \vec{q} \cdot \vec{a}_1/2} \right) \left(\frac{\text{sen}^2 N_2 \vec{q} \cdot \vec{a}_2/2}{\text{sen}^2 \vec{q} \cdot \vec{a}_2/2} \right) \left(\frac{\text{sen}^2 N_3 \vec{q} \cdot \vec{a}_3/2}{\text{sen}^2 \vec{q} \cdot \vec{a}_3/2} \right) . \quad (2.34)$$

Para melhor interpretar a equação acima, a figura 2.30 mostra um gráfico da função $y = \frac{\text{sen}^2 Nx/2}{\text{sen}^2 x/2}$ para $N = 10$ e para $N = 20$. Esta função tem valor máximo $y = N^2$ para $x = m\pi$, com m inteiro. Do gráfico vemos que esta função vale praticamente zero para qualquer valor de x exceto na vizinhança de $x = m\pi$, onde ela possui valor máximo. Retornando à equação 2.34, a condição $x = m\pi$ implica em

$$\begin{aligned} \vec{q} \cdot \vec{a}_1 &= m_1 2\pi \\ \vec{q} \cdot \vec{a}_2 &= m_2 2\pi \\ \vec{q} \cdot \vec{a}_3 &= m_3 2\pi . \end{aligned} \quad (2.35)$$

Portanto, para haver picos de difração em $I(\vec{q})$ é necessário que as três condições das equações 2.35 – chamadas de equações de *Laue* – sejam satisfeitas simultaneamente. Para resolver as equações 2.35, construímos uma rede no espaço recíproco cujos vetores primitivos – que serão chamados de \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 – satisfazem a condição²⁵

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} , \quad (2.36)$$

onde δ_{ij} é a função *delta de Kronecker*. Os vetores da rede recíproca podem ser escritos como

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 , \quad (2.37)$$

²⁵Para construir os vetores primitivos da rede recíproca, escrevemos $\vec{b}_1 = \frac{2\pi (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$, $\vec{b}_2 = \frac{2\pi (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$ e $\vec{b}_3 = \frac{2\pi (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$, de forma que a equação 2.36 é satisfeita.

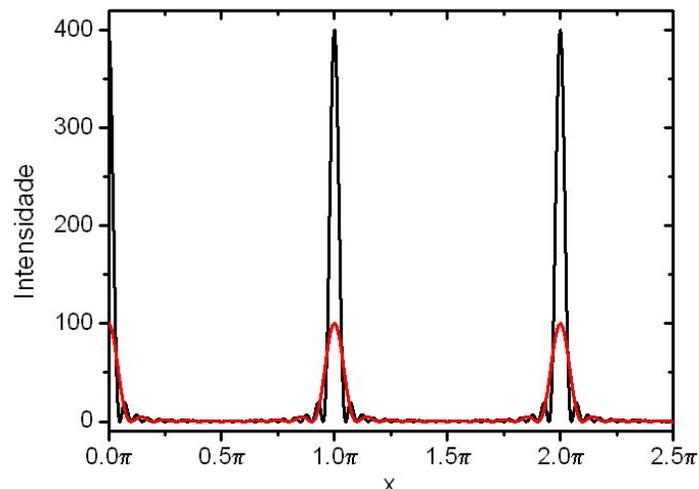


Figura 2.30: Gráfico da função $\frac{\sin^2 Nx}{\sin^2 x}$ para $N = 10$ (linha vermelha) e $N = 20$ (linha preta). Esta função possui picos para valores de x iguais a múltiplos inteiros de π , e possui valores essencialmente iguais a zero para quaisquer outros valores de x . (Adaptado da referência [35].)

onde h , k e l são números inteiros conhecidos como índices de Miller. Os vetores \vec{G} da rede recíproca satisfazem às equações 2.35. Em outras palavras, somente se \vec{q} for igual a um vetor da rede recíproca a intensidade difratada por um cristal será diferente de zero. Assim, uma medida XRD em função do ângulo de espalhamento 2θ representa uma varredura do vetor de espalhamento \vec{q} , e os picos que aparecem no difratograma aparecem em posições onde o vetor de espalhamento é igual a um vetor da rede recíproca.

Para o desenvolvimento realizado acima, consideramos o espalhamento de apenas um cristal. Quando consideramos que há muitos cristais na amostra, e que os mesmos estão aleatoriamente orientados no interior dela, a varredura em 2θ passa a ser *equivalente* a uma varredura no módulo do vetor de espalhamento, ou seja, em $|\vec{q}|$. Assim, uma medida de XRD conterá picos sempre que o módulo de \vec{q} for igual ao módulo de um vetor da rede recíproca.

Análise dos Dados de XRD Convencional (Não Ressonante)

Geralmente, a análise de dados de XRD é feita através da simulação de um difratograma a partir de um modelo da estrutura da amostra no espaço real. Este método de ajuste dos dados, conhecido como método de Rietveld [39, 40], permite realizar o refinamento de estruturas cristalinas, além de prover o tamanho médio de cristalito, deformações

da rede, análise quantitativa de fases e determinação de orientações preferenciais. Para tanto, ele necessita de vários parâmetros de entrada, como as fases presentes na amostra responsáveis pelo espalhamento, as estruturas de empacotamento das células unitárias destas fases além das posições e identidade química dos átomos que compõem as células. É necessário também a utilização de vários outros parâmetros para a convergência do ajuste como, por exemplo, parâmetros referentes às funções de perfil de pico, de assimetria de pico e *background*. A grande desvantagem deste método para inferir resultados em sistemas nanoestruturados é a utilização de uma grande quantidade de parâmetros de ajuste utilizados para ajustar o perfil dos picos, muitos deles possuindo pouco significado físico nestes sistemas.

Apesar deste método ser bastante utilizado na literatura, optamos por não utilizá-lo neste trabalho. Primeiro porque o método de Rietveld é usado para corroborar a estrutura cristalina, já conhecida para o nosso caso. A estrutura cristalina a qual as NPs cristalinas se condensam é a mesma apresentada pelo Ge e Si *bulk* – e ligas entre eles –, que é a estrutura de grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (estrutura do diamante). Além disto, como veremos mais adiante, esta é a única fase cristalina presente nas amostras dentro do nosso limite de detecção. Em segundo lugar, a utilização deste método seria restrita devido ao baixo número de picos de difração – apenas três para o intervalo em \vec{q} acessado experimentalmente. Por fim, o sistema em estudo apresenta um *background* não uniforme proveniente do espalhamento da matriz amorfa e das NPs amorfas que impede a obtenção de informações quantitativas em nosso sistema.

As informações obtidas através de XRD, para sistemas nanoestruturados, estão basicamente relacionadas com a posição e com a largura do pico no difratograma. A posição do pico de difração depende do parâmetro de rede médio das nanoestruturas. O parâmetro de rede da estrutura, por sua vez, depende da composição química das NPs e da deformação da rede induzida pelo *strain*. O parâmetro de rede médio esperado para uma liga de Ge_xSi_{1-x} pode ser aproximado (desconsiderando as deformações de rede que o sistema pode estar submetido) através da equação [41]

$$a_{Ge_xSi_{1-x}}^{sd} = 5,431 + 0,200x + 0,027x^2 \quad (2.38)$$

onde x é a concentração de Ge na liga e o índice *sd* significa que desconsideramos a deformação de rede. Esta equação foi obtida através do ajuste de dados experimentais em ligas de GeSi, e representa uma pequena correção empírica na *lei de Vegard*, que relaciona o parâmetro de rede de uma liga do tipo A_xB_{1-x} com os parâmetros de rede

de A e de B da forma $a_{A_xB_{1-x}} = xa_A + (1-x)a_B$, onde $a_{A_xB_{1-x}}$ é o parâmetro de rede da liga A_xB_{1-x} , a_A (a_B) é o parâmetro de rede de A (B) e x é a concentração de A na liga. A diferença entre a *lei de Vegard* e a equação 2.38 está mostrada na figura 2.31. A deformação da rede sofrida pela NP, no caso estudado neste trabalho, depende da

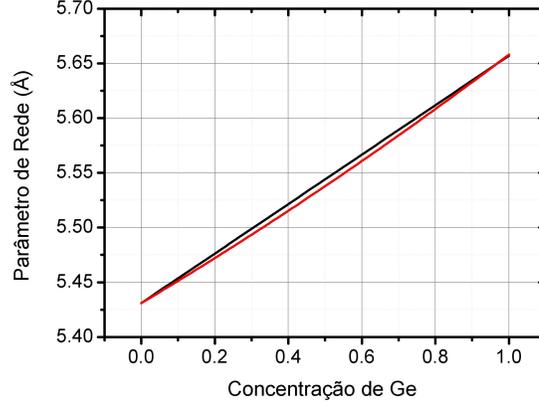


Figura 2.31: Parâmetro de rede esperado em função da concentração de Ge em ligas de GeSi. Em preto, o parâmetro de rede esperado pela *lei de Vegard*. Em vermelho, a equação 2.38, ajustada de dados experimentais de ligas de GeSi (referência [41]).

interação entre as NPs e a matriz. Vários estudos [12, 15, 42] mostram que NPs de Ge encapsuladas em matrizes de sílica possuem distâncias interatômicas menores do que as distâncias entre primeiros vizinhos do material *bulk*. A discussão sobre a deformação de rede sofrida pelas NPs será realizada no capítulo referente às discussões sobre a análise de dados de XRD. De maneira geral, a deformação da rede cristalina das NPs pode ser compressiva – o que diminuiria o parâmetro de rede e, conseqüentemente, deslocaria os picos de difração para valores maiores de $|\vec{q}|$ – ou expansiva – que deslocaria os picos para valores menores de $|\vec{q}|$ ao aumentar o parâmetro de rede. Matematicamente, podemos escrever que o parâmetro de rede médio observado para as NPs a^{NP} vale

$$a^{\text{NP}} = a_{\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}}^{\text{sd}} + \delta^{\text{NP}} a^{\text{NP}}, \quad (2.39)$$

onde $a_{\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}}^{\text{sd}}$ é dado pela equação 2.38 e δ^{NP} é o termo relacionado à deformação de rede. Invertendo a equação 2.39 acima obtemos para a deformação da rede

$$\delta^{\text{NP}} = \frac{a^{\text{NP}} - a_{\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}}^{\text{sd}}}{a^{\text{NP}}} = \frac{a^{\text{exp}} - a^{\text{esperado}}}{a^{\text{exp}}}, \quad (2.40)$$

onde a^{exp} é o parâmetro de rede experimental e a^{esperado} é o parâmetro de rede esperado para uma liga com concentração x de Ge. A equação 2.40 será utilizada para a obtenção do valor da deformação da rede sofrida pelas NPs.

Já a largura total dos picos de difração Δq_{tot} depende do tamanho médio do domínio cristalino das NP, da resolução intrumental e de um possível gradiente do parâmetro de rede entre diferentes NPs. Considerando-se um perfil de pico predominantemente Gaussiano – o qual é observado experimentalmente – a largura está relacionada com as contribuições de cada um destes efeitos de alargamento de pico através de

$$\Delta q_{\text{tot}}^2 = \Delta q_{\text{D}}^2 + \Delta q_{\text{inst}}^2 + \Delta q_{\text{d}}^2, \quad (2.41)$$

onde Δq_{D} é a contribuição para o alargamento do pico devido ao tamanho finito do cristal, Δq_{inst} está relacionado ao alargamento instrumental e Δq_{d} com um possível gradiente do parâmetro de rede.

A distribuição de tamanhos dos domínios cristalinos afeta o perfil dos picos de XRD tanto através do valor médio quanto através da largura da distribuição. Porém, simulações por computador de picos de difração considerando uma distribuição Gaussiana para o tamanho das NPs mostram que a largura a meia altura do pico de difração é pouco sensível²⁶ à largura da distribuição de tamanhos, quando comparado com a influência do tamanho médio da distribuição. Assim, podemos considerar que a largura a meia altura do pico de XRD em um sistema policristalino não é influenciada pela largura da distribuição de tamanhos.

Para entender como o tamanho médio dos nanocristais afeta a largura do pico de difração, utilizamos a função graficada na figura 2.30. Pode-se demonstrar que a largura a meia altura dos picos desta função pode ser aproximada como sendo $\Delta x \approx \pi/N$. Recordando da definição de x ($x \equiv qa/2$ para o caso unidimensional onde q é o módulo do vetor de espalhamento e a é o parâmetro de rede do cristal) então $\Delta x = a\Delta q/2$ de modo que a largura a meia altura do pico de difração devido ao tamanho finito do cristal vale

$$\Delta q_{\text{D}} = \frac{2\pi}{D}, \quad (2.42)$$

onde $D \equiv Na$ é o tamanho do cristal. Se considerarmos que o tamanho médio de

²⁶Quando a largura da distribuição vale 50% do valor médio da distribuição, a diferença na largura a meia altura do pico de difração considerando e desconsiderando a largura da distribuição de tamanhos é menor do que 5%. A técnica é, portanto, para o caso de NPs orientadas aleatoriamente, pouco sensível à largura da distribuição de tamanhos. Em nanoestruturas epitaxiais – monocristalinas e perfeitamente orientadas – a sensibilidade à distribuição de tamanhos é muito maior.

cristalito D seja o único responsável pelo alargamento dos picos de difração, podemos utilizar a equação 2.42 para encontrar este tamanho médio.

Outro efeito responsável pelo alargamento dos picos de difração é a resolução experimental. Contudo, a resolução instrumental é importante apenas quando os experimentos são realizados utilizando amostras padrão ou com grande cristalinidade. Nesses casos, os picos de difração são bastante intensos e estreitos, e a largura dos picos é dominada pela resolução instrumental. A contribuição da resolução instrumental no alargamento dos picos de difração para o caso estudado neste trabalho é várias ordens de grandeza menor do que a dos outros efeitos, de forma que ela pode ser desconsiderada.

Por fim, o último efeito responsável pelo alargamento dos picos de difração considerado neste trabalho está relacionado com um gradiente do parâmetro de rede entre diferentes NPs ou mesmo dentro de uma mesma NP. Como o parâmetro de rede depende da concentração dos elementos na NP e da deformação da rede cristalina, este gradiente poderia ser causado por uma distribuição de concentrações dos elementos nas NPs e por gradientes de campos de tensões sentido pelas NPs. Entretanto, uma vez que os tamanhos das NPs estudadas neste trabalho são muito pequenos, a contribuição deste termo seria apenas uma pequena fração para o alargamento dos picos de difração, mesmo quando o gradiente de deformação e a variação da composição entre NPs são consideravelmente altos. Uma vez que não há motivos para que o gradiente de deformação e a variação da composição sejam grandes para diferentes NPs, desconsideramos a contribuição deste termo frente a contribuição do tamanho das NPs.

A posição e a largura dos picos de XRD para as análises do capítulo foram encontradas através de uma ajuste Gaussiano destes picos.

Análise dos Dados de XRD Ressonante

Uma medida de XRD ressonante consiste em medir o difratograma de uma amostra em duas ou mais energias diferentes do feixe incidente e que pelo menos uma ou mais destas energias seja próxima à borda de absorção de um dos elementos presentes no material. Efetuando uma medida nas proximidades de uma borda de absorção do elemento em questão, as correções real (f') e imaginária (f'') do fator de espalhamento atômico ($f = f_0 + f' + if''$) tornam-se muito grandes, e o elemento passa a espalhar raios X com intensidade diferente. Como dito anteriormente, as correções real e imaginária referem-se à mudança na seção de choque do átomo devido ao efeito de absorção e são funções da energia do fóton incidente. A análise dos difratogramas tomados em diferentes energias

permite quantificar a concentração do elemento em estudo na amostra.

Nos experimentos realizados neste trabalho, foram escolhidas duas energias. Em 11097 eV – chamada de energia E_1 , próxima à borda de absorção do Ge, que é 11103 eV, sem que haja um aumento excessivo do *background* devido à fluorescência – e 11003 eV – chamada de energia E_2 , relativamente distante da borda do Ge. Na análise dos difratogramas, foi considerada a presença de Si nas NPs, em adição ao Ge. Ambas energias utilizadas nos experimentos estão muito distantes da borda K do Si – borda de maior energia –, que fica em 1839 eV. Nestas duas energias, a mudança na intensidade dos picos difratados correspondem unicamente à mudança do poder espalhador do Ge (f_{Ge}), pois o fator de espalhamento do Si (f_{Si}) permanece constante.

Para encontrar a concentração de Ge nos nanocristais, escrevemos a intensidade do pico de XRD como proporcional ao módulo quadrado do fator de espalhamento atômico médio, ou seja,

$$I \propto \langle f \rangle^2 \propto (C_{\text{Ge}}^{\text{NP}} f_{\text{Ge}} + C_{\text{Si}}^{\text{NP}} f_{\text{Si}})^2, \quad (2.43)$$

onde f_{Ge} (f_{Si}) e $C_{\text{Ge}}^{\text{NP}}$ ($C_{\text{Si}}^{\text{NP}}$) são o fator de espalhamento atômico do Ge (Si)²⁷ e a concentração de Ge (Si) na NP, respectivamente. Ao escrever a intensidade desta forma, assume-se que não há correlação entre a posição e identidade química dos átomos na rede cristalina da NP. Esta correlação só acontece em redes atômicas ordenadas. Para as energias E_1 e E_2 do feixe incidente, as intensidades I_1 e I_2 dos picos de difração podem ser escritas como

$$I_1 \propto (C_{\text{Ge}}^{\text{NP}} f_{\text{Ge};1} + C_{\text{Si}}^{\text{NP}} f_{\text{Si};1})^2 \quad \text{e} \quad (2.44)$$

$$I_2 \propto (C_{\text{Ge}}^{\text{NP}} f_{\text{Ge};2} + C_{\text{Si}}^{\text{NP}} f_{\text{Si};2})^2, \quad (2.45)$$

onde $f_{\text{Ge(Si);1(2)}}$ representa o fator de espalhamento do Ge (Si) na energia E_1 (E_2). Dividindo a equação 2.44 pela equação 2.45 e assumindo que, para estas energias, $f_{\text{Si};1} = f_{\text{Si};2} = f_{\text{Si}}$, temos

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{(C_{\text{Ge}}^{\text{NP}} f_{\text{Ge};1} + C_{\text{Si}}^{\text{NP}} f_{\text{Si}})^2}{(C_{\text{Ge}}^{\text{NP}} f_{\text{Ge};2} + C_{\text{Si}}^{\text{NP}} f_{\text{Si}})^2}, \quad (2.46)$$

²⁷Lembramos que o fator de espalhamento atômico é um número complexo, de forma que para os cálculos deve-se considerar o módulo quadrado do fator de espalhamento atômico médio.

e, portanto, como $C_{\text{Ge}}^{\text{NP}} + C_{\text{Si}}^{\text{NP}} = 1$,

$$C_{\text{Ge}}^{\text{NP}} = \left(1 + \frac{f_{\text{Ge};2}\sqrt{I_1} - f_{\text{Ge};1}\sqrt{I_2}}{f_{\text{Si}}(\sqrt{I_2} - \sqrt{I_1})} \right)^{-1}. \quad (2.47)$$

I_1 e I_2 são as intensidades (área sob as curvas) dos picos de difração nas energias E_1 e E_2 . A equação 2.47 acima foi utilizada para a obtenção da concentração de Ge nas NPs através de XRD ressonante.

O fator de espalhamento atômico $f(\vec{q}; E)$ possui valor dado pela equação 2.22. Os valores de f_0 em função do módulo do vetor de espalhamento \vec{q} , como dito anteriormente, estão tabelados. Para um dado pico de XRD com índices de Miller hkl , ele pode ser calculado encontrando-se o módulo de \vec{G} da equação 2.37. Os termos de dispersão ressonante $f'(E)$ e $f''(E)$ também são calculados teoricamente. Quando a energia do feixe incidente está muito próxima à borda de absorção do elemento em estudo, os cálculos teóricos falham, pois consideram apenas o caso de um átomo isolado. Para obter valores mais reais das correções $f'(E)$ e $f''(E)$ nas amostras estudadas, adotamos o seguinte procedimento: primeiro, realizamos uma medida de fluorescência de raios X da amostra na vizinhança da borda de absorção do Ge. Este tipo de medida é semelhante aquela realizada pela técnica XAFS. O motivo desta medida é a obtenção do termo $f''(E)$ experimental. Este termo está diretamente relacionado com o coeficiente de absorção $\mu(E)$ ($f''(E)$ é proporcional à $\mu(E)$). Assim, extraímos da medida de absorção o $\mu(E)$, o qual é multiplicado por um fator de escala e transladado veticalmente até que esta função se sobreponha com o cálculo teórico de $f''(E)$ mostrado na figura 2.29. Então, o cálculo teórico de $f''(E)$, para as energias em que $\mu(E)$ foi medido, é substituído pelo $f''(E)$ experimental ($\mu(E)$ escalado e transladado). Este processo permite a obtenção de valores mais reais da correção $f''(E)$ nas energias próximas à borda, região do espectro onde este termo é relevante. Para encontrar o termo dispersivo $f'(E)$, utilizamos o fato de que $f''(E)$ e $f'(E)$ não são independentes. Estes termos estão correlacionados através das relações de Kramers-Kronig. Depois de adquirido $f''(E)$, obtemos $f'(E)$ através da equação abaixo, avaliada através de uma integral numérica

$$f'(\omega) = \int_0^\infty \frac{\omega' f''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2.48)$$

onde ω é a frequência do feixe de raios X. O resultado deste procedimento é visto na figura 2.32. Além de compensar os desvios da teoria, este procedimento leva em

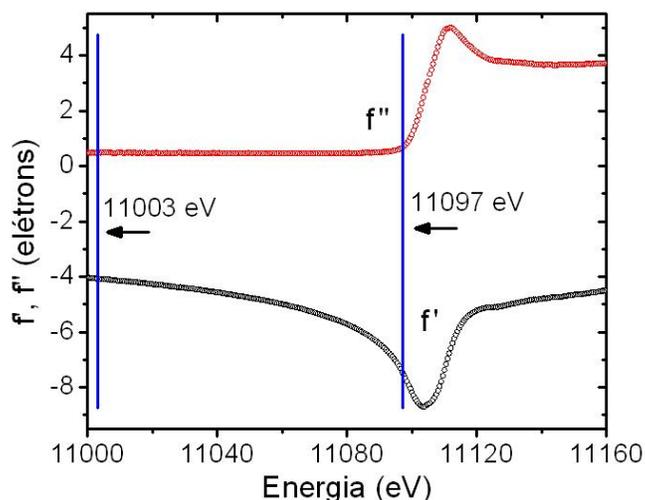


Figura 2.32: Gráfico $f''(E)$ experimental (círculos vermelhos) e de $f'(E)$ (círculos pretos) obtido através da relação de Kramers-Kronig 2.48. As linhas azuis representam as duas energias utilizadas nos experimentos de XRD ressonante.

consideração fatores experimentais como a resolução em energia do monocromador.

2.4.3 Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos em Incidência Rasante (GISAXS)

As técnicas de SAXS – do inglês *Small Angle X-Ray Scattering* (espalhamento de raios X a baixos ângulos) – e GISAXS – do inglês *Grazing Incidence SAXS* (SAXS em incidência rasante) – são baseadas no estudo do perfil de intensidade de um feixe de raios X espalhado em ângulos muito pequenos, geralmente menores do que 4° . Com este perfil de intensidade é possível estudar as características morfológicas e de empacotamento de partículas na escala mesoscópica, como forma, tamanho, orientação, distância média entre partículas, etc. Em contraste com as técnicas de microscopia eletrônica ou de varredura por sonda, as técnicas de espalhamento de raios X são capazes de provar um número extremamente grande de partículas. Isto permite obter informações morfológicas muito mais precisas do ponto de vista estatístico. Além disso, os experimentos podem ser realizados em diferentes ambientes, permitindo a observação – indireta – *in situ* de fenômenos físicos e reações químicas que levam à formação de partículas. É possível, ainda, com a utilização de uma fonte de Luz Síncrotron – que permite a utilização contínua do espectro de radiação –, realizar medidas de espalhamento ressonante em uma borda de absorção de um dos elementos do material, obtendo assim informações sobre a composição química no interior das estruturas em estudo.

Nesta seção, apresentaremos os conceitos básicos da técnica de SAXS, dando ênfase ao GISAXS que utiliza a geometria de incidência rasante para a obtenção do perfil de intensidade do feixe espalhado. A teoria de SAXS e de GISAXS difere em poucos pontos, devido à mudança no vetor de onda dos feixes incidente e espalhado causado por sua interação com o substrato – para o caso de partículas crescidas sobre um substrato – e/ou a matriz – para o caso das partículas estarem encapsuladas. As principais diferenças serão explicadas aqui de forma resumida. Ao leitor interessado, recomendamos as referências [43, 44, 45] – para teoria de SAXS – e [46, 47] – para teoria de GISAXS –, bases para o texto aqui escrito.

SAXS e GISAXS: Características e Diferenças

A princípio, a única diferença entre SAXS convencional e GISAXS é a geometria em que o feixe de raios X incide sobre a amostra. Esta diferença, porém, é responsável por diversos efeitos resultantes da interação do feixe com a amostra, como o efeito da reflexão e da refração do feixe incidente. Além disso, a diferente geometria de incidência faz com que estas técnicas possuam características apropriadas para diferentes tipos de amostras.

Em SAXS convencional utiliza-se a geometria de transmissão para a realização das medidas. O feixe incidente atinge perpendicularmente a superfície da amostra. A figura 2.33 (a) mostra a geometria utilizada nos experimentos de SAXS. A região da amostra iluminada pelo feixe será dada pelos tamanhos horizontal e vertical dos feixes na amostra e pela espessura da amostra. O módulo do vetor de espalhamento ($|\vec{q}|$) depende apenas do semi-ângulo de espalhamento θ – assim como no caso de XRD – através da equação 2.21.

Para GISAXS, o feixe incide sobre a amostra em ângulos muito pequenos, geralmente menores do que 1° . A figura 2.33 (b) mostra a geometria utilizada nos experimentos de GISAXS. A região da amostra iluminada pelo feixe será dada pelo tamanho vertical e horizontal do feixe na amostra e pela profundidade de penetração dos raios X na amostra. Como a amostra é colocada em incidência rasante, o tamanho vertical do feixe na amostra pode cobrir uma área muito grande de sua superfície. Além disso, como a profundidade de penetração do feixe de raios X na amostra depende grandemente do ângulo de incidência α_i (ver figura 2.33), esta técnica pode provar diferentes profundidades da amostra, permitindo realizar medidas da rugosidade em interfaces internas de filmes ou de partículas encapsuladas no interior de filmes finos. Estas ca-

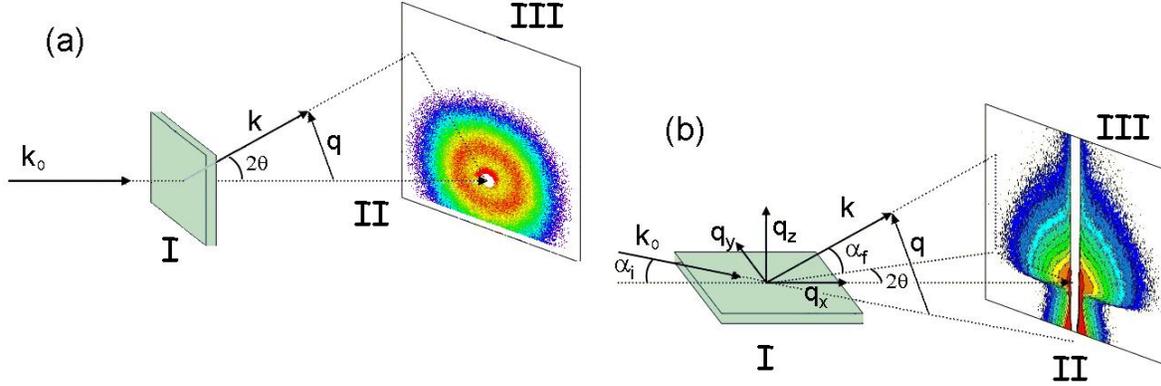


Figura 2.33: Geometria dos experimentos de SAXS e de GISAXS utilizados neste trabalho. (I) Amostra; (II) Feixe transmitido; (III) Detector. (a): Geometria de SAXS. O feixe incidente atinge perpendicularmente a superfície da amostra. (b): Geometria de GISAXS. A amostra é posicionada em uma configuração em que o feixe incidente a atinja quase paralelamente sua superfície. O detector, em ambos os casos, é colocado na direção perpendicular do feixe transmitido, a uma certa distância (d_{ad}). O vetor de espalhamento \vec{q} é dado por $\vec{k} - \vec{k}_0$. Outro parâmetro importante, utilizado para a determinação do ângulo de espalhamento, é a distância amostra-detector (d_{ad}).

racterísticas fazem desta técnica uma ótima ferramenta para estudar a morfologia e o empacotamento de partículas que se encontram na superfície de substratos ou encapsulados em regiões próximas à superfície. No caso de partículas depositadas sobre um substrato espesso – ou, no nosso caso, partículas encapsuladas em um filme depositado sobre um substrato espesso –, GISAXS pode ser utilizado sem exigir a preparação da amostra para utilizar SAXS convencional – por transmissão.

Entretanto, a intensidade espalhada pela amostra na geometria de incidência rasante contém contribuições não somente do espalhamento a baixos ângulos das partículas presentes nela. No padrão de intensidade 2D medido experimentalmente também há contribuição devido ao espalhamento difuso de superfícies e interfaces presentes no filme em estudo. Portanto, quando o objetivo é obter a intensidade espalhada somente pelas partículas presentes na amostra, deve-se subtrair a contribuição para a intensidade espalhada devido aos outros efeitos. O procedimento utilizado para o tratamento dos dados será visto mais adiante. A reflexão especular do feixe incidente na superfície da amostra – com ângulo de incidência α_i geralmente compreendido entre $0,2$ e 1° – se encontra dentro da região em \vec{q} acessada experimentalmente. Isto pode ajudar bastante a determinar certas condições experimentais, como informar o ângulo de incidência α_i com bastante precisão.

Vetores de Espalhamento para SAXS e GISAXS

O vetor de espalhamento de SAXS – em geometria de transmissão – pode ser obtido através da medida do ângulo de espalhamento 2θ e utilizando a equação 2.21. Para encontrar o ângulo de espalhamento 2θ vemos da figura 2.33 (a) que

$$2\theta = \text{tg}^{-1} \frac{d_{\text{pix.}}}{d_{\text{ad}}}, \quad (2.49)$$

onde d_{ad} é a distância entre a amostra e o detector e $d_{\text{pix.}}$ é a distância, medida no detector, entre o ponto onde se quer obter o módulo do vetor \vec{q} e o ponto onde o feixe direto atinge o detector.

Agora analisaremos o vetor de espalhamento para a geometria de incidência rasteira, visto na figura 2.33 (b). Este vetor geralmente é decomposto em três componentes. A primeira, perpendicular à superfície da amostra, é chamada de q_z (ou q_{\perp}). As outras duas são paralelas à superfície da amostra, e são chamadas de q_x – que é a direção do feixe incidente projetado na superfície da amostra – e q_y – que é direção perpendicular ao feixe incidente, projetada na superfície da amostra – de modo que $q_{\parallel} \equiv \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ é a componente do vetor de espalhamento projetada no plano da superfície da amostra. Em termos dos ângulos mostrados na figura 2.33 (b), temos que

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos(\alpha_f)\cos(2\theta) - \cos(\alpha_i) \\ \cos(\alpha_f)\text{sen}(2\theta) \\ \text{sen}(\alpha_f) + \text{sen}(\alpha_i) \end{pmatrix}, \quad (2.50)$$

onde $\vec{k} \equiv 2\pi/\lambda\hat{k}$ e $\vec{k}_0 \equiv 2\pi/\lambda\hat{k}_0$, com \hat{k} e \hat{k}_0 dados nas figuras 2.27 e 2.33.

O objetivo de decompor o vetor de espalhamento desta maneira é facilitar a interpretação das mudanças sofridas por ele devido a interação do feixe incidente com a superfície da amostra. Quando estudamos um sistema onde as partículas se encontram encapsuladas em um filme, deve-se levar em conta os efeitos da refração do feixe incidente – proveniente do ar – na superfície externa do filme. Ao propagar do ar para o material, o feixe de raios X sofre um desvio devido à diferença entre os índices de refração dos dois meios – índice de refração do ar $n_{\text{ar}} = 1$ e índice de refração do filme $n_{\text{filme}} = 1 - \delta - i\beta$, com δ e $\beta > 0$. Como o índice de refração do filme é menor do que o índice de refração do ar, o feixe curva-se em direção à superfície do filme, chegando

às partículas encapsuladas no interior do filme em um ângulo α_i^{real} dado por

$$\text{sen}\alpha_i^{\text{real}} \approx \sqrt{\text{sen}^2\alpha_i - 2\delta\cos^2\alpha_i}, \quad (2.51)$$

equação a qual é obtida através da *lei de Snell*. Para o caso estudado neste trabalho, onde o índice de refração da sílica – em 8000 eV, energia utilizada nos experimentos de GISAXS – é caracterizado por $\delta = 7,21 \times 10^{-6}$ e $\beta = 9,45 \times 10^{-8}$ e o ângulo de incidência α_i utilizado foi de $0,5^\circ$, $\alpha_i^{\text{real}} \approx 0,45^\circ$. Estes ângulos estão mostrados esquematicamente na figura 2.34 (a). Ao ser espalhado pelas partículas no interior do filme, o feixe encontra a superfície externa do filme, novamente sofrendo refração nesta interface. O ângulo α_f^{real} é dado em função do ângulo experimental α_f como

$$\text{sen}\alpha_f^{\text{real}} \approx \sqrt{\text{sen}^2\alpha_f - 2\delta\cos^2\alpha_f}. \quad (2.52)$$

Estes ângulos estão mostrados esquematicamente na figura 2.34 (b).

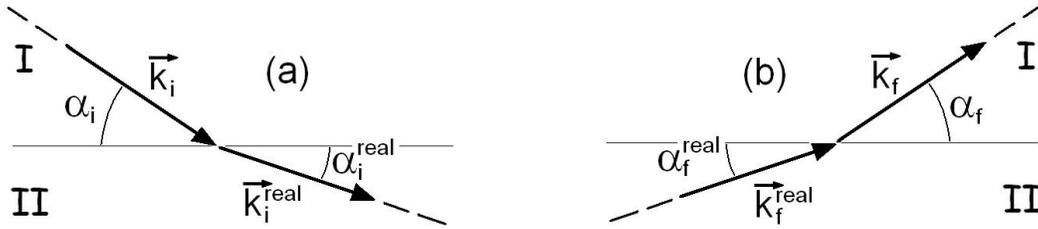


Figura 2.34: Vetores de onda e ângulos reais e aparentes devido à refração do feixe incidente e espalhado na interface entre o ar (região I) e o filme (região II). (a): feixe incidente (b): feixe espalhado. Todos os processos de espalhamento – para o caso estudado em nosso trabalho – ocorrem dentro do filme e, portanto, os ângulos de incidência e de espalhamento medidos não são os mesmos que os ângulos de incidência e de espalhamento reais.

Estas correções nos ângulos incidente e espalhado devem ser introduzidas na equação 2.50 e levadas em conta no momento da extração das curvas de intensidade de GISAXS. Este é o motivo de escrever o vetor de espalhamento em termos da equação 2.50. Todos os processos de espalhamento, no caso das NPs encapsuladas, ocorrem no interior do filme. Os ângulos reais de incidência e de espalhamento não podem ser obtidos de forma direta, apenas através dos ângulos incidente α_i e de espalhamento α_f experimentais. Introduzindo-os na equação 2.50, vemos que a correção para o vetor de onda q_{\parallel} – relacionado com q_x e q_y – é da ordem de δ (que para grande parte dos materiais vale 10^{-6}), de modo que podem ser desconsideradas. Já para q_{\perp} – relacionado com q_z –, essas correções podem ser muito mais relevantes. Elas dependerão dos

ângulos α_i , α_f e de δ . Para o caso em que o ângulo de incidência α_i é menor do que $\alpha_c \approx \sqrt{2\delta}$ (α_c é conhecido como ângulo crítico), tem-se o fenômeno da reflexão total do feixe incidente²⁸. Neste caso, apenas uma onda evanescente – cuja intensidade cai rapidamente até praticamente zero em alguns ângstroms – é observada imediatamente abaixo da superfície da amostra. Quando $\alpha_i > \alpha_c$, a profundidade de penetração do feixe cresce rapidamente com o aumento de α_i .

Outro fator que depende da refração é o coeficiente de transmissão de Fresnel²⁹, que é resultado das condições de contorno dos campos elétrico e magnético do feixe de raios X na interface entre o ar e o filme. Este coeficiente corrige a intensidade incidente e espalhada devido a interação do feixe na interface entre dois meios quando o feixe está incidindo na interface em um ângulo muito próximo ao ângulo crítico de reflexão total. Neste trabalho, procuramos estudar a intensidade espalhada em ângulos cuja influência deste coeficiente pode ser negligenciada.

Características Gerais do Espalhamento a Baixos Ângulos

Para saber de quais fatores o espalhamento a baixos ângulos depende, devemos entender como varia a amplitude espalhada em termos das características estruturais e morfológicas do objeto em estudo. Para isto, escrevemos a amplitude de espalhamento por um conjunto de átomos (equação 2.24) em termos de sua densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$

$$A(\vec{q}) = A_e \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}, \quad (2.53)$$

onde a integral é feita sobre o volume do conjunto de átomos. Consideremos agora uma partícula retirada deste material. Para escrever a amplitude de espalhamento desta partícula, definimos uma função $s(\vec{r})$ – conhecida como *fator de forma* – que possui valor igual a 1 se \vec{r} está dentro da partícula e 0 se ele está fora. Assim, $A(\vec{q})$ para esta

²⁸Os efeitos de reflexão total ou parcial em superfícies externas e internas desempenham um importante papel para o caso de partículas depositadas sobre um substrato ou no interior de camadas finas depositadas sobre um substrato. Neste caso, a intensidade final devido ao espalhamento das partículas deve ser corrigida com termos que levam em conta a reflexão do feixe incidente e/ou espalhado nestas superfícies. A teoria que descreve este processo é conhecida como *Distorted Wave Born Approximation (DWBA)*, e nada mais é que a aplicação de teoria de perturbação de primeira ordem no processo de espalhamento. Nas amostras estudadas neste trabalho, apenas o espalhamento simples – primeira ordem de espalhamento, teoria conhecida como *Born Approximation (BA)* – precisa ser levado em conta, pois o não há partículas na superfície do filme e a maior parte da população de NPs está afastada de interfaces internas.

²⁹O coeficiente de reflexão, para o caso estudado neste trabalho, não tem influência nos dados.

partícula vale

$$A(\vec{q}) = A_e \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\vec{r}) s(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}, \quad (2.54)$$

onde agora a integral pode ser feita sobre todo o espaço. Para resolver a equação acima, notemos que $A(\vec{q})$ é a transformada de Fourier do produto de duas funções, $\rho(\vec{r})$ e $s(\vec{r})$. Assim, pelo teorema da convolução, podemos escrever $A(\vec{q})$ como

$$A(\vec{q}) = \int_{-\infty}^{\infty} R(\vec{k}) S(\vec{q} - \vec{k}) d\vec{k}, \quad (2.55)$$

onde $R(\vec{q})$ e $S(\vec{q})$ representam, respectivamente, a transformada de Fourier de $\rho(\vec{r})$ e $s(\vec{r})$ e \vec{k} é a variável de integração.

Consideremos a função $S(\vec{q})$. Se $s(\vec{r})$ possuir valores diferentes de zero em uma região com tamanho D da ordem de dezenas de ângstrons, $S(\vec{q})$ terá valor diferente de zero apenas em regiões de $|\vec{q}|$ da ordem de $2\pi/D$, ou seja, para valores muito pequenos do seu argumento. Isto implica que $A(\vec{q})$ terá valor diferente de zero somente quando $|\vec{q} - \vec{k}|$ é da ordem de D^{-1} , ou seja, quando $\vec{k} \approx \vec{q}$.

Agora, analisemos a função $R(\vec{q})$. Assumindo que $\rho(\vec{r}) = \bar{\rho}$, onde $\bar{\rho}$ é uma constante, sua transformada de Fourier $R(\vec{q})$ pode ser considerada praticamente como uma função delta de Dirac em torno de seu argumento. Para o caso mais geral, onde $\rho(\vec{r})$ contém periodicidades de comprimento L da ordem alguns ângstrons – ordem das distâncias interatômicas –, $R(\vec{q})$ possuirá vários picos. Porém, todos estes picos, com exceção do localizado em $\vec{q} = 0$, estão localizados em valores de $|\vec{q}| \approx 2\pi/L \gg 2\pi/D$, ou seja, em valores de \vec{q} onde $S(\vec{q})$ vale praticamente zero.

Assim, como $R(\vec{q})$ atua como uma função delta de Dirac em $\vec{k} = 0$, $A(\vec{q})$ é proporcional a $S(\vec{q})$, e a função $\rho(\vec{r})$ não tem influência no formato da amplitude de espalhamento. Algumas conclusões podem ser tiradas da análise que fizemos aqui:

1. O espalhamento a baixos ângulos é praticamente independente da ordem de curto alcance dos átomos. A amplitude de espalhamento é proporcional à densidade média $\bar{\rho}$ da partícula, não dependendo se o arranjo atômico é cristalino ou amorfo (pois independe de $\rho(\vec{r})$, apenas do seu valor médio $\bar{\rho}$).
2. A amplitude de espalhamento $A(\vec{q})$ de uma partícula depende somente do seu formato³⁰ $S(\vec{q})$, chamada de *função de forma* – equivalente à definida para XRD

³⁰Veremos mais adiante que, de uma maneira geral, esta amplitude, para um conjunto de partículas, dependerá da distribuição de formas, tamanhos e orientações das partículas no interior da amostra,

na equação 2.27.

3. Se o tamanho D que caracteriza $s(\vec{r})$ for muito grande, $S(\vec{q})$ possuirá valores diferentes de zero apenas em regiões muito pequenas no espaço \vec{q} , as quais podem não ser acessíveis experimentalmente por estar em posições angulares próximas ao feixe direto³¹.

Espalhamento por uma Partícula Imersa em um Meio Homogêneo

A amplitude de espalhamento de uma partícula imersa em um meio homogêneo pode ser encontrada através da equação 2.53, onde a integral é calculada sobre todo o volume que compõe o sistema partícula-meio³² – amostra –, assumido ser muito maior do que as dimensões da partícula. A amplitude de espalhamento final pode ser expressa como a soma das contribuições da partícula e do meio homogêneo. Escrevendo a amplitude final em termos dos fatores de forma $s_p(\vec{r})$ da partícula e $s_{mh}(\vec{r})$ do meio homogêneo, a amplitude de espalhamento final será dada por

$$A(\vec{q}) = A_e \int (\rho_p(\vec{r})s_p(\vec{r}) + \rho_{mh}(\vec{r})s_{mh}(\vec{r})) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}, \quad (2.56)$$

onde $\rho_p(\vec{r})$ é a densidade eletrônica da partícula na posição \vec{r} e $\rho_{mh}(\vec{r}) \equiv \rho_0$ é a densidade eletrônica – considerada constante – do meio homogêneo. Se a partícula possui fator de forma por $s_p(\vec{r})$, então o fator de forma do meio homogêneo será dado por $s_{mh}(\vec{r}) = 1 - s_p(\vec{r})$ com \vec{r} pertencente ao domínio que compõe o sistema partícula-meio. Colocando isto na equação 2.56 e rearranjando os termos, ficamos com

$$A(\vec{q}) = A_e \int (\rho_p(\vec{r}) - \rho_0) s_p(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} + A_e \int \rho_0 e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}. \quad (2.57)$$

A segunda integral acima contribui para a intensidade espalhada a baixos ângulos para valores de \vec{q} cujo módulo é da ordem de $2\pi/D$, onde D representa o tamanho do sistema partícula-meio. Como consideramos que o tamanho D do sistema é muito grande, esta contribuição será diferente de zero em ângulos muito pequenos, que não são acessados experimentalmente. Logo, a única contribuição será a da primeira integral, que pode ser interpretada como o espalhamento a baixos ângulos de uma partícula com

além da correlação entre suas posições.

³¹Consequentemente, posições angulares cobertas pelo *beamstopper* no arranjo experimental.

³²Aqui estamos considerando que o volume irradiado pelo feixe de raios X é igual ao volume que compõe o sistema partícula-meio.

densidade eletrônica $\rho(\vec{r}) - \rho_0$, ou seja, com densidade eletrônica dada pela diferença entre as densidades eletrônicas da partícula e do meio. Concluimos, então, que um meio com densidade eletrônica constante não contribui para o espalhamento a baixos ângulos na região em \vec{q} acessada experimentalmente, e que partículas encapsuladas nestes tipos de meios contribuem com a amplitude de espalhamento com um termo proporcional à diferença das densidades eletrônicas. Assim,

$$A(\vec{q}) = A_e \int (\rho_p(\vec{r}) - \rho_0) s_p(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} . \quad (2.58)$$

Espalhamento por Várias Partículas

Generalizando a equação 2.58 para o caso de um sistema composto por várias partículas as quais possuem fator de forma $s_p^j(\vec{r})$ e que estão encapsuladas em um meio homogêneo de densidade ρ_0 ficamos com

$$A(\vec{q}) = A_e \sum_j \int (\rho_p^j(\vec{r}) - \rho_0) s_p^j(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} , \quad (2.59)$$

onde o somatório é feito no número de partículas e $\rho_p^j(\vec{r})$ é a densidade eletrônica da partícula j no ponto \vec{r} . Como $s_p^j(\vec{r})$ possui valor diferente de zero somente se \vec{r} estiver dentro do domínio da partícula j , podemos escrever a equação acima em termos do vetor \vec{r}' tal que $\vec{r}' = \vec{r}_j + \vec{r}$, onde \vec{r}_j representa a posição do centro da partícula j . Admitindo que a densidade eletrônica das partículas são todas iguais e possuem valor médio dado por $\bar{\rho}$, podemos escrever a equação 2.59 como

$$A(\vec{q}) = A_e \Delta\rho \sum_j e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \int s_p^j(\vec{r}') e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}'} d\vec{r}' , \quad (2.60)$$

onde $\Delta\rho \equiv \bar{\rho} - \rho_0$. A integral acima corresponde à transformada de Fourier de $s_p^j(\vec{r})$ definida anteriormente como a função de forma $S^j(\vec{q})$, ou seja:

$$S^j(\vec{q}) \equiv \int s_p^j(\vec{r}') e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}'} d\vec{r}' . \quad (2.61)$$

Assim,

$$A(\vec{q}) = A_e \Delta\rho \sum_j e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} S^j(\vec{q}) . \quad (2.62)$$

Intensidade Total Espalhada

A intensidade total espalhada para um sistema formado por partículas aleatoriamente orientadas é dada pelo produto $\langle A(\vec{q})A^*(\vec{q}) \rangle$, onde $\langle \rangle$ representa a média tomada para todas as orientações possíveis das partículas. Em termos de 2.62 a intensidade é dada por

$$I(\vec{q}) = N \left\langle \sum_{j:j'} S^j(\vec{q}) S^{*j'}(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})} \right\rangle, \quad (2.63)$$

onde N é uma constante que leva em conta todos os termos constantes durante o experimento, como a intensidade do feixe incidente, o volume irradiado da amostra, o número de NPs, a diferença da densidade eletrônica entre as NPs e a matriz, etc. [46] e $S^{*j'}(\vec{q})$ é o complexo conjugado de $S^{j'}(\vec{q})$. Isolando o termo $j = j'$ temos

$$I(\vec{q})N^{-1} = \left\langle \sum_j |S^j(\vec{q})|^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{j:j' \neq j} S^j(\vec{q}) S^{*j'}(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})} \right\rangle. \quad (2.64)$$

O primeiro termo da equação acima pode ser interpretado como a intensidade espalhada devido a presença de cada uma das partículas do sistema, enquanto que o segundo termo é o termo de interferência – ou correlação – entre partículas. Quando estudamos um sistema diluído de partículas, a intensidade espalhada será dada apenas pelo primeiro termo desta equação, ou seja pela contribuição do espalhamento individual de cada partícula. Neste caso, o segundo termo da equação 2.64 possui valor igual a zero. Isto ocorre quando a distância $\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}$ entre as partículas mais próximas é grande o suficiente para que a média dos termos $e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})}$ vale zero para todos os valores de \vec{q} acessados experimentalmente.

Para sistemas que possuem correlação diferente de zero, o segundo termo da equação 2.64 não pode ser desprezado. Nestes casos, os dois termos da equação 2.64 devem ser levados em conta. Contudo, na prática, isto não pode ser feito, visto que seria necessário o conhecimento das posições e do fator de forma de todas as partículas estudadas. Como a morfologia não é conhecida de forma exata, algumas hipóteses sobre o sistema devem ser feitas. As duas principais aproximações utilizadas para resolver a equação 2.64 são conhecidas como *Decoupling Approximation* [48] e *Local Monodisperse Approximation* [49], e estão explicadas resumidamente abaixo.

“Decoupling Approximation”

Decoupling Approximation [48] (DA) – que pode ser traduzida como “aproximação de desacoplamento” – é uma aproximação que supõe que as orientações e os tamanho das partículas estão descorrelacionadas com suas posições, como mostra esquematicamente a figura 2.35 (a). Desta forma, podemos substituir o produto das *funções de forma* das

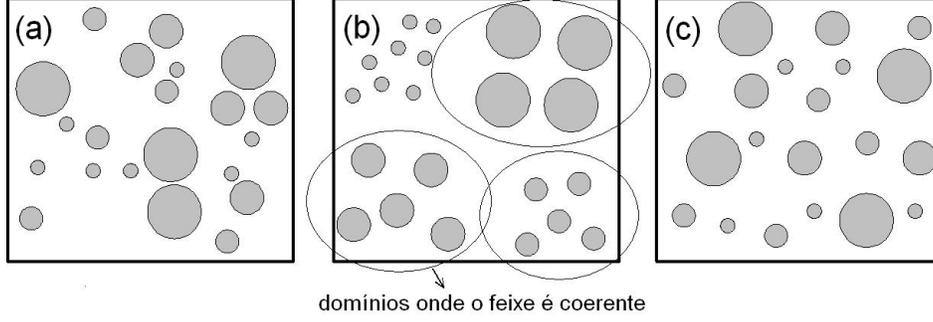


Figura 2.35: (a): Aproximação de desacoplamento – DA. A posição e o tamanho das NPs estão completamente descorrelacionadas. (b): Aproximação de monodispersão local de tamanhos – LMA. A posição e o tamanho das NPs estão completamente correlacionadas: dentro da região de coerência do feixe de raios X, todas as NPs possuem a mesma forma e o mesmo tamanho. (c): Amostra real. (Adaptado da referência [46].)

partículas j e j' do segundo termo da equação 2.64 pela média tomada em todas as orientações e tamanhos deste produto. Assim, a equação 2.64 é escrita como

$$I(\vec{q})N^{-1} = \left\langle \sum_j |S^j(\vec{q})|^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{j:j' \neq j} \langle S^j(\vec{q})S^{*j'}(\vec{q}) \rangle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})} \right\rangle, \quad (2.65)$$

onde os parenteses internos $\langle \rangle$ também representam a média sobre a orientação e sobre o tamanho das partículas. Desta forma, o termo $\langle S^j(\vec{q})S^{*j'}(\vec{q}) \rangle$ pode ser decomposto em

$$\langle S^j(\vec{q})S^{*j'}(\vec{q}) \rangle = \langle |S(\vec{q})|^2 \rangle - \langle |S(\vec{q})|^2 \rangle^2 \delta_{jj'}, \quad (2.66)$$

pois o segundo termo da equação 2.65 não contém os termos $j = j'$. A equação 2.65 torna-se, portanto:

$$I(\vec{q})N^{-1} = n_p [\langle |S(\vec{q})|^2 \rangle - \langle |S(\vec{q})|^2 \rangle^2] + n_p \langle |S(\vec{q})|^2 \rangle F^{\text{DA}}(\vec{q}), \quad (2.67)$$

onde n_p é o número de partículas e $F^{\text{DA}}(\vec{q})$ é o *fator de estrutura* entre partículas da

aproximação DA definido como

$$F^{\text{DA}}(\vec{q}) \equiv n_p^{-1} \left\langle \sum_{j:j' \neq j} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})} \right\rangle. \quad (2.68)$$

Os efeitos da interferência entre partículas nesta aproximação são descritos por um *fator de estrutura efetivo*. Este *fator de estrutura* é igual para todos os tamanhos das partículas, e é calculado levando-se em conta o tamanho – e orientação – médio das partículas. Como mostrado na referência [48], $F^{\text{DA}}(\vec{q})$ é modificado por um termo que leva em conta a influência da polidispersão – para o caso de sistemas que apresentam dispersão de tamanhos. Esta aproximação fornece bons resultados para sistemas que apresentam baixa dispersão de tamanhos pois o *fator de estrutura efetivo* utilizado para todos os pares $\{j, j'\}$ é uma boa aproximação para o *fator de estrutura* real entre estes pares. Porém, para altos valores da dispersão de tamanhos o resultado desta aproximação apresenta um desvio sistemático dos resultados. Por este motivo, optou-se por não utilizar esta aproximação na análise dos dados obtidos para este trabalho, visto que as NPs crescidas possuem grande dispersão de tamanhos.

“Local Monodisperse Approximation”

Outra aproximação utilizada para resolver a equação 2.64 é chamada de *Local Monodisperse Approximation* [49] (LMA) – que pode ser traduzida como “aproximação de monodispersão local de tamanhos”. Nesta aproximação supõe-se que a posição de uma partícula está completamente correlacionada com seu tamanho – exatamente o oposto de DA. Um esquema desta aproximação está mostrado na figura 2.35 (b). Nesta aproximação o sistema em estudo é aproximado por vários subsistemas, onde dentro de cada um destes subsistemas as partículas são idênticas. O espalhamento total é então calculado como uma soma incoerente da contribuição de cada um dos subsistemas normalizado pela distribuição de tamanhos do sistema. Esta aproximação, em comparação à DA, fornece melhores resultados para sistemas com alta dispersão de tamanhos devido à inclusão desta dispersão no cálculo da interferência entre partículas. Em outras palavras, o fator de estrutura de LMA é dependente do tamanho das partículas, o que não acontece no caso da DA. Esta aproximação parte do princípio que podemos aproximar

$S^{j'}(\vec{q})$ da partícula j' pela $S^j(\vec{q})$ da partícula j . A equação 2.64 então, torna-se

$$I(\vec{q})N^{-1} = \left\langle \sum_j |S^j(\vec{q})|^2 \left(1 + \sum_{j' \neq j} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})} \right) \right\rangle. \quad (2.69)$$

Para ir além da equação 2.69, é necessário fazer algumas aproximações. A primeira é considerarmos que as partículas estudadas possuem simetria esférica. A forma aproximadamente esférica das NPs estudadas neste trabalho foi comprovada através das imagens de TEM. Ao assumir isto, podemos encontrar $S^j(\vec{q})$ através da transformada de Fourier de $s_p(\vec{r})$ (equação 2.61). No caso, $S^j(\vec{q})$ da partícula j pode ser caracterizada apenas através de seu raio R_j . A integral de 2.61, ao ser avaliada, fornece

$$S^j(\vec{q}) \equiv S(q; R_j) = 4\pi R_j^3 \frac{\text{sen}(R_j q) - R_j q \cos(R_j q)}{R_j^3 q^3}. \quad (2.70)$$

Escrevendo $S^j(\vec{q})$ desta maneira, ela torna-se independente da orientação da partícula, e a equação 2.69 torna-se

$$\begin{aligned} I(\vec{q})N^{-1} &= \sum_j |S(q; R_j)|^2 \left\langle 1 + \sum_{j' \neq j} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})} \right\rangle \\ &= \sum_j |S(q; R_j)|^2 \left(1 + \sum_{j' \neq j} \frac{\text{sen}(qr_{jj'})}{qr_{jj'}} \right), \end{aligned} \quad (2.71)$$

onde na última passagem foi calculada a média sobre todas as orientações possíveis das partículas – ou, equivalentemente, de \vec{q} – e escrevemos $r_{jj'} \equiv |\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}|$. A segunda aproximação é escrever o termo entre parênteses na equação 2.71 – chamado de fator de estrutura da aproximação LMA (F^{LMA}) – como o fator de estrutura $F^{\text{HS}}(q)$ do *modelo de esferas rígidas* (HS) monodispersas. Nesta aproximação, consideramos que o sistema estudado é composto por esferas impenetráveis que possuem todas o mesmo tamanho e que interagem apenas através de sua superfície. Esta é uma boa aproximação para o sistema estudado neste trabalho, apesar de considerar a monodispersão das esferas rígidas. Isto porque a monodispersão de tamanhos já é considerada na aproximação LMA para partículas pertencentes ao mesmo subsistema, onde o tamanho destas partículas pode ser caracterizado pelo raio R_j . A vantagem de descrever o sistema desta maneira é que há uma solução analítica para o fator de estrutura de esferas rígidas monodispersas.

Fator de Estrutura Para o Modelo de Esferas Rígidas

O fator de estrutura para o modelo de esferas rígidas monodispersas ($F^{\text{HS}}(q)$) pode ser encontrado através da equação

$$F^{\text{HS}}(q) = 1 + 4\pi n \int_0^\infty (g(r) - 1) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr , \quad (2.72)$$

onde n é a densidade numérica de partículas e $g(r)$ é a função de distribuição de pares que descreve o ordenamento das partículas. O produto $g(r) dr$ expressa a probabilidade de encontrar uma partícula localizada a uma distância entre r e $r + dr$ de outra partícula, promediada sobre todas as partículas do sistema. Como não é possível conhecer exatamente $g(r)$ ³³ algumas aproximações devem ser feitas para calcular $F^{\text{HS}}(q)$. O *fator de estrutura* para um sistema diluído de partículas rígidas pode ser calculado considerando a função de distribuição de pares $g(r) = 0$ para $r < 2R_{\text{HS}}$ e $g(r) = 1$ para $r > 2R_{\text{HS}}$, onde R_{HS} é o raio das esferas rígidas. Contudo, o resultado obtido possui valores negativos para $F(q)$ quando a fração de volume das esferas rígidas ultrapassa 12,5% do volume total da amostra. Isto ocorre pois nesta aproximação considera-se apenas o termo de interação entre pares de partículas. Quando a fração de volume aumenta muito, a interação entre três ou mais partículas não pode ser negligenciada. Para levar em conta os efeitos de todas as ordens de interação entre partículas, devemos escrever a função $g(r)$ em termos da *função de correlação* ($h(r)$). Esta função mede o desvio de $g(r)$ com respeito ao seu valor assintótico, ou seja $h(r) \equiv g(r) - 1$. Esta função, como proposta por Ornstein [51], pode ser escrita como

$$h(r) = c(r) + n \int c(r' - r) h(r') dr' , \quad (2.73)$$

onde $c(r)$ é um termo que leva em conta a correlação direta entre duas partículas que se encontram a uma distância r e o termo $n \int c(r' - r) h(r') dr'$ leva em conta a correlação de três ou mais partículas. Uma boa aproximação para $c(r)$ é utilizar a equação de Percus-Yevick [52]:

$$c^{\text{PY}}(r) \simeq (e^{-\beta\phi(r)} - 1) e^{\beta\phi(r)} g(r) . \quad (2.74)$$

³³Na referência [50], os autores estudaram ilhas de Pd depositadas sobre um substrato de MgO através da técnica de GISAXS complementadas por imagens de TEM. Através das imagens de TEM das ilhas os autores puderam inferir o *fator de estrutura* $F(\vec{q})$ de uma forma mais realista. Eles, então, utilizaram este *fator de estrutura* para ajustar os dados de GISAXS.

Wertheim, na referência [53]³⁴, mostrou que $h(r)$ da forma proposta por Ornstein possui resultado exato para o modelo de esferas rígidas utilizando $c^{\text{PY}}(r)$. Esta solução foi utilizada por Kinning na referência [55] para obter $F^{\text{HS}}(q)$. Contudo, Kinning considerou um fator de forma efetivo calculando a média da função de forma normalizada pela distribuição de tamanhos. $F^{\text{HS}}(q)$, quando calculado utilizando as equações 2.72, 2.73 e 2.74, toma a forma

$$F^{\text{HS}}(q; R_{\text{HS}}) = \frac{1}{1 + 24\eta (G(2q R_{\text{HS}})/2q R_{\text{HS}})} , \quad (2.75)$$

onde η é a fração de volume das esferas rígidas ($\eta \equiv 4/3 \pi n R_{\text{HS}}^3$) e $G(x)$ é dado por

$$G(x) = \frac{\alpha}{x^2} [\text{sen}(x) - x \cos(x)] + \frac{\beta}{x^3} [2x \text{sen}(x) + (2 - x^2) \cos(x) - 2] + \frac{\gamma}{x^5} \{-x^4 \cos(x) + 4 [(3x^2 - 6) \cos(x) + (x^3 - 6x) \text{sen}(x) + 6]\} , \quad (2.76)$$

onde

$$\alpha = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4} \quad (2.77a)$$

$$\beta = \frac{-6\eta (1 + \eta/2)^2}{(1 - \eta)^4} \quad (2.77b)$$

$$\gamma = \frac{\eta (1 + 2\eta)^2}{2(1 - \eta)^4} . \quad (2.77c)$$

É importante perceber que o raio das esferas rígidas R_{HS} não é obrigatoriamente igual ao raio das partículas (R). Para partículas que interagem efetivamente através de seu raio, $R_{\text{HS}} = R$. Contudo, R_{HS} pode assumir diferentes valores, como por exemplo $R_{\text{HS}} = R + \delta R$ para o caso de partículas que possuem estrutura *core-shell* onde a casca externa, de espessura δR , possui densidade eletrônica próxima ao meio que a envolve. Desta maneira, a distância mínima de aproximação entre duas partículas seria $d_{\text{min}} = 2(R + \delta R)$. Outra possibilidade, a qual foi utilizada nesta tese, é escrever o raio das esferas rígidas como sendo $R_{\text{HS}} = cR$, onde c é uma constante ($c \geq 1$). Este tipo de aproximação é o mais utilizado para o caso de partículas crescidas em matrizes, e leva

³⁴E, independentemente, Thiele [54]

em conta que o aparecimento de partículas durante o tratamento térmico depende da densidade de impurezas na região³⁵. Contudo, para utilizar $F^{\text{HS}}(q; R_{\text{HS}})$, é necessário que R_{HS} seja uma função conhecida de R .

Intensidade Total Espalhada da Aproximação LMA Usando o Modelo de Esferas Rígidas

A intensidade total espalhada para a aproximação LMA é obtida substituindo a equação 2.75 na equação 2.71. Se somente quantidades estatísticas são conhecidas sobre a amostra em estudo, o somatório no número de partículas \sum_j da equação 2.75 deve ser substituído por uma integral na distribuição de tamanhos $f(R)$, de forma que esta equação torna-se

$$I(q) = N \int_0^\infty f(R) |S(q; R)|^2 F^{\text{HS}}(q; R_{\text{HS}}(R)) dR, \quad (2.78)$$

onde $F^{\text{HS}}(q; R_{\text{HS}}(R)) \equiv F(q; R; c; \eta)$ é dado pela equação 2.75 com η sendo a fração de volume das esferas rígidas e $c \equiv R_{\text{HS}}/R$ é o parâmetro que leva em conta a separação mínima entre partículas. $S(q; R)$ é dado pela equação 2.70 e $f(R)$ é a distribuição de tamanhos das NPs. Neste trabalho, consideramos que as NPs obedecem uma distribuição de tamanhos *lognormal* [56], ou seja, $f(R)$ foi definida como

$$f(R) \equiv \frac{n_p}{\sqrt{2\pi}R\sigma} \exp\left[-\frac{(\ln R/\bar{R})^2}{2\sigma^2}\right], \quad (2.79)$$

onde n_p é o número de partículas, \bar{R} é o valor máximo da função de distribuição de tamanhos e σ é a largura da distribuição de tamanhos.

Tratamento dos Dados Experimentais

Antes de realizar a análise dos dados de GISAXS, é necessário tratar os dados experimentais a fim de compatibilizá-los com a forma usual de análise, ou seja, como curvas de intensidade×vetor de espalhamento³⁶. Como mostrado esquematicamente na figura 2.33, os detectores utilizado nas medidas de GISAXS deste trabalho são bidimensionais, e consistem em *Images Plates* (IPs). A distância entre a amostra e o detector também

³⁵Em outras palavras, esta aproximação considera que uma partícula de raio R utiliza impurezas de um volume de raio equivalente a cR para crescer, o que impossibilita o aparecimento de outra partícula próxima à ela.

³⁶Os dados brutos estão na forma intensidade×pixel (posição).

deve ser medida. O tratamento dos dados consiste nos seguintes passos:

Medir a intensidade espalhada da amostra: Esta medida deve ser feita monitorando, quando possível, a intensidade de raios X incidente na amostra. Na estação experimental utilizada para os experimentos de GISAXS deste trabalho, isto é feito através de um cintilador. A intensidade incidente serve como parâmetro para a normalização dos dados experimentais referente ao tempo de exposição e da corrente do anel de armazenamento. Em SAXS, o monitoramento da intensidade incidente é fácil de ser realizado, pois todo o feixe incidente atinge a amostra. Já em GISAXS, o monitoramento é mais difícil, pois como a amostra é colocada em um ângulo muito pequeno com relação ao feixe incidente, parte do feixe incidente pode passar por cima da amostra – ou mesmo por baixo – ou ainda ser absorvida pelo substrato. Assim, a intensidade incidente medida pelo cintilador pode não corresponder a intensidade total do feixe que ilumina a amostra.

Medir a intensidade espalhada parasita: O espalhamento parasita é o espalhamento devido a todos elementos ópticos da linha – como por exemplo as fendas presentes nas linhas de luz – somados ao espalhamento da própria amostra que não se refere ao espalhamento dos objetos em estudo – como por exemplo o espalhamento da matriz de encapsulamento (ou solução na qual encontram-se as partículas), espalhamento de superfícies ou interfaces, padrão de refletividade difusa, etc. Esta medida deve ser feita monitorando, quando possível, a intensidade de raios X incidente na amostra-parasita. A amostra que servirá para medir o espalhamento parasita deve ser mais parecida possível com o sistema em estudo – como por exemplo um filme do mesmo material que a matriz de encapsulamento da amostra em estudo, mas que não possui partículas.

Normalizar o padrão de intensidade pela sensibilidade da IP: os padrões da amostra e do parasita precisam ser corrigidos pela sensibilidade do detector, se o detector utilizado for uma IP. Este passo consiste em dividir a imagem 2D medida experimentalmente pela imagem 2D correspondente à sensibilidade da IP.

Normalizar os padrões pela intensidade incidente: os padrões da amostra e do parasita só podem ser comparados quando possuem a mesma intensidade incidente. No caso de GISAXS, onde o feixe incidente pode não atingir apenas a amostra, este procedimento deve ser feito com cuidado. A subtração da intensidade parasita devidamente normalizada é essencial para a obtenção da largura da

distribuição de tamanhos com precisão. Nos experimentos deste trabalho, o tamanho vertical do feixe incidente era bastante pequeno – cerca de 0,1 mm –, fazendo com que o feixe incidisse apenas na superfície da amostra. Assim, normalizamos os padrões utilizando a intensidade incidente medida no cintilador.

Subtrair do padrão de intensidade da amostra o padrão parasita: este procedimento faz com que o sinal proveniente do objeto espalhador em estudo – NPs, no nosso caso – seja isolado dos outros sinais.

Extrair as curvas (cortes) de intensidade/pixel. : Em SAXS, isto é realizado obtendo-se uma curva radial desde o centro do feixe direto até o maior valor de q desejado. Para GISAXS, o procedimento é um pouco diferente: Os cortes geralmente são tomados horizontalmente, a um ângulo α_f fixo, de forma que a componente q_z do vetor de espalhamento é constante ao longo deste corte. A componente deste vetor que varia é, portanto, q_y . São tomados vários cortes de diferentes α_f (neste trabalho usou-se entre 10 e 15 cortes) e simulados todos ao mesmo tempo. Este procedimento diminui a incerteza na obtenção de vários parâmetros utilizados para a aquisição das curvas melhorando a confiabilidade dos parâmetros de ajuste.

Transformar a escala em pixel para escala em q .

Desta forma, os dados estão prontos para serem analisados.

Análise de Dados de GISAXS

Para analisar os dados de GISAXS, foi realizado um ajuste dos dados experimentais utilizando a equação 2.78. O ajuste consistiu em minimizar a função χ^2 definida como

$$\chi^2 = \sum_i^{N^c} \sum_j^{N^{p.e.}} \frac{(I(q) - I^{\text{exp}}(q_{ij}))^2}{\sigma_{ij}^2}, \quad (2.80)$$

onde $I(q)$ é dado pela equação 2.78, $I^{\text{exp}}(q_{ij})$ é a intensidade obtida experimentalmente e σ_{ij} é o erro na obtenção da intensidade experimental. O somatório na variável j representa a soma nos $N^{p.e.}$ pontos experimentais referentes ao i -ésimo corte experimental. A minimização foi realizada variando-se os *parâmetros de ajuste* através de

uma rotina baseada no método de Levenberg-Marquardt. O programa utilizado foi escrito em *Fortran*³⁷. Os parâmetros utilizados no ajuste foram:

- η e c , relativos ao fator de estrutura do modelo HS ; $\eta \equiv 4/3 \pi n \langle R_{HS}^3 \rangle$ é a fração de volume das esferas rígidas e $c \equiv R_{HS}/R$ é o fator relativo à distância mínima de aproximação entre as NPs; Note que a fração de volume das esferas rígidas não é igual a fração de volume das NPs.
- \bar{R} e σ , relativos à função de distribuição de tamanhos proposta para o ajuste. A função utilizada está definida na equação 2.79, onde \bar{R} representa o raio cuja distribuição possui valor máximo e σ é a dispersão de tamanhos;
- A_0 , que representa um fator de escala multiplicativo comum a todos os cortes, que leva em conta todos os termos constantes de $I(q)$. A_0 não possui significado físico no nosso modelo.
- Também foi utilizado um *background* aditivo que possui valor que pode ser diferente em cada corte. Geralmente, a diferença entre os *backgrounds* dos diferentes cortes era menor do que 1%.

Para obter o melhor conjunto de parâmetros que minimizam χ^2 , vários valores iniciais para as variáveis foram testados.

2.4.4 Instrumentação

Todas as medidas de XRD e GISAXS apresentadas neste trabalho foram realizadas nas linhas de luz do LNLS. Elas foram realizadas, em sua maioria, na linha XRD2³⁸ do LNLS, localizada no dipolo D10A. Esta linha será explicada de forma resumida nas próximas seções.

Linha XRD2

A linha XRD2 do LNLS foi utilizada para a grande maioria dos experimentos de espalhamento de raios X deste trabalho. Ela trabalha numa faixa de energia que vai

³⁷O programa comercial IsGISAXS [47], utilizado comumente para análise de dados de GISAXS, possui apenas modelos bidimensionais para o *fator de estrutura*. Como não há programas comerciais que possibilitam um modelo tridimensional para análise de dados de GISAXS (pelo menos não do nosso conhecimento) tivemos que escrever um programa de ajuste dos dados de GISAXS que inclui correlações em três dimensões.

³⁸Utilizamos também a linha XRD1, para algumas medidas e testes.

desde 5 keV até aproximadamente 14 keV. Esta linha está representada na figura 2.36. Ao sair do dipolo, o feixe branco incide sobre um espelho revestido de Rh que serve

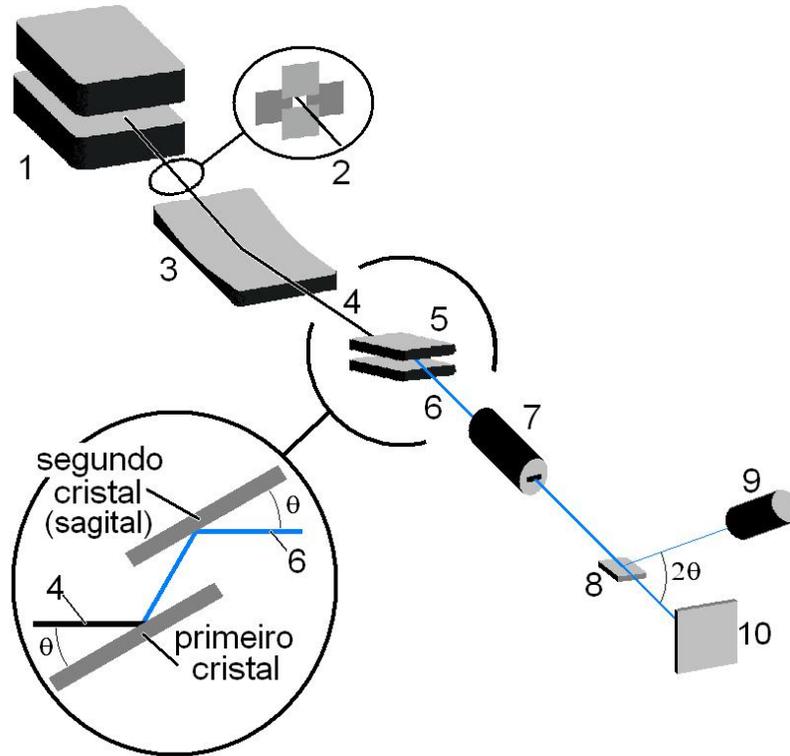


Figura 2.36: Esquema da linha XRD2 do LNLs: 1) Fonte de radiação (Dipolo D10A); 2) Fendas do feixe branco; 3) Espelho; 4) Feixe branco; 5) Monocromador; 6) Feixe monocromático; 7) Monitor (cintilador); 8) Amostra (colocada a 5° para XRD e a $0,5^\circ$ para GISAXS); 9) Detector de XRD (cintilador); 10) Detector de GISAXS (IPs). Inserção: Detalhe do monocromador da linha. O segundo cristal é curvado para que o feixe seja focalizado na direção horizontal.

para focalizar o feixe na direção vertical e também para remover harmônicos de maior energia ($E > 15$ keV). Em seguida, o feixe incide sobre o monocromador da linha, que é composto de dois monocristais de Si(111), selecionando a energia a ser utilizada através da *lei de Bragg* (equação 2.8). O segundo monocristal de Si que compõe o monocromador é curvado de forma a focalizar o feixe na direção horizontal (focalização sagital). A resolução em energia do monocromador é de $\Delta E/E \sim 4 \times 10^{-4}$. O feixe de raios X, agora monocromático, passa por um cintilador. Este cintilador utiliza o feixe espalhado por uma janela de *Kapton* para monitorar a intensidade do feixe incidente. Depois disto, o feixe chega à amostra. Para os experimentos realizados neste trabalho, não foram utilizados fornos, criostatos ou montagens especiais para as amostras. A

linha está equipada com um difratômetro *Huber* de 4+2 círculos, com plano de difração na vertical.

As medidas de XRD convencional foram realizadas nas energias de 8 e 8,5 keV – energias onde o fluxo de fótons da linha é maior – sendo que em sua maior parte foram realizadas em geometria coplanar com ângulo de incidência fixo em (5°). Algumas medidas de difração em amostras selecionadas não puderam ser feitas nesta geometria, e foram realizadas em geometria de transmissão (*Laue*). As medidas de XRD anômalo foram realizadas em três energias diferentes: 11003 eV, 11097 eV e em 11102 eV. Também foi utilizada a geometria coplanar para estes experimentos, onde o ângulo de incidência utilizado também ficou fixo em 5° . O detector utilizado nos experimentos de difração foi um detector *Cyberstar* com cintilador de NaI acoplado a uma fotomultiplicadora.

As medidas de GISAXS foram realizadas na energia de 8 keV. O ângulo de incidência utilizado para todas os dados deste trabalho foi de $0,5^\circ$, apesar do ângulo de $0,3^\circ$ também ter sido utilizado nos experimentos. O detector utilizado nas medidas de GISAXS foram IPs. A revelação das IPs foi realizada utilizando o equipamento *Storm 820* da *Molecular Dynamics – scanner a laser* com coletor de fótons de luz visível – e o programa *Storm Scanner Control v.5.0*, que transforma as imagens obtidas em gráficos de intensidade \times pixel. O tamanho do pixel utilizado foi de $200\ \mu\text{m}$. Também foi utilizado um detector de matriz de fotodiodo – chamado de *Pilatus* – para a aquisição de alguns padrões de intensidade de GISAXS em caráter de condicionamento deste detector. As medidas de GISAXS foram realizadas com várias distâncias entre a amostra e o detector (d_{ad}) – 341, 540 e 777 mm – que dependiam basicamente do tamanho médio esperado para as NPs para as amostras estudadas.

Detectores Utilizados

Os detectores utilizados nos experimentos de espalhamento de raios X foram:

Cintilador : Para medir a intensidade espalhada no experimento de XRD da linha XRD2, utiliza-se um detector *Cyberstar* com cintilador de NAI(Tl) acoplado a uma fotomultiplicadora. Este tipo de detector utiliza os feixes de raios X para excitar os elétrons, que reemitem radiação fluorescente em comprimentos de onda próximos à da luz visível. Os fótons fluorescentes são captados, então, por um fotodiodo acoplado a uma fotomultiplicadora. Cintiladores são detectores mais eficientes para medir a intensidade absoluta de um feixe de raios X do que câmaras de ionização. Isto porque o sinal proveniente de um cintilador é linear com a

intensidade do feixe, o que não ocorre para as câmaras de ionização. Um cintilador também é utilizado para monitorar a intensidade do feixe incidente na linha XRD2. Para monitorar a intensidade do feixe incidente, o cintilador utiliza o feixe espalhado por uma janela de *Kapton*.

Image Plates (IPs) : As IPs utilizadas neste trabalho consistem em filmes finos contendo cristais de BaFBr:Eu^{2+} . Estes cristais possuem uma grande diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução. Ao incidir um fóton de raios X, nestes cristais, os elétrons são promovidos à banda de condução e, então, aprisionados em níveis de energia existentes abaixo desta banda devido à presença de defeitos na estrutura do BaFBr. A desexcitação destes elétrons ocorre através da luminescência fotoestimulada, onde um feixe de laser com energia menor do que o *gap* entre as bandas de condução e de valência é utilizado para promover os elétrons aprisionados novamente para a banda de condução. Estes elétrons, então, emitem um fóton no visível e retornam à banda de valência. Para a aquisição dos dados utilizando IPs, utiliza-se um *scanner* que faz um mapa da intensidade de fótons emitidos em função da posição com o auxílio do feixe de laser. Apesar de serem extremamente mais baratas e simples quando comparadas com os detectores de matrizes de fotodiodos, elas possuem algumas desvantagens que podem dificultar a interpretação das medidas se não corrigidas de forma correta, como uma razoável propagação do sinal absorvido para regiões próximas da IP (chamada comumente de “*spread*”) e sensibilidade do filme dependente da posição (não linearidade). No caso estudado neste trabalho, a propagação do sinal não é um fator muito importante devido a suavidade das curvas de GISAXS para as amostras utilizadas. Já a sensibilidade das IPs tiveram que ser corrigidas. A correção é realizada dividindo o sinal medido para as amostras pelo sinal adquirido pelas IPs quando elas são irradiadas por uma fonte que emite radiação isotropicamente.

Pilatus : *Pilatus* é um detector composto por um arranjo bidimensional de fotodiodos. Quando um fóton de raios X é absorvido por um dos fotodiodos, a energia deste fóton é convertida em corrente. Há inúmeras vantagens em utilizar um detector de fotodiodo em relação a um detector de IP. Primeiro, este tipo de equipamento permite realizar um mapeamento bidimensional do espalhamento de raios X instantaneamente, pois não é necessário revelar a imagem, como no caso das IPs. A eficiência das contagens também é muito maior (em torno de $6\times$ mais rápida),

o que permite realizar medidas mais rápidas ou com melhor estatística. Não há propagação do sinal para pontos próximos ao lugar onde foi absorvido o feixe, como acontece no caso das IPs (“*spread*”), o que melhora a resolução experimental. Além disso, pode-se utilizar estes detectores para realizar experimentos *in situ*.

Capítulo 3

Teoria Clássica de Formação e Crescimento de Nanopartículas

Neste capítulo descreveremos resumidamente os processos termodinâmicos responsáveis pela separação de fases sofrida por soluções sólidas supersaturadas, as quais são base do crescimento de NPs semicondutoras em matrizes vítreas. Iremos descrever os processos de nucleação, crescimento e amadurecimento (*ripening*) de NPs dando ênfase ao sistema utilizado neste trabalho. Sugerimos para o leitor interessado as referências [57, 58, 59] (transições de fase, nucleação e crescimento), a referência [60] juntamente com suas referências (*review* em teoria de amadurecimento de *Ostwald*), o *review* de Barnard [61], em modelagem de NPs e o trabalho de Strobel [62] em simulações de crescimento de NPs usando o método de Monte Carlo.

3.1 Separação de Fases em Soluções Sólidas Supersaturadas

Soluções sólidas são fases sólidas formadas por mais de um tipo de átomo cujas proporções relativas destes átomos podem ser variadas dentro de um certo limite. Quando a quantidade de algum dos tipos de átomos diluído na solução sólida é maior do que o limite de solubilidade, a solução sólida é dita supersaturada. Soluções sólidas supersaturadas não representam o estado de menor energia livre do sistema, e tendem a se decompor. O limite de solubilidade geralmente depende da temperatura. No nosso trabalho, a solução sólida supersaturada era composta de átomos de Ge – com cerca de 12% em átomos – diluídos em uma matriz de sílica não estequiométrica –

com leve deficiência em oxigênio. O crescimento de NPs semicondutoras em matrizes vítreas está baseado na decomposição termodinâmica de soluções sólidas supersaturadas dielétrico/semicondutor através da difusão dos átomos semicondutores induzida por tratamento térmico.

Um diagrama de fases típico para soluções sólidas que apresentam intervalo de miscibilidade está mostrado nas figuras 3.1 (a) e (c). Há três regiões distintas neste diagrama. A região I, que está acima da curva de coexistência (linha contínua preta), a região II, que está sob a *spinodal* (linha tracejada preta, definida como a curva onde a segunda derivada da energia livre se anula) e a região III, localizada entre a curva de coexistência e a *spinodal*. Na região I, a solução sólida homogênea é estável e monofásica. Nas regiões II e III, a solução sólida monofásica não corresponde ao estado de menor energia livre. Isto pode ser visto da figura 3.1 (b), que representa a energia

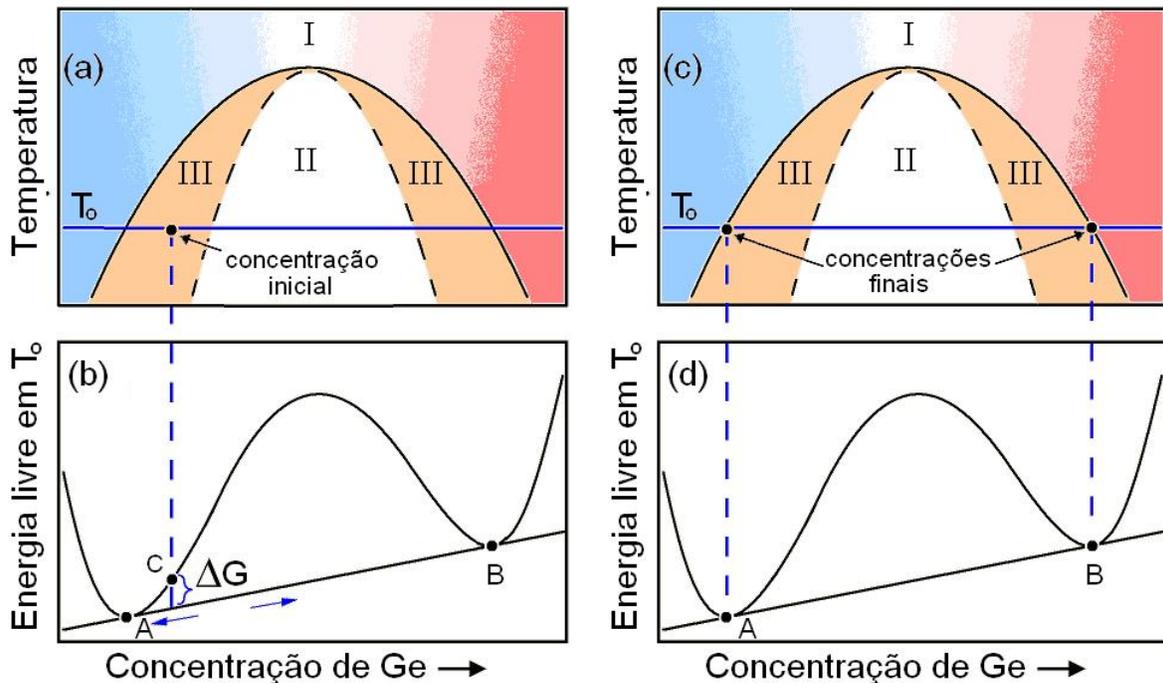


Figura 3.1: (a) e (c): Diagrama de fases para uma solução sólida que apresenta intervalo de miscibilidade. A região I representa a solução sólida homogênea estável e monofásica. A região II representa a região instável de decomposição *spinodal* e a região III representa a região metaestável de nucleação e crescimento. As linhas contínuas em preto representam a curva de coexistência. As linhas tracejadas em preto representam a curva *spinodal*. (b) e (d): Energia livre de Gibbs para a temperatura T_0 dada em (a) e em (c). Entre as regiões A e B, a solução sólida monofásica não representa a menor energia livre do sistema. (Adaptado da referência [58].)

livre da solução sólida para uma dada temperatura T_0 (linha contínua azul nas figuras

3.1 (a) e (c). Entre os pontos A e B da figura, a curva da energia livre da solução sólida se encontra acima da reta que é tangente a estes dois pontos. Assim, caso o sistema monofásico homogêneo possua concentração igual à dada no ponto C , por exemplo, a energia livre desta solução possui valor ΔG maior do que se o sistema fosse composto por duas fases cujas concentrações fossem aquelas dadas pelas concentrações dos pontos A e B . Sendo assim, o sistema tende a se decompor em mais de uma fase (fases correspondentes às concentrações de A e B , como mostrado na figura 3.1 (d)).

A forma com que a solução sólida irá se decompor depende da região no espaço de fases que ela se encontra. Por exemplo, consideremos um sistema cuja composição inicial é tal que o sistema se encontre na região *spinodal*. Qualquer linha que traçarmos unindo dois pontos adjacentes a este ponto¹ se encontrará abaixo da curva de energia livre para a solução sólida monofásica. Isto quer dizer que o sistema é instável no que diz respeito à pequenas variações locais na concentração da fase, pois elas levam à diminuição da energia livre total. Desta maneira, é favorável energeticamente que o sistema comece a se decompor nestas duas fases. Nenhuma barreira de energia é necessária para que a separação de fases ocorra, desde que os átomos tenham energia suficiente para difundir. Este processo é chamado de decomposição *spinodal*. À medida em que este processo evolui, a diferença entre as composições das duas fases aumenta. A interface entre elas durante a separação é difusa. Estes efeitos estão mostrados esquematicamente na figura 3.2.

Já na região III, o sistema se encontra em um estado metaestável. Se considerarmos o ponto C da figura 3.1 (b), vemos que uma reta que une dois pontos adjacentes a este ponto se encontra acima da curva da energia livre da solução sólida monofásica. Isto quer dizer que pequenas variações locais na concentração da solução sólida levam a um aumento da energia livre. Entretanto, há a possibilidade do aparecimento de inhomogeneidades localizadas cujas concentrações diferem significativamente da composição inicial e que levam à diminuição da energia livre – composição de fases dos pontos A e B . Neste caso é necessário transpor uma barreira de energia para que o processo de separação de fases se inicie. É necessário também que os átomos tenham energia suficiente para difundir. A segregação das novas fases ocorre através do aparecimento de pequenos núcleos discretos da fase minoritária, os quais possuem interface bem definida e estão aleatoriamente dispostos no interior da fase original. A energia necessária para a formação destes núcleos irá depender da competição entre o ganho de energia

¹Uma linha representa uma composição de fases dada pelas composições dos pontos de intersecção entre a linha e a curva da energia livre.

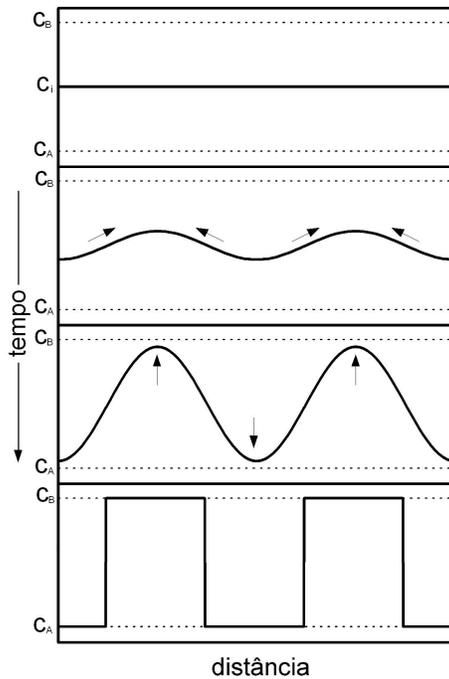


Figura 3.2: Variação do perfil de concentração para a decomposição *spinodal*. A medida que o tempo passa a diferença entre as concentrações das duas fases aumenta. A interface entre as fases é difusa. c_A e c_B representam as concentrações nos pontos A e B da figura 3.1 (b) e (d). c_i é a concentração inicial da solução sólida homogênea. (Adaptado da referência [58].)

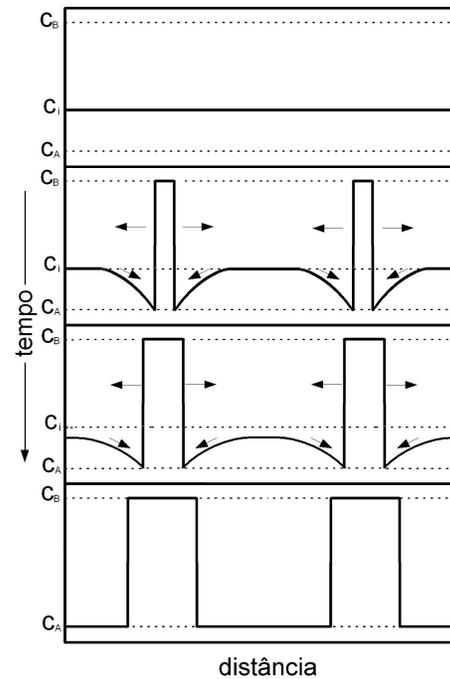


Figura 3.3: Variação do perfil de concentração para o processo de nucleação e crescimento. Depois do aparecimento do núcleo com interface bem definida, o mesmo irá crescer às custas do material na matriz até que as concentrações das duas fases c_A e c_B (referentes aos pontos A e B da figura 3.1 (d)) sejam alcançadas. c_i representa a concentração inicial da fase minoritária (concentração no ponto C da figura 3.1 (b), por exemplo). (Adaptado da referência [58].)

devido ao volume transformado e o custo energético para manter a interface entre as duas fases. Existe um tamanho crítico dos núcleos formados tal que é energeticamente favorável para o sistema que mais átomos se agreguem à fase recém formada. Núcleos menores do que o tamanho crítico são instáveis e tendem à se dissociar. As concentrações destas novas fases são dadas pelas concentrações dos pontos A e B da figura 3.1 (d). Um esquema mostrando a separação de fases mediante a nucleação e crescimento está mostrado na figura 3.3. Mais detalhes sobre este assunto serão dados na próxima seção. O processo de separação de fases em sistemas que consistem em soluções sólidas de sílica e Ge ocorre mediante a nucleação e crescimento mesmo para concentrações de Ge de até 40%, como reportado na literatura [6, 7].

3.2 Nucleação e Crescimento

Como dito na seção anterior, quando o sistema se encontra inicialmente na região III do diagrama de fases mostrado na figura 3.1 (a) e (c) e os átomos possuem energia suficiente para difundir dentro do material, a separação de fases ocorre através do aparecimento de pequenos núcleos com interfaces bem definidas dispostos de forma aleatória no interior da fase original. A energia necessária para a formação de um núcleo irá depender da competição entre as energias de volume e de superfície². A variação da energia livre ΔG associada à criação de um núcleo de volume V que possui área superficial A pode ser escrita como

$$\Delta G = \Delta G_v V + \gamma A , \quad (3.1)$$

onde ΔG_v é a diferença de energia livre por unidade de volume³ entre as fases homogênea – monofásica – e heterogênea – fases separadas – e γ é a energia por unidade de área para se manter a interface entre as duas fases transformadas. Para um núcleo esférico de raio r , a equação 3.1 fica

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma . \quad (3.2)$$

A figura 3.4 representa a energia livre em função do tamanho do núcleo. De lá vemos que a contribuição da energia de superfície do núcleo domina para pequenos valores de r . Isto indica que a formação de um núcleo de raio r aumenta a energia livre do sistema em $\Delta G(r)$ e, portanto, este processo não é espontâneo. Entretanto, ele pode ocorrer através de uma flutuação termodinâmica, com probabilidade proporcional à $\exp[-\Delta G(r)/k_b T]$ ⁴, onde k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do sistema.

Após ocorrer a formação do núcleo, o sistema tenderá a diminuir sua energia

²Esta é uma maneira simplificada de se tratar o problema, pois não leva em conta as interações entre núcleos e considera que as propriedades macroscópicas do material podem ser diretamente aplicadas aos materiais em escala nanométrica, o que não é verdade. Modelos teóricos de nucleação mais precisos tem sido propostos na literatura, como a teoria auto-consistente [63] e a teoria de Dillmann-Meier [64]

³Como a energia livre referente às novas fases é menor do que a energia livre da fase homogênea, ΔG_v é negativo.

⁴Este tipo de aproximação é válida somente para valores de r menores que r^* – teoria de nucleação de Volmer. No capítulo 10 da referência [57], o autor apresenta várias teorias clássicas de nucleação. Pode ser demonstrado que esta taxa é proporcional à um fator $\exp[-1/(\Delta x)^2]$, onde x pode ser temperatura de super-resfriamento – ou superaquecimento (isso se refere ao caso da nucleação ocorrer para fenômenos que possuem transições de fase com a temperatura) – ou o grau de supersaturação – dado por $\frac{c-c_e}{c_e}$ onde c é a concentração da solução e c_e a concentração de equilíbrio da solução.

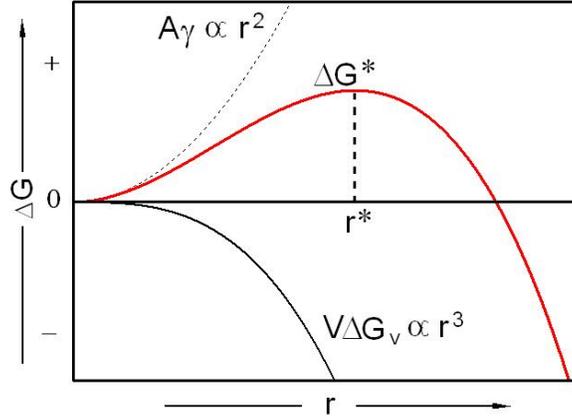


Figura 3.4: Gráfico da energia livre de Gibbs em função do raio r do núcleo formado. Para pequenos valores de r , a energia livre do sistema aumenta com o aparecimento do núcleo e, portanto, o processo não é espontâneo. Entretanto, ele ocorre com probabilidade $\exp[-\Delta G(r)/k_b T]$. Uma vez formado, o sistema tenderá novamente a diminuir a sua energia livre. Se o núcleo formado possuir raio menor que r^* , isto acontecerá através da diminuição do raio r , ou seja, fazendo com que o núcleo se redissolva. Se o raio r for maior que r^* isto acontecerá através do aumento de r , ou seja, através da inclusão de mais átomos no núcleo. (Adaptado da referência [58]).

livre. Ainda da figura 3.4, vemos que se o núcleo formado for menor que o raio r^* , a diminuição da energia livre acontecerá através da diminuição do raio r da partícula, ou seja, fazendo com que o núcleo se redissolva. Se, entretanto, o raio r do núcleo formado for maior do que o raio r^* , a diminuição da energia livre acontecerá quando o raio r aumentar, ou seja, quando mais átomos se juntarem ao núcleo. A inclusão de mais átomos nos núcleos formados depende da frequência de colisões entre os átomos e o núcleo, assim como da barreira energética para a ativação da difusão. Se o núcleo formado possuir raio muito menor do que r^* , ele será rapidamente dissolvido. Por outro lado, é estatisticamente pouco provável a criação de um núcleo com raio muito maior que r^* , de forma que somente os raios r muito próximos a r^* são geralmente considerados nos cálculos das taxas de nucleação. O raio crítico r^* pode ser encontrado através da derivada da equação 3.2 com relação à r , e possui valor igual a

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (3.3)$$

e o aumento da energia livre associado à formação de um núcleo de raio r^* é dado por

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2}, \quad (3.4)$$

que é a maior energia associada à formação de um núcleo (máximo de $\Delta G(r)$). Logo, a formação de um núcleo de raio r^* é menos provável com relação à núcleos com raio menor que r^* . É importante notar que r^* é um ponto de equilíbrio instável, ou seja, quando formado um núcleo de raio r^* , ou ele crescerá ou ele irá se dissolver.

A taxa de nucleação pode ser escrita de forma simplificada como o produto [58]:

$$N^* = f c^* , \quad (3.5)$$

onde $c^* = c_0 \exp[-\Delta G^*/k_b T]$ é a concentração de núcleos com tamanho crítico (c_0 é o número de átomos do soluto por unidade de volume) e f é a razão com que um núcleo crítico pode se tornar estável. f depende de quão frequente um núcleo de tamanho crítico pode receber um átomo proveniente da solução. Isto depende basicamente da área do núcleo e da rapidez da difusão. Para explicitar a dependência da energia de ativação da difusão e da temperatura em f , a escrevemos como $f = \omega \exp[-\epsilon/k_b T]$, onde ω é um fator que depende da frequência de vibração dos átomos e da área do núcleo crítico e ϵ é a energia de ativação do processo de difusão. Assim, 3.5 fica escrita como

$$N^* = \omega c_0 \exp[-\epsilon/k_b T] \exp[-\Delta G^*/k_b T] . \quad (3.6)$$

Uma vez que o núcleo atinge um tamanho superior ao crítico, a difusão e incorporação de mais átomos do soluto pelo núcleo faz diminuir a energia livre do sistema. À medida em que os núcleos são formados e que mais átomos são incorporados aos núcleos existentes, a supersaturação da solução sólida diminui, fazendo com que a diferença ΔG_v entre as fases homogênea e heterogênea diminua – equivalente a dizer que o ponto C da figura 3.1 (b) se aproxima de A . Deste modo, o tamanho do núcleo crítico r^* – equação 3.3 – aumenta e a energia livre necessária para sua formação ΔG^* – equação 3.4 – também aumenta. Como a taxa de nucleação é proporcional a $\exp[-\Delta G^*/k_b T]$, ela cai rapidamente com a diminuição da supersaturação, dando início ao chamado *estágio de crescimento* dos núcleos. Neste estágio os núcleos crescem às custas do material dissolvido na solução.

Durante o estágio de crescimento nas teorias clássicas, o número de núcleos permanece constante, e os raios dos núcleos crescem à medida em que mais átomos são incorporados à eles. A incorporação dos átomos do soluto ocorre através da difusão dos mesmos pelo material até encontrar a superfície dos núcleos. Podemos escrever o fluxo J de átomos do soluto que passa através de uma superfície esférica de raio x em

direção à um núcleo utilizando a primeira lei de Fick como [65]:

$$J = 4\pi x^2 D \frac{dc}{dx} , \quad (3.7)$$

onde D é o coeficiente de difusão dos átomos do soluto na temperatura T ($D = D_0 \exp[-\epsilon/k_b T]$) e c é a concentração do soluto na posição x . Estas e outras grandezas estão mostradas nas figuras 3.5 (a) e (b).

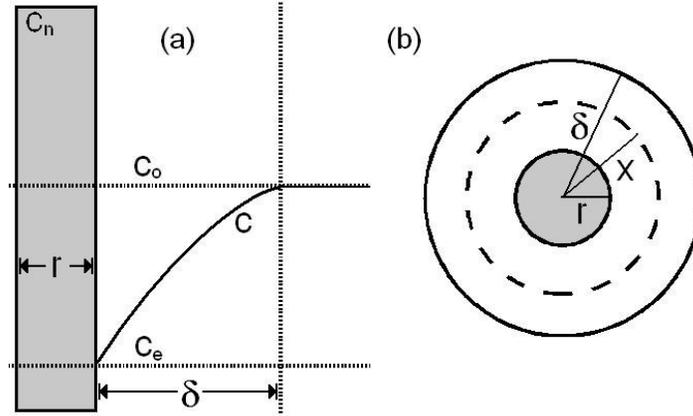


Figura 3.5: (a): Perfil de concentração para o crescimento controlado pela difusão. c_e representa a concentração de equilíbrio, c_0 a concentração inicial do soluto na solução sólida, δ é a espessura da camada de difusão, r é o raio do núcleo e c_n é a concentração do soluto no núcleo. (b): Esquema das variáveis envolvidas nos cálculos. r é o raio do núcleo, δ é a espessura da camada de difusão e x é a variável radial. (Adaptado da referência [65].)

Na equação 3.7, J é independente de x pois consideramos que a difusão dos átomos em direção ao núcleo encontra-se em estado estacionário. Integrando $c(x)$ desde $r + \delta$ (δ é a espessura da camada de difusão) até r em relação à x (ver figura 3.5) (a) obtemos

$$J = \frac{4\pi D r (r + \delta)}{\delta} (c_0 - c_e) \sim 4\pi D r (c_0 - c_e) , \quad (3.8)$$

onde c_0 é a concentração inicial do soluto e c_e é a concentração de equilíbrio do soluto. Na última passagem consideramos que a espessura da camada de difusão é muito maior do que o tamanho dos núcleos ($\delta \gg r$). O fluxo de átomos em direção ao núcleo, por outro lado, está relacionado com a taxa de crescimento do raio do núcleo através de

$$J = \frac{4\pi r^2}{v} \frac{dr}{dt} , \quad (3.9)$$

onde v é o volume molar do soluto na nova fase (fase do núcleo). Assim, juntando as equações 3.7 e 3.9 temos

$$\frac{dr}{dt} = \frac{Dv}{r}(c_0 - c_e) . \quad (3.10)$$

Considerando a diferença $c_0 - c_e$ aproximadamente constante no tempo, podemos integrar os dois lados da equação acima, obtendo assim que o raio r cresce com $(Dt)^{1/2}$. Um desenvolvimento mais rigoroso para a taxa de crescimento neste estágio fornece

$$r(t)^2 = r(0)^2 + 2 \frac{c_0 - c_e}{c_n - c_e} Dt \quad (3.11)$$

onde $r(0)$ é o raio do núcleo no instante que é formado, c_0 é a concentração inicial do soluto na solução sólida, c_e é a concentração de equilíbrio do soluto na solução, c_n é a concentração do soluto dentro do núcleo e D é o coeficiente de difusão na temperatura T de tratamento ($D = D_0 \exp [-\epsilon/k_b T]$).

3.2.1 Relação de *Gibbs-Thomson*

As equações 3.3 e 3.10 definiriam o raio crítico e as taxas de crescimento dos núcleos para qualquer intervalo de tempo se a concentração de equilíbrio c_e fosse constante no tempo. Entretanto, a concentração de equilíbrio depende do raio do núcleo crítico através da relação de *Gibbs-Thomson* – GT

$$c_e^r = c_e^{r\infty} \exp \left[\frac{2\gamma v}{k_b T r} \right] , \quad (3.12)$$

onde c_e^r é a concentração de equilíbrio de uma partícula de raio r e $c_e^{r\infty}$ é a concentração de equilíbrio do material *bulk* – interface de curvatura nula ($r = \infty$). A equação de GT reflete o aumento na energia livre de *Gibbs* devido à existência de uma tensão superficial relativa aos núcleos – no caso, devido à γ . Portanto, a diferença ΔG entre as energias livres das fases homogênea monofásica e heterogênea cairá para um valor dado por $\Delta G - 2\gamma v/r$, onde o termo $2\gamma v/r$ está relacionado à este aumento da energia livre de *Gibbs* devido à curvatura da interface dos núcleos de raio r . Como a solubilidade (ou concentração) de equilíbrio pode ser escrita como

$$c_e^{r\infty} = \exp \left[-\frac{\Delta G}{k_b T} \right] , \quad (3.13)$$

então

$$c_e^r = \exp \left[-\frac{\Delta G - 2\gamma v/r}{k_b T} \right]. \quad (3.14)$$

Rearranjando os termos da equação 3.14 e utilizando a equação 3.13, encontramos a equação 3.12.

A relação de GT pode ser entendida mais facilmente através da figura 3.6. Da figura vemos que a concentração de equilíbrio varia com o raio dos núcleos. À medida que o raio do núcleo diminui, maior é a energia livre associada à interface e, portanto, vemos que a concentração de equilíbrio é maior.

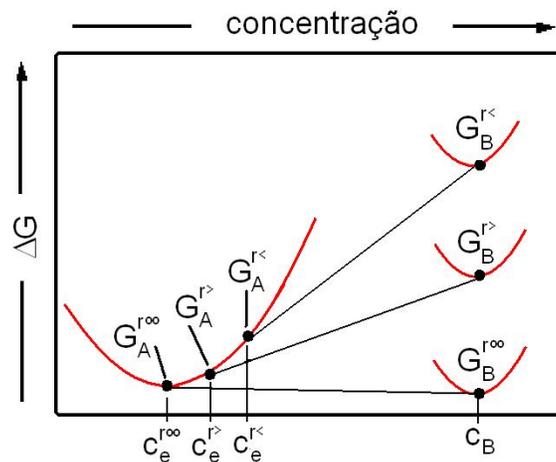


Figura 3.6: Gráfico da energia livre mostrando a concentração de equilíbrio devido ao efeito de *Gibbs-Thomson*. À medida que o raio do núcleo diminui, maior é a energia livre associada à interface e, portanto, maior será a concentração de equilíbrio.

Uma consequência muito importante da relação de GT pode ser obtida quando observamos o comportamento do termo $(c_0 - c_e)$ da equação 3.10. Primeiramente, lembramos que c_e , desta equação, deve ser substituído pelo c_e^r da equação 3.12. À medida em que o tempo passa, a concentração inicial c_0 cai para um valor c – que depende do tempo – devido tanto à formação dos núcleos quanto à incorporação dos átomos do soluto nos núcleos existentes. Agora consideremos a equação 3.10 quando a concentração c cai para um valor próximo à c_e^r . Escrevendo

$$c \equiv c_e^{r\infty} \exp \left[\frac{2\gamma v}{k_b T r_c} \right], \quad (3.15)$$

(onde r_c representa o raio de equilíbrio da concentração c) obtemos:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2Dv^2\gamma c_e^\infty}{k_b T r r_c} \left(1 - \frac{r_c}{r}\right), \quad (3.16)$$

onde fizemos a aproximação do expoente como

$$\exp\left[\frac{2\gamma v}{k_b T r}\right] \sim \left(1 + \frac{2\gamma v}{k_b T r}\right). \quad (3.17)$$

Da equação 3.16 podemos ver que, se $r < r_c$, $\frac{dr}{dt} < 0$ e a partícula tende a diminuir de tamanho. Entretanto, se $r > r_c$, $\frac{dr}{dt} > 0$ e a partícula tende a aumentar de tamanho. Este efeito, que tem como consequência as partículas maiores crescerem às custas do soluto proveniente das partículas de menores, é conhecido como *amadurecimento de Ostwald – Ostwald ripening* – e será discutido brevemente na próxima seção.

3.3 Amadurecimento de Ostwald (*Ostwald ripening*)

Da equação 3.16, vemos que núcleos cujos raios r são menores do que o raio crítico r_c são termodinamicamente instáveis e tendem a diminuir seu raio r com o tempo (pois $\frac{dr}{dt} < 0$), até eventualmente desaparecer. Já as partículas com raio $r > r_c$ crescem às custas do material redissolvido pelas partículas menores. Este efeito, porém ocorre apenas depois de que uma grande parte dos átomos do soluto já tenha se agregado aos núcleos existentes de forma que a concentração inicial c_0 tenha caído para valores próximos a c_e^r . A figura 3.7 mostra um esquema do efeito de *GT* no crescimento de núcleos com diferentes tamanhos.

Atribui-se à Lifshitz & Slyozov [66] e Wagner [67] a primeira teoria para o amadurecimento de *Ostwald* (conhecida como teoria LSW). Eles estudaram a cinética de separação de fases através da nucleação e crescimento em soluções sólidas supersaturadas onde a fração de volume da fase minoritária – soluto – era muito pequena – nominalmente igual a zero. Desde então, muitos trabalhos⁵ foram realizados com a finalidade de descrever a cinética de crescimento para sistemas com fração de volume finita. A cinética de crescimento, entretanto, muda muito pouco com a introdução da fração de volume finita, como demonstrado por Baldan na referência [60]. Como os

⁵Há vários trabalhos realizados sobre a teoria de amadurecimento de *Ostwald*. Para o leitor interessado, recomendamos o *review* de Baldan [60] – e referências contidas neste artigo – que compara várias das teorias propostas.

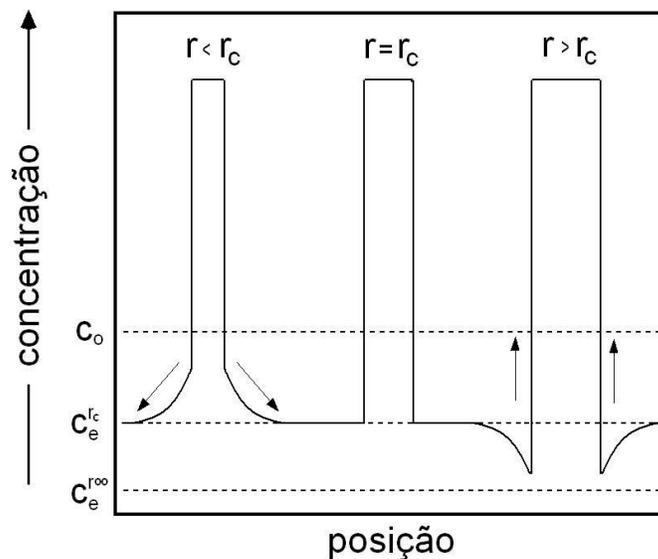


Figura 3.7: Efeito de *Gibbs-Thomson* no amadurecimento dos núcleos. Núcleos com raio $r < r_c$ são instáveis e tendem à se dissociar. Núcleos com raio $r > r_c$ tendem à crescer. Núcleos com $r = r_c$ não crescem mas também não dissociam. À medida em que o tempo passa, a concentração da solução sólida diminui e o raio crítico r_c aumenta.

expoentes temporais da teoria LSW não são funções da fração de volume η da fase minoritária, todos os expoentes obtidos nas diversas teorias são iguais. O que muda é apenas a amplitude das leis de potência, que são dependentes de η .

Podemos resumir a cinética da evolução do tamanho dos núcleos para as teorias de amadurecimento através da equação

$$r(t) = [r(0)^3 + k(\eta)t]^{1/3}, \quad (3.18)$$

onde $r(t)$ é o raio médio dos núcleos no instante de tempo t após o início do processo de amadurecimento, $r(0)$ é o raio dos núcleos no instante em que se inicia o processo de amadurecimento e $k(\eta)$ é uma constante que depende da fração de volume η do sistema. Há divergência na literatura sobre a forma da função $k(\eta)$ [60]. Entretanto, como dito anteriormente, os expoentes temporais da evolução de parâmetros como o raio médio, número de núcleos e fração de volume da fase minoritária permanecem inalterados. Diversos trabalhos na literatura mostram que a cinética de evolução dos parâmetros morfológicos como o tamanho, número de núcleos e fração de volume da fase minoritária é descrita de maneira bastante satisfatória pela teoria LSW. A dependência

de $r(t)$ com $t^{1/3}$ é consequência da linearização da relação de *GT* (equação 3.17).

3.3.1 Amadurecimento Utilizando a Forma Completa da Relação de *Gibbs-Thomson*

Tanto simulações numéricas quanto cálculos teóricos do amadurecimento de *Ostwald* falham em descrever *ensembles* reais de partículas de escala nanométrica quando o tamanho médio do *ensemble* é da ordem do coeficiente $2\gamma v/k_b T$ da equação 3.12, chamado de *comprimento de capilaridade* – que possui valor da ordem de 10 Å. Isto porque a aproximação da equação 3.17 realizada para se chegar à dependência assintótica do raio médio com o tempo de tratamento como $t^{1/3}$ não pode ser considerada, uma vez que ela não descreve mais satisfatoriamente a dependência da solubilidade com o tamanho das partículas [68]. Para partículas com raio entre 10 e 50 Å – tamanho típico dos raios encontrados neste trabalho – a solubilidade das partículas se torna fortemente não linear com $1/r$. Este efeito não é levado em conta na descrição clássica do mecanismo de amadurecimento, e ainda carece de uma solução matemática analítica. A cinética de crescimento proporcional a $t^{1/3}$ referente ao amadurecimento de *Ostwald* proposta pela teoria LSW – e teorias afins – é uma consequência da linearização da relação de *GT* (equação 3.17) e, portanto, quando esta aproximação não é mais válida, a cinética de crescimento tende a ser diferente.

Strobel *et al.*, na referência [62], estudou o crescimento de núcleos com tamanhos da ordem do comprimento de capilaridade através de simulações de difusão em três dimensões baseadas no método de Monte Carlo. O método, chamado de *Kinetic Three Dimensional Lattice Monte Carlo Method – K3DLMC*, consiste em simular uma rede tridimensional – matriz – onde os átomos do soluto ocupam substitucionalmente alguns sítios dos átomos da matriz. Através de simulações, considerando diferentes temperaturas⁶ T^s e tamanhos iniciais dos clusters, Strobel mostra que as interações utilizadas no modelo *K3DLMC* reproduzem o efeito de *GT* mesmo para tamanhos de núcleos muito pequenos, permitindo obter informações da cinética de crescimento em clusters com tamanhos da ordem do comprimento de capilaridade utilizando a forma completa da relação de *GT*. As simulações mostraram que o expoente de crescimento efetivo m_{ef} varia em função da temperatura T^s de tratamento térmico das simulações e em função do tamanho médio dos núcleos. Entretanto, Strobel mostra que as curvas

⁶A temperatura de tratamento térmico nas simulações realizadas estava relacionada à barreira energética adimensional $\varepsilon = \epsilon/k_b T$ relacionada à difusão dos monômeros – $D = D_0 e^{-\varepsilon}$.

obtidas para o expoente efetivo em função do raio médio r dos núcleos nas diferentes temperaturas de tratamento são iguais – dentro do erro estatístico intrínseco ao método de Monte Carlo – quando a escala em r é normalizada para a razão r/r_c – onde r é o raio médio dos núcleos e $r_c \equiv 2\gamma v/k_b T$. Os resultados da simulação para o expoente efetivo de crescimento em função da razão r/r_c mostraram que este expoente possui valor sempre menor do que o expoente $1/3$ obtido para o modelo LSW. Porém, o expoente efetivo nas simulações cresce com o aumento de r , tendendo ao valor $1/3$ para grandes valores de r/r_c . Das simulações realizadas, Strobel obteve para os expoentes efetivos valores que variam desde 0,17 até 0,26, onde a variação se devia apenas à temperatura T^s de tratamento térmico.

Cálculos utilizando a aproximação de campo médio para o amadurecimento de *Ostwald* levam à obtenção de parâmetros idênticos aos obtidos para a teoria LSW – e teorias similares à LSW considerando a fração de volume finita – quando a relação de GT é utilizada na forma linear. Baseado nisto, Strobel, neste mesmo trabalho, utilizou as configurações intermediárias das simulações pelo método *K3DLMC* – como a posição r_i e raio R_i dos núcleos – como dado de entrada para uma simulação baseada no método de campo médio com a finalidade de comparar a natureza cinética – *K3DLCM* – e termodinâmica – campo médio – destes dois métodos. Os resultados para os expoentes da densidade de partículas e também da cinética de crescimento mostraram serem similares para ambos os métodos. Quando, porém, comparados com a teoria de campo médio utilizando a relação de GT linearizada – teoria LSW – claramente é visto que a cinética é governada por um expoente diferente. Estas simulações mostraram a influência da utilização da forma completa da relação de GT na cinética de crescimento quando os núcleos possuem tamanhos próximos ao comprimento de capilaridade.

Apesar do trabalho de Strobel ter mostrado a importância de se utilizar a forma completa da relação de GT quando o tamanho das partículas é da ordem do comprimento de capilaridade, não há ainda trabalhos teóricos – de nosso conhecimento – na literatura que utilizam a forma completa da relação. Há, porém, vários trabalhos experimentais que utilizam decomposição termodinâmica de soluções sólidas supersaturadas para a formação e crescimento de NPs semicondutoras em matrizes dielétricas cujos expoentes de crescimento variam significativamente dos valores propostos pela teoria LSW. Os trabalhos de Glover ($m_{ef} \sim 0,08$) [69], Bonafos ($m_{ef} \sim 0,12$) [24] e Araujo ($m_{ef} \sim 0,15$) [42] em NPs de Ge em SiO₂, onde a solução supersaturada era preparada através de implantação iônica e o trabalho de Lipovskii ($m_{ef} \sim 0,11$) [70] em NPs de

CdSe encapsuladas uma matriz de fosfato são alguns exemplos disto. A maior parte destes trabalhos, entretanto, não está focada na cinética de crescimento das partículas. Apenas o artigo de Lipovskii [70] o autor procura fornecer uma explicação – semi-quantitativa – para a obtenção de expoentes de crescimento diferentes da teoria LSW para a cinética de formação das NPs em matrizes dielétricas.

Capítulo 4

Resultados Diretos para uma Amostra e Complementaridade das Técnicas

Neste capítulo apresentaremos os principais resultados obtidos através das técnicas de GISAXS, XRD e EXAFS, complementados com imagens de TEM, referentes a uma única amostra – a amostra #11 da tabela 2.2. A análise adotada para esta amostra representa o procedimento padrão de análise adotado para as outras amostras. Neste capítulo, mostramos a potencialidade da combinação das técnicas de Luz Síncrotron, as quais permitem a obtenção de informações estruturais que não são acessíveis através da análise individual das técnicas. No início de cada seção, apresentaremos uma pequena discussão sobre a análise realizada por aquela técnica.

4.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Apesar das imagens de TEM mostrarem diretamente a forma das NPs e fornecerem, através de uma análise estatística, o tamanho médio e a largura da distribuição de tamanhos destas NPs, a técnica de TEM é restrita no que diz respeito ao comportamento de toda a amostra. Deve-se notar também que o tamanho médio e a largura da distribuição de tamanhos depende fortemente da espessura da amostra na região onde a análise estatística está sendo realizada [24]. Desta maneira, imagens obtidas em diferentes regiões da amostra podem fornecer resultados distintos. Enquanto que as menores NPs (que possuem estrutura cristalina) são mais facilmente vistas nas regiões mais finas das amostras preparadas para a utilização de TEM – pois apresentam as

franjas de interferência típicas de materiais cristalinos mesmo quando as mesmas não estão com a estrutura cristalina totalmente alinhada com o feixe de elétrons – nas regiões mais espessas elas dificilmente são distinguidas da matriz.

A falta de resolução em profundidade é uma outra característica de TEM que dificulta a obtenção da distribuição de tamanhos. As imagens de TEM são projeções bidimensionais de uma amostra tridimensional, onde a dimensão colapsada é aquela percorrida pelo feixe eletrônico. Assim, duas NPs que se encontram alinhadas na direção do feixe podem dar a impressão de ser uma única partícula, com tamanho e formato que depende do grau de alinhamento entre elas e o feixe [25]. Para minimizar este efeito, é necessário analisar uma região muito fina da amostra. Nas amostras que utilizamos, este efeito é muito grande pois há uma grande concentração de NPs, e as mesmas se encontram muito próximas às outras.

No caso estudado neste trabalho, a relativamente pequena diferença da densidade eletrônica entre as NPs e a matriz de sílica impõe mais um obstáculo para a análise das regiões mais espessas da amostra. Nestas regiões, o contraste eletrônico entre as NPs e a matriz diminui bastante. Para aumentar este contraste, pode-se utilizar o modo de campo claro (*bright field*), apresentado de maneira simplificada na seção 2.2. Contudo, a seleção de uma pequena banda passante no espaço recíproco – princípio do *bright field* – produz um alargamento das bordas das NPs no espaço real. Como não é necessário somente distinguir as NPs para se fazer uma análise estatística do tamanho médio e da distribuição de tamanhos, mas também encontrar com precisão suas bordas a fim de se obter estas informações, este modo de observação facilita a visualização das NPs mas aumenta a incerteza na obtenção da distribuição de tamanhos.

Por fim, TEM é uma técnica inerentemente destrutiva. O procedimento de preparação da amostra para a análise por TEM pode, inclusive, modificar as propriedades da amostra de várias formas como, por exemplo, induzir a amorfização de uma camada da amostra – durante o polimento iônico – ou ainda realizar um *annealing* local durante o polimento iônico ou durante a análise usando o feixe eletrônico. A amostra preparada para TEM também torna-se inutilizável em outras técnicas.

4.1.1 Principais Resultados de TEM

Neste trabalho, a técnica de TEM foi utilizada para vários fins. O principal, entretanto, foi verificar a formação das NPs de forma inequívoca. Porém esta técnica forneceu outras informações que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Esta técnica foi decisiva para orientar o processo de otimização da preparação das amostras.

As imagens de TEM forneceram informações sobre:

- o efeito de *condensação de Ge* [71, 72, 73] que ocorreu nas amostras quando as mesmas eram tratadas em atmosferas contendo O_2 . A condensação de Ge ocorre quando o O proveniente da atmosfera de tratamento penetra no filme e se liga ao Si da matriz. Como a ligação Si-O é energeticamente favorável com relação à ligação Ge-O, ocorre uma difusão do Ge da superfície externa para o interior do filme induzida pela migração do Si do interior do filme para a superfície externa. A difusão do Ge faz com que o filme, que antes possuía concentração constante de Ge em seu interior, possua uma região onde o Ge proveniente da superfície externa do filme se acumula. Este aumento da concentração de Ge em uma pequena região do filme provoca a formação, nesta região, de NPs muito maiores do que as formadas nas regiões onde a concentração de Ge não foi alterada. Inicialmente, este efeito não foi percebido através dos resultados obtidos de outras técnicas. O efeito da condensação de Ge ocorreu quando a atmosfera de tratamento térmico possuía O_2 . Não observamos este efeito quando a atmosfera foi trocada por Ar analítico.
- a formação de NPs de forma aproximadamente esférica para a grande maioria das partículas observadas. Além disso, a forma da distribuição de tamanhos obtida por TEM para as amostras estudadas pode ser aproximada por uma função *lognormal*¹. Este resultado sustenta a aproximação feita para a análise de GISAXS que considera um *ensemble* de NPs esféricas com distribuição de tamanhos *lognormal*.
- a formação de NPs com estrutura cristalina idêntica ao diamante. Além disso, imagens de microscopia eletrônica mostram que algumas NPs são compostas por mais de um domínio cristalino e também algumas possuem defeitos de *twinning*, efeito encontrado também na referência [20] em NPs de GeSi encapsuladas em sílica.

¹A diferença entre as formas das distribuições de tamanhos *lognormal* e gaussiana é muito pequena considerando a distribuição de tamanhos obtida através da técnica de GISAXS. Optamos, portanto, pela distribuição de tamanhos *lognormal* visto que esta distribuição vai a zero quando $D \rightarrow 0$. A referência [56] apresenta uma discussão sobre a utilização da função *lognormal* como modelo de distribuição de tamanhos de NPs.

- a inexistência da formação de NPs de Si na região da sílica depositada sobre o filme dopado com Ge. Apesar da diferença de densidade eletrônica entre o Si e a sílica ser muito pequena, nas regiões mais finas das amostras preparadas para TEM não encontramos as franjas típicas que ocorrem quando há NPs com estrutura cristalina. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos através da técnica de Raman em nossas amostras (ver apêndice C), onde não observamos picos referentes às ligações Si-Si. NPs amorfas de Si poderiam ainda existir nesta região, segundo as imagens de TEM, embora o resultado de Raman não aponte nesta direção. Contudo, mesmo se existissem, a presença de NPs amorfas de Si no filme de sílica não influenciaria os resultados de nenhuma técnica utilizada neste trabalho.

4.1.2 Resultados na Amostra #11

Como mostrado na figura 4.1 (b) e (c), as NPs formadas após o tratamento térmico possuem forma esférica e, neste estágio de crescimento, possuem estrutura cristalina. Realizando uma análise estatística sobre 173 NPs localizadas sobre uma área relativamente grande da amostra, podemos encontrar o tamanho médio das NPs (D_0) e a largura da distribuição de tamanhos (σ). Estes resultados estão mostrados na tabela 4.1.

4.2 GISAXS

Em contraste com as técnicas de microscopia eletrônica ou de varredura por sonda, as técnicas de espalhamento de raios X como SAXS e GISAXS são capazes de provar um número extremamente grande de NPs, permitindo a obtenção de informações como a forma, tamanho médio e distribuição de tamanhos de uma maneira muito mais precisa do ponto de vista estatístico. Elas também fornecem informações sobre a correlação entre as posições das partículas, permitindo a obtenção da distância média de aproximação entre elas. Estas técnicas podem ser utilizadas ainda em diferentes ambientes, sendo possível observar *in situ* fenômenos físicos como crescimento de partículas e deposição de filmes, além de permitir o acompanhamento de reações químicas que levem à formação de partículas. Para experimentos utilizando Luz Síncrotron, é possível realizar medidas de (GI)SAXS ressonante, o que permite obter informações com contraste químico.

GISAXS, em especial, pode ser aplicado ao estudo de amostras depositadas sobre

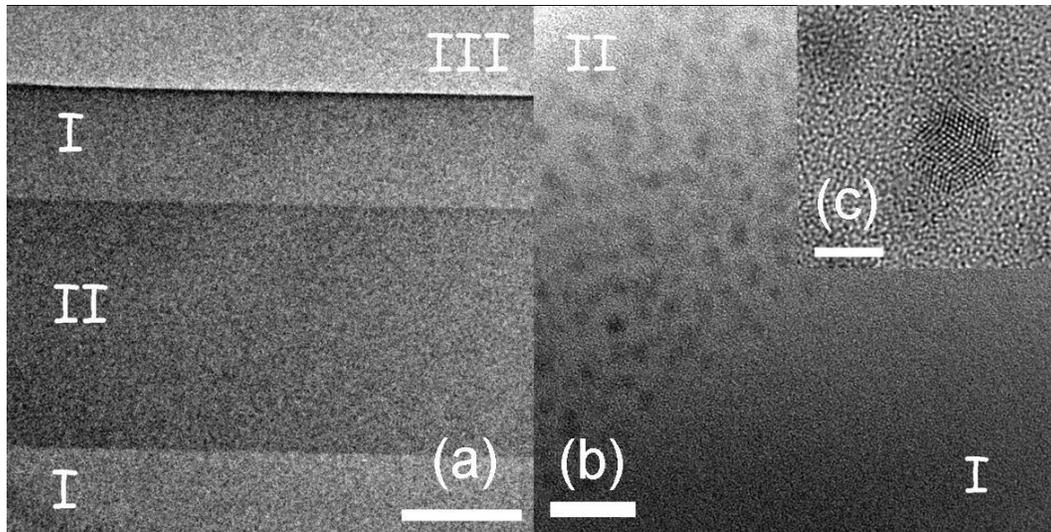


Figura 4.1: Imagens de TEM em diferentes magnificações da amostra #11 (ver tabela 2.2). Os filmes de sílica não dopados com Ge estão rotulados com I nas figuras (a) e (b). Os filmes contendo NPs estão rotulados com II. Em (a) estão mostradas as diferentes camadas depositadas (seção 2.3). A cola, utilizada na preparação das amostras de TEM, está rotulada com III. Em (b) está mostrada a interface entre os filmes de sílica e o filme de sílica contendo NPs, onde podemos ver que as NPs estão homoganeamente distribuídas ao longo do filme dopado. Em (c) está mostrada uma NP aproximadamente esférica que apresenta estrutura cristalina na fase diamante. As barras de escalas correspondem a $0,4 \mu\text{m}$ em (a), 200 \AA em (b) e 50 \AA em (c).

um substrato relativamente espesso – como filmes, ilhas ou partículas encapsuladas em filmes finos – sem requerer preparação de amostras para medidas de SAXS convencional (por transmissão). Variando-se o ângulo de incidência α_i , pode-se ainda provar diferentes profundidades da amostra, permitindo a realização de medidas de rugosidade de superfícies/interfaces e de partículas encapsuladas em filmes espessos.

Neste trabalho, utilizamos a técnica de GISAXS para estudar o tamanho médio, a distribuição de tamanhos e a distância média entre partículas. Como a maior parte das amostras foram crescidas sobre substratos espessos de Si(111), GISAXS mostrou ser a melhor opção para realizar o estudo sem necessitar preparação das amostras.

4.2.1 Arranjo Experimental para a Amostra #11

A medida de GISAXS na amostra #11 foi realizada na linha XRD2 do LNLS, utilizando o feixe de raios X com energia de 8000 eV. O ângulo de incidência entre o feixe e a superfície da amostra foi de $0,5^\circ$. A distância entre a amostra e o detector utilizada nesta medida foi de 777 mm, e o detector utilizado foi uma *image plate* (IP).

A amostra parasita utilizada foi medida nas mesmas condições, e consistia em um filme de sílica depositado sobre um substrato de Si(111), crescido em condições similares à da amostra #11.

4.2.2 Resultados da Amostra #11

A figura 4.2 mostra o padrão de intensidade bidimensional obtido para a amostra #11 (a), juntamente com o padrão de intensidade medido para uma amostra crescida nas mesmas condições que a amostra #11, porém sem ser tratada termicamente (b) – amostra como depositada. Ao comparar diretamente estes dois padrões, torna-se

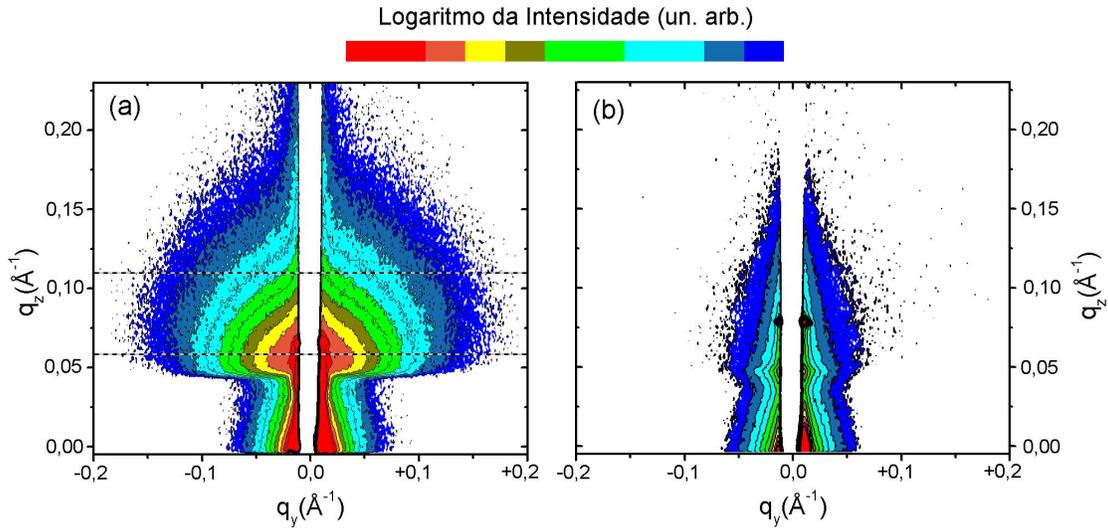


Figura 4.2: Padrões de intensidade de GISAXS da amostra #11 (a) e de uma amostra como depositada (b). Da comparação ente os padrões, podemos ver o forte espalhamento devido às NPs em (a). As linhas pontilhadas em (a) representam os valores máximo e mínimo de q_z dos cortes utilizados para o ajuste dos dados (apresentados na figura 4.3). O detector, nas medidas de GISAXS, é colocado no plano $q_z - q_y$. As linhas brancas verticais representam a sombra do *beamstopper*, utilizado para evitar a saturação do detector.

evidente o espalhamento – e, portanto, a presença – de NPs na amostra #11. O padrão da amostra como depositada, inclusive, mostrou-se muito parecido com o padrão da amostra parasita, que era composta por um filme de sílica depositado sobre um substrato de silício. Isto indica que não há a formação de NPs durante a deposição dos filmes, o que corrobora com os resultados obtidos por TEM². O sinal da amostra

²Podemos apenas afirmar isto dentro do limite de resolução das técnicas. Tanto TEM quando GISAXS não são muito sensíveis a tamanhos de partículas muito pequenos.

como depositada é essencialmente composto pela superposição entre o padrão do feixe refletido e o espalhamento difuso na superfície rugosa do filme. As linhas verticais brancas ao longo de q_z localizadas em $q_y = 0$ nas figuras 4.2 (a) e (b) representam a sombra do *beamstopper* utilizado para evitar a saturação das IPs devido ao feixe direto e ao feixe refletido na superfície externa do filme.

Para obter os padrões de intensidade $\times q_y$ para vários valores diferentes de q_z , adotamos o procedimento descrito na seção “Tratamento dos Dados Experimentais” (seção 2.4.3, página 81). As linhas pontilhadas presentes na figura 4.2 (a) representam os limites superior e inferior de q_z utilizados para a extração dos cortes experimentais. Os cortes selecionados para a análise de dados estão mostrados na figura 4.3 (pontos). Uma análise mais cuidadosa dos padrões de GISAXS mostrados na figura 4.3 mostra um

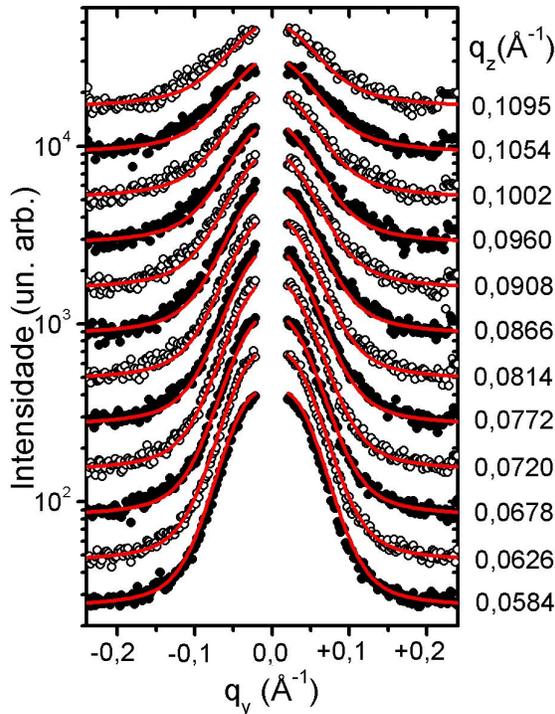


Figura 4.3: Padrões de intensidade GISAXS experimentais da amostra #11 (pontos brancos e pretos) juntamente com o ajuste realizado usando o modelo proposto (linhas vermelhas, ver texto). O ajuste das curvas foi simultâneo.

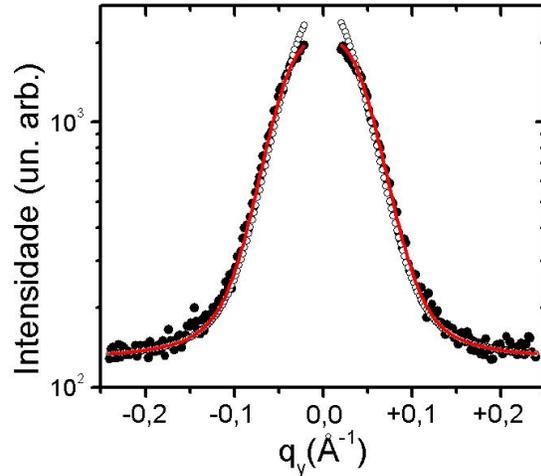


Figura 4.4: Efeito da correlação entre partículas na intensidade espalhada para a primeira curva da figura 4.3. Os pontos experimentais estão em preto. O ajuste utilizando o efeito de correlação está mostrado na curva vermelha. Não considerando a correlação, o perfil de intensidade simulado superestima a intensidade espalhada para pequenos valores de q_y (pontos brancos).

pequeno efeito resultante da correlação entre posições das NPs³, o qual é responsável

³Este efeito é muito mais facilmente visto no espalhamento das amostras que contém NPs pequenas.

pela diminuição da intensidade espalhada para pequenos valores do vetor de espalhamento \vec{q} . Este efeito pode ser visto nos três cortes de menor q_z da figura 4.3. Para mostrar como ele interfere no ajuste dos dados, simulamos o perfil de espalhamento do primeiro corte da figura 4.3 ($q_z = 0,0584 \text{ \AA}^{-1}$) considerando e desconsiderando o efeito de correlação entre partículas. O resultado desta simulação está mostrado na figura 4.4. Sem considerar a correlação, a intensidade espalhada para valores pequenos de q_y e q_z torna-se maior do que a observada experimentalmente. Esta variação na intensidade observada não pode ser compensada modificando-se os outros parâmetros de ajuste. Qualquer tentativa de simular os dados experimentais sem a introdução do termo de correlação não produz um bom ajuste. Podemos ver também que não há a presença de ombros ou oscilações nos perfis de intensidade para a região de valores intermediários de q_y , o que indica uma relativamente alta dispersão de tamanhos das NPs. Os cortes mostrados na figura 4.3 foram ajustados utilizando a equação 2.78 para a intensidade espalhada. Detalhes do ajuste de dados estão descritos na seção “Análise de Dados de GISAXS” (seção 2.4.3, página 83). Parâmetros morfológicos como o diâmetro médio D_0 ⁴, dispersão de tamanhos σ , a aproximação mínima $D_{\text{HS}} \equiv cD$ entre NPs e a fração de volume das esferas rígidas η foram usados como parâmetros de ajuste. O motivo de realizar os ajustes simultâneos de várias curvas é reduzir a correlação entre os parâmetros. Este procedimento diminui a incerteza na obtenção das variáveis de ajuste. Os parâmetros obtidos através do ajuste estão mostrados na tabela 4.1.

Parâmetro		TEM		GISAXS	
\bar{D}	máximo de $f(D)$	-	-	46(6)	parâmetro de ajuste
D_0 (Å)	tamanho médio das NPs	61(6)	média sobre 173 NPs	55(4)	$= \langle D \rangle = \bar{D} e^{\sigma^2/2\bar{D}^2}$
σ/D_0	dispersão de tamanhos	0,27(3)	$\sqrt{\langle D_0^2 \rangle / \langle D_0 \rangle^2 - 1}$	0,25(4)	parâmetro de ajuste
σ (Å)	largura de $f(D)$	16(2)	$\sqrt{\langle D_0^2 \rangle - \langle D_0 \rangle^2}$	14(2)	$\sigma/D_0 \times D_0$
c	fator de aprox. entre NPs	-	-	1,35(12)	parâmetro de ajuste
η	fração de volume das HS	-	-	0,34(3)	parâmetro de ajuste
D_{NP} (Å)	distância média entre NPs	-	-	113(16)	$= \frac{c\langle D \rangle}{\eta^{1/3}} e^{\sigma^2/D^2}$

Tabela 4.1: Resultados obtidos por TEM e GISAXS para a amostra #11. A coluna mais à direita representa os parâmetros morfológicos que podem ser obtidos através dos dados de GISAXS. Os cálculos para os parâmetros morfológicos que não são de ajuste estão mostrados no apêndice A.

Outros parâmetros morfológicos, derivados dos parâmetros de ajuste de dados de

⁴O parâmetro de ajuste utilizado, na verdade, é o diâmetro \bar{D} onde a função de distribuição de tamanhos possui o valor máximo. O valor médio do diâmetro D_0 depende da forma da distribuição de tamanhos.

GISAXS, estão também mostrados na tabela 4.1. Os cálculos para estes parâmetros estão mostrados no apêndice A.

4.3 XRD

XRD é a mais bem estabelecida técnica de caracterização estrutural, utilizada principalmente em materiais que apresentam estrutura cristalina. Para estes materiais, XRD fornece informações sobre o empacotamento atômico, identidade química e posição dos átomos dentro da célula unitária, além de informações sobre as deformações da rede, orientações preferenciais, tamanhos médios de cristalitos e quantidade relativa de fases presentes na amostra. Já em materiais nanoestruturados, onde a estrutura cristalina está confinada a apenas uma pequena região do espaço, as informações fornecidas por XRD são bastante restritas e devem ser interpretadas com bastante cuidado. Nestes materiais, as informações estão basicamente relacionadas com a posição – relacionado ao parâmetro de rede médio – e com a largura – relacionado ao tamanho médio e microdeformação – dos picos de difração.

4.3.1 Arranjo Experimental para a Amostra #11

Medidas de XRD foram realizadas na amostra #11 com o intuito de verificar a cristalização das NPs. As aquisições foram feitas na linha XRD2 do LNLS, utilizando um feixe de raios X de 8000 eV. Também foi medida XRD em uma amostra como depositada (sem tratamento térmico), para fins de comparação. Nos experimentos, foi usada geometria coplanar com ângulo de incidência fixo. O sinal de difração foi maximizado para as reflexões (220) e (311) fixando o ângulo de incidência em 5° . Uma vez que a estrutura cristalina de diferentes NPs estão aleatoriamente orientadas na amostra, ou seja, não há direção preferencial para a cristalização, as varreduras foram realizadas variando-se apenas o ângulo 2θ do detector. Medidas de XRD ressonante também foram realizadas na linha XRD2 do LNLS. As energias utilizadas foram $E_1 = 11003$ eV e $E_2 = 11097$ eV. A obtenção das correções real e imaginária do fator de espalhamento atômico do Ge nestas energias foram obtidas utilizando o procedimento descrito na seção “Análise de Dados de XRD Ressonante” (seção 2.4.2, página 63). Nestes experimentos também foi utilizado a geometria coplanar com ângulo de incidência fixo em 5° , variando-se apenas o ângulo de detecção 2θ .

4.3.2 Resultados da Amostra #11

A figura 4.5 (a) mostra os padrões de difração para a amostra #11 (curva preta) e para a amostra como depositada (curva vermelha). Dela podemos observar a ausência

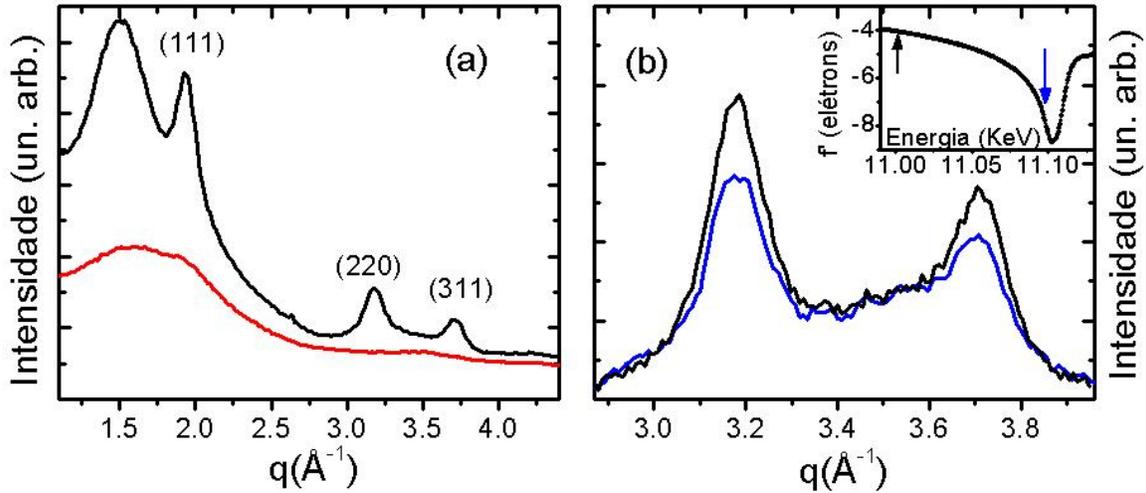


Figura 4.5: (a): Padrões de XRD da amostra #11 (linha preta) juntamente com o da amostra como depositada (linha vermelha). Entre parênteses estão os índices de Miller das reflexões da estrutura do diamante (grupo espacial $Fd\bar{3}m$) da liga GeSi. (b) Padrões de XRD da amostra #11 utilizados para a análise de XRD ressonante. As energias correspondentes às medidas são $E_1 = 11003$ eV (linha preta) e $E_2 = 11097$ eV (linha azul), próximas à borda K do Ge. A correção real f' do fator de espalhamento atômico está mostrado na inserção desta figura. As flechas preta e azul correspondem às energias utilizadas do feixe incidente. Para obter f' , adotamos o procedimento mostrado na seção de análise de dados de XRD ressonante (2.4.2). A correção imaginária f'' deste fator para o Ge não possui valor significativo para as duas energias, enquanto que o fator de espalhamento do Si permanece constante neste intervalo de energia.

de picos de difração para a amostra como depositada. Neste padrão há apenas um halo muito largo, centrado em $q \sim 1,6 \text{ \AA}^{-1}$ que estende-se desde o início do difratograma até aproximadamente $2,5 \text{ \AA}^{-1}$. Isto indica que os filmes de sílica e de sílica dopada com Ge são inicialmente amorfos. Depois do tratamento térmico, vemos que três picos, correspondentes aos planos (111), (220) e (311) da estrutura diamante, aparecem no padrão de difração. Além destes picos, o halo correspondente ao espalhamento da matriz amorfa ainda pode ser visto. Podemos perceber que não há mais nenhuma fase cristalina além da fase diamante após o tratamento térmico.

Da largura do pico (220) do difratograma da figura 4.5 (a), previamente isolado do *background* inhomogêneo produzido pelo espalhamento da matriz amorfa, podemos

estimar o tamanho médio de cristalito utilizando a equação 2.42. O valor obtido foi de 47(5) Å. Como discutido na seção “Análise de Dados de XRD Convencional” (seção 2.4.2, página 59), este resultado refere-se ao limite superior do tamanho médio de cristalito obtido por XRD. Isto porque a equação 2.42 considera que as contribuições para o alargamento de pico referentes a um possível gradiente do parâmetro de rede e devido à resolução experimental são desprezíveis quando comparadas ao alargamento devido ao tamanho do núcleo cristalino. Porém, esta é uma boa aproximação para o nosso caso, pois estas contribuições são mais de 10 vezes menores do que o alargamento devido ao tamanho.

O *background* inhomogêneo produzido pela matriz amorfa na região do espaço q onde os picos (111) e (311) estão localizados impede a obtenção precisa do valor do tamanho médio de cristalito através da análise destes picos. Uma tentativa para ajustar estes picos utilizando como *background* o espalhamento referente à amostra como depositada leva a valores muito próximos ao obtido para o pico (220). Porém, a incerteza na obtenção destes resultados é muito maior, visto que depende muito da forma que é realizada a subtração do *background*. Este *background* impede também uma estimativa da largura da distribuição de tamanhos por XRD. Como já mencionado na seção referente à análise de dados de XRD convencional (seção 2.4.2, página 59), o perfil do pico é pouco sensível à forma da distribuição de tamanhos. Portanto, mesmo para o pico (220), onde o *background* é menos inhomogêneo, esta informação não pode ser obtida. Utilizamos um ajuste Gaussiano para analisar os picos de difração.

Quanto à posição dos picos de difração, vemos que todos eles estão deslocados cerca de 1,1% para valores maiores do vetor de espalhamento q quando comparados com os picos do Ge *bulk*. Isto significa que há uma contração do mesmo valor (1,1%) no parâmetro de rede das NPs com relação ao parâmetro de rede do Ge *bulk*. Esta contração pode ser causada ou pela incorporação do Si nas NPs ou por efeitos de tensões compressivas sentidas pelas NPs. Usando a posição do pico (220) encontramos o valor do parâmetro de rede médio das NPs como sendo $a' = 5,587$ Å. É importante lembrar que o valor do parâmetro de rede obtido através das medidas de XRD é bastante confiável. Porém, como mostrado na equação 2.39, ele depende tanto da composição das NPs quanto da tensão sentida por elas. Se considerarmos que as NPs não estão sob o efeito de tensões, podemos utilizar a equação 2.38 para obter uma concentração de Ge nas NPs equivalente a 0,71(2). Para identificar se a causa deste deslocamento está relacionada com a incorporação de Si nas NPs ou se elas encontram-se tensionadas,

foram realizadas medidas de XRD ressonante na vizinhança da borda K do Ge. A figura 4.5 (b) mostra os padrões obtidos nas medidas.

A análise dos dados das medidas de XRD ressonante foi realizada utilizando um ajuste Gaussiano dos picos (220) nas duas energias. Com os ajustes, obtemos as intensidades I_1 e I_2 dos picos (220) referentes às energias $E_1 = 11003$ eV e $E_2 = 11097$ eV do feixe incidente. Utilizamos na análise o fator de espalhamento atômico $f(\vec{q}, E)$ dado pela equação 2.22, onde as correções real e imaginária deste fator (para o Ge) foram obtidas através do procedimento descrito na seção de análise de dados de XRD ressonante (seção 2.4.2, página 63). O valor para $f_0(\vec{q})$ utilizado foi o tabelado para o valor de q referente à posição do pico (220), tanto para o Si quanto para o Ge. Com todos estes dados, podemos utilizar a equação 2.47 e assim obter a concentração de Ge presente nas NPs cristalinas. A concentração de Ge obtida através desta operação foi de 0,62(8). Deve-se perceber, entretanto, que o *background* inhomogêneo existente abaixo dos picos (220) e (311) influencia fortemente o resultado da composição química das NPs obtido por este método. Em sistemas epitaxiais, onde o pico referente à reflexão (111) do substrato de Si está presente, a correspondência entre medidas realizadas em diferentes energias pode ser feita de maneira simples, o que pode fornecer informação quantitativa sobre a concentração. No nosso sistema, a falta desta referência interna pode introduzir erros adicionais na determinação da concentração. Portanto, podemos expressar o resultado obtido por XRD ressonante como uma evidência semi-quantitativa da incorporação de Si nas NPs.

4.4 EXAFS

Apesar das medidas de XRD revelarem o comportamento do material cristalino dentro das NPs, estas medidas não fornecem informações sobre a estrutura local das NPs, que podem ser muito distintas quando comparados aos seus estados cristalino e amorfo. Além disso, não foi possível obter nenhuma informação confiável sobre a composição das NPs, visto que os resultados da concentração de Ge através do parâmetro de rede por XRD não consideram o efeito da tensão e o resultado de XRD ressonante é fortemente influenciado pelo *background* inhomogêneo presente nas medidas. Para acessar a estrutura local das NPs e obter a informação da composição das NPs, utilizamos a técnica de EXAFS. Esta técnica fornece informações como a distância interatômica média, números médios de coordenação, desordens (estrutural e térmica) além de informações sobre a vizinhança química ao redor do átomo sondado. Esta técnica possui

seletividade química, e é particularmente útil para se estudar materiais nanoestruturados devido ao pequeno livre caminho médio do fotoelétron ($\sim 10 \text{ \AA}$), adaptado às dimensões das nanoestruturas.

4.4.1 Arranjo Experimental para a Amostra #11

As medidas de EXAFS foram realizadas na borda K do Ge (11103 eV) na linha XAFS2 do LNLS utilizando o modo de detecção por fluorescência. Para evitar a contaminação do sinal experimental com picos de difração do substrato, as amostras analisadas por EXAFS foram crescidas nos substratos que possuem uma janela de Si_3N_4 . Durante os experimentos, as amostras foram mantidas em um criostato de circuito fechado de He, e a temperatura da amostra foi mantida em 20 K para evitar a redução do sinal de EXAFS devido à desordem induzida pelas vibrações térmicas (desordem térmica). Uma amostra de Ge *bulk* cristalino foi também analisada para servir de amostra padrão de EXAFS. A amostra padrão foi otimizada para a medida em geometria de transmissão, e foi preparada utilizando um pó fino obtido de um *wafers* de Ge e depositada sobre uma membrana de *PVDF* em quantidade calculada para fornecer um salto de absorção de 1 na borda K do Ge.

A subtração do *background* e o processamento dos dados foram feitos pelos programas *Athena* e *Artemis*, parte do pacote de programas IFEFFIT e *Horae* [31]

4.4.2 Resultados da Amostra #11

Na figura 4.6 (a) estão mostrados o sinal de EXAFS para o padrão de Ge (linha pontilhada) e para as NPs (linha vermelha contínua). A razão sinal-ruído para o modo de fluorescência na amostra em estudo permite a obtenção das oscilações de EXAFS até $k = 16 \text{ \AA}^{-1}$. Na figura 4.6 (b) estão mostradas as magnitudes da transformada de Fourier (TF) dos sinais de EXAFS, calculadas entre $3,5 \text{ \AA}^{-1} < k < 13,7 \text{ \AA}^{-1}$. Desta figura, podemos ver que o sinal das NPs apresenta picos característicos da fase diamante do Ge, o que indica que elas possuem um alto grau de ordem local. O motivo da diminuição da intensidade do pico da primeira camada é atribuído tanto à estequiometria das NPs quanto à desordem local, como será discutido a seguir.

Análise de Dados e Modelo do Ajuste

A análise consistiu em realizar um ajuste dos dados experimentais utilizando um modelo multiparamétrico, realizado com a ajuda do programa IFEFFIT. No modelo, utiliza-

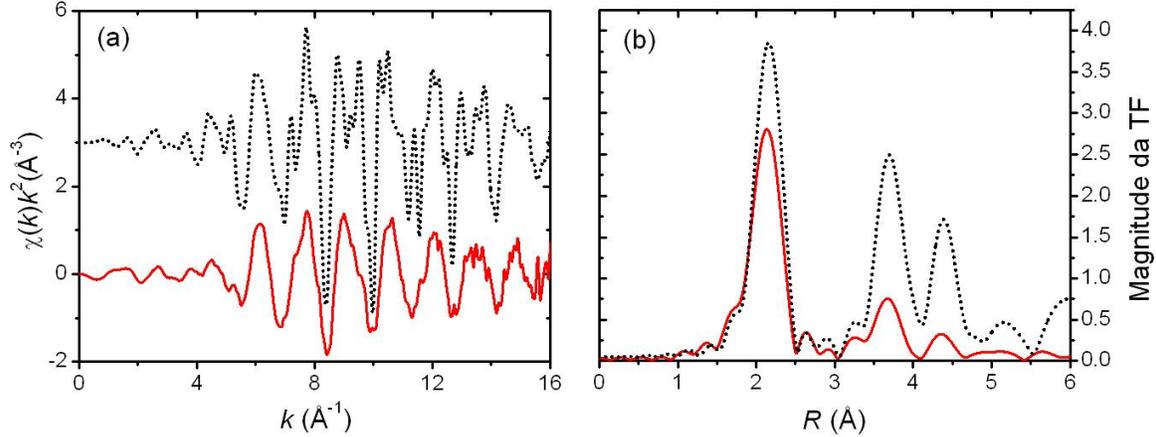


Figura 4.6: (a): Sinal de EXAFS $\chi(k)$ – ponderado por k^2 – em função do vetor de onda do fotoelétron (k). A linha pontilhada preta corresponde ao padrão de Ge *bulk* cristalino. A linha contínua vermelha corresponde às NPs. O sinal do padrão de Ge cristalino foi deslocado verticalmente para melhor visualização. (b): TF do sinal de EXAFS para o padrão de Ge *bulk* – linha pontilhada preta – e para as NPs – linha contínua vermelha –, a qual apresenta os picos característicos da fase diamante do Ge.

mos a aproximação de desordem Gaussiana. A fase e a amplitude de retroespalhamento foram calculadas *ab initio* com o programa FEFF6.0 [34]. Todos os ajustes foram realizados com ponderações diferentes no espaço k para minimizar a correlação entre parâmetros relacionados à amplitude. Os números de coordenação foram fixados durante os ajustes, como será explicado abaixo.

O modelo de ajuste dos dados foi proposto com base nas informações adquiridas pelas técnicas de XRD e GISAXS combinadas com os resultados da literatura sobre materiais correlatos. As principais considerações do modelo estão descritas abaixo.

- Com base nos dados de XRD – e como pode ser visto qualitativamente a partir da figura 4.6 (b) – consideramos que o sistema se encontra na fase cúbica de face centrada com grupo espacial $Fd\bar{3}m$ do diamante.
- Com base nos resultados de XRD ressonante, sabemos que as NPs são compostas por uma liga $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Nosso modelo, então, assume que nesta liga os átomos de Si e de Ge estão aleatoriamente posicionados na rede cristalina do diamante, ou seja, não há ordenamento químico. Além disso, devido à completa superposição dos caminhos de espalhamento do Si e do Ge no espaço real – como também pode ser visto da figura 4.6 (b) –, a cada um dos caminhos de espalhamento é atribuído um único fator de Debye-Waller (fDW). Este tipo de restrição foi

utilizado por vários autores para analisar ligas de GeSi cristalinas [74, 75], e é justificada teoricamente para este sistema [76]. Por fim, deve-se levar em conta tanto a composição quanto a coordenação média das NPs em cada camada nos cálculos da amplitude dos caminhos de espalhamento de EXAFS.

- Os átomos próximos à superfície das NPs possuem coordenação menor do que aqueles presentes no material *bulk*. Isto faz com que os números médios de coordenação das NPs experimentados por EXAFS também sejam menores. Esta redução é mais pronunciada para as camadas de coordenação mais afastadas, como pode ser visto da figura 4.7 (a). Nesta figura estão mostrados os números de coordenação médios calculados para uma NP de Ge de forma esférica como função do diâmetro da NP. Esta conta é puramente geométrica, e assume que a NP possui a estrutura do diamante. Da análise de GISAXS nesta amostra, foi

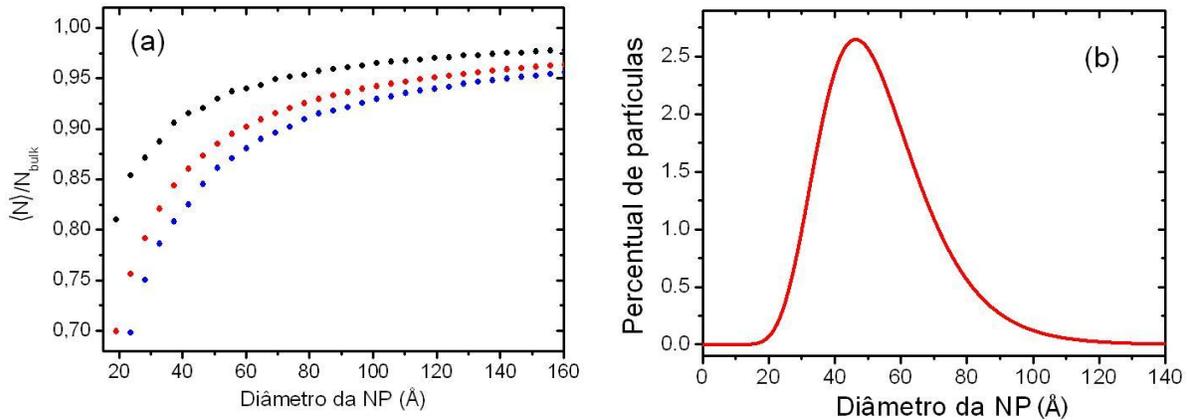


Figura 4.7: (a): Números de coordenação médios esperados para uma NP de Ge esférica em função de seu diâmetro para as três primeiras camadas de coordenação. Os valores estão normalizados pelo valor esperado para o material *bulk*. Em pontos pretos, $\langle N \rangle$ para a primeira camada de coordenação. Em pontos vermelhos, para a segunda, e em pontos azuis para a terceira. Os átomos presentes próximos à superfície da NP experimentam um número de coordenação menor do que os do interior, refletindo na redução do número de coordenação médio com o diâmetro. (b): Função de distribuição de tamanhos para a amostra #11 obtida por GISAXS.

obtida a distribuição de tamanhos das NPs, mostrada esquematicamente na figura 4.7 (b). Usando esta função e os gráficos da figura 4.7 podemos estimar o número médio de coordenação do *ensemble* de NPs. Este procedimento está descrito na seção A.1.1 do apêndice A, e consiste em realizar uma média, ponderada pela distribuição de tamanhos, das curvas dadas na figura 4.7 (equação A.6). Assim,

podemos fixar o número de coordenação durante a análise de EXAFS, evitando a correlação deste parâmetro com outros parâmetros que afetam a amplitude do sinal, como os parâmetros ligados à desordem e à amplitude dos caminhos de espalhamento, que dependem da composição x . A média ponderada dos números de coordenação obtidos para as três primeiras camadas de coordenação para nossas NPs foi $N_1 = 3,77$, $N_2 = 10,88$ e $N_3 = 10,63$ ($N_1 = 4$, $N_2 = 12$ e $N_3 = 12$ para o Ge *bulk*). Este procedimento leva a resultados muito próximos àqueles obtidos pela simples inspeção da figura 4.7 para o tamanho médio da NP, mas fornece valores muito distintos quando o diâmetro da NP é pequeno ($D_0 < 20$ Å).

- É bem conhecido da literatura que o número de coordenação da primeira camada em materiais amorfos que possuem ligações covalentes – como o caso do Ge – é muito próximo ao número de coordenação destes materiais com estrutura cristalina. Entretanto, não há espalhamento coerente do fotoelétron além da primeira camada. Assim, a TF do sinal de EXAFS para estes materiais amorfos possuirá apenas um pico, referente à primeira camada de coordenação, como mostrado pela figura 4.8 – linha preta. Já a TF do sinal de EXAFS para estes materiais como cristalinos possuem diversos picos, referentes aos diferentes caminhos de espalhamento simples e múltiplos do fotoelétron nas diversas camadas de coordenação além da primeira. O sinal de EXAFS para o Ge cristalino também está mostrado na figura 4.8 – linha vermelha – para comparação. Como o sinal de EXAFS além

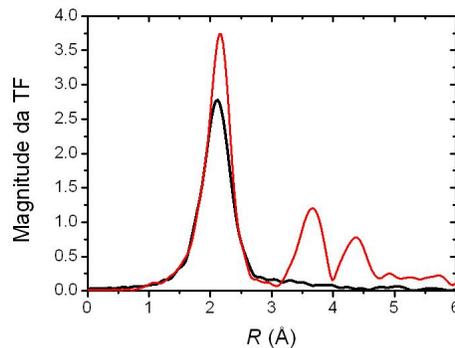


Figura 4.8: TF do sinal de EXAFS para o Ge *bulk* amorfo – linha preta – e cristalino – linha vermelha. No material amorfo, há sinal referente apenas à primeira camada de coordenação. Já no material cristalino, há sinais dos demais caminhos de espalhamento (segunda e terceira camadas de coordenação e caminhos de espalhamento múltiplo).

da primeira camada só existirá caso a amostra possua estrutura cristalina, podemos obter informações sobre a fração cristalina somente analisando a razão entre

a amplitude dos sinais da primeira camada de coordenação com relação ao sinal dos demais caminhos de espalhamento. Utilizamos, portanto, a fração cristalina das NPs como um parâmetro de ajuste dos dados.

Para diminuir ainda mais o número de parâmetros livres durante o ajuste, o fator de redução de amplitude S_0^2 e a energia da borda de absorção E_0 foram determinados através da análise da referência de Ge e mantidos constantes durante o refinamento. Como mostrado na referência [75], o Ge *bulk* é um bom padrão para a determinação de S_0^2 e E_0 para ligas de GeSi.

Os ajustes dos dados foram realizados em dois passos. No primeiro, apenas a primeira camada de coordenação foi analisada para se obter a composição química das NPs, além dos parâmetros estruturais. No passo seguinte, as três primeiras camadas de coordenação foram analisadas simultaneamente, fornecendo os parâmetros estruturais e a fração cristalina na vizinhança dos átomos de Ge. O objetivo de realizar a análise da primeira camada de coordenação isoladamente foi garantir que os resultados obtidos durante o refinamento considerando os demais caminhos de espalhamento fossem independentes do modelo utilizado.

Análise da Primeira Camada de Coordenação

Como indicado através da análise semi-quantitativa dos dados de XRD ressonante, as NPs estudadas consistem em uma liga de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ com $x = 0,62(8)$. No ajuste, supomos que os átomos de Ge e de Si nas NPs estão aleatoriamente dispostos na rede cristalina do diamante, ou seja, não há ordenamento químico. Consideramos também apenas os caminhos de espalhamento simples entre Ge-Ge e Ge-Si. Devido à sobreposição dos caminhos de espalhamento entre Ge-Ge e Ge-Si no espaço real, um único fDW foi atribuído para estes caminhos, como explicado anteriormente. As distâncias interatômicas entre os pares Ge-Ge e Ge-Si, assim como a composição química da NP, foram deixados livres durante a análise. O número total de coordenação foi mantido constante em 3,77. Assim, um conjunto de quatro parâmetros de ajuste foi utilizado para modelar a primeira camada de coordenação: a concentração x de Ge nas NPs, a desordem estrutural $\sigma_{\text{Ge-Ge}}^2$ ($= \sigma_{\text{Ge-Si}}^2$ no nosso modelo) e as distâncias interatômicas $R_{\text{Ge-Ge}}$ e $R_{\text{Ge-Si}}$.

O ajuste da primeira camada de coordenação foi realizado no espaço real, no intervalo entre 1,2-2,8 Å. A figura 4.9 (a) mostra a magnitude da TF do sinal de EXAFS próxima à primeira camada de coordenação (linha pontilhada preta) juntamente com o

ajuste (linha verde-clara). A contribuição individual dos caminhos Ge-Ge e Ge-Si está

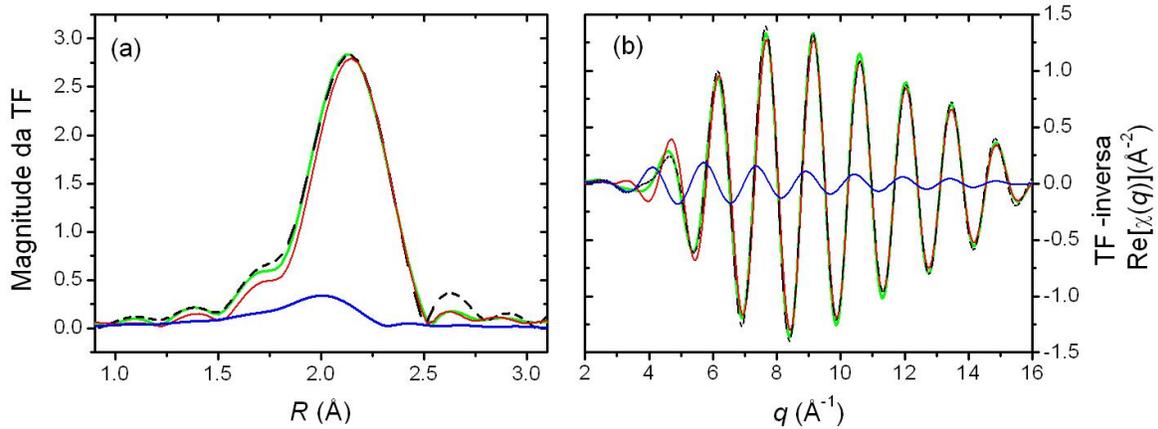


Figura 4.9: (a): TF do sinal de EXAFS da amostra #11 para regiões próximas à primeira camada de coordenação (linha pontilhada preta), juntamente com o seu ajuste (linha verde-clara). As contribuições individuais dos caminhos Ge-Ge (linha vermelha) e Ge-Si (linha azul) também estão mostradas. Em (b) estão mostradas as TF inversas da primeira camada de coordenação (uma janela foi aplicada de 1,2 Å a 2,8 Å). Desta figura podemos ver que o sinal do caminho Ge-Si é importante para regiões de q pequeno.

mostrada em vermelho e em azul, respectivamente. Na figura 4.9 (b) estão apresentadas as TF inversas dos picos mostrados em (a). Desta figura podemos ver que a contribuição do caminho Ge-Si é importante para a região de q pequeno, onde seu sinal está fora de fase com o sinal do caminho Ge-Ge. Os resultados deste ajuste estão listados na tabela 4.2

Parâmetro	Ge <i>bulk</i>	NPs de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$
x	1*	0,83(2)
σ^2 (Å ²)	0,0019(1)	0,0021(1)
$R_{\text{Ge-Ge}}$ (Å)	2,448(1)	2,441(2)
$R_{\text{Ge-Si}}$ (Å)	–	2,38(2)
E_0 (eV)	4,7(3)	4,7*
S_0^2	0,97(3)	0,97*

Tabela 4.2: Resultados do ajuste da primeira camada de coordenação da amostra #11. x representa a concentração de Ge, σ^2 é o fDW ($\sigma^2 = \sigma_{\text{Ge-Ge}}^2 = \sigma_{\text{Ge-Si}}^2$) e $R_{\text{Ge-Ge}}$ e $R_{\text{Ge-Si}}$ representam as distâncias interatômicas dos pares Ge-Ge e Ge-Si, respectivamente. O * indica que este parâmetro foi mantido fixo durante o ajuste (ver texto).

Dos ajustes vemos que os resultados obtidos para as distâncias interatômicas

da primeira camada de coordenação são consistentes com os resultados anteriores no sistema GeSi *bulk* [74, 75, 77]. Entretanto, a composição obtida por EXAFS ($x = 0,83(2)$) é diferente da composição estimada através do parâmetro de rede obtido por XRD. XRD pode determinar o parâmetro de rede com grande exatidão. No nosso caso, $a = 5,587 \text{ \AA}$, o que corresponde a uma composição de Ge de $x = 0,71(2)$. Dado que o parâmetro de rede das ligas de GeSi cresce com a quantidade de Ge, nossos resultados sugerem que as NPs estão sujeitas a uma tensão compressiva. De fato, o experimento de XAFS *in situ* realizado na linha DXAS (capítulo 5) demonstrou que as NPs estão fundidas durante o tratamento térmico, e cristalizam durante o processo de resfriamento. Como a densidade do Ge líquido é 5% maior do que a densidade do Ge sólido na fase diamante, as NPs se expandem quando elas solidificam vindo da fase líquida. Apesar de que o coeficiente de expansão térmica da sílica ser uma ordem de magnitude menor do que o do Ge, a variação da densidade das NPs durante o processo de solidificação induz uma tensão compressiva nas NPs, visto que a variação de volume está restringida pela matriz. Isto explicaria a diferença entre o parâmetro de rede obtido por XRD e a composição das NPs obtida por EXAFS. Além disso, o acordo entre as distâncias interatômicas obtidas neste trabalho e nos trabalhos anteriores realizados em ligas de GeSi [74, 75, 77] nos leva a concluir que as deformações compressivas sentidas pelas NPs podem estar acomodadas através da distorção nos ângulos de ligações e nos ângulos diédricos – ver figura 4.10 – ao invés de variações das distâncias interatômicas.

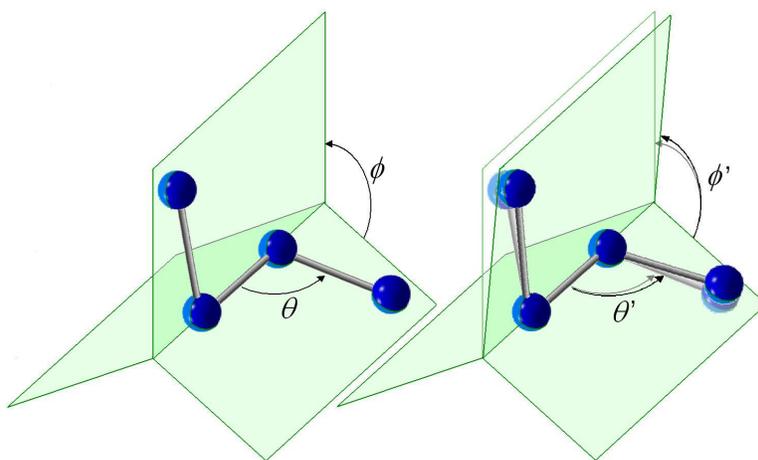


Figura 4.10: Deformações angulares na estrutura diamante. As distâncias interatômicas entre primeiros vizinhos não variam, mas as deformações nos ângulos de ligação ($\theta \rightarrow \theta'$) e ângulos diédricos ($\phi \rightarrow \phi'$) fazem com que as distâncias entre segundos e terceiros vizinhos variem.

Análise da Segunda e Terceira Camadas

A análise dos dados de EXAFS além da primeira camada de coordenação pode fornecer informações estruturais adicionais sobre as NPs. Porém, a modelagem do sinal de EXAFS requer a inclusão de caminhos de espalhamento múltiplo.

Para o caso do Ge cristalino *bulk*, o modelo de ajuste que descreve o sinal de EXAFS no espaço real desde 1 Å até 4,6 Å requer a inclusão de três caminhos de espalhamento simples (caminhos #1, #3 e #5 da tabela 4.3), dois de espalhamento duplo (caminhos #7 e #8 da tabela 4.3) e um de espalhamento triplo (caminho #10)[78].

Caminho	Sentido de Propagação do Fotoelétron	R_{caminho} (Å)	Amplitude Relativa
Espalhamento Simples			
#1	$\text{Ge}^0 \rightarrow \text{Ge}^1 \rightarrow \text{Ge}^0$	2,450	1,000
#2	$\text{Ge}^0 \rightarrow \text{Si}^1 \rightarrow \text{Ge}^0$	2,450	0,340
#3	$\text{Ge}^0 \rightarrow \text{Ge}^2 \rightarrow \text{Ge}^0$	4,001	1,000
#4	$\text{Ge}^0 \rightarrow \text{Si}^2 \rightarrow \text{Ge}^0$	4,001	0,074
#5	$\text{Ge}^0 \rightarrow \text{Ge}^3 \rightarrow \text{Ge}^0$	4,691	0,650
#6	$\text{Ge}^0 \rightarrow \text{Si}^3 \rightarrow \text{Ge}^0$	4,691	0,045
Espalhamento Múltiplo			
#7	$\text{Ge}^0 \rightarrow \text{Ge}^1 \rightarrow \text{Ge}^1 \rightarrow \text{Ge}^0$	4,450	0,034
#8	$\text{Ge}^0 \rightarrow \text{Ge}^2 \rightarrow \text{Ge}^1 \rightarrow \text{Ge}^0$	4,450	0,169
#9	$\text{Ge}^0 \rightarrow \text{Ge}^2 \rightarrow \text{Si}^1 \rightarrow \text{Ge}^0$	4,450	0,063
#10	$\text{Ge}^0 \rightarrow \text{Ge}^1 \rightarrow \text{Ge}^0 \rightarrow \text{Ge}^1 \rightarrow \text{Ge}^0$	4,900	0,038

Tabela 4.3: Caminhos de espalhamento simples e múltiplos incluídos para a análise do Ge cristalino *bulk* e NPs de GeSi. Somente caminhos de espalhamento com amplitude relativa ao primeiro caminho de espalhamento maior do que 3% são incluídas no ajuste, como determinado pelo programa FEFF. Ge^n e Si^n representam os átomos espalhadores da n -ésima camada de coordenação enquanto que Ge^0 representa o átomo absorvedor.

Estes caminhos de espalhamento podem ser visualizados na figura 4.11. A variação da distância efetiva dos caminhos (R_{caminhos} da tabela 4.3) pode ser convenientemente restringida pela estrutura cúbica do Ge, e requer a utilização de um coeficiente de expansão global como parâmetro de ajuste. Como dito nas seções anteriores, apenas um fDW foi utilizado para cada uma das camadas de coordenação. O fDW do caminho de espalhamento #10 pode ser parametrizado em função daquele do caminho #1 ($\sigma_{\#10}^2 = 4\sigma_{\#1}^2$). Números de coordenação e as degenerescências dos caminhos de espalhamento múltiplo

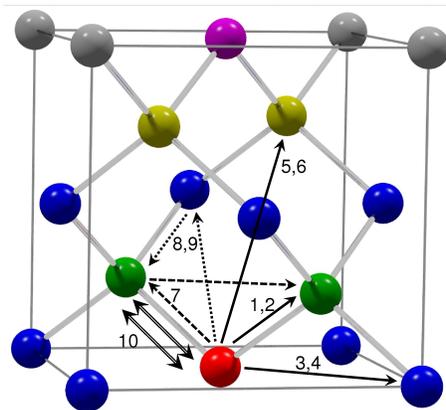


Figura 4.11: Caminhos de espalhamento incluídos no ajuste dos dados de EXAFS. As distâncias e amplitudes relativas estão mostradas na tabela 4.3. O átomo absorvedor está indicado em vermelho, e os primeiros, segundos, terceiros e quartos vizinhos estão indicados em verde, azul, amarelo e roxo, respectivamente.

foram fixados como sendo iguais aos calculados para a rede cristalina do diamante. Um total de seis parâmetros de ajuste foi utilizado para modelar o Ge *bulk*. Os resultados deste ajuste estão mostrados na tabela 4.4.

Para modelar o sinal de EXAFs das NPs de GeSi usamos uma abordagem semelhante à do Ge *bulk*. Porém é necessário introduzir caminhos de espalhamento adicionais devido à possibilidade do fotoelétron espalhar nos átomos de Si (caminhos #2, #4, #6 e #9 da tabela 4.3). No caso, uma liga de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ onde os átomos se encontram aleatoriamente distribuídos na rede do diamante é considerada. As amplitudes dos caminhos de espalhamento são parametrizadas em termos da composição das NPs e do número médio de coordenação determinado pelo procedimento que utiliza os resultados de GISAXS. Assim como no caso do Ge *bulk*, aos caminhos de espalhamento que estejam sobrepostos no espaço real foram atribuídos os mesmos fDW.

Alguns autores na literatura consideram que as interações entre os átomos da matriz e os átomos da superfície externa das NPs fazem com que NPs encapsuladas possuam uma estrutura do tipo *core-shell* cristalino-amorfo. Portanto, em nossos ajustes, consideramos a possibilidade da presença de átomos condensados em um ambiente amorfo. É bem conhecido na literatura que em semicondutores covalentes amorfos o sinal de EXAFS é dominado pelo espalhamento da primeira camada de coordenação, e não há sinal coerente dos outros caminhos de espalhamento [75, 79, 80, 81], como pode ser visto da figura 4.8. Desta forma, apenas a fração dos átomos que se encontram em

um ambiente cristalino contribuirá para o sinal correspondente às segunda e terceira camadas de coordenação e para os caminhos de espalhamento múltiplo. Considerando que uma fração α do total dos átomos de Ge se encontram num ambiente cristalino, o sinal de EXAFS $\chi(k)$ pode ser modelado como

$$\chi(k) = \alpha\chi_c(k) + (1 - \alpha)\chi_a(k) \quad (4.1)$$

onde $\chi_c(k)$ e $\chi_a(k)$ são as contribuições para o sinal de EXAFS dos ambientes cristalino e amorfo, respectivamente. Ambos contribuem para o sinal da primeira camada de coordenação, mas apenas $\chi_c(k)$ contribui para o sinal dos demais caminhos de espalhamento além da primeira camada. Portanto incluímos dois possíveis ambientes para o ajuste dos dados de EXAFS nas NPs.

O ajuste dos dados utilizando o modelo proposto acima está apresentado na figura 4.12 e os resultados apresentados na tabela 4.4. Um bom acordo entre os dados experimentais e o melhor ajuste pode ser observado tanto no espaço real (a) quanto no espaço recíproco (b). Como mostrado na tabela 4.4, uma fração significativa dos átomos de

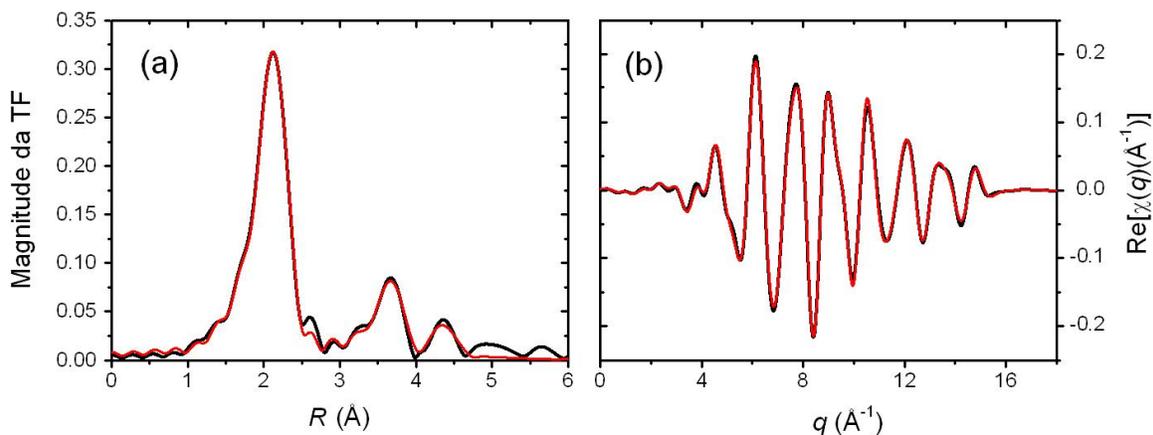


Figura 4.12: (a): Magnitude da TF do sinal de EXAFS da amostra #11 ponderado por k – linha preta – juntamente com o melhor ajuste – linha vermelha. (b) TF inversa do gráfico mostrado em (a) (janela em R na região 1,0 – 4,6 Å).

Ge (81%) se encontra em um ambiente cristalino enquanto que 19% se encontra num ambiente amorfo. A fração amorfa determinada por EXAFS sugere que átomos de Ge e pequenos *clusters* amorfos, não detectáveis por GISAXS ou XRD, ainda podem estar presentes na amostra.

Comparando os fDW das NPs com aqueles obtidos para o Ge *bulk*, podemos ver

Parâmetro	Ge <i>bulk</i>	Ge _x Si _{1-x} NPs
x	1*	0,81(2)
α	1*	0,81(16)
E_0 (eV)	4,7(3)	4,7*
S_0^2	0,97(3)	0,97*
Primeira Camada		
N_1	4*	3,77*
σ_1^2 (Å ²)	0,0019(1)	0,0023(1)
$R_{\text{Ge-Ge}}$ (Å)	2,448(1)	2,441(1)
$R_{\text{Ge-Si}}$ (Å)	–	2,37(1)
Segunda Camada		
N_2	12*	10,88*
σ_2^2 (Å ²)	0,0030(2)	0,0066(12)
$R_{\text{Ge-Ge}}$ (Å)	3,998(2)	3,951(5)
$R_{\text{Ge-Si}}$ (Å)	–	3,96(3)
Terceira Camada		
N_3	12*	10,63*
σ_3^2 (Å ²)	0,0036(2)	0,0108(17)
$R_{\text{Ge-Ge}}$ (Å)	4,689(2)	4,633(5)
$R_{\text{Ge-Si}}$ (Å)	–	4,64(5)

Tabela 4.4: Resultados dos ajustes de EXAFS: composição de Ge (x), fração cristalina (α) e os parâmetros estruturais do padrão cristalino e das NPs. σ_n^2 representa o fDW da n -ésima camada de coordenação, e $R_{\text{Ge-Ge}}$ ($R_{\text{Ge-Si}}$) as distâncias entre Ge-Ge (Ge-Si). Os parâmetros marcados com um asterisco foram mantidos fixos durante os ajustes.

que para a primeira camada de coordenação as amostras apresentam desordem estrutural comparável. Entretanto, as NPs apresentam desordem estrutural muito maior para as demais camadas de coordenação. Esta observação é consistente com a hipótese de acomodação de parte da tensão induzida pela matriz através da distorção nos ângulos de ligação, como proposto anteriormente.

4.5 Resultados Combinados das Técnicas

Esta seção tem a finalidade de trazer os resultados obtidos nas seções anteriores para um contexto comum, explorando a possibilidade de correlacionar estes resultados e obter informações sobre o sistema que não podem ser quantificadas utilizando apenas uma técnica.

Em primeiro lugar, iremos comentar sobre a concentração de Ge nas NPs obtida através de XRD e EXAFS. A composição das NPs obtida por EXAFS (0,81(2)) é claramente maior do que a composição estimada a partir do parâmetro de rede obtido por XRD. Sabe-se que XRD é uma técnica que pode determinar o parâmetro de rede com grande precisão, e para as NPs estudadas aqui, este valor é de $a = 5,587 \text{ \AA}$, o que corresponde a uma composição de Ge de $x = 0,71(2)$ (através da equação 2.38), considerando que as NPs não estariam sujeitas a deformações de rede. Uma vez que o parâmetro de rede de ligas de GeSi aumenta com o aumento da concentração de Ge, nossos resultados indicam que as NPs estão sujeitas a deformações compressivas. Usando a equação 2.40 considerando os dados do parâmetro de rede obtidos por XRD e concentração de Ge obtida por EXAFS, encontramos o valor de 0,5% para a deformação compressiva nas NPs. De fato, os resultados obtidos nos experimentos de XAFS *in situ* realizados na linha DXAS mostraram que as NPs encontram-se fundidas durante o tratamento térmico, cristalizando-se apenas durante o processo de resfriamento da amostra. Como a densidade do Ge líquido é maior do que a densidade do Ge sólido (na fase diamante ou amorfo) em aproximadamente 5% ($\rho_l \sim 5,60 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_s = 5,323 \text{ g/cm}^3$), uma NP, ao passar da fase líquida para a fase sólida, tenderia a aumentar seu volume. Apesar do coeficiente de expansão térmica do Ge ser uma ordem de grandeza maior do que o coeficiente de expansão térmica da sílica, a contração das NPs com o resfriamento da amostra devido a esta diferença no coeficiente de expansão térmica não contrabalança a expansão devido à mudança da densidade entre as fases líquida e sólida. Assim, como as NPs não podem aumentar seu volume devido a presença da matriz, esta induz uma tensão compressiva que deforma as NPs. Isto explicaria a aparente discrepância entre o resultado para a concentração de Ge nas NPs obtido por EXAFS e o parâmetro de rede das NPs obtido por XRD. O acordo entre as distâncias interatômicas medidas neste trabalho e em trabalhos realizados em ligas de GeSi *bulk* para a primeira camada de coordenação [74, 75, 77] nos leva a concluir que as deformações compressivas nas NPs são parcialmente acomodadas através de distorções nos ângulos das ligações e em ângulos diédricos. Estes tipos de distorções são energeticamente mais favoráveis em semicondutores covalentes [76]. Outro resultado que sustenta esta hipótese é o valor do fDW obtido para a primeira camada de coordenação das NPs, que mostrou ser muito próximo ao obtido para a primeira camada de coordenação do Ge *bulk*. Em comparação, o fDW para as demais camadas de coordenação são muito maiores nas NPs do que para a referência de Ge *bulk*, mostrando que a desordem estrutural das NPs induzida pela

deformação compressiva afeta os ângulos das ligações.

Os parâmetros c e η obtidos através do ajuste dos dados de GISAXS permitem calcular a distância média entre partículas em nosso sistema. A distância pode ser obtida através da equação

$$d_{\text{NN}} = \frac{c\bar{D}}{\eta^{1/3}} e^{3\sigma^2/2\bar{D}^2}, \quad (4.2)$$

fornecendo o valor de 113(16) Å – ver apêndice A para os detalhes. Esta distância pode ser utilizada para calcular a concentração de Ge ainda contida na matriz. Para estimar a quantidade de átomos de Ge ainda diluídos na matriz após o tratamento térmico, primeiro consideremos o caso limite onde todo os átomos de Ge estariam localizados dentro das NPs. Nestas condições, a distância média entre partículas esperada poderia ser obtida através da equação $d_{\text{NN}} = D_0/(C_{\text{Am}}^{\text{Ge}})^{1/3}$, onde $C_{\text{Am}}^{\text{Ge}}$ é a concentração de Ge no filme dopado, que consideramos estar todo dentro das NPs. Uma vez que a quantidade de Ge presente no nosso sistema é de aproximadamente 12% em átomos⁵, a distância média entre partículas esperada seria de aproximadamente $2D_0$, que em nossa amostra seria de aproximadamente 110 Å. A comparação entre estes resultados indica que praticamente todo o Ge depositado se encontra nas NPs. Lembramos, porém, que as NPs são compostas por 20% de Si. Portanto, uma pequena fração de átomos de Ge ainda pode estar diluída na matriz de sílica mesmo depois do tratamento térmico. Assim, combinando os resultados de EXAFS e de GISAXS, a concentração de Ge na matriz (C_{M}^{Ge}) pode ser obtida em função da concentração de Ge nas NPs ($C_{\text{NP}}^{\text{Ge}}$), a concentração de Ge dopado na amostra $C_{\text{Am}}^{\text{Ge}}$ e os parâmetros c e η como

$$C_{\text{M}}^{\text{Ge}} = \frac{C_{\text{Am}}^{\text{Ge}} - C_{\text{NP}}^{\text{Ge}}\eta/c^3}{1 - \eta/c^3}. \quad (4.3)$$

Colocando os valores obtidos para a amostra na equação acima, vemos que a concentração de Ge na matriz de sílica é de aproximadamente 0,5% em átomos, que é equivalente a aproximadamente 4,5% do Ge depositado inicialmente. A extração de C_{M}^{Ge} através do método descrito acima possui uma inerente falta de precisão, uma vez que o resultado depende muito fortemente da precisão de cada um dos parâmetros da equação acima. A pequena concentração de Ge diluída na matriz em contraste com a grande quantidade de Ge presente nas NPs para a amostra tratada termicamente explica porque o sinal correspondente às ligações Ge-O não são observadas no sinal de

⁵Resultado obtido através do salto do coeficiente de absorção de raios X na borda K do Ge para uma amostra de espessura conhecida através de medidas de SEM – *Scanning Electron Microscopy*.

EXAFS para esta amostra.

Com relação aos resultados obtidos para o tamanho médio pelos três métodos morfológicos deste trabalho (TEM, GISAXS e XRD), os valores extraídos por GISAXS podem ser considerados mais confiáveis, visto que os resultados de TEM são afetados pela estatística reduzida e por efeitos de projeção enquanto que a técnica de XRD é sensível apenas à fração cristalina das NPs. Quando comparamos os resultados de GISAXS e XRD para a amostra #11, vemos que os mesmos concordam dentro da barra de erros. Entretanto, muitos autores [42, 82] sugerem que as interações na interface entre as NPs e a matriz de encapsulamento produzam uma camada amorfa ao redor do núcleo cristalino da NPs. Neste caso, os tamanhos obtidos por GISAXS – que é sensível ao tamanho da NP – e por XRD – que é sensível apenas ao núcleo cristalino – deveriam ser diferentes, onde a diferença seria devido ao tamanho da camada amorfa. Simulações por dinâmica molecular da estabilidade de nanocristais de Ge presentes numa matriz de Ge amorfo [83] indicam que a interface entre a região amorfa e a cristalina destes nanocristais induzem um aumento significativo da desordem na posição dos átomos de Ge na região cristalina que se estendem para o interior do nanocristal. As simulações mostraram que a camada de transição entre o núcleo cristalino e a matriz amorfa chega a possuir cerca de 10 Å de espessura. Aplicando esta previsão teórica em uma NP com 45 Å de diâmetro do núcleo cristalino, correspondendo a uma NP com 65 Å de diâmetro, isto implicaria em uma fração cristalina da ordem de 33% (66% para a fração amorfa), resultado que é muito diferente daquele obtido por EXAFS (81%). O tamanho da casca esférica consistente com o resultado de EXAFS seria menor do que 2 Å. Entretanto, de imagens de TEM é possível perceber que algumas NPs possuem mais de um domínio cristalino em seu interior. Domínios cristalinos diferentes presentes numa mesma NP não podem satisfazer a condição de Bragg simultaneamente. Como consequência, o tamanho destes domínios visto por difração é menor que o tamanho do núcleo cristalino, e o tamanho médio visto por XRD diminui. Agora, se considerarmos o valor central dos tamanhos obtidos por XRD e GISAXS em nosso sistema, vemos que, se existir, uma estrutura do tipo *core-shell* cristalino-amorfo deve possuir uma espessura de 4 Å. Entretanto, como a presença de NPs com multidomínios cristalinos – que é confirmada através das imagens de TEM – diminui o tamanho médio visto por XRD, podemos afirmar que esta casca amorfa deveria ser ainda menor do que estes 4 Å. Logo, nossos resultados indicam que, se houver, a espessura da casca amorfa é muito menor do que as previsões teóricas. Analisando a tabela 4.4, vemos que 4 Å equivale à distância

interatômica média da segunda camada de coordenação. Assim, dos resultados acima, podemos inferir que a interação entre a matriz e as NPs gera um rearranjo dos átomos da superfície das NPs em uma espessura não maior do que duas camadas atômicas. Vemos, portanto, que é energeticamente favorável para as NPs manter um grande volume cristalino no núcleo, rearranjando apenas alguns átomos na superfície, do que manter uma casca amorfa em sua superfície externa. Ainda se considerarmos o valor central dos tamanhos médios obtidos por XRD e por GISAXS, e considerando a fração cristalina aquela dada através dos dados de EXAFS, podemos estimar a população de NPs que possuem núcleos cristalinos com mais de um domínio. Considerando um cenário simplificado onde cada NPs que possui multidomínios cristalinos possuísse apenas dois domínios, o tamanho médio obtido por XRD seria dado por $D^{\text{XRD}} = D_0/1+p$, onde D_0 é o tamanho médio dos núcleos cristalinos e p é a fração de NPs que contém multidomínios. Para encontrar p , usamos os valores do tamanho médio dos domínios cristalinos por XRD (D^{XRD}), o tamanho médio das NPs por GISAXS (D_0^{GISAXS}) e a fração cristalina dada por EXAFS (α^{EXAFS}) na equação $[(1+p)D^{\text{XRD}}/D_0^{\text{GISAXS}}]^3 = \alpha^{\text{EXAFS}}$. Este cálculo simplificado fornece $p = 0,09$, indicando que cerca de 9% das partículas possuem mais de um domínio cristalino, o que concorda qualitativamente com os resultados de TEM. Se considerarmos os limites superior – considerando a barra de erro – para o tamanho médio das NPs por GISAXS, isto é, 59 Å, e o limite inferior para o tamanho dos núcleos cristalinos por XRD, isto é, 42 Å, encontramos o limite superior para a fração p de NPs contendo multidomínios cristalinos neste cenário simplificado sendo 30%.

4.6 Conclusões

Neste capítulo utilizamos as técnicas de GISAXS, XRD (ressonante e não ressonante) e EXAFS combinadas com imagens de TEM no estudo da composição, morfologia e estrutura de NPs de GeSi. Além de todas os resultados diretos obtidos através da análise de dados como parâmetro de rede, fase cristalina, tamanho médio dos domínios cristalinos (através de XRD), tamanho médio e dispersão de tamanhos e distância média entre NPs (através de GISAXS), concentração de Ge nas NPs, distâncias interatômicas e fDW das três primeiras camadas de coordenação e fração cristalina (através de EXAFS), a combinação dos resultados forneceram também informações como:

A composição das NPs, através da combinação das técnicas de XRD ressonante e EXAFS;

Deformação compressiva, (*strain*) através da combinação das técnicas de XRD estrutural e EXAFS. Estas deformações são parcialmente acomodadas através da distorção de ângulos diédricos e ângulos de ligação.

Concentração de Ge na matriz, através da combinação das técnicas de GISAXS e EXAFS;

Fração cristalina, através da combinação das técnicas de EXAFS, GISAXS e XRD;

Possibilidade de uma estrutura *core-shell* cristalino-amorfo, através da combinação das três técnicas de luz síncrotron, onde a camada amorfa possui espessura da ordem de duas camadas atômicas.

Estimativa da população de partículas com multidomínios cristalinos, através da combinação das três técnicas de luz síncrotron aliadas à imagens de TEM.

Deve-se observar que a análise de dados de EXAFS só foi possível de ser realizada com precisão através da utilização de dados adicionais para a formulação do modelo de ajuste, que foram fornecidos através das técnicas de XRD e GISAXS. De XRD convencional (não ressonante) obtemos informações sobre a fase em que as NPs se encontram (fase diamante) e XRD ressonante forneceu informações da presença de Si no interior das NPs. De GISAXS, foi fornecida a distribuição de tamanhos das partículas, necessária para o cálculo do número de coordenação médio esperado para as três camadas de coordenação. Com estes dados, pudemos fixar o número de coordenação estas camadas, ganhando precisão nas informações sobre os parâmetros ligados à amplitude do sinal de EXAFS, como os fDW para as três camadas de coordenação e a concentração de Ge nas NPs. Com isto, obtemos, através da concentração obtida por EXAFS, informações na deformação da rede (*strain*), e através da comparação dos fDW das três camadas de coordenação entre as NPs e o Ge *bulk*, pudemos inferir que estas deformações na rede são parcialmente acomodadas através da distorção dos ângulos diédricos e ângulos de ligação, como sugerem estudos teóricos.

Capítulo 5

Experimento de Absorção de Raios X *in situ*

Para explorar de forma efetiva as potencialidades de sistemas nanoestruturados, é necessário compreender como podemos controlar suas propriedades químicas e físicas mediante a modificação de suas condições de síntese. Este controle permite mapear efeitos intrínsecos e extrínsecos ao método utilizado para a formação das NPs. Isto é necessário visto que cada tipo de aplicação tecnológica requer NPs com propriedades físicas específicas, ou seja, um estado bem definido do sistema. Portanto, caracterizar os estágios iniciais e intermediários da formação de NPs é essencial para entender como os efeitos da cinética de crescimento influenciam suas propriedades químicas e estruturais. Além do controle sobre as propriedades físicas, a caracterização das fases iniciais de crescimento de NPs é fundamental para abordar diversas questões científicas que não estão completamente esclarecidas. Entre elas, podemos listar: i) como o núcleo central das NPs é formado, isto é, as NPs passam por alguma fase intermediária diferente da fase estrutural final?; ii) é possível guiar e otimizar a estrutura final? iii) É possível controlar a distribuição final de tamanhos? iv) como o meio que envolve as partículas afeta a estrutura final? O conhecimento incompleto sobre as fases iniciais de formação de NPs decorre de diversos motivos. Devido às dimensões reduzidas e à rápida cinética de precipitação e evolução, os estágios iniciais da formação e crescimento de NPs são difíceis de ser acompanhados utilizando técnicas de caracterização convencionais. Tais estudos requerem a utilização de técnicas com resolução temporal e sensíveis à morfologia e à ordem de curto alcance. Experimentos *in situ*, nos quais o crescimento das NPs é acompanhado em tempo real têm, portanto, um papel fundamental.

Neste trabalho, os estágios de formação e crescimento de NPs de GeSi encapsuladas em filmes finos de sílica foram acompanhados *in situ* através da técnica de Espectroscopia de Absorção de Raios X no modo dispersivo. Nestes experimentos, todo o processo de nucleação e crescimento das NPs foi estudado com resolução temporal. A vantagem de experimentos *in situ* é evidente neste caso, pois possibilita investigar estrutura das NPs durante o processo de formação, enquanto os estudos *ex situ*, como aqueles descritos no capítulo anterior, só permitem acesso à estrutura final das NPs. Com esta abordagem, pudemos responder a algumas das questões científicas em aberto listadas acima, que são de interesse geral, relacionadas à formação e crescimento de NPs.

5.1 Arranjo experimental

O arranjo utilizado para a realização do experimento está mostrado esquematicamente na figura 5.1. O feixe branco proveniente dos dipolos encontra o monocromador

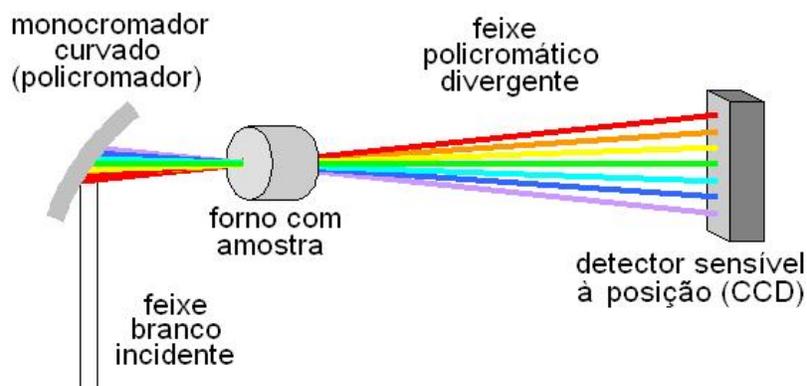


Figura 5.1: Esquema do experimento *in situ* da formação das NPs realizado na linha DXAS. O feixe branco proveniente do anel incide sobre um monocromador curvado, que faz incidir sobre a amostra (que se encontra dentro de um forno) um feixe com uma banda passante em energia bastante larga (aproximadamente 660 eV em nosso experimento). Depois de atravessar a amostra o feixe transmitido chega até um detector sensível à posição (CCD).

curvado da linha (como já descrito na página 33) que faz incidir sobre a amostra um feixe com uma grande banda passante em energia. Esta banda passante, em nosso experimento, foi de cerca de 660 eV (desde aproximadamente 11035 eV até aproximadamente 11700 eV). O feixe transmitido através da amostra é coletado por um detector sensível à posição. A absorbância da amostra é obtida então através da equação 2.1¹. Assim, um

¹A intensidade I_0 é medida baixando-se o porta amostras e medindo-se o feixe direto.

espectro de absorção de raios X pode ser adquirido de maneira bastante rápida. Cada medida realizada no experimento descrito neste capítulo demorava cerca de 30 segundos para ser realizada, e uma medida era feita a cada 1 minuto de tratamento térmico. Assim, foi possível acompanhar as mudanças do espectro de absorção em diferentes fases da formação e crescimento das NPs. Este arranjo é bastante adequado ao uso da geometria de transmissão para a realização dos experimentos, o que não é o ideal, no nosso caso, devido ao baixo sinal das NPs. A inexistência de movimentações mecânicas dos elementos ópticos da linha confere grande estabilidade mecânica a este espectrômetro, permitindo identificar variações sutis nas energias das bordas de absorção. Mais detalhes sobre a linha DXAS e sobre os detectores desta linha estão relatados nas seções correspondentes no capítulo 2.

A amostra utilizada neste experimento consistia em um filme com aproximadamente $13\ \mu\text{m}$ de espessura da camada dopada contido entre duas camadas de sílica com aproximadamente $2\ \mu\text{m}$ de espessura – cada uma – depositado sobre uma janela de Si_3N_4 . As espessuras foram medidas através de imagens de microscopia eletrônica de varredura. O filme não foi tratado termicamente antes da realização do experimento (tratava-se de uma amostra como depositada).

Nos experimentos, foi utilizado um forno tubular de resistência desenvolvido no LNLS. Este tipo de forno permite a realização de experimentos de XAFS em atmosfera controlada. Em nosso caso, utilizamos uma atmosfera inerte de He^2 . As rampas de aquecimento e de resfriamento e também o estágio de tratamento isotérmico estão mostradas na figura 5.2 em função do tempo. A rampa de aquecimento utilizada foi de $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, e a amostra ficou durante 2 horas a $1050\ ^\circ\text{C}$. Já a rampa de resfriamento utilizada foi de $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$.

5.2 Padrões para Referência

Neste estudo, nós acompanhamos como varia a região de XANES do espectro de absorção do Ge da amostra em função do tempo de tratamento térmico em diferentes estágios do tratamento. A região de XANES do espectro de absorção, como já mencionado na seção 2.3, fornece informações sobre a estrutura eletrônica de estados desocupados do material para energias logo acima da energia de Fermi. Como a estrutura eletrônica é fortemente dependente dos estados de oxidação do material, as mudanças no ambiente químico ao redor dos átomos de Ge podem ser identificadas através dos

²Pois o Ar absorve muito o feixe nesta faixa de energia quando comparado com o He.

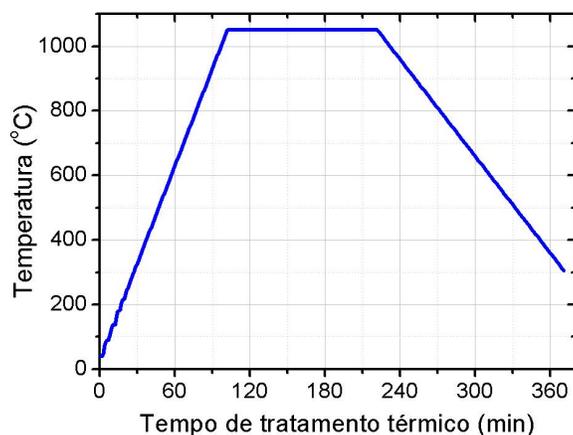


Figura 5.2: Rampa utilizada durante o experimento descrito neste capítulo. A rampa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min. A rampa de resfriamento utilizada foi de 5 °C/min. A amostra ficou a 1050 °C durante 2 horas.

espectros. Entretanto, conforme discutido no apêndice B, não há como parametrizar uma equação para a região de XANES do espectro de absorção. A análise dos dados, portanto, deve ser feita mediante a comparação dos dados experimentais com espectros de referências conhecidas relativas aos ambientes químicos os quais esperamos encontrar no sistema em estudo³.

Há quatro ambientes químicos diferentes em que o Ge pode estar ao longo do processo realizado aqui para a formação das NPs⁴. Ele pode estar oxidado ou também nas formas amorfo, cristalino e metálico. Cada um destes ambientes produz assinaturas características bastante diferentes no espectro de absorção, e podem ser identificados através da comparação com padrões de referência. O espectro de cada um destes ambientes está mostrado na figura 5.3. O espectro verde escuro (baixo) é aquele referente ao GeO₂ cristalino. Este espectro é bastante diferente dos outros três apresentados na figura. A posição da borda de absorção está deslocada cerca de 4 eV para valores maiores de energia quando comparado com o do Ge cristalino (linha preta, cima). Além disso, o XANES do GeO₂ possui uma linha branca mais intensa que os outros e um vale pronunciado localizado em 11140 eV que se estende até aproximadamente 11160 eV. O espectro verde claro (meio, abaixo) é referente ao Ge líquido. Uma das características

³Há também a possibilidade da simulação dos espectros de XANES através dos cálculos *ab initio* realizados, por exemplo, pelo programa FEFF.

⁴Há, na verdade outros ambientes que não consideramos como, por exemplo, ambientes químicos do tipo GeO_x. Entretanto os espectros obtidos podem ser bem explicados utilizando apenas estes quatro ambientes.

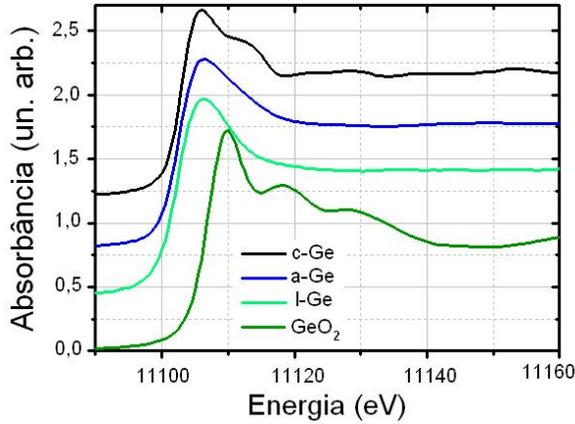


Figura 5.3: Referências utilizadas para comparação com os dados adquiridos no experimento *in situ*. Em preto, o espectro do Ge cristalino. Em azul, o espectro do Ge amorfo. Em verde claro, o espectro para o Ge líquido e em verde escuro o espectro do GeO_2 .

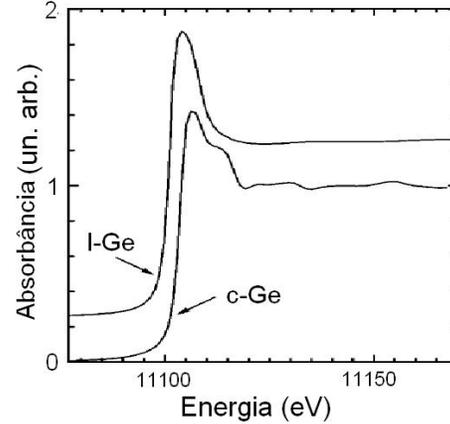


Figura 5.4: Espectros do Ge líquido (cima) e do Ge cristalino (baixo). Adaptado da referência [84].

mais importantes deste espectro é que ele apresenta um desvio da borda de absorção para valores *menores* da energia de aproximadamente 1 eV quando comparado com o Ge cristalino. Além disso, o espectro do Ge líquido apresenta uma linha branca intensa. O desvio para valores mais baixos da borda de absorção com relação ao Ge cristalino e uma linha branca intensa refletem o caráter *metálico* do Ge líquido. A falta de estrutura na região de XANES depois da região da borda é característica da inexistência de ordem de longo alcance. O espectro em azul escuro (meio, acima) é referente ao Ge amorfo. A energia da borda deste espectro não está deslocada com relação à energia da borda do Ge cristalino. O Ge amorfo também não possui estrutura no espectro de absorção, assim como o Ge líquido. Entretanto, duas características os distinguem um do outro: a primeira, como já dito, é a energia da borda, localizada em valores menores no Ge líquido. A segunda é a forma da linha branca. No Ge líquido, as variações da linha branca são mais abruptas do que no Ge amorfo, onde a linha branca cai de forma suave. O espectro preto (cima), é referente ao Ge cristalino. Este espectro possui várias assinaturas, que são características da estrutura diamante do Ge. Quando comparamos os espectros do Ge amorfo com o do Ge cristalino vemos que o espectro do Ge amorfo parece ser uma linha de base para o do Ge cristalino, pois a forma da linha branca nestes dois ambientes é muito parecida, variando apenas o ombro presente no espectro do Ge cristalino localizado em aproximadamente 11113 eV – que é uma característica

marcante da estrutura cristalina do Ge.

Os espectros do GeO₂ e do Ge cristalino apresentados na figura 5.3 foram obtidos na linha DXAS durante a realização dos experimentos. O espectro para o Ge líquido mostrado nesta figura, refere-se ao obtido para as NPs quando no estado líquido, e valem apenas para efeitos de comparação. Na figura 5.4 estão mostrados os espectros para o Ge líquido e para o Ge cristalino massivos extraídos e adaptados da referência [84]. No trabalho de C. Li (referência [84]) são mostradas as origens físicas das estruturas presentes nestes espectros, discutindo inclusive a origem da variação na energia da borda de absorção. O espectro do Ge amorfo foi obtido na linha XAFS2 em outra experiência, e comparado com aquele obtido para o Ge cristalino medido na mesma oportunidade.

Este conjunto de referências é suficiente para acompanhar a evolução do ambiente químico ao redor dos átomos de Ge em função do tempo de tratamento térmico, o que ajudou a elucidar que efeitos ocorrem durante o processo de formação, crescimento e cristalização das NPs estudadas neste trabalho.

5.3 Rampa de Aquecimento

A figura 5.5 mostra os espectros de absorção para a rampa de aquecimento desde 40 °C (linha verde clara) até 750 °C (linha preta), mostrando também alguns espectros intermediários. Do espectro da amostra como depositada – medida a 40 °C no início do experimento – vemos que ele possui um vale localizado entre 11140 eV e 11160 eV, que é característico do ambiente químico do Ge oxidado. Além disso a borda de absorção da amostra nesta temperatura está deslocada para valores maiores em energia. Estas observações sugerem que o Ge está parcialmente oxidado na amostra como depositada. De fato, a transformada de Fourier (TF) do sinal de EXAFS da amostra nesta temperatura mostra picos referentes à ligações Ge-O – em baixas distâncias interatômicas R , típicas das ligações Ge-O – como mostrado na figura 5.6 em verde claro. Entretanto, tanto o vale quanto o deslocamento da borda de absorção não são muito pronunciados, e sugerem que este ambiente não deve ser o único presente na amostra. A TF do sinal de EXAFS sugere o mesmo. Isto porque há também picos das ligações Ge-Ge e Ge-Si que se encontram em posições típicas de primeiros vizinhos em ambientes de ligas de Ge_{*x*}Si_{1-*x*}. Por estes motivos, acreditamos que na amostra como depositada o Ge esteja aleatoriamente disposto na matriz, formando ligações com as três espécies químicas. Em uma tentativa de analisar as primeiras camadas de coordenação utilizando o EXAFS desta temperatura para obter o número de coordenação aproximado para o Ge, obtive-

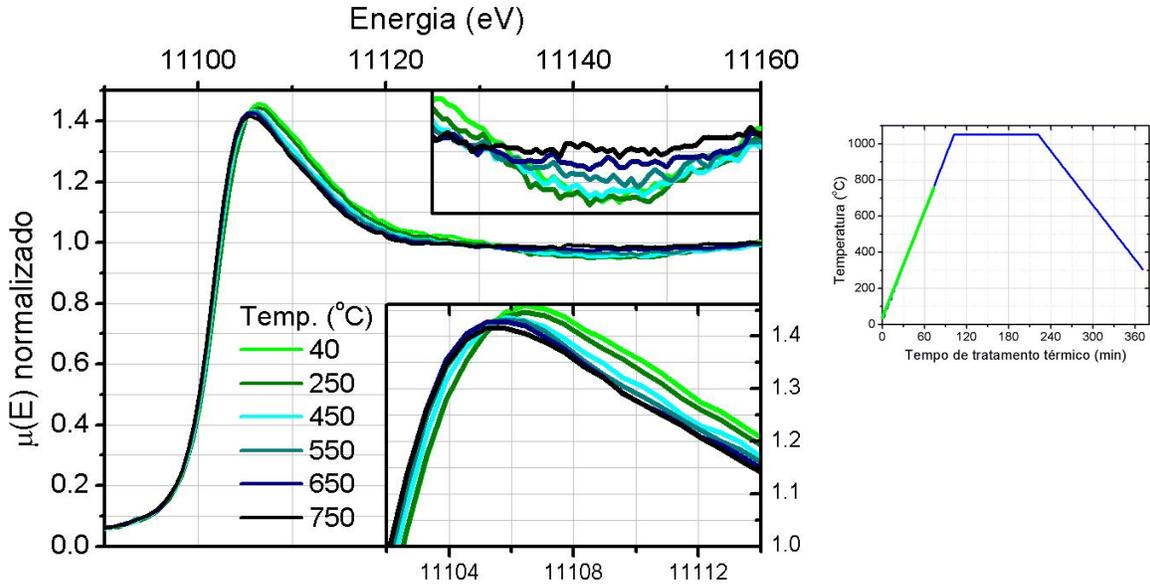


Figura 5.5: Espectros de absorção para a primeira parte da rampa de aquecimento. As inserções mostram regiões do espectro utilizando uma escala mais adequada. À direita, a região do tratamento correspondente às medidas apresentadas.

mos valores muito próximos àqueles que encontraríamos se considerássemos a hipótese de que o Ge encontra-se aleatoriamente disposto na matriz. Retornando à figura 5.5, vemos que o espectro obtido a 250 °C permanece praticamente igual àquele de 40 °C, indicando que o ambiente químico permanece o mesmo. Entretanto, à medida em que a temperatura vai aumentando, percebe-se que o vale existente entre 11140 eV e 11160 eV vai gradualmente desaparecendo. Ao mesmo tempo, a energia da borda de absorção vai se deslocando para valores menores. Este resultado indica que o Ge, à medida em que a temperatura aumenta, vai desfazendo-se das ligações Ge-O. O início deste processo ocorre aproximadamente na temperatura de 350 °C, e acontece gradativamente até a temperatura de 1050 °C, como podemos ver da figura 5.6. Esta figura apresenta a TF do sinal de EXAFS em diferentes temperaturas durante a etapa de aquecimento do tratamento térmico. Com o desligamento do O, o Ge presente na matriz fica livre para se difundir e aglomerar em pequenos *clusters*. Este é um indício do início da difusão do Ge no filme dopado. Em 750 °C, o espectro da região de XANES não possui as características referentes às ligações Ge-O, se parecendo muito com o espectro referente ao Ge amorfo – sem estruturas no XANES. Estudos recentes em crescimento de NPs de Ge encapsuladas em sílica mostram que há nucleação das partículas mesmo para tratamentos térmicos abaixo de 400 °C [7, 11], o que reforça a idéia de que as NPs podem

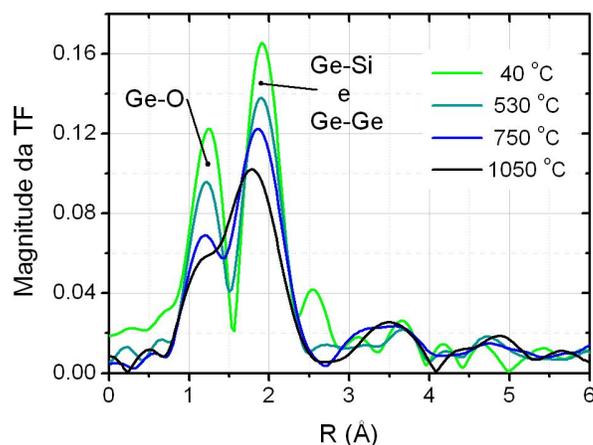


Figura 5.6: TF do sinal de EXAFS em quatro temperaturas diferentes (40 °C, verde claro; 530 °C, verde escuro; 750 °C, azul e 1050 °C, em preto) durante o estágio de aquecimento da rampa de tratamento térmico. Da figura, vemos que o pico referente às ligações Ge-O vai desaparecendo do sinal de EXAFS à medida em que a temperatura de tratamento térmico aumenta, em acordo com os resultados de XANES para estas temperaturas. Vemos também uma diminuição das distâncias interatômicas da camada referente às ligações Ge-Ge e Ge-Si quando a temperatura passa de 750 °C para 1050 °C, o que é esperado para o caso dos *clusters* contendo Ge passarem do estado sólido para o estado líquido (ver texto).

estar sendo formadas desde os intervalos iniciais de tratamento. Entretanto, a difusão do Ge a baixas temperaturas é muito pequena o que deve dificultar a nucleação e o crescimento dos núcleos formados. Das discussões realizadas no capítulo 3 vimos que a separação de fases em sistemas supersaturados com intervalo de miscibilidade, como o nosso, ocorreria assim que o soluto tivesse energia suficiente para difundir. Neste caso o processo deve se iniciar logo que Ge se separa do O e começa a se difundir na matriz. Porém, somente observando este espectro não é possível concluir que as NPs já começaram a ser formadas.

A figura 5.7 mostra os espectros obtidos para a rampa de aquecimento entre as temperaturas de 750 °C (linha verde clara) e 1050 °C (linha preta). Comparando estes gráficos com aqueles para as referências (figura 5.3), vemos claramente que o ambiente ao redor do Ge muda desde um bastante parecido com o do Ge amorfo (em 750 °C, linha verde clara) para um parecido com o do Ge líquido (de caráter metálico, em 1050 °C, linha preta). Isto porque as duas características apresentadas pelo Ge no estado metálico são vistas no espectro a 1050 °C: a borda de absorção está deslocada com relação à borda do Ge amorfo para energias menores e a linha branca cai mais abruptamente.

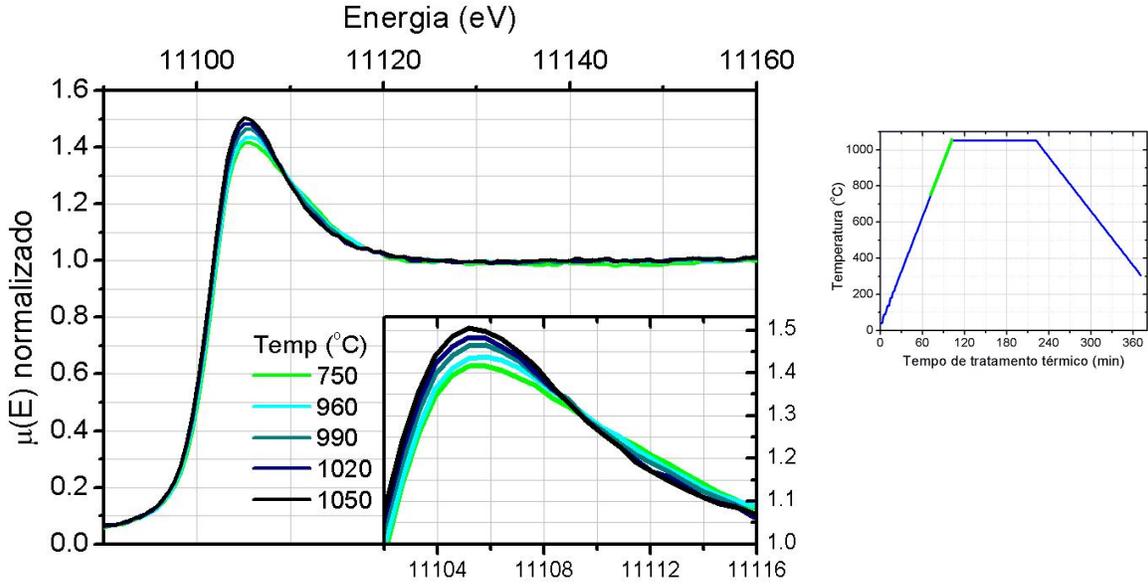


Figura 5.7: Espectros de absorção para a segunda parte da rampa de aquecimento. A inserção mostra a região da borda do espectro utilizando uma escala mais adequada. À direita, a região do tratamento correspondente às medidas apresentadas.

tamente do que a linha branca do Ge amorfo. Podemos interpretar esta transformação do espectro de absorção como a liquefação das NPs que haviam sido formadas (e que estão se formando). A temperatura de fusão do Ge *bulk*, para comparação, ocorre em 937 °C. Este mesmo comportamento pode ser visto da figura 5.6, onde as TF dos sinais de EXAFS para as temperaturas de 750 °C (linha azul) e 1050 °C (linha preta) estão mostradas. Em 750 °C, a camada de coordenação referente às ligações Ge-Ge e Ge-Si encontram-se em posições típicas de primeiros vizinhos em ligas de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ amorfas ou cristalinas, enquanto que em 1050 °C, esta camada de coordenação encontra-se em valores de R bastante menores (cerca de 10% menores do que os encontrados nas ligas de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$), as quais são típicas daquelas encontradas para o Ge quando no estado líquido.

5.4 Rampa Isotérmica

A figura 5.8 mostra os espectros obtidos em diferentes estágios da etapa isotérmica do tratamento térmico. Deles vemos que, nesta etapa, a energia da borda de absorção não varia, assim como a forma da linha branca. Entretanto, a intensidade da linha branca aumenta. Isto quer dizer que o número de estados eletrônicos acessíveis imedi-

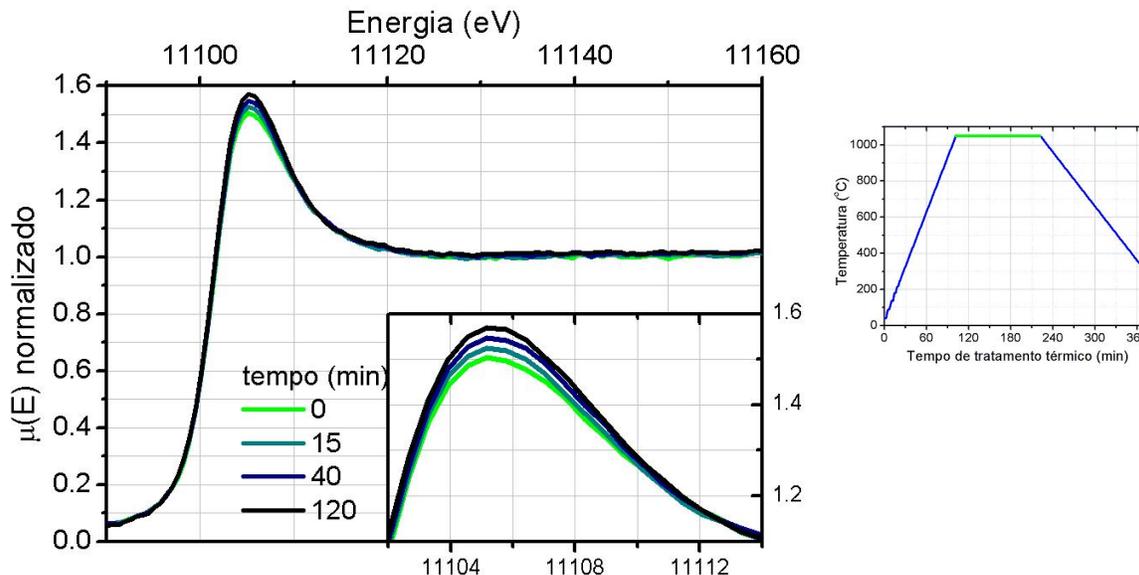


Figura 5.8: Espectros de absorção para diferentes estágios da etapa isotérmica do tratamento térmico. A inserção mostra a região da borda de absorção do espectro utilizando uma escala mais adequada. À direita, a região do tratamento correspondente às medidas apresentadas.

atadamente acima da energia de Fermi do material aumenta. Este resultado é condizente com o aumento no tamanho médio das NPs metálicas. Vemos, portanto, que o crescimento das NPs durante o tratamento térmico ocorre quando as mesmas estão no estado líquido.

5.5 Rampa de Resfriamento

A figura 5.9 mostra os espectros de absorção para uma parte da rampa de resfriamento, que vai desde 960 °C⁵ (linha verde clara) até 760 °C (linha preta). Da figura, vemos que a borda de absorção, à medida em que a temperatura é reduzida, começa a deslocar para valores maiores da energia. Além disso, a intensidade da linha branca reduz de forma significativa, e um ombro localizado aproximadamente em 11113 eV começa a surgir. Este tipo de modificação na região de XANES indica que as NPs estão passando de um ambiente líquido (metálico) para um ambiente cristalino, como podemos ver nos espectros mostrados nas figuras 5.3 e 5.4. Este resultado nos mostra que a cristalização das NPs no sistema estudado neste trabalho ocorre durante o processo de resfriamento das amostras. É importante perceber que o processo de crista-

⁵O XANES referente à temperatura de 1050 °C não possui diferença visível quando comparado com o XANES de 960 °C neste estágio do tratamento.

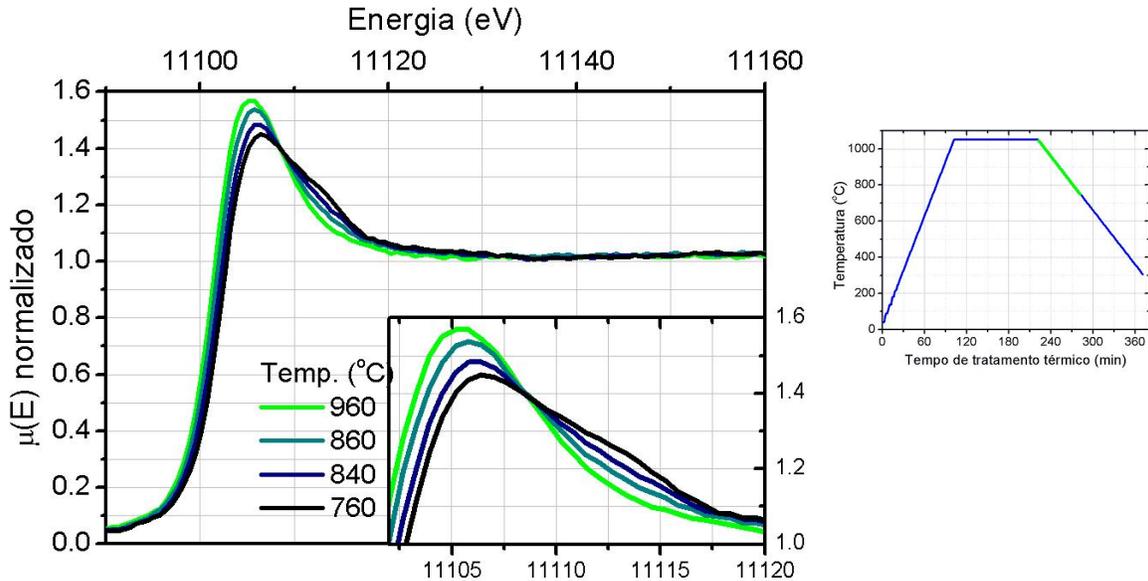


Figura 5.9: Espectros de absorção para a primeira parte da rampa de resfriamento. A inserção mostra a região da borda de absorção do espectro utilizando uma escala mais adequada. À direita, a região do tratamento correspondente às medidas apresentadas.

lização nas NPs se inicia em temperaturas muito abaixo da temperatura de solidificação do Ge *bulk* (937 °C), e termina apenas em temperaturas próximas à 760 °C. Após 750 °C o processo de solidificação cessa, e a redução da temperatura na amostra não têm mais influência na região de XANES do espectro de absorção, como pode ser visto da figura 5.10. O efeito da mudança na temperatura de solidificação das NPs ocorre devido ao tamanho finito das mesmas, como será mostrado mais adiante.

5.5.1 Transição Líquido-Sólido

Os espectros de absorção obtidos durante o resfriamento da amostra permitiram acompanhar detalhadamente a transição líquido-sólido das NPs. As figuras 5.11 (a) e (b) mostram a TF do sinal de EXAFS e suas respectivas TF inversas obtidas em várias temperaturas durante o processo de solidificação das NPs. Na figura (a), podemos notar que a posição do pico da primeira camada de coordenação desloca-se para valores maiores de R à medida em que a temperatura de tratamento diminui, indicando que as distâncias interatômicas da primeira camada de coordenação estão aumentando. Este resultado está de acordo com o que esperávamos considerando que a densidade do Ge no estado líquido ($\rho_l \sim 5,6 \text{ g/cm}^3$) é maior do que a densidade do Ge sólido ($\rho_s = 5,323 \text{ g/cm}^3$ para o Ge cristalino). Este efeito também pode ser visto através da

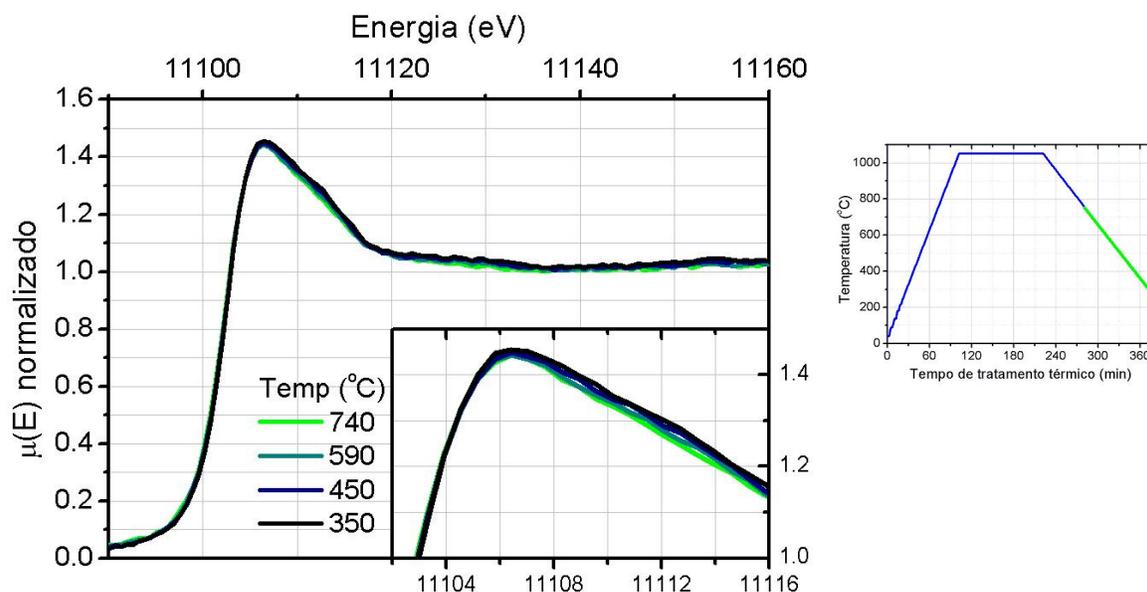


Figura 5.10: Espectros de absorção para a segunda parte da rampa de resfriamento. Os espectros não variam à medida em que a temperatura diminui. A inserção mostra a região da borda de absorção do espectro utilizando uma escala mais adequada. À direita, a região do tratamento correspondente às medidas apresentadas.

TF inversa, mostrada na figura (b): a frequência das oscilações, que está relacionada com a posição dos picos na TF do sinal de EXAFS, varia em função da temperatura. Quanto menor a temperatura, maior a frequência, o que implica que maiores são as distâncias interatômicas medidas.

Apesar da taxa de expansão térmica da sílica ser aproximadamente 10 vezes menor do que a taxa de expansão térmica do Ge – o que indica que, com a diminuição da temperatura, as NPs de Ge tendem a se contrair muito mais rápido do que a matriz –, o aumento do volume proporcionado pela mudança de fase do Ge faz com que as NPs sofram uma considerável expansão durante o processo de transição de fase. Entretanto, a presença da matriz não permite que as NPs se expandam, provocando uma tensão que comprime as NPs. Atribuímos a este efeito a existência da deformação compressiva da rede cristalina observada através da combinação dos dados de EXAFS e XRD no capítulo 4 referente à amostra #11.

Podemos fazer uma estimativa para entendermos melhor o efeito da compressão exercida pela matriz de sílica. Consideremos que inicialmente, à 1050 °C, o tamanho das NPs e o local alocado a elas pela matriz são iguais, ou seja, as partículas não estão sofrendo tensões compressivas ou expansivas. Dado que a variação da densidade da

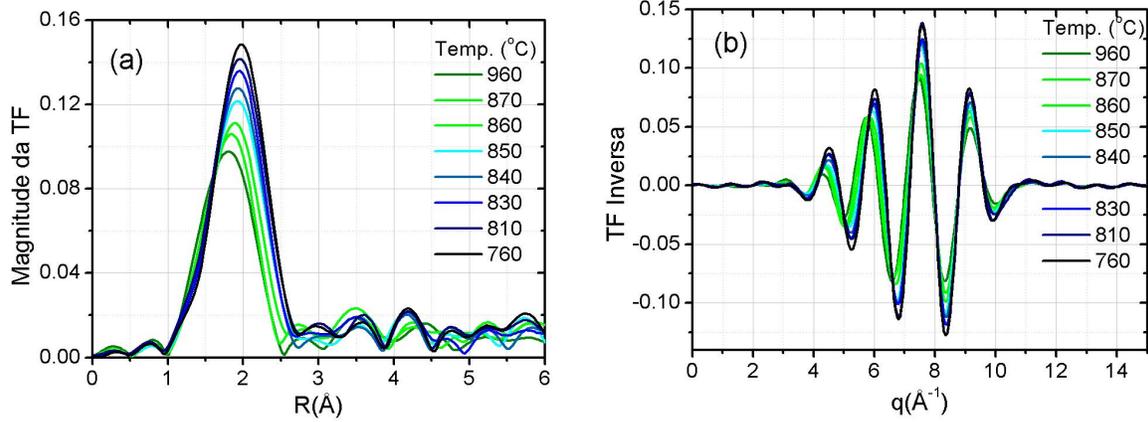


Figura 5.11: TF (a) e TF inversa (b) do sinal de EXAFS para as NPs em diversas temperaturas durante o processo de transição líquido-sólido. Da figura (a), podemos ver que a posição do pico da primeira camada de coordenação desloca-se para valores maiores de R à medida em que a temperatura de tratamento diminui. Isto quer dizer que as distâncias interatômicas da primeira camada de coordenação vão aumentando. Isso era esperado, visto que a densidade do Ge no estado líquido ($\rho_l \sim 5,6 \text{ g/cm}^3$) é maior do que a densidade do Ge sólido ($\rho_s \sim 5,323 \text{ g/cm}^3$ para o Ge cristalino). O efeito pode ser visto também através da TF inversa (b): a frequência das oscilações, que está relacionada com a posição dos picos na TF do sinal de EXAFS, varia em função da temperatura. Quanto menor a temperatura, maior a frequência, o que implica que maiores são as distâncias interatômicas medidas.

transição líquido-sólido é dada por ρ_l/ρ_s , onde ρ_l é a densidade do Ge líquido e ρ_s é a densidade do Ge sólido, as NPs tenderiam a ocupar um volume ρ_l/ρ_s vezes maior, ou seja, o tamanho das NPs deveria aumentar cerca de $(\rho_l/\rho_s)^{1/3} \approx 1,017$ (1,7%). Entretanto, a taxa de expansão térmica do Ge é 10 vezes maior do que a taxa de expansão da sílica ($\sim 6 \times 10^{-6}$ para o Ge e $\sim 6 \times 10^{-7}$ para a sílica), indicando que as NPs se contraem mais rápido do que a sílica. Considerando os coeficientes *constant*es no intervalo de temperatura estudado (30 °C – 1050 °C), isto quer dizer que as NPs contrairiam cerca de 0,0054 (0,54%) ao serem resfriadas. Assim, teríamos uma deformação compressiva de cerca de $1,7 - 0,54 \approx 1,16\%$. O resultado obtido no capítulo 4 foi de aproximadamente 0,5%. As partículas estariam, portanto, mais relaxadas, indicando que a matriz deve também sofrer uma tensão – e ceder espaço – com a expansão das NPs. Apesar da estimativa realizada aqui ser bastante simplificada, este raciocínio ajuda a ilustrar alguns dos resultados obtidos até aqui, como a presença das deformações compressivas nas NPs e a expansão da primeira camada de coordenação através dos dados de EXAFS durante o processo de solidificação, a qual seria impossível de existir se considerássemos que a matriz não é deformada pela expansão das NPs. Além disso, se considerarmos

estas hipóteses para origem da deformação da rede cristalina no sistema estudado aqui, esta deformação seria independente do tamanho das NPs, visto que só dependeria da razão ρ_l/ρ_s e da diferença do coeficiente de expansão térmica entre as NPs e a matriz de sílica. Este resultado, inclusive, é obtido e discutido para uma série de amostras com vários tempos de tratamento térmico na seção 6.6.

Quantificando a Transição

Supondo que os ambientes ao redor dos átomos de Ge existentes durante a transição líquido-sólido sejam apenas aqueles do Ge líquido ou o Ge sólido (cristalino ou amorfo), podemos utilizar os dados de XANES da região de transição líquido-sólido para encontrar a fração de Ge que se encontra nestes ambientes em função da temperatura instantânea de tratamento. Para fazer isto, basta comparar o XANES da temperatura em que queremos obter as frações líquidas e sólidas com o espectro XANES em uma temperatura onde sabemos que o sistema se encontra totalmente no estado líquido e em outra temperatura em que sabemos que ele se encontra no estado sólido. Este procedimento pode ser efetuado pois o espectro de XANES de um material é dado pela combinação linear dos XANES dos ambientes encontrados neste material. Assim, para encontrar a fração líquida e a fração sólida de átomos de Ge em uma dada temperatura, escrevemos o XANES desta temperatura da forma

$$(\text{XANES})_T = f(\text{XANES})_{\text{liq}} + (1 - f)(\text{XANES})_{\text{sol}} \quad (5.1)$$

onde $(\text{XANES})_T$ representa o espectro de XANES a uma dada temperatura T , $(\text{XANES})_{\text{liq}}$ representa o espectro de XANES de uma temperatura onde sabemos que as NPs se encontram em sua totalidade no estado líquido, $(\text{XANES})_{\text{sol}}$ representa o espectro de XANES de uma temperatura onde sabemos que as NPs encontram-se em sua totalidade no estado sólido e f representa a fração líquida (parâmetro de ajuste). O gráfico da fração líquida (e da fração sólida, dada por $1 - f$) em função da temperatura de tratamento térmico está mostrado na figura 5.12. Para os ajustes, os XANES utilizados para as referências do estado líquido $(\text{XANES})_{\text{liq}}$ e do estado sólido $(\text{XANES})_{\text{sol}}$ foram os das temperaturas de 952 °C e 762 °C, respectivamente. Do gráfico vemos que a solidificação das NPs ocorre em temperaturas muito mais baixas do que a temperatura de solidificação do Ge *bulk* (937 °C). Além disso, a transição não é abrupta, ocorrendo em uma grande faixa de temperatura. Este tipo de comportamento sugere que a tem-

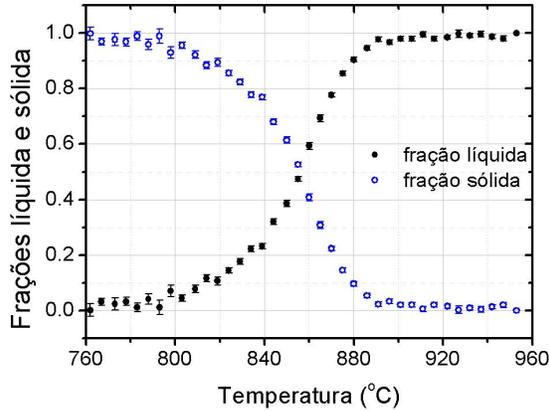


Figura 5.12: Frações líquida (preto, pontos fechados) e sólida (azul, pontos abertos) obtidas através do ajuste da região de XANES do espectro de absorção da amostra em temperaturas que correspondem à transição líquido-sólido utilizando a equação 5.1.

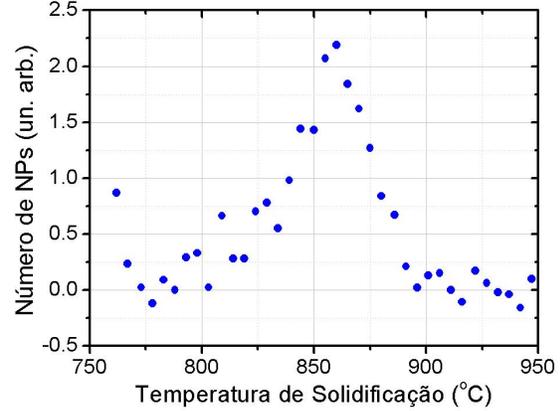


Figura 5.13: Fração de NPs que se solidificam na temperatura T . Este gráfico é obtido através da derivada da curva da fração líquida mostrada na figura 5.12.

peratura de transição líquido-sólido não seja constante como no material *bulk*, mas varie em função do tamanho das NPs, como veremos mais abaixo.

O gráfico da figura 5.12 fornece a fração de átomos que se encontram em ambiente líquido (ou sólido) em função da temperatura T de tratamento. Considere agora uma temperatura T de tratamento térmico, onde a fração líquida é dada por $f(T)$. Dado um intervalo de temperatura ΔT – por exemplo, o intervalo de temperatura entre as medidas, 5 °C – a fração de átomos de Ge que se solidificaram neste intervalo de temperatura será dado pela diferença entre a fração líquida *antes* do início do intervalo – ou seja, $f(T)$ – e a fração líquida *depois* de transcorrido o intervalo – ou seja, $f(T + \Delta T)$. Portanto, a fração de NPs que se solidificam em um dado intervalo de temperatura ΔT é dado por $\frac{f(T + \Delta T) - f(T)}{\Delta T}$, ou seja, pela derivada de $f(T)$ (pela derivada do gráfico mostrado na figura 5.12). Esta derivada está mostrada na figura 5.13. Esta função representa uma função de distribuição de partículas que se solidificam na temperatura T ⁶. Para verificarmos se esta função de distribuição de partículas encontrada através da análise do XANES é compatível com aquela encontrada através dos dados de GISAXS, precisamos considerar como varia a temperatura de solidificação das NPs com o tamanho das NPs.

Vários trabalhos experimentais encontrados na literatura mostraram que a tem-

⁶Esta afirmação só é válida se considerarmos que a distribuição de tamanhos fica congelada durante este intervalo de temperatura da rampa de resfriamento.

peratura de fusão de NPs varia conforme o tamanho destas estruturas. Muitas teorias que buscam explicar a dependência desta variação tem sido propostas recentemente [61, 85, 86, 87, 88]. A maior parte destas teorias considera que a temperatura de fusão/solidificação das NPs (T_f^{NP}) varia com o tamanho D das nanoestruturas da forma

$$T_f^{\text{NP}} = T_f^{\text{bulk}} [1 - \alpha/D] \quad (5.2)$$

onde T_f^{bulk} é a temperatura de fusão do material *bulk* e α é uma constante que depende de várias propriedades do material. No modelo da gota líquida, proposto por Nanda na referência [86], α possui valor igual a

$$\alpha = \frac{4}{\rho_s L} \left[\gamma_{sv} - \gamma_{lv} \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{2/3} \right] \quad (5.3)$$

onde ρ_s e ρ_l são as densidades das fases sólida e líquida, γ_{sv} e γ_{lv} são as tensões interfaciais das fases sólida/vapor e líquida/vapor e L é o calor latente de fusão do material *bulk*. Como mencionado por Baletto, na referência [89], apesar do valor de α ser dado pela equação 5.3, os valores para γ_{sv} e γ_{lv} são difíceis de ser determinados, além de corresponderem a valores efetivos γ_{sm} e γ_{lm} referentes às interfaces sólido/matriz e líquido/matriz, respectivamente, quando o sistema se encontra encapsulado. Para se chegar à equação 5.3 é necessário fazer muitas aproximações fortes, de forma que, geralmente, α é considerado um parâmetro de ajuste dos dados.

Considerando então que a equação 5.2 descreve a temperatura de solidificação em função do tamanho das NPs, podemos utilizá-la para ajustar a escala do gráfico dado na figura 5.13 ao resultado para a função de distribuição de tamanhos das NPs obtido através dos dados de GISAXS. Entretanto, como os dados de XAFS são dados em função do número de átomos, a função de distribuição de tamanhos obtida por GISAXS deve ser modificada para levar em conta o número total de átomos das NPs. Logo, a função de distribuição utilizada $f_{\text{vol}}(D)$ foi

$$f_{\text{vol}}(D) = \frac{f(D)D^3}{\bar{D}^3 e^{9\sigma^2/2\bar{D}^2}} \quad (5.4)$$

onde $f(D)$ é a função de distribuição de tamanhos obtida por GISAXS e $\bar{D}^3 e^{9\sigma^2/2\bar{D}^2}$ é o fator de normalização. A função de distribuição de tamanhos obtida por GISAXS juntamente com a distribuição de tamanhos obtida através dos dados de XANES estão

mostradas na figura 5.14. A escala do gráfico obtido pelo XANES foi ajustada utilizando a equação 5.2 através do parâmetro α . O resultado obtido para α no ajuste foi de 5,4

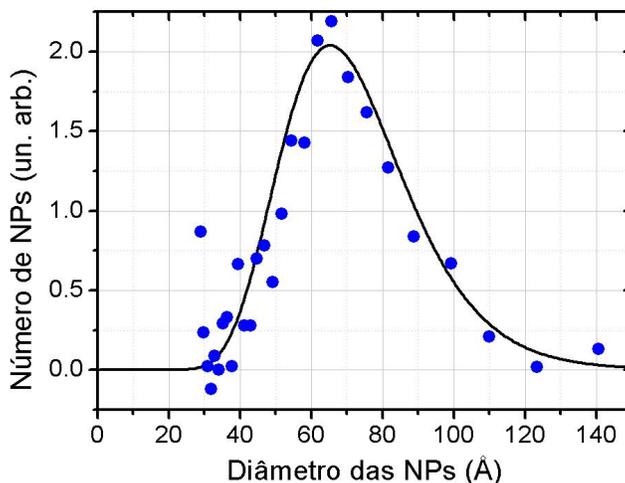


Figura 5.14: Funções de distribuição de tamanhos obtidas por GISAXS ponderado pelo número de átomos (linha preta) juntamente com os dados da distribuição de tamanhos obtida através dos dados de XANES (pontos azuis, figura 5.13), onde a escala foi ajustada utilizando a equação 5.2 através do parâmetro α .

Å. O valor para T_f^{bulk} utilizado foi 937 °C, que equivale ao valor para o Ge *bulk*. Outros parâmetros utilizados para este cálculo foram a densidade do Ge cristalino ($\rho_s = 5,323$ g/cm³), a densidade do Ge líquido ($\rho_l \sim 5,6$ g/cm³) e o calor latente de fusão do Ge ($L = 31,8$ kJ/mol). Para comparação, o valor teórico de α para o Ge (equação 5.3) é de aproximadamente 7,3 Å (considerando os valores aproximados de γ_{sm} e γ_{lm} dados na literatura – [88]). Quando substituímos o valor obtido para o ajuste realizado na equação 5.3 – considerando as energias interfaciais γ_{sm} e γ_{lm} no lugar das energias γ_{sv} e γ_{lv} – obtemos o valor de 0,316 J/m² para $\gamma_{sm} - \gamma_{lm} (\rho_s/\rho_l)^{2/3}$. Através da análise dos dados de XANES, portanto, pudemos obter também informações sobre variáveis termodinâmicas do sistema em estudo.

5.6 Conclusões

O estudo *in situ* apresentado neste capítulo permitiu investigar várias questões que seriam inacessíveis utilizando apenas experimentos *ex situ*, o que ajudou a elucidar aspectos intrínsecos à formação das NPs através do método utilizado neste trabalho. Neste estudo:

- Demostramos que as NPs se formam num estado intermediário de nanogotas de Ge metálico fundido. Embora a hipótese de um estágio intermediário tenha sido levantada anteriormente [12] não é de nosso conhecimento que esse efeito tenha sido demonstrado experimentalmente;
- A análise dos resultados obtidos neste experimento, combinada com aqueles obtidos através das técnicas de caracterização utilizadas nos experimentos *ex situ* permitiu, dentre outras coisas, discutir a influência da matriz de sílica na estrutura final das NPs, como a origem das deformações compressivas às quais as NPs estão sujeitas;
- A formação de NPs com estrutura na fase diamante só ocorre durante o processo de resfriamento da amostra;
- A transição líquido-sólido ocorre numa faixa de temperatura que reflete a distribuição de tamanhos das NPs. Assim, foi possível investigar a dependência da temperatura de transição líquido-sólido como função do tamanho das NPs. Utilizando um modelo simplificado, ajustamos as distribuições de tamanhos obtida com aquela dada pela técnica de GISAXS obtendo assim uma estimativa da relação entre grandezas termodinâmicas no sistema.

Capítulo 6

Evolução dos Parâmetros Estruturais

Nos capítulos 4 e 5 foi possível compreender variáveis importantes relativas à formação, crescimento e estrutura de NPs de GeSi encapsuladas em sílica. Através do estudo da amostra #11, no capítulo 4, buscamos correlacionar os resultados experimentais obtidos através das técnicas de caracterização estrutural e obter informações que não podem ser quantificadas através de uma única técnica. Já no experimento *in situ* apresentado no capítulo 5, foi possível acompanhar o processo de formação das NPs de GeSi, que nos ajudou a elucidar aspectos intrínsecos e extrínsecos da formação e propriedades estruturais das NPs através do método de síntese utilizado.

Entretanto, para explorar as potencialidades que os sistemas nanoestruturados podem fornecer, é necessário compreender como as condições de síntese afetam parâmetros estruturais como o tamanho, fase cristalina, desordem estrutural, etc, e também se é possível dirigir e otimizar a estrutura final. Estas questões são de suma importância no estudo destes sistemas visto que muitas propriedades apresentadas por NPs dependem fortemente destes parâmetros. Há vários trabalhos na literatura onde a evolução de alguns parâmetros estruturais é estudada em função do tempo de tratamento térmico ou em função do tamanho médio das NPs utilizando uma única técnica de caracterização estrutural. Entretanto, a combinação das técnicas de luz síncrotron permite o acompanhamento destas e de outras grandezas as quais não podem ser obtidas utilizando apenas uma técnica. Além disso, a combinação permite obter informações mais precisas sobre a evolução do sistema, resolvendo questões mais abrangentes e ambiguidades sobre os resultados obtidos.

Como foi comentado anteriormente, a formação e crescimento das NPs estudadas neste trabalho ocorreu através dos mecanismos de separação de fases de soluções sólidas supersaturadas descritos no capítulo 3. No nosso trabalho, a separação de fases ocorre através da decomposição da solução sólida supersaturada mediante a difusão dos átomos de Ge induzida pelo tratamento térmico. O filme, quando depositado, se encontra supersaturado. Quando iniciado o tratamento térmico, os átomos de Ge (que possuem maior mobilidade) começam a se difundir e se agregar em pequenos aglomerados.

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos através do estudo da evolução dos parâmetros estruturais para NPs de GeSi em função do tempo de tratamento térmico. As amostras utilizadas neste estudo – como descritas na tabela 2.2 – consistem em vários filmes crescidos de maneira similar mas tratados termicamente a 1050 °C durante diferentes intervalos de tempo. Este estudo foi realizado utilizando um procedimento similar ao realizado da amostra #11, descrito em detalhes no capítulo 4. Para todas as amostras da série, realizamos medidas de GISAXS, XRD convencional e EXAFS. Este capítulo está dividido em seções que correspondem a diferentes parâmetros estruturais analisados neste estudo. Na seção 6.1, apresentamos resumidamente o arranjo experimental utilizado nas medidas.

6.1 Arranjo Experimental

6.1.1 GISAXS

As medidas de GISAXS foram realizadas na linha XRD2 do LNLS, utilizando um feixe com energia de 8000 eV. A geometria utilizada nas medidas é aquela mostrada na figura 2.33 (b). O ângulo de incidência entre o feixe eletrônico e a superfície da amostra foi 0,5° para todas as amostras. A distância entre a amostra e o detector utilizada variou conforme o tamanho médio esperado para as NPs nas amostras estudadas. As distâncias utilizadas foram 341, 540 e 777 mm. As amostras utilizadas para medida da intensidade parasita eram compostas por filmes de sílica depositados sobre um substrato de Si(111). O procedimento para a análise dos dados está descrito na seção 2.4.3. Nas análises, todos os parâmetros (c , η , \bar{D} e σ/\bar{D} e A_0) foram deixados livres para todas as amostras.

6.1.2 XRD

As medidas de XRD foram realizadas nas linhas XRD1 e XRD2 do LNLS, utilizando feixes com energias de 8000 eV ou 8500 eV. A montagem experimental utilizada foi a coplanar com o ângulo de incidência fixo em 5° para maximizar o sinal proveniente das NPs na região em q próxima aos picos referentes aos planos 220 e 311. A região em q acessada experimentalmente estava compreendida entre 0,5 e $4,3 \text{ \AA}^{-1}$. A análise dos difratogramas consistiu no ajuste dos picos através de uma função gaussiana para a obtenção da largura e posição dos picos.

6.1.3 EXAFS

As medidas de EXAFS foram realizadas na linha XAFS2 do LNLS, na borda K do Ge (11103 eV) no modo de fluorescência. Referências como Ge *bulk*, Ge amorfo e GeO_2 foram medidas utilizando o modo de transmissão. A redução e análise dos dados foi realizada utilizando os programas do pacote IFEFFIT. Durante a análise dos dados, parâmetros como o deslocamento da energia da borda (E_0) e o fator de redução de amplitude (S_0^2) foram mantidos iguais aos obtidos da análise do Ge *bulk*. Números médios de coordenação para todas as camadas foram mantidos fixos onde seu valor era dado através do procedimento mostrado na seção A.1.1 do apêndice A. Parâmetros como a concentração de Ge nas NPs, as distâncias médias Ge-Ge e Ge-Si, a desordem estrutural (fDW) para as três camadas de coordenação e a fração cristalina foram deixados livres¹ para todas as amostras.

6.2 Tamanho Médio das NPs

Dois fatores fundamentais relacionados com o tamanho de nanoestruturas distinguem seus comportamentos daqueles correspondentes aos materiais na escala macroscópica (*bulk*). O primeiro é a grande razão superfície/volume associada às NPs, que possui forte influência em suas propriedades físicas e químicas. Em NPs encapsuladas, a interação entre os átomos na interface entre a NP e a matriz de encapsulamento induz modificações nas posições atômicas que permitem com que a NP se acomode às condições de contorno impostas pelo meio encapsulante. Quando os átomos presentes

¹Devido à forte correlação entre os fDW da segunda e terceira camadas de coordenação e a fração cristalina nas NPs, os fDW destas camadas foram fixados iguais aos da amostra #11, que possui a maior fração cristalina dentre todas as amostras da série. Na amostra #11 estes parâmetros foram deixados livres. O motivo de fazer este tipo de restrição é ganhar precisão na determinação da fração cristalina.

na superfície representam uma grande fração da NP, estas modificações podem induzir a NP a assumir ordenamento atômico de curto alcance/fases diferentes daquelas apresentadas pelo material *bulk*. O segundo fator está associado ao próprio tamanho das NPs, o qual pode determinar suas propriedades ópticas e eletrônicas devido ao efeito de confinamento quântico dos portadores de carga [90, 91].

Estes dois efeitos fazem com que o tamanho seja um parâmetro muito importante no estudo de sistemas nanoestruturados. Muitos trabalhos teóricos e de simulação da formação e crescimento de NPs têm sido realizados nos últimos anos com o intuito de fornecer uma descrição quantitativa da evolução temporal da função de distribuição de tamanhos em sistemas nanoestruturados. Apesar de muitos sistemas serem bem descritos pelas teorias clássicas de nucleação e crescimento – como a teoria LSW –, principalmente quando o tamanho médio das nanoestruturas é maior do que o *comprimento de capilaridade* e a densidade de partículas é bastante baixa (ver capítulo 3), em outros sistemas de interesse científico e tecnológico a teoria clássica não se aplica. Para sistemas com alta densidade de partículas/soluto e para a região onde o tamanho das nanoestruturas é da ordem do *comprimento de capilaridade* – onde a forma completa da relação de *Gibbs-Thomson* precisa ser levada em conta – a descrição matemática da evolução temporal da distribuição de tamanhos do *ensemble* de NPs ainda carece de uma solução analítica.

6.2.1 Evolução Temporal do Tamanho Médio das NPs

Através do ajuste dos dados de GISAXS, obtivemos os valores dos parâmetros das funções de distribuição de tamanhos *lognormal* ($f(D)$, equação A.2) para todas as amostras estudadas neste trabalho. O tamanho médio obtido por GISAXS é calculado através da equação A.4. O gráfico da figura 6.1 mostra os resultados para o tamanho médio das NPs em função do tempo de tratamento térmico. A partir da análise do gráfico vemos que o tamanho médio das NPs aumenta com o tempo de tratamento térmico desde os primeiros instantes de tratamento. O comportamento do tamanho médio D em função do tempo de tratamento térmico t mostrado no gráfico acima sugere uma lei de crescimento do tipo

$$D \sim at^m \tag{6.1}$$

onde m é o expoente de crescimento e a é uma constante². Na figura 6.1 vemos também

²Esta constante é proporcional ao coeficiente de difusão na temperatura de tratamento térmico.

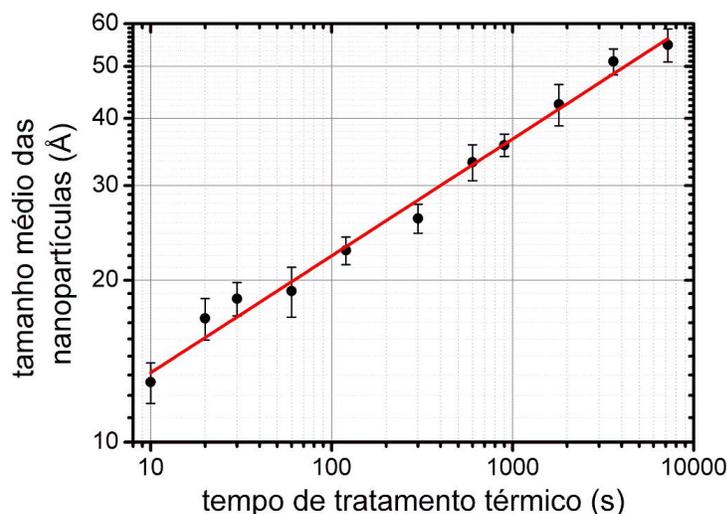


Figura 6.1: Tamanho médio das NPs em função do tempo de tratamento térmico. A linha contínua vermelha representa o ajuste dos dados utilizando a função dada pela equação 6.1. O valor obtido para o expoente m foi de 0,21(1).

o gráfico do melhor ajuste obtido utilizando a equação 6.1. O melhor ajuste forneceu para o expoente de crescimento m o valor de 0,21(1). Deste resultado vemos que a forma com que o tamanho médio varia com o tempo de tratamento térmico para as amostras estudadas neste trabalho é diferente do esperado segundo a teoria clássica de nucleação e crescimento de NPs (capítulo 3). Na teoria clássica, o expoente m varia conforme o estágio em que o sistema se encontra ($m = 0$ para o estágio de nucleação, $m = 1/2$ para o estágio de crescimento e $m = 1/3$ para o estágio de amadurecimento). Além disso, o gráfico do tamanho médio apresenta apenas um comportamento para todo intervalo de tempo de tratamento térmico, ao invés de apresentar os três estágios distintos da teoria clássica.

A solução sólida supersaturada preparada através da técnica de *sputtering* para este trabalho é composta por uma grande quantidade de átomos do soluto (Ge), muito acima do limite de solubilidade do sistema Ge:sílica. Assim, o sistema monofásico homogêneo possui energia livre muito maior do que se ele estivesse decomposto nas fases sílica + NPs de Ge. Esta configuração inicial faz com que nos estágios iniciais da separação de fases muitos núcleos sejam formados, apesar da temperatura de tratamento térmico ser alta³. Além disso, como estes núcleos são inicialmente estáveis, eles cres-

³O número de núcleos formados é menor do que se o sistema tivesse sido tratado a uma temperatura

cem rapidamente com a incorporação de mais átomos provenientes da solução. Como consequência, o grau de supersaturação inicial cai devido à diminuição do número de átomos do soluto ainda dissolvidos na matriz – ou seja, fora das NPs. À medida em que o grau de supersaturação cai, o raio crítico para a formação de novos núcleos aumenta, como visto no capítulo 3. O aumento do raio crítico leva as NPs de menor tamanho que tinham sido formadas a se tornarem instáveis, e as mesmas começam a se dissolver na matriz. Assim, devemos observar uma redução na densidade de NPs à medida em que o tempo de tratamento térmico aumenta. Tanto a diminuição da concentração de Ge na matriz nos estágios iniciais de tratamento térmico quanto a diminuição da densidade de NPs⁴ são observados para o nosso sistema, como pode ser visto das figuras 6.2 e 6.3. A figura 6.2 nos diz que entre 10 e 20 s de tratamento há uma grande quantidade de

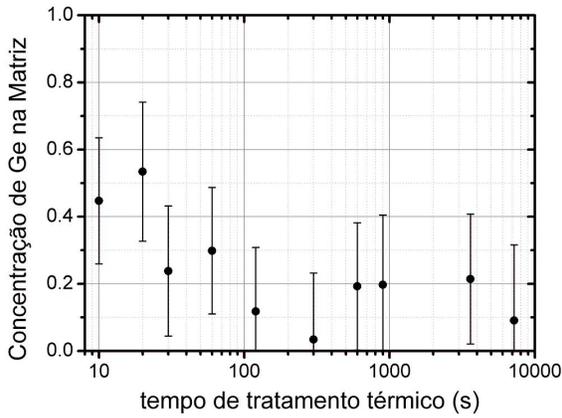


Figura 6.2: Evolução da concentração de Ge na matriz em função do tempo de tratamento térmico.

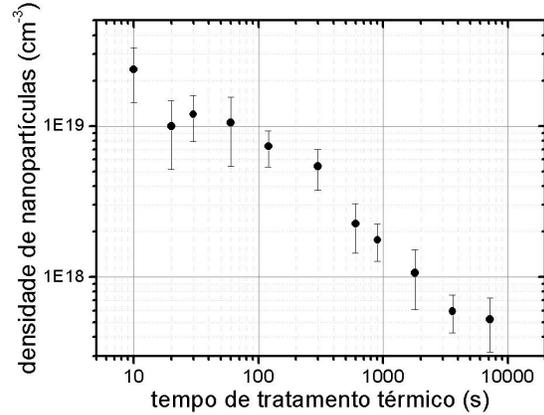


Figura 6.3: Evolução da densidade de NPs em função do tempo de tratamento térmico. Seu valor foi obtido através da equação A.19 do apêndice A utilizando os dados de GISAXS. A densidade de partículas cai aproximadamente com $t^{-0.6}$. Em comparação, na teoria clássica LSW a densidade de partículas cai com t^{-1} .

átomos de Ge que ainda estão dissolvidos na matriz. A nucleação e o crescimento das NPs utilizando o material disperso na matriz, neste ponto, deve ser dominante. No caso do mecanismo de crescimento ser dominado pela incorporação dos átomos do soluto dissolvidos na matriz, esperaríamos que a cinética de crescimento fosse proporcional a $t^{1/2}$,

mais baixa, pois o limite de supersaturação cresce com o aumento da temperatura.

⁴A densidade de NPs foi obtida utilizando a equação A.19 do apêndice A. A diminuição da densidade de NPs com o aumento do tempo de tratamento térmico desde os primeiros instantes de tratamento também foi observada por Bonafos através da técnica de TEM – usando EELS – na referência [24].

como visto no capítulo 3. Entretanto, não há pontos experimentais suficientes neste intervalo de tratamento para obter o expoente de crescimento. Depois de decorrido estes segundos iniciais, a concentração de Ge na matriz já torna-se muito menor do que a concentração inicial. Quando praticamente todo o Ge se encontra nas NPs, a cinética de crescimento seria governada pela competição entre as NPs – amadurecimento de Ostwald. Entretanto, como o raio médio das partículas ainda é muito pequeno, a aproximação da equação 3.17 não deve ser válida e, portanto, a cinética de crescimento deve ser diferente daquela dada pela teoria clássica de amadurecimento (expoente $m = 1/3$), segundo os resultados das simulações realizadas por Strobel na referência [62]. No caso, obtivemos o valor de $m \approx 0,21(1)$, em acordo com as discussões acima.

Comportamento similar para o expoente de crescimento foi obtido por Lipovskii na referência [70], para o caso de crescimento de NPs de CdSe em uma matriz vítrea⁵. Em seu trabalho, Lipovskii criou um modelo para explicar os expoentes de crescimento obtidos experimentalmente nos limites de alta supersaturação (baixas temperaturas, fortemente fora do equilíbrio) e baixa supersaturação (altas temperaturas, fracamente fora do equilíbrio). No limite de baixa supersaturação, Lipovskii encontra o valor $m \approx 0,11$ para o expoente de crescimento, em contraste com o expoente $m \approx 1/3$ obtido por ele para o limite de alta supersaturação.

Em outros trabalhos experimentais em NPs de Ge encapsuladas em sílica [24, 42, 69] também foram encontrados expoentes de crescimento diferentes dos expoentes dados pela teoria clássica LSW⁶. Estes resultados sugerem que o sistema composto por NPs de Ge encapsuladas em sílica não obedece à teoria clássica LSW para os tamanhos de NPs usualmente estudados – desde 10 até ~ 150 Å. Entretanto, a dependência do expoente de crescimento com parâmetros como a supersaturação, fração de volume e temperatura de tratamento térmico ainda não são bem entendidos. Resultados experimentais sugerem que a proximidade entre o tamanho médio das NPs e o *comprimento de capilaridade* não é a único responsável pela diferença entre os expoentes de crescimento clássico e os observados [70]. O grau de supersaturação também possui forte influência na cinética de crescimento, como demonstrou Peng na referência [92]. A temperatura de tratamento, portanto, também influencia a cinética, visto que tanto o *comprimento de capilaridade* quanto o limiar de supersaturação são dependentes da temperatura.

⁵Matriz vítrea de $P_2O_5-Na_2O-AlF_3-Ga_2O_3$.

⁶Estes trabalhos não têm como objetivo a obtenção do valor dos expoentes de crescimento. Entretanto, o expoente pode ser obtido utilizando os dados fornecidos pelos autores, lembrando que $m = \frac{\delta \ln D}{\delta \ln t}$. Os resultados para o expoente de crescimento são $m \sim 0,08$ na referência [69], $m \sim 0,12$ na referência [24] $m \sim 0,15$ na referência [42].

6.2.2 Dispersão de Tamanhos

O controle da dispersão de tamanhos também é muito importante no estudo de sistemas nanoestruturados uma vez que muitos efeitos relacionados ao tamanho das NPs podem ser ofuscados devido a uma alta dispersão de tamanhos. A uniformidade nas propriedades físico-químicas em sistemas com baixa dispersão permite correlacionar as propriedades apresentadas por todo o sistema com as propriedades de NPs individuais, além de facilitar a abordagem teórica para descrever estes sistemas [65]. Peng mostrou experimentalmente na referência [92] que é possível diminuir e aumentar a dispersão de tamanhos de um conjunto de NPs em uma solução coloidal variando a concentração de monômeros na solução, através de um método proposto por Sugimoto na referência [65]. Ao leitor interessado, sugerimos as referências [65] [92] e [93] para a preparação de soluções contendo NPs com baixa dispersão de tamanhos. No nosso caso, a dispersão de tamanhos é difícil de ser controlada visto que ela é governada pela etapa de amadurecimento, que promove a competição entre partículas. Nesta etapa, núcleos estão continuamente aumentando ou diminuindo de tamanho, de forma que a distribuição de tamanhos é larga. Para promover a diminuição da dispersão de tamanhos, segundo a referência [92], é necessário que o sistema não esteja na fase de amadurecimento.

Evolução Temporal da Distribuição de Tamanhos

Dos dados de GISAXS obtemos a dispersão relativa de tamanhos, definida como a razão entre a largura e o máximo da função de distribuição de tamanhos. Do gráfico vemos que a dispersão decresce rapidamente desde um valor maior do que 0,30 para um valor próximo a 0,25, onde parece se estabilizar. Estes valores, apesar de estarem próximos, são maiores do que o valor teórico para a dispersão de tamanhos prevista pela teoria LSW ($\sigma/D_{LSW} \approx 0,21$). É importante ressaltar que o limitante da dispersão de tamanhos obtida através do método descrito neste trabalho é o mecanismo de amadurecimento de Ostwald, que promove a competição entre as NPs. A diminuição da concentração do soluto na solução aumenta o raio crítico e, como consequência, a dispersão de tamanhos também aumenta. Muitos trabalhos na literatura mostram que inicialmente, enquanto a fase de nucleação e de crescimento coexistem, a dispersão de tamanhos aumenta devido ao crescimento das NPs existentes concomitante à nucleação de outras. Quando a nucleação cessa, há uma redução na dispersão de tamanhos à medida em que o tempo passa. Esta redução ocorre até que o mecanismo de amadurecimento entra em ação [92, 94].

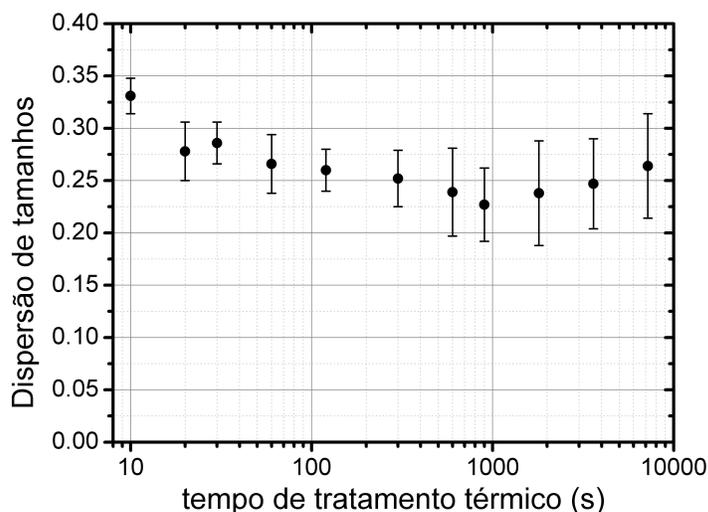


Figura 6.4: Dispersão de tamanhos das NPs em função do tempo de tratamento térmico.

Nesta seção, vimos que a evolução temporal do tamanho médio e da dispersão de tamanhos pode ser obtida através da análise de dados de GISAXS. A função de distribuição de tamanhos obtida por GISAXS foi utilizada como dado de entrada para o cálculo do número de coordenação médio esperado para os dados de EXAFS, como mostrado no capítulo 4 referente à análise de dados da amostra #11. Outros resultados também foram derivados do tamanho médio das NPs, como a estimativa da fração de Ge dissolvida na matriz, a distância média entre NPs e a densidade de NPs.

6.3 Cristalinidade

As propriedades eletrônicas das NPs podem ser diferentes daquelas apresentadas pelo material *bulk* devido aos efeitos de confinamento quântico causados pelo tamanho finito das mesmas ou porque estes materiais possuem estrutura de empacotamento diferentes. O efeito de confinamento quântico é o efeito dominante relacionado ao tamanho, e tem sido estudado exaustivamente na literatura. Já as variações estruturais nas NPs relativamente ao material em escala macroscópica (*bulk*) ainda não são muito bem entendidas, visto que as mesmas são difíceis de se resolver experimentalmente [13].

Em NPs encapsuladas, sabe-se que a interação na interface NP-matriz pode induzir modificações nas posições dos átomos da superfície da partícula. Simulações por dinâmica molecular mostram que a desordem estrutural provocada pelas variações nas

posições atômicas, resultado da minimização da energia de superfície, podem se estender por toda a NP [83, 95, 96, 97]. Bording, na referência [83], mostrou que a estrutura geométrica no interior de nanocristais de Ge encapsulados em uma matriz de Ge amorfo possui uma grande desordem estrutural, a qual é fortemente dependente do diâmetro do nanocristal. Esta desordem é resultado da competição entre as energias de superfície e de volume⁷. A competição entre estas energias pode determinar uma mudança estrutural a fim de minimizar a energia total do sistema. Ela pode ocorrer tanto através da cristalização do material quanto através de sua amorfização⁸. Nas simulações de Bording, se a partícula possuísse diâmetro menor do que um diâmetro crítico D_c , a energia de superfície venceria e a desordem estrutural faria com que o núcleo cristalino desaparecesse. Se, entretanto, o diâmetro fosse maior do que o diâmetro crítico D_c , a energia de volume venceria e a fase cristalina tomava conta da partícula. Este tipo de comportamento é similar aquele mostrado na figura 3.4. O diâmetro D_c é um ponto de equilíbrio instável: ou o núcleo cristalino cresceria, ou ele desapareceria. No caso de NPs encapsuladas, como o caso estudado neste trabalho, o aumento do núcleo cristalino está limitado ao tamanho da NP⁹, de forma que os átomos da NPs que se encontram próximos à interface não podem assumir suas posições cristalográficas, e estão dispostos de modo a se adequar às condições de contorno impostas pela matriz. Os resultados obtidos através das simulações de Bording não estão de acordo com a proposição de alguns autores que assumem que as NPs de Ge encapsuladas possuem estrutura do tipo *core-shell* cristalino-amorfo [42]. O estudo de Bording foi realizado para o caso de um núcleo cristalino da fase diamante encapsulado em uma matriz amorfa. Entretanto, muitos trabalhos na literatura [96] mostram que as condições de contorno impostas pelo meio encapsulante provocam mudanças estruturais que levem o sistema a assumir fases cristalinas diferentes das encontradas nos materiais na escala macroscópica (*bulk*)¹⁰.

⁷A energia de superfície está ligada às posições atômicas na superfície dos nanocristais, que variam de forma a minimizar a energia interfacial cristalino-amorfo. A energia de volume está relacionada à redução de energia na transição amorfo \rightarrow cristalino, que força os átomos a assumirem suas posições da fase cristalina.

⁸Nas simulações de Bording, o aumento do tamanho do núcleo cristalino ou a sua diminuição até o núcleo cristalino desaparecer dependia apenas do tamanho inicial do núcleo cristalino nas simulações. Quando o núcleo era maior do que aproximadamente 20 Å, ele crescia. Se o núcleo inicial era menor do que este valor, ele tendia a desaparecer.

⁹Ao contrário das simulações de Bording, onde o núcleo cristalino cresce com a transformação da matriz amorfa na fase cristalina.

¹⁰Um dos mecanismos propostos para a fotoluminescência de nanocristais de Ge é a presença de partículas com a fase tetragonal ST-12, de *gap* direto [98]. No material *bulk*, esta fase é metaestável e somente pode ser obtida submetendo o material a altas pressões, da ordem de 10 GPa [99, 100, 101].

6.3.1 Evolução Temporal da Cristalinidade

A cristalinidade apresentada pelas amostras em função do tempo de tratamento térmico foi acompanhada através de medidas de XRD. A figura 6.5 mostra os padrões de difração para as amostras estudadas neste trabalho. Dela, podemos ver que não há fases cristalinas no filme como depositado. Neste padrão, podemos identificar apenas o halo da sílica amorfa posicionado em $q \approx 1,7 \text{ \AA}^{-1}$. Após 10 s de tratamento térmico, o difratograma visivelmente muda com relação àquele referente à amostra como depositada. O halo da sílica torna-se mais intenso e desloca-se para $q \approx 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ e um halo localizado em $q \approx 3,3 \text{ \AA}^{-1}$, o qual acreditamos que seja referente ao espalhamento das NPs amorfas, aparece na amostra tratada. Entre 10 s e 1 min de tratamento térmico, os difratogramas permanecem praticamente inalterados, apesar de sabermos que o tamanho das NPs aumenta, segundo os resultados de GISAXS. A partir de 2 minutos de tratamento térmico, começam a aparecer sobre o halo localizado em $q \approx 3,3 \text{ \AA}^{-1}$ dois picos de difração, localizados em $q \approx 3,2 \text{ \AA}^{-1}$ e $q \approx 3,7 \text{ \AA}^{-1}$, referentes às reflexões (220) e (311) da estrutura do diamante. Há também o aparecimento do pico referente à reflexão (111) desta estrutura, localizado em $q \approx 1,9 \text{ \AA}^{-1}$. Porém, estes picos são pouco intensos. À medida em que o tempo de tratamento térmico aumenta, estes picos tornam-se cada vez mais estreitos e intensos, indicando o aumento no tamanho médio do domínio cristalino e o aumento do volume relativo da fase cristalina, respectivamente, em função do tempo de tratamento térmico. Destes resultados vemos que, dentro do limite de detecção da técnica de XRD em nosso sistema, as NPs estudadas neste trabalho se condensam em apenas uma fase – a fase $Fd\bar{3}m$ da estrutura do diamante.

A evolução da cristalinidade das NPs estudadas neste trabalho também foi acompanhada através da técnica de EXAFS. A figura 6.6 mostra a transformada de Fourier (TF) do sinal de EXAFS para as amostras estudadas neste trabalho. Dela vemos que o pico referente à primeira camada de coordenação, localizado em $R \approx 2,2 \text{ \AA}$, aumenta de intensidade à medida em que o tempo de tratamento térmico aumenta, refletindo o aumento do número de coordenação médio esperado para as NPs maiores, assim como a diminuição do fDW, associado à desordem estrutural do material. Após 5 minutos de tratamento térmico, podemos ver também a presença de um pico, localizado em $R \approx 3,6 \text{ \AA}$, referente ao espalhamento coerente pela segunda camada de coordenação. É bem conhecido na literatura que em materiais semicondutores amorfos o sinal de EXAFS é dominado apenas pela primeira camada de coordenação, sem espalhamento coerente para as outras camadas [75, 79, 80, 81]. Desta forma, apenas a fração de

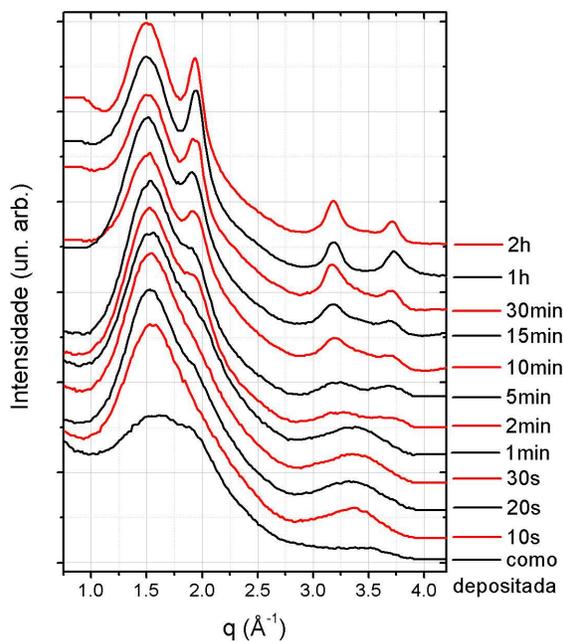


Figura 6.5: Evolução dos padrões de XRD com o tempo de tratamento térmico. Até 1 minuto de tratamento, as NPs encontram-se amorfas. Já com 2 minutos de tratamento, começa a aparecer os picos referentes às reflexões (111), (220) e (311) referentes à fase diamante. À medida em que o tempo passa, os picos ficam mais intensos e mais estreitos, indicando o aumento da fração cristalina e o aumento do tamanho do núcleo cristalino, respectivamente

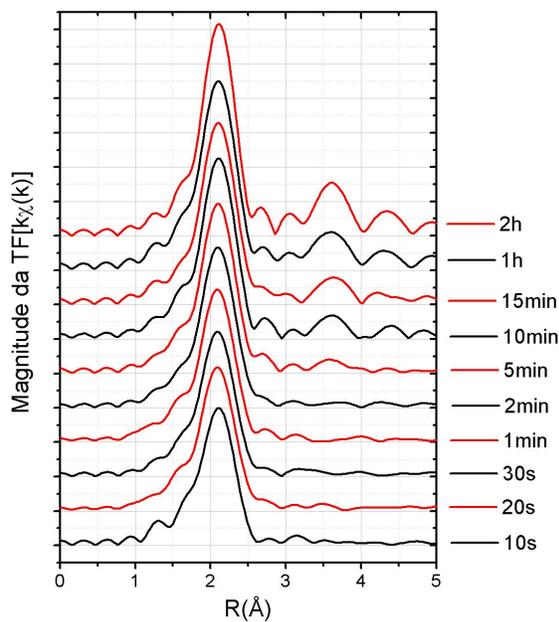


Figura 6.6: Evolução da TF do sinal de EXAFS em função do tempo de tratamento térmico. À medida em que o tempo de tratamento térmico aumenta, o pico referente à primeira camada de coordenação aumenta de intensidade, refletindo o aumento do número de coordenação médio nas NPs e a diminuição do fdW. A partir de 5 minutos de tratamento térmico, podemos ver também a presença do pico referente à segunda camada de coordenação, indicando a cristalização das NPs. À medida em que o tempo de tratamento térmico aumenta, o pico referente à segunda camada de coordenação também aumenta, indicando o aumento na fração cristalina das NPs.

átomos de Ge que estão em ambientes cristalinos contribuem para o sinal correspondente às camadas de coordenação além da primeira. O pico localizado em $R \approx 3,6 \text{ \AA}$ aumenta de intensidade em função do tempo de tratamento térmico, o que indica um aumento da fração cristalina do Ge nas NPs.

Como visto acima, técnica a de XRD fornece informações sobre a cristalinidade das NPs desde 2 minutos de tratamento térmico, enquanto que a técnica de EXAFS fornece apenas para amostras tratadas a partir de 5 minutos de tratamento térmico. Esta aparente discrepância, na verdade, é devido às características das técnicas de XRD

e de EXAFS. Em XRD, a construção do sinal se deve à coerência das ondas espalhadas em diferentes planos atômicos e portanto, a amplitude depende do deslocamento médio quadrático dos átomos com relação às suas posições de equilíbrio na rede cristalina¹¹. Já em EXAFS, a construção do sinal se dá somando as ondas espalhadas em diferentes átomos. Como estes átomos estão continuamente se movimentando devido às vibrações térmicas e o fotoelétron experimenta a posição instantânea dos átomos, o sinal de EXAFS depende do movimento relativo entre os átomos, ou seja, depende do deslocamento quadrático médio relativo¹². Isto faz com que a técnica de XRD seja mais precisa na obtenção de informações da ordem de longo alcance – pois é indiferente às posições relativas instantâneas dos átomos – e a técnica de EXAFS mais precisa na obtenção de informações da ordem de curto alcance e da dinâmica vibracional – pois depende fortemente das posições relativas instantâneas dos átomos.

6.3.2 Fração cristalina

A fração cristalina dos átomos de Ge nas amostras estudadas foi obtida através do ajuste dos dados de EXAFS. Como discutido acima, o sinal de EXAFS referente às demais camadas de coordenação além da primeira deve-se à presença de Ge condensado em ambiente cristalino. A fração cristalina obtida por EXAFS está mostrada na figura 6.7 em pontos pretos fechados. Para obter a fração cristalina, utilizamos o modelo de ajuste dos dados detalhado na seção 4.4.1 (“Análise da Segunda e Terceira Camadas”, página 123). Este modelo considera que os ambientes químicos possíveis aos átomos de Ge são apenas o amorfo ou o cristalino na fase do diamante. Como discutido naquela seção, para a amostra #11 os parâmetros de desordem para a segunda e terceira camadas de coordenação (σ_2^2 e σ_3^2) foram deixados livres durante o ajuste juntamente com o parâmetro referente à cristalinidade da amostra (α). Estes parâmetros possuem uma grande correlação, visto que ambos afetam a amplitude do sinal de EXAFS. Para diminuir o efeito desta correlação, utilizamos múltiplos pesos em k na transformada de Fourier dos dados experimentais ($k = 1$, $k = 2$ e $k = 3$) e os ajustamos simultaneamente no espaço R . Para as demais amostras, não realizamos este procedimento visto que o

¹¹Conhecido na literatura como *mean-square displacement*, relacionado ao fator de Debye-Waller de XRD σ_{XRD}^2 ($\sigma_{\text{XRD}}^2 = \langle (\vec{u} \cdot \hat{R})^2 \rangle$, onde \vec{u} é o vetor deslocamento instantâneo do átomo com relação à posição de equilíbrio e \hat{R} é o versor que aponta na direção perpendicular ao plano de espalhamento).

¹²Conhecido na literatura como *mean-square relative displacement*, relacionado ao fator de Debye-Waller de EXAFS σ_{EXAFS}^2 ($\sigma_{\text{EXAFS}}^2 = \langle ((\vec{u} - \vec{u}_0) \cdot \hat{R})^2 \rangle$, onde \vec{u} é o vetor posição do átomo espalhador, \vec{u}_0 é o vetor posição do átomo absorvedor e \hat{R} é o versor que aponta na direção que une os dois átomos. Desta forma, o fDW de EXAFS é diferente para cada camada de coordenação, e também é diferente daquele definido para a técnica de XRD.

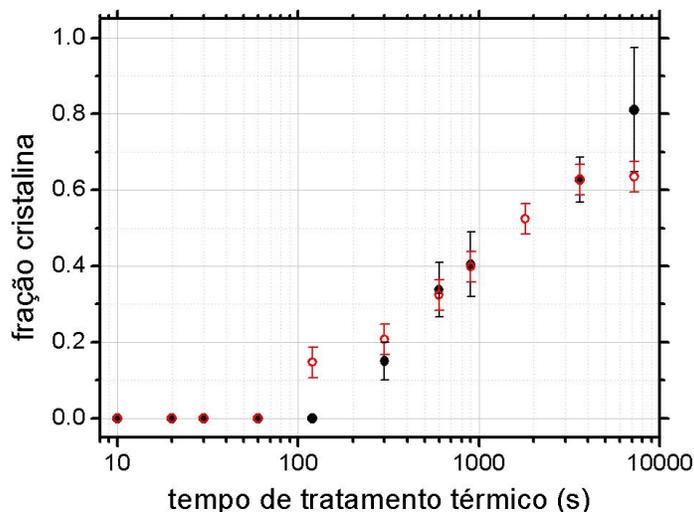


Figura 6.7: Fração cristalina em função do tempo de tratamento térmico obtida através das técnicas de EXAFS (pontos pretos fechados) e XRD (pontos vermelhos abertos, ver texto).

sinal da segunda e terceira camadas não são muito intensos. Para obtermos a fração cristalina nestas amostras, fixamos os fDW para a segunda e terceira camadas como iguais aos da amostra #11 durante a realização do ajuste. Isto permitiu obter uma estimativa da fração cristalina das demais amostras¹³.

Obtivemos também uma estimativa da fração cristalina através da análise dos padrões de XRD. A área dos picos de XRD é proporcional ao volume de material cristalino que está difratando [35]. Portanto, se normalizarmos os difratogramas de XRD pelo valor do fluxo de raio X incidente nos experimentos¹⁴ e considerarmos que a quantidade do material que está difratando nas diferentes amostras é igual¹⁵, podemos encontrar a fração relativa de material condensada em ambiente cristalino. O resultado para este procedimento está mostrado na figura 6.7 (pontos vermelhos abertos). Entre-

¹³Outros dois modelos de ajuste também foram utilizados. No primeiro, considerando os fDW independentes para todas as amostras. Apesar deste modelo, à princípio, ser mais correto, a intensidade do sinal experimental não permite a obtenção de resultados confiáveis. Pequenas variações na intensidade da TF do sinal de EXAFS (através da escolha de diferentes janelas no espaço k) possuíam uma grande influência na fração cristalina e nos valores dos fDW. O segundo modelo proposto levava em conta a diminuição do fDW da primeira camada de coordenação visto para todas as amostras para simular efeito semelhante no fDW das demais camadas. Entretanto, este modelo foi descartado, visto que não havia uma motivação física para esta suposição. Ambos modelos forneciam resultados similares ao escolhido para os maiores tempos de tratamento e variavam em até 15% para tempos de tratamento menores.

¹⁴O fluxo pode ser monitorado através dos cintiladores presentes nas linhas de difração.

¹⁵Para uma amostra crescida em condições similares, esta proposição é válida.

tanto, o valor absoluto das áreas dos picos não possui relação com um valor absoluto da fração cristalina. Portanto, este procedimento fornece resultados apenas relativos a um padrão conhecido. Como não possuímos este padrão, nós *escolhemos* casar a fração cristalina obtida por XRD do ponto de 1 hora de tratamento térmico com aquele obtido por EXAFS. Assim, pudemos ver que a *tendência* para a fração cristalina obtida por XRD e aquela obtida por EXAFS é semelhante.

6.3.3 Comparação entre o Tamanho Médio das Nanopartículas obtidos por GISAXS e XRD

Através da análise da largura dos picos de XRD pudemos obter informações sobre o tamanho médio do domínio cristalino – ou diâmetro cristalino médio – das NPs utilizando a equação 2.42. Lembramos que para chegar a esta equação, consideramos que a contribuição para a largura do pico de difração devido ao tamanho finito do nanocristal é muito maior do que a contribuição devido a um possível gradiente de deformação nas NPs (*strain*) e que a resolução instrumental. Portanto, a obtenção do diâmetro cristalino médio através da equação 2.42 subestima seu tamanho real. Entretanto, estas outras contribuições para o alargamento dos picos de difração correspondem apenas a uma pequena fração da largura total do pico – devido ao pequeno tamanho das NPs analisadas neste trabalho, esta contribuição é da ordem de 1% –, de forma que o erro associado ao uso da equação 2.42 é menor do que o erro associado à obtenção da própria largura do pico – ou seja, menor do que a barra de erros experimental. Lembramos também que a análise de dados de GISAXS e as de XRD fornecem informações sobre grandezas diferentes, pois enquanto GISAXS é sensível tanto à partículas cristalinas quanto amorfas, XRD é sensível apenas a fração cristalina das NPs. Há vários efeitos que podem fazer com que os resultados obtidos por estas duas técnicas sejam diferentes. Discutiremos a influência de algum destes efeitos nos próximos parágrafos, confrontado a influência de cada um com a tendência da curva experimental.

A figura 6.8 mostra os resultados para o diâmetro cristalino médio obtidos por XRD (pontos pretos fechados) juntamente com o tamanho médio das NPs obtido por GISAXS (pontos vermelhos abertos). Desta figura, vemos que o tamanho do núcleo cristalino medido por XRD, assim como o tamanho médio das NPs medido por GISAXS, aumenta com o tempo de tratamento térmico. Entretanto, as inclinações das curvas parecem ser ligeiramente diferentes uma da outra. Se escrevermos a forma com que a curva do diâmetro cristalino médio varia com o tempo da mesma maneira que a sugere-

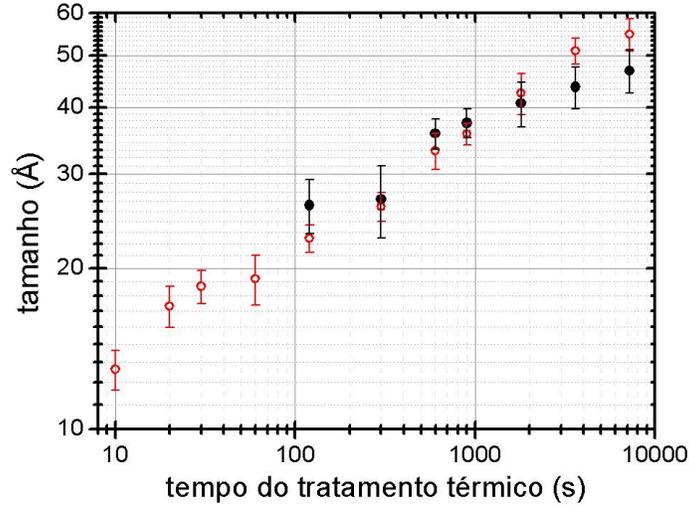


Figura 6.8: Comparação entre o tamanho médio das NPs (obtido por GISAXS, pontos vermelhos abertos) e o tamanho médio dos núcleos cristalinos (obtidos por XRD, pontos pretos fechados).

rida na equação 6.1 ($D \sim at^m$), obtemos para o expoente m_{NC} (referente ao processo de aumento do núcleo cristalino com o tempo de tratamento) o valor $m_{\text{NC}} = 0,14(2)$, diferente do obtido para o expoente de crescimento ($m_{\text{cres}} = 0,21(1)$). Entretanto, a interpretação física do expoente m_{NC} é bastante diferente daquela para m_{cres} . Isto porque o processo de cristalização nas NPs estudadas neste trabalho, como mostrado através do estudo realizado no capítulo 5, ocorre durante o resfriamento da amostra. Portanto, ele não deve depender diretamente do intervalo de tempo de tratamento térmico nas amostras. Isto faz com que m_{NC} seja um *expoente efetivo* para o processo de cristalização. O processo de cristalização, como discutido no início da seção 6.3, dependerá da competição entre as energias de superfície e de volume e, portanto, dependerá do tamanho das NPs. A maneira com que o diâmetro cristalino varia com o tempo depende de como ocorre o crescimento das NPs à medida em que o tempo de tratamento térmico aumenta.

O comportamento das curvas mostradas na figura 6.8 nos diz que o diâmetro cristalino médio cresce de maneira mais lenta que o tamanho das NPs para o intervalo de tempo de tratamento analisado neste trabalho. Se considerássemos NPs grandes (> 200 Å, por exemplo), esperaríamos que estes dois parâmetros crescessem de maneira similar – com o mesmo expoente m – pois em NPs grandes os efeitos relacionados à superfície passam a ser menos importantes do que aqueles relacionados ao seu volume. Para a região estudada, entretanto, os efeitos de superfície ainda são importantes, e podem ter

forte influência nas propriedades físicas destes materiais. Há vários efeitos, relacionados à superfície, que podem fazer com que o tamanho do núcleo cristalino seja diferente do tamanho observado para as NPs. Um destes efeitos, relacionado à superfície, que podem influenciar nesta diferença é a existência de uma estrutura do tipo *core-shell*, onde teríamos um caroço cristalino rodeado por uma casca amorfa. Este efeito estaria relacionado ao rearranjo atômico na superfície das NPs induzido pela interação com a matriz, visto que o facetamento da superfície de NPs esféricas com diâmetro menores do que 50 Å é pouco favorável energeticamente [102]. A observação do facetamento de NPs encapsuladas não é uma tarefa fácil, e geralmente é necessário um estudo teórico sobre as configurações geométricas que minimizam a energia de superfície para os sistemas em estudo [25, 102]. No caso de NPs de Ge encapsuladas em sílica, a interação dos átomos na superfície se sobrepõe aos efeitos de facetamento, o qual não é visto mesmo para NPs com tamanhos bastante maiores do que 50 Å [42]. Outro efeito é o da competição entre as energias de superfície e de volume, o qual foi discutido brevemente no início desta seção, baseado nas simulações realizadas por Bording [83]. Segundo este estudo, o tamanho das NPs seria um dos parâmetros responsáveis pela cristalinidade de uma NP. Este efeito, aliado à distribuição de tamanhos apresentada pelas NPs, pode ser um dos efeitos responsáveis por fazer a fração cristalina variar com o tempo de tratamento térmico. Outros efeitos podem estar relacionados à cinética de formação dos núcleos cristalinos, como a barreira energética necessária para a cristalização a partir da NP líquida, a nucleação de mais de um domínio cristalino ou ainda a formação de defeitos que aliviam a tensão compressiva causada pela matriz nas NPs, como defeitos de *twinning* [20]. Analizaremos brevemente nos próximos parágrafos a influência de alguns destes efeitos na obtenção do tamanho médio por XRD a partir da distribuição de tamanhos de GISAXS.

Consideremos agora a existência de uma estrutura do tipo *core-shell* cristalino-amorfo e sua influência no comportamento da curva do tamanho médio do domínio cristalino. Para analisar esta influência consideramos, em nossos cálculos, que todas as NPs – que possuem distribuição de tamanhos igual à dada por GISAXS – possuem estrutura cristalina rodeada por uma casca amorfa. Este tipo de estrutura faz com que o domínio cristalino observado por XRD seja sempre menor do que o tamanho médio das NPs. Se considerarmos uma casca amorfa de espessura constante para todos os tamanhos de NPs, ela terá maior influência no tamanho para NPs pequenas do que

para as grandes¹⁶. Isto faria com que a curva do tamanho médio do núcleo cristalino fosse mais inclinada do que a curva do tamanho médio das NPs – ou seja, tivesse o expoente m_{NC} maior do que o expoente m_{cres} . O efeito do tamanho médio do núcleo cristalino considerando uma estrutura do tipo *core-shell* comparando com os resultados de GISAXS para o tamanho médio das NPs está representado na figura 6.9. Para criar esta figura, consideramos uma casca amorfa de espessura $\delta = 5 \text{ \AA}$ para todos os tempos de tratamento. O tamanho médio de XRD foi calculado como $\langle D \rangle_{\text{XRD}} = \int Df(D; \bar{D} - \delta)dD$, onde $f(D)$ é a função de distribuição de tamanhos de GISAXS e \bar{D} é um dos parâmetros desta distribuição (máximo da distribuição). A partir dos dados experimentais, vemos que o expoente m_{NC} é menor do que m_{cres} efetivo e, portanto, o comportamento visto na curva do tamanho médio do domínio cristalino não pode ser atribuído a este efeito.

Já a presença de partículas que contém multidomínios cristalinos faz com que o tamanho médio visto por XRD (D_{NC}), como visto no capítulo 4, diminua para um valor dado por $D_{\text{NC}}/(1+p)$, onde p é a fração de partículas que possui multidomínios cristalinos. Assim, a existência de partículas que possuem multidomínios cristalinos não influencia no expoente m (apenas no coeficiente a da equação 6.1) e, portanto, não é responsável pela variação entre os expoentes m_{NC} e m_{cres} . Na figura 6.9 está representado o efeito da presença de multidomínios cristalinos nos resultados do diâmetro cristalino médio por XRD, comparando com o tamanho médio das NPs obtido por GISAXS. Para obter a curva vermelha, utilizamos um valor de p de 0,1 (10%).

Por fim, iremos realizar uma breve discussão sobre a competição entre a energia de superfície e a energia de volume. Como dito anteriormente, com base nos resultados das simulações de Bording, esta competição levaria às NPs a possuírem um diâmetro crítico D_c tal que NPs menores que D_c tendem à ser amorfas enquanto que NPs maiores que D_c tendem a possuir estrutura cristalina. Neste caso, o problema da competição entre estas duas energias torna-se um problema de encontrar o diâmetro D_c . Se utilizarmos a distribuição de tamanhos obtida por GISAXS e a fração cristalina dada por EXAFS¹⁷,

¹⁶Isto pode ser visto comparando a influência de uma casca de, por exemplo, 5 Å, em NPs com raios de 10 e 25 Å. Para a NP de 10 Å de raio, 5 Å de casca amorfa faz com que o tamanho médio do domínio cristalino seja metade do tamanho da NP, ou seja, um fator de redução de 1/2 (50%). Entretanto, para uma NP de 25 Å de raio, o fator de redução é de apenas 4/5 (20%).

¹⁷Dois valores da fração cristalina dada por EXAFS não foram obtidos experimentalmente. Um é o da amostra de 30 minutos – que não foi medida pela técnica de EXAFS – e o outro é o ponto de 2 minutos de tratamento, onde o sinal de EXAFS era pouco intenso para obter informações da segunda e terceira camadas de coordenação. Para estes pontos, a fração cristalina utilizada nas análises foi 51% para a de 30 minutos (dado pelo valor obtido através dos dados de XRD) e 5%, valor aproximado se

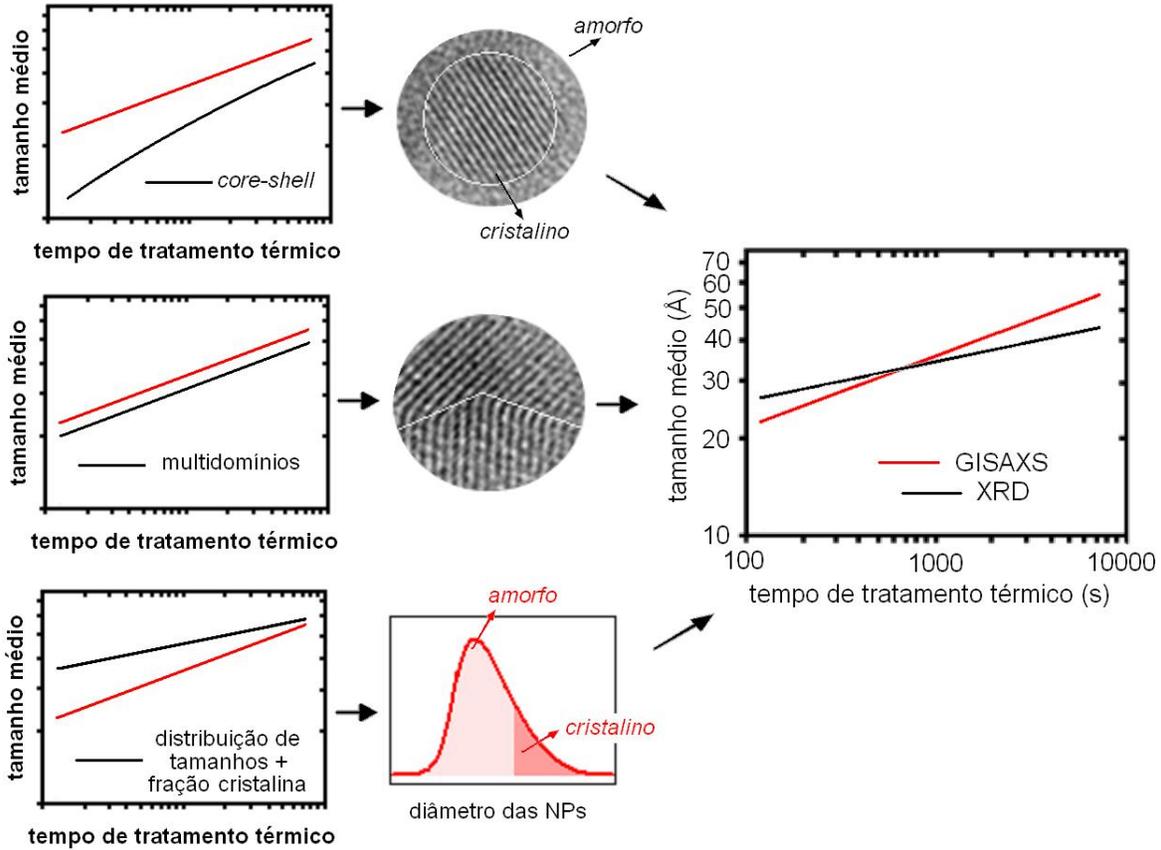


Figura 6.9: Efeitos que influenciam no tamanho médio visto por XRD. Se considerássemos que todas as NPs fossem cristalinas, o tamanho médio visto por XRD seria igual ao de GISAXS (curva vermelha em todos os gráficos). Entretanto, fatores como a estrutura *core-shell* cristalino-amorfo (cima, curva preta), multidomínios cristalinos (meio, à esquerda, curva preta) e a cristalinidade dependente do tamanho das NPs (baixo, curva preta) podem fazer com que os tamanhos obtidos por estas técnicas (meio, direita) sejam diferentes. Os dados experimentais mostram que os três efeitos podem existir nas amostras analisadas neste trabalho.

podemos obter uma função de distribuição de NPs cristalinas para todas as amostras da série, onde o valor do diâmetro crítico D_c seria tal que

$$\int_{D_c}^{\infty} f_{vol}(D)dD = f_{cris} , \quad (6.2)$$

onde f_{cris} é a fração cristalina obtida por EXAFS e $f_{vol}(D)$ é uma função de distribuição de tamanhos que é proporcional ao número de átomos das NPs, visto que a fração cristalina vista por EXAFS é dada por átomo. $f_{vol}(D)$ está relacionada com a função

considerarmos a relação entre as frações vistas por EXAFS e XRD iguais para a amostra de 5 minutos.

de distribuição de tamanho dada por GISAXS ($f(D)$, equação A.2) através de

$$f_{vol}(D) = \frac{f(D)D^3}{\bar{D}^3 e^{9\sigma^2/2\bar{D}^2}} , \quad (6.3)$$

onde $\bar{D}^3 e^{9\sigma^2/2\bar{D}^2}$ é o fator de normalização. Assim, podemos encontrar os valores para D_c através do cálculo acima. O valor para o tamanho médio do núcleo cristalino D_{NC}^{calc} pode ser encontrado através de

$$D_{NC}^{calc} = \frac{\int_{D_c}^{\infty} D f_{vol}(D) dD}{\int_{D_c}^{\infty} f_{vol}(D) dD} . \quad (6.4)$$

Realizando o procedimento acima, vemos que o expoente efetivo m obtido através do ajuste da equação 6.1 aos diâmetros D_{NC}^{calc} em função do tempo de tratamento térmico se aproxima bastante do obtido experimentalmente por XRD para o diâmetro do núcleo cristalino (m_{NC}). Isto pode ser um indício de que o expoente efetivo m_{NC} observado experimentalmente seja diferente daquele de crescimento m_{cres} devido ao casamento entre a variação da fração cristalina em função do tempo de tratamento (figura 6.7) e o efeito provocado pela largura da distribuição de tamanhos das NPs, quando consideramos que a cristalinidade das NPs é dependente do tamanho delas (NPs maiores são cristalinas). Entretanto, há dois pontos importantes que devem ser levados em conta nesta análise. O primeiro é que os valores para D_c apresentam comportamento linear com o tempo de tratamento térmico (como as discussões do início da seção sugeriam) apenas para os primeiros 4 pontos (2, 5, 10 e 15 minutos de tratamento térmico, com $D_c \sim 40$ Å.). Para os demais pontos D_c aumenta com o tempo de tratamento de maneira irregular. O segundo é que os tamanhos médios D_{NC}^{calc} , nestes cálculos, possuem valores muito mais altos do que os observados experimentalmente, como podemos ver da representação da figura 6.9. Para obter o gráfico desta figura, realizamos um ajuste linear dos resultados obtidos através da equação 6.4.

Assim, consideramos que o efeito da cristalização das partículas de maiores tamanhos é o responsável pelo comportamento de m_{NC} . Entretanto, este não deve ser o único efeito presente que influencia no tamanho dos núcleos cristalinos. Desta forma, efeitos que diminuem o tamanho médio deste parâmetro como, por exemplo, a estrutura *core-shell* e presença de multidomínios cristalinos, podem estar presentes. Dentre estes dois efeitos, a existência de multidomínios cristalinos é o fator mais provável, visto que este efeito é observado experimentalmente através de imagens de TEM. Além disso, a

existência de uma estrutura do tipo *core-shell* tende a aumentar o valor do expoente m , o que não é visto experimentalmente.

6.4 Composição Química das Nanopartículas

Uma das maneiras convencionais de se modificar as propriedades físicas e químicas de NPs é controlar sua estequiometria. Em NPs semicondutoras, o controle das propriedades ópticas – como o valor do *gap* por exemplo – pode ser feito através da variação da estequiometria em sistemas ternários (do tipo II-II'-IV [103], por exemplo, ou quaternários do tipo $Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$ [104]), sendo uma alternativa para a obtenção de propriedades desejadas quando isto não pode ser feito apenas através da variação do tamanho das partículas, devido a problemas tais como alta dispersão de tamanhos, instabilidade ou mudanças de fase indesejadas. Como mostrado na referência [103], a variação da composição nestes tipos de sistemas afeta o potencial de confinamento quântico, além de induzir deformações de rede na interface das NPs. Assim, os níveis de energia dentro da NP variam e o *gap* pode ser modificado mesmo sem o tamanho das nanoestruturas ser modificado. Em sistemas $Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$ [104], por exemplo, o *gap* pode ser alterado desde 1,8 até 3,1 eV apenas através da mudança da composição.

6.4.1 Evolução Temporal da Composição Química das Nanopartículas

A composição das NPs estudadas neste trabalho foi obtida através da análise de dados de EXAFS. EXAFS é uma técnica bastante sensível para a obtenção da composição química, pois o sinal é proporcional à amplitude de espalhamento atômico, a qual é diferente para cada tipo de átomo. O gráfico da concentração de Ge nas NPs em função do tempo de tratamento térmico está mostrado na figura 6.10. Como discutido no capítulo 4, consideramos que as NPs eram formadas por átomos de Ge e de Si. Da figura vemos que a concentração de Ge nas NPs é praticamente independente do tempo de tratamento térmico, e possui valor entre 75 e 80% em átomos. Este resultado pode ser um indício de que a composição química de NPs de GeSi formadas a partir da decomposição de soluções sólidas supersaturadas pode ser controlada através da dopagem inicial dos solutos na matriz, visto que a composição das NPs preparadas com 10 s de tratamento térmico é praticamente igual à composição daquelas preparadas por 2 h.

A composição das NPs foi utilizada para a obtenção de informações sobre as

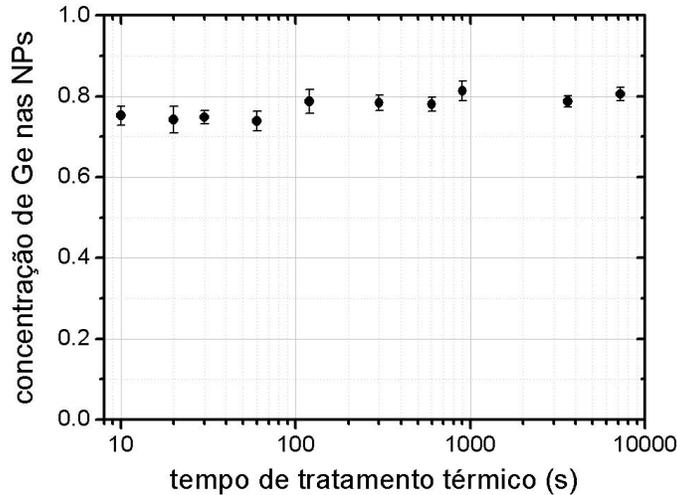


Figura 6.10: Concentração de Ge nas NPs em função do tempo de tratamento térmico.

deformações da rede cristalina (*strain*), além da informação da concentração de Ge na matriz.

6.5 Evolução Temporal do Parâmetro de Rede

O parâmetro de rede da estrutura cristalina das NPs foi obtido experimentalmente para as amostras estudadas neste trabalho utilizando os dados de XRD. O resultado obtido está mostrado na figura 6.11 (pontos pretos cheios). Os limites inferior ($\sim 5,43$ Å) e superior ($\sim 5,65$ Å) do gráfico representam os parâmetros de rede para o silício e germânio *bulk*, respectivamente. Para obter o parâmetro de rede, utilizamos um ajuste Gaussiano dos picos de difração, como já comentado no capítulo 4. Para isso utilizamos a posição do pico 220, pois o mesmo se encontra em uma região onde o *background* pode ser mais facilmente isolado quando comparado com os picos 111 e 311¹⁸. Da figura, vemos que o parâmetro de rede permanece praticamente inalterado para todo o intervalo de tratamento térmico, com exceção do ponto de 2 minutos de tratamento térmico que, devido à forte influência do *background* inhomogêneo, não pôde ser obtido de forma precisa. A dispersão dos valores obtidos se deve ao procedimento de remoção do *background*.

Dos dados de EXAFS podemos também obter uma *estimativa* do parâmetro de rede, o qual também está apresentado na figura 6.11 (pontos vermelhos abertos). Para

¹⁸Com exceção da amostra de 2 minutos de tratamento, pois a pequena fração cristalina não permite a obtenção de um valor preciso do parâmetro de rede para nenhum dos picos.

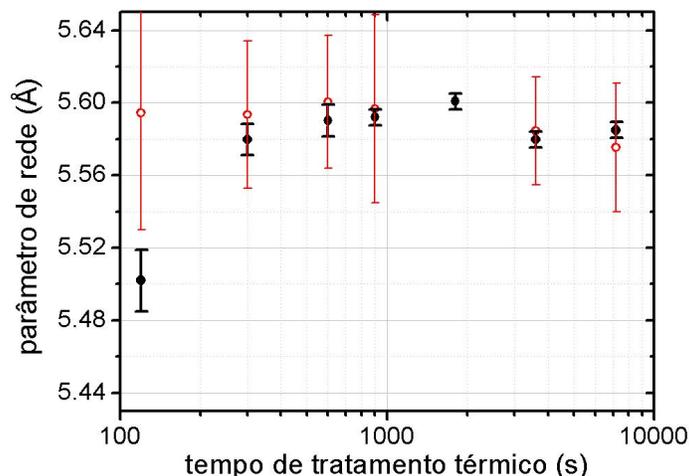


Figura 6.11: Parâmetro de rede em função do tempo de tratamento térmico para as amostras que apresentam estrutura cristalina. Em preto (pontos cheios), os resultados obtidos por XRD. Em vermelho (pontos abertos), o parâmetro de rede estimado através dos dados de EXAFS.

obter este parâmetro, calculamos o parâmetro de rede médio esperado por EXAFS¹⁹ utilizando também os resultados para a deformação de rede (que será mostrada na seção 6.6). Comparando os resultados obtidos, vemos que os mesmos são bastante próximos, apesar do parâmetro de rede obtido por EXAFS possuir uma barra de erros muito grande em seu valor.

Os resultados para o parâmetro de rede foram utilizados para a obtenção do valor para a deformação da rede cristalina (*strain*) sentida pelas NPs.

6.6 Deformações da Rede Cristalina (*strain*)

As deformações da rede cristalina possuem várias implicações na estrutura de bandas, afetando as propriedades ópticas e eletrônicas dos materiais. Em ligas de GeSi, predições teóricas [105] mostram que a aplicação de tensões na rede cristalina podem fazer com que o *gap* entre as bandas de condução e de valência destas ligas seja direto, fazendo com que estes tipos de materiais sejam ótimos candidatos para sua utilização em dispositivos optoeletrônicos.

¹⁹Para isto, utilizamos a equação $a_{\text{EXAFS}} = x^2 a_{\text{Ge}}^{\text{bulk}}(1 + \delta R_{\text{GeGe}}) + 2x(1 + x)a_{\text{Ge}}^{\text{bulk}}(1 + \delta R_{\text{GeSi}}) + (1 - x)^2 a_{\text{Si}}^{\text{bulk}}(1 + \text{strain})$, onde x é a concentração de Ge, a^{bulk} representa o parâmetro de rede do material *bulk*, δR são os valores obtidos dos ajustes dos dados de EXAFS e *strain* é o valor para a deformação de rede, que será mostrada na seção 6.6.

6.6.1 Evolução Temporal das Deformações da Rede Cristalina (*strain*)

Os valores da deformação da rede cristalina em função do tempo de tratamento térmico foram obtidos através da equação 2.40. Para isso, os valores experimentais do parâmetro de rede (obtido por XRD) e concentração de Ge nas NPs (obtido por EXAFS, para utilizar na equação 2.38) foram utilizados. Os valores obtidos estão mostrados na figura 6.12. Da figura vemos que os valores são aproximadamente constantes com o

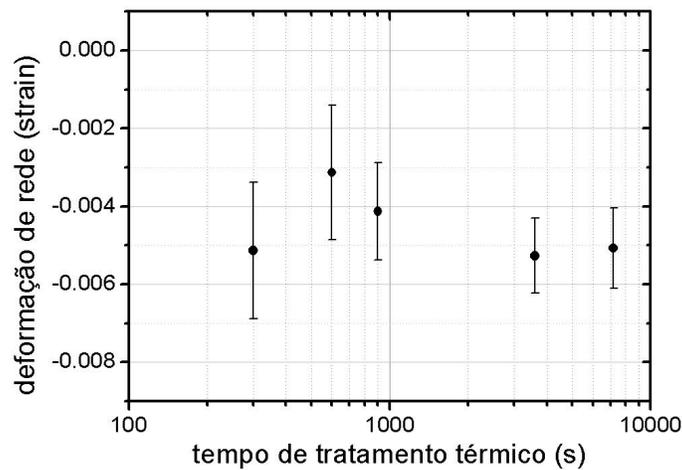


Figura 6.12: Deformação da rede cristalina (*strain*) em função do tempo de tratamento térmico.

tempo de tratamento térmico. Este resultado está de acordo com a discussão realizada no capítulo 5 onde observamos que a cristalização das NPs ocorre durante o processo de resfriamento das amostras. Como a densidade do Ge líquido é em torno de 5% maior do que o Ge no estado sólido²⁰, a solidificação das NPs faz com que as NPs tendam a se expandir, de forma que a matriz induz uma deformação compressiva nas NPs. A deformação, neste caso, seria independente do tamanho das NPs, visto que depende apenas da diferença da densidade entre os estados líquido e sólido. Outros detalhes e discussões sobre a deformação da rede cristalina estão apresentados na seção 5.5.1.

²⁰ $\rho_l \approx 5,6 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_s \approx 5,323 \text{ g/cm}^3$.

6.7 Outros Parâmetros Estruturais Extraídos da Análise de EXAFS

Outros parâmetros estruturais, como as distâncias interatômicas médias e o fDW da primeira camada de coordenação, obtidos através da análise de EXAFS, também puderam ser acompanhados em função do tempo de tratamento térmico. Há vários trabalhos na literatura reportando estes parâmetros para NPs de Ge encapsuladas em matrizes dielétricas. Em alguns destes trabalhos os autores buscam encontrar a influência da superfície das NPs nestes parâmetros estruturais. Para isto, reporta-se o valor dos parâmetros estruturais em função da razão superfície/volume [42]. Como a superfície é proporcional a D_0^2 , onde D_0 é o tamanho médio das NPs, e o volume vai com D_0^3 , a razão superfície volume é proporcional a $1/D_0$. Com a finalidade de comparar nossos resultados com dados da literatura, portanto, iremos apresentar alguns destes parâmetros em função de $1/D_0$, onde D_0 é o tamanho médio das NPs.

6.7.1 Distâncias Interatômicas Ge-Ge

Um parâmetro direto obtido através dos dados de EXAFS que pode ser acompanhado em função do tempo de tratamento térmico é a distância interatômica entre pares Ge-Ge da primeira camada de coordenação. Os resultados obtidos estão mostrados na figura 6.13 em função do tempo de tratamento térmico. Desta figura, vemos que à medida em que o tempo de tratamento térmico aumenta – e, conseqüentemente, o tamanho das NPs aumenta –, há uma diminuição das distâncias interatômicas dos pares Ge-Ge. Estas distâncias passam desde um valor um pouco maior do que 2,47 Å em 10 s de tratamento térmico para um valor pouco maior do que 2,44 Å para 2 h de tratamento. Se compararmos os resultados obtidos nestes trabalho com as distâncias interatômicas Ge-Ge para o Ge *bulk* (2,45 Å), vemos que as distâncias interatômicas Ge-Ge nas NPs são maiores do que aquelas do material *bulk* para tempos de tratamento menores do que 15 min. Já para tempos de tratamento térmico maiores do que 15 min, as distâncias interatômicas são menores nas NPs do que no Ge *bulk*. Entretanto, o sistema em estudo está submetido a uma deformação compressiva de aproximadamente 0,5%. Se, então, compararmos as distâncias interatômicas Ge-Ge obtidas neste trabalho com as distâncias interatômicas do Ge *bulk* considerando que este esteja sob a influência de deformações da rede cristalina (*strain*) iguais aquelas obtidas para as NPs (gráfico da figura 6.13, pontos vermelhos abertos), veremos que, na verdade, as distâncias in-

teratômicas nas NPs são sempre maiores do que no material *bulk*. Para observar a

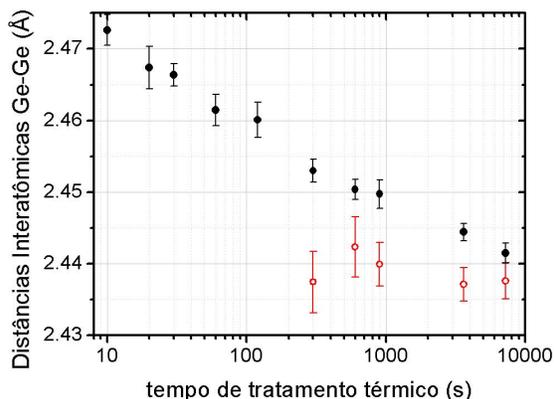


Figura 6.13: Distâncias interatômicas Ge-Ge entre primeiros vizinhos em função do tempo de tratamento térmico (pontos pretos cheios) comparado com aquelas obtidas para o Ge *bulk* considerando que este estaria sofrendo uma deformação igual aquela obtida para as NPs (pontos vermelhos abertos).

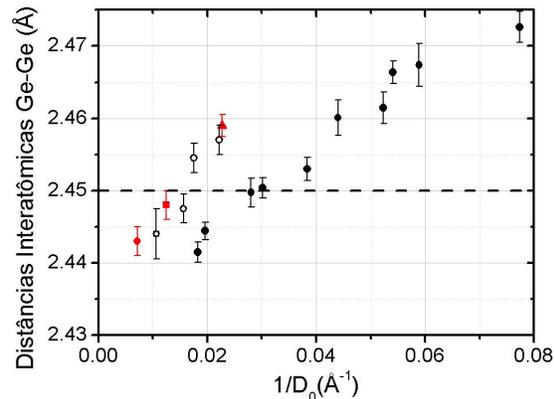


Figura 6.14: Distâncias interatômicas entre primeiros vizinhos Ge-Ge em função da razão superfície/volume ($1/D_0$). Os pontos pretos cheios são os resultados obtidos neste trabalho. Os outros resultados são das referências [12] (círculo vermelho, $D = 140$ Å), [15] (quadrado vermelho, $D = 80$ Å), [82] (triângulo vermelho, $D = 44$ Å), [42] (círculos pretos abertos, $D = 45, 57, 64$ e 94 Å). A linha pontilhada em $2,45$ Å representa a distância interatômica Ge-Ge no material *bulk*.

influência da superfície nas distâncias interatômicas Ge-Ge, reportamos os resultados em função da razão superfície/volume, ou seja, em função de $1/D_0$, onde D_0 é o tamanho médio das NPs. Este gráfico está mostrado na figura 6.14. Dele vemos que as distâncias interatômicas Ge-Ge para o nosso sistema decrescem de forma aproximadamente linear à medida que as NPs ficam maiores. A variação das distâncias interatômicas com o aumento do tamanho médio das NPs indica que a superfície induz modificações em sua estrutura local. Este resultado é consistente com o aumento da fração da fase amorfa para menores tempos de tratamento térmico, visto que as distâncias interatômicas no material amorfo são maiores do que as distâncias no material cristalino. Este tipo de comportamento também é encontrado por outros autores [42]. Todos os trabalhos mostram que o aumento do tamanho das NPs diminui as distâncias interatômicas para valores menores do que as distâncias para o material *bulk*. Em nosso trabalho, este resultado é esperado visto que o sistema em estudo está sujeito a uma deformação compressiva. Neste gráfico, a origem da escala x ($1/D_0 = 0$) representa o material *bulk* – pois no material *bulk* a razão superfície/volume vale 0. Se ajustarmos uma reta ao compor-

tamento observado para as distâncias interatômicas das NPs neste trabalho, vemos que o valor da distância interatômica Ge-Ge desta reta quando ela intercepta $1/D_0 = 0$ é de 3,433(1) Å. Este valor é menor do que se considerarmos as distâncias interatômicas Ge-Ge para o Ge *bulk* mesmo se estivesse submetido a uma deformação compressiva de 0,5% (2,45 Å - 0,5% = 2,438 Å). Entretanto, é bem conhecido da literatura que as distâncias Ge-Ge em materiais do tipo $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ diminuem com o aumento da fração de Si no material. Desta forma, as distâncias interatômicas Ge-Ge em nosso sistema devem ser menores do que estas distâncias para sistemas contendo Ge puro. Para uma liga com aproximadamente 20% de Si, os valores das distâncias interatômicas Ge-Ge na literatura [106] devem valer aproximadamente 2,444 Å. Assim, se considerarmos agora o efeito da deformação compressiva de valor igual a 0,5%, o valor das distâncias interatômicas Ge-Ge para o caso de uma liga $\text{Ge}_{0,8}\text{Si}_{0,2}$ seria de 2,432 Å, em ótimo acordo com os resultados obtidos através do ajuste linear dos dados experimentais. Os valores menores das distâncias interatômicas Ge-Ge em nosso sistema, quando comparados com os resultados obtidos pelos outros autores se deve à inclusão do Si nas NPs²¹.

Distâncias Interatômicas Ge-Si

Através da análise dos dados de EXAFS também obtemos os valores para a distância interatômica para as ligações Ge-Si. Não há trabalhos (do nosso conhecimento) na literatura que estudam a estrutura local de NPs de GeSi através da técnica de EXAFS²². Há vários trabalhos, entretanto, em ligas de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ *bulk* cristalinas e amorfas. Os resultados obtidos para as distâncias interatômicas em nosso trabalho estão mostrados na figura 6.15, juntamente com alguns trabalhos da literatura em ligas de GeSi. Da figura vemos que as distâncias interatômicas Ge-Si nas NPs não varia em função do tempo de tratamento térmico. Vemos também que os resultados obtidos são próximos daquelas obtidos para as ligas de GeSi *bulk*. Estudos realizados em ligas $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ mostram que as distâncias interatômicas Ge-Si crescem com o aumento da concentração de Ge na liga, variando desde um valor próximo a 2,38 Å para ligas ricas em Si até um valor próximo à 2,40 Å para ligas ricas em Ge [106]. Comparando nossos resultados

²¹Da literatura, sabe-se que as distâncias Ge-Ge, Ge-Si e Si-Si em ligas de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ variam com a composição x , diminuindo as distâncias Ge-Ge conforme a concentração de Si aumenta e aumentando as distâncias Si-Si conforme a concentração de Ge aumenta. As ligações Ge-Si também variam para valores maiores quando se introduz Ge, e para valores menores ao introduzir Si [106].

²²Há, entretanto, alguns trabalhos em ilhas de Ge autoformadas em substratos de Si. Porém, estes tipos de sistemas não possuem composição constante ao longo da nanoestrutura, de forma que as distâncias interatômicas variam grandemente ao longo da ilha.

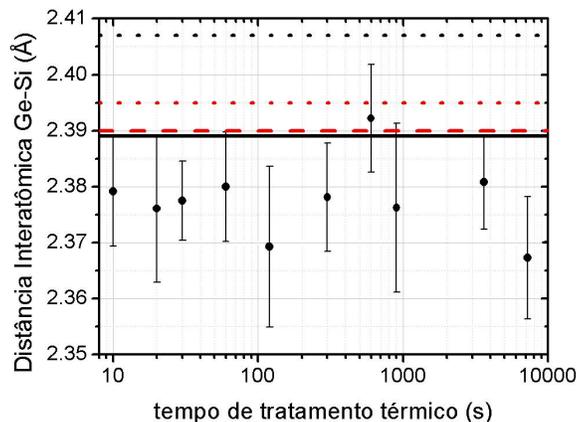


Figura 6.15: Distâncias interatômicas Ge-Si para a primeira camada de coordenação em função do tempo de tratamento térmico. Na figura, as distâncias Ge-Si em algumas ligas de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ também estão representadas. Linhas pontilhada (amorfo) e tracejada (cristalino) em vermelho: referência [75] com $x \sim 0,78$ (erros de $\pm 0,04$ e $\pm 0,027$, respectivamente). Linha preta contínua: referência [107], liga amorfa com $x \sim 0,45$ (erro de $\pm 0,014$). Linha pontilhada preta: referência [106], cristalino com $x \sim 0,80$ (erro de $\pm 0,014$).

com os resultados para ligas ricas em Ge, percebe-se que há uma pequena variação no valor obtido em nosso sistema, que pode ser uma evidência do efeito das tensões compressivas existentes em nosso sistema. Entretanto, a dispersão dos valores obtidos em nosso trabalho e a alta incerteza fornecida pela análise de dados impedem uma descrição mais quantitativa da influência das deformações da rede cristalina no valor destas distâncias.

6.7.2 Fator de Debye-Waller da Primeira Camada

O fator de Debye-Waller (fDW) da primeira camada de coordenação também pôde ser obtido através da análise de dados de EXAFS. Este parâmetro, como explicado na seção 2.3.3 “Fator de Debye-Waller de EXAFS” na página 44, fornece uma medida da desordem (estrutural e térmica) do material a uma dada temperatura. Como todas as medidas de EXAFS neste trabalho foram realizadas em baixas temperaturas, a desordem térmica é mínima, e não varia em função do tamanho das NPs. Sua contribuição é dada pelas oscilações de ponto zero. Os valores para o fDW da primeira camada de coordenação para as amostras analisadas neste trabalho estão mostrados na figura 6.16 em função de $1/D_0$. No gráfico vemos que o fDW diminui seu valor à medida em que o tamanho das NPs aumenta, indicando que a superfície possui uma importante contribuição para a desordem local das NPs. Este mesmo efeito pode ser visto nos

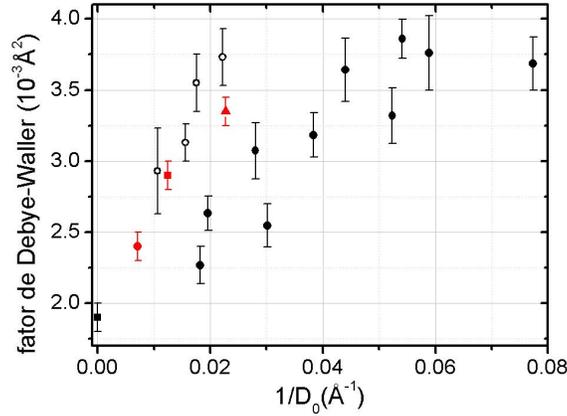


Figura 6.16: fDW da primeira camada de coordenação para as amostras estudadas neste trabalho em função de $1/D_0$, juntamente com alguns resultados da literatura em NPs de Ge encapsuladas em dielétricos para efeitos de comparação. Os pontos pretos cheios são os dados obtidos neste trabalho. Círculo vermelho (referência [12]), quadrado vermelho (referência [15]), triângulo vermelho (referência [82]), círculos pretos abertos (referência [42]) e quadrado preto fechado para o Ge *bulk* estudado neste trabalho.

resultados obtidos por outros grupos para NPs de Ge encapsuladas [82]. Entretanto, observamos uma grande dispersão para os valores observados experimentalmente em nosso trabalho, o que dificulta explorar como o efeito de superfície afeta a desordem estrutural. Vemos também que, para um mesmo tamanho de partícula, os valores para o fDW obtidos neste trabalho são menores do que os obtidos por outros autores, indicando que a desordem estrutural nas nossas NPs é menor do que a desordem estrutural obtida por eles. Este resultado, apesar de parecer ambíguo – visto que a presença de dois tipos de átomos de tamanhos diferentes na primeira camada de coordenação e a presença de uma tensão compressiva induzida pela matriz deveria aumentar a desordem local – é efeito da inclusão do Si nas NPs. As ligações Si-Si e Si-Ge são mais rígidas do que as ligações Ge-Ge²³, o que faz com que seja mais custoso energeticamente distorcer a rede com a presença destes átomos do que a rede do Ge puro.

6.8 Conclusões

Neste capítulo nós utilizamos as técnicas de GISAXS, XRD e EXAFS para estudar a evolução de parâmetros morfológicos e estruturais de NPs de GeSi. A combinação destas técnicas fornece uma grande variedade de informações diretas e indiretas do

²³A temperatura de Debye do Si é maior do que a do Ge.

sistema, que permitem sua caracterização em diferentes escalas de comprimento: desde efeitos da vizinhança atômica até a escala mesoscópica. Através da análise dos dados utilizando uma única técnica pudemos obter informações sobre a evolução temporal de diversos parâmetros, tais como:

Tamanho médio e da dispersão de tamanhos – através de GISAXS – que permitiu acompanhar o processo de crescimento das NPs;

Cristalinidade – através de XRD e também de EXAFS – que mostrou a evolução da fase cristalina à medida em que o tamanho das partículas aumenta;

Fração cristalina – através de EXAFS e também de XRD – que permitiu elucidar os efeitos de superfície e de volume na cristalização das NPs;

Composição química – através de EXAFS – que mostrou a dependência da composição com o tamanho das NPs;

Parâmetro de rede – através de XRD – utilizado para a obtenção da deformação da rede cristalina devido aos efeitos da tensão compressiva;

Distâncias interatômicas e desordem estrutural na primeira camada de coordenação – através de EXAFS – que forneceu informações sobre a influência da superfície na estrutura local nas NPs.

Além de todas estas informações diretas, pudemos obter também informações indiretas – que não podem ser obtidas utilizando apenas uma técnica individualmente – sobre o nosso sistema. Lembramos que no modelo de ajuste dos dados de EXAFS utilizamos informações obtidas das outras técnicas experimentais, como a fase cristalina (através de XRD), a estimativa inicial da composição (através de XRD anômalo) e os números de coordenação (através de GISAXS), de maneira que todos os resultados diretos obtidos por EXAFS foram adquiridos com a ajuda das demais técnicas. A combinação dos dados forneceu resultados sobre:

A concentração de Ge diluído na matriz – através da combinação de EXAFS e GISAXS – que ajudou a elucidar o processo de crescimento das NPs;

O comportamento do tamanho médio das NPs e de seus núcleos cristalinos – através da combinação de XRD, GISAXS e EXAFS – que permitiu obter informações sobre a influência da superfície no processo de cristalização e sobre a

influência de estruturas do tipo *core-shell* cristalino-amorfo e de multidomínios cristalinos no tamanho médio do domínio cristalino nas NPs estudadas;

A presença de deformações da rede cristalina – através da combinação de EXAFS e de XRD – que esclareceu vários resultados aparentemente controversos obtidos em nosso trabalho, como, por exemplo, o comportamento das distâncias interatômicas entre primeiros vizinhos Ge-Ge, as quais tendem ao valor das distâncias Ge-Ge em ligas *bulk* de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ricas em Ge quando elas encontram-se sob a influência de uma tensão compressiva igual àquela sentida pelas NPs.

Vemos assim que a complementaridade das técnicas de luz síncrotron permitem a obtenção de informações que vão muito além de resultados diretos das técnicas, fornecendo um panorama muito mais abrangente da estrutura e morfologia de NPs de GeSi. Com o estudo, pudemos entender quais fatores são intrínsecos e quais são extrínsecos ao método de crescimento de NPs utilizado – como, por exemplo, as deformações de rede e a composição química. Estes tipos de informações são cruciais para o controle das propriedades físicas e químicas das NPs, o que é necessário para suas aplicações tecnológicas.

Capítulo 7

Conclusões Gerais

Neste trabalho utilizamos técnicas experimentais baseadas em luz síncrotron como GISAXS, XRD e XAFS combinadas com imagens de microscopia eletrônica para caracterizar evolução da estrutura e morfologia de NPs de GeSi encapsuladas em sílica. Estas técnicas fornecem informações sobre as ordens local e de longo alcance além de informações na escala mesoscópica, permitindo a caracterização completa das NPs em várias escalas de comprimento. Além de todas as informações diretas fornecidas pelas técnicas no sistema em estudo, pudemos obter também importantes resultados indiretos somente acessíveis através da combinação dos resultados diretos.

Através da análise dos dados de GISAXS, vimos que o tamanho médio das NPs e o tempo de tratamento térmico se relacionam através de uma lei de potências. O resultado obtido para o expoente m desta lei, neste trabalho ($m = 0,21(1)$), difere dos valores teóricos de m relativos à fase de crescimento ($m = 1/2$) ou amadurecimento ($m = 1/3$) clássicos, indicando que o sistema encontra-se na fase de amadurecimento no regime onde as teorias clássicas não são válidas [62]. Os resultados obtidos para a densidade de NPs e para a estimativa da concentração de Ge diluído na matriz em função do tempo de tratamento térmico reforçam esta hipótese. Também através da análise dos dados de GISAXS obtivemos a dispersão de tamanhos das NPs, a qual decresce nos primeiros segundos de tratamento e parece se estabilizar rapidamente com o aumento do tempo de tratamento. O comportamento desta curva indica que os parâmetros de tratamento térmico utilizados para sintetizar as NPs neste trabalho não são ideais para obter uma distribuição de tamanhos estreita.

Dos dados de XRD vimos que as NPs encontram-se no estado amorfo para os tempos de tratamento térmico menores do que 2 minutos. À medida em que o tempo

de tratamento térmico aumenta, vimos também que a fase cristalina $Fd\bar{3}m$ do diamante, típica da estrutura do Ge *bulk*, começa a aparecer no difratograma. Esta, inclusive, é a única fase presente no sistema dentro do limite de detecção da técnica. Quanto maior o tempo de tratamento, maior é a fração cristalina relativa e também maior é o tamanho médio do domínio cristalino. Isto pôde ser visto dos dados experimentais através do aumento da área do pico de difração e do estreitamento dos picos, respectivamente. Informações similares a esta foram obtidas através dos dados de EXAFS, que mostram que a fase cristalina do Ge *bulk* está presente desde aproximadamente 5 minutos de tratamento térmico. Através da análise de dados de EXAFS encontramos resultados quantitativos da fração cristalina em função do tempo de tratamento térmico. Ao comparar os resultados da fração cristalina obtida por EXAFS com aqueles de XRD encontramos um bom acordo.

Ao compararmos os resultados do tamanho médio das NPs por GISAXS e do tamanho de cristalito por XRD vemos que os mesmos crescem de maneira diferente em função do tempo de tratamento. Através dos cálculos realizados, vimos que a competição entre as energias de superfície e de volume é a causa principal deste efeito, pois neste caso a cristalização ocorre preferencialmente em NPs maiores. Entretanto, este não deve ser o único efeito responsável pela diferença entre os resultados, visto que, neste caso, o tamanho dos cristalitos seria muito maior do que o observado experimentalmente.

Da análise de dados de EXAFS obtivemos a composição das NPs em função do tempo de tratamento térmico. Através dos resultados, vimos que a concentração de Ge nas NPs permanece constante desde os primeiros instantes de tratamento térmico. Este resultado é um indício de que em sistemas formados por NPs de GeSi encapsuladas em sílica, a concentração inicial de dopantes na matriz deve se refletir na composição das NPs em qualquer estágio do crescimento.

Dos dados de XRD observamos a evolução do parâmetro de rede com o tempo de tratamento térmico. O parâmetro de rede independe do tempo de tratamento. A pequena dispersão de valores obtida era devida ao procedimento de remoção do *background*, o qual era bastante inhomogêneo. Valores similares aos vistos por XRD foram encontrados por EXAFS. Entretanto, o resultado obtido por EXAFS possui uma incerteza muito maior do que o de XRD.

Da combinação dos resultados diretos da composição das NPs e do parâmetro de rede obtivemos os valores da deformação da rede cristalina (*strain*) para diferentes

tempos de tratamento. Dos resultados vimos que as NPs estão sujeitas a deformações compressivas que independem do tempo de tratamento. A origem do *strain* nas NPs foi atribuída à transição líquido-sólido que ocorre durante o resfriamento da amostra após o tratamento térmico, como demonstrado através do experimento realizado *in situ* na formação e crescimento das NPs através da técnica de XAFS.

Dos dados de EXAFS ainda pudemos obter as distâncias interatômicas Ge-Ge em função do tempo de tratamento térmico. A partir dos resultados vemos que o valor das distâncias Ge-Ge decresce de forma aproximadamente linear com o logaritmo do tempo de tratamento térmico, tendendo a um valor menor daquele para o Ge *bulk* para altos tempos de tratamento térmico. Este resultado, aparentemente ambíguo, é explicado quando o comparamos com os valores das distâncias Ge-Ge para ligas de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ricas em Ge se considerarmos que este material encontra-se submetido à uma tensão compressiva igual àquela das NPs. O efeito do aumento das distâncias interatômicas com a diminuição do tamanho das NPs é atribuído aos efeitos de superfície, onde há uma reconstrução das posições atômicas nos tetraedros de Ge devido à interação destes átomos com a matriz. Ainda dos dados de EXAFS, obtivemos o valor do fDW da primeira camada de coordenação em função do tamanho médio das NPs, e vemos, apesar da grande dispersão dos pontos, que a desordem estrutural tende a diminuir com o aumento da NP. Atribuímos este efeito também ao efeito da desordem criada na superfície da NP devido à interação entre os átomos da NP e da matriz.

Através dos dados de XAFS obtidos no experimento realizado *in situ* pudemos associar as mudanças vistas nos diferentes ambientes químicos com os estágios de difusão do Ge e formação das NPs, com subsequente crescimento do núcleo, o qual ocorre quando as NPs encontram-se no estado líquido. Vimos também que a cristalização das NPs ocorre durante o processo de resfriamento, o que explica porque as NPs encontram-se sob uma tensão compressiva quando a analisamos *ex situ* em seu estado final. Além disso pudemos ver que a expansão das NPs devido à transição de fase deve ser acomodada parcialmente pela matriz, como visto através da expansão das ligações entre primeiros vizinhos na TF dos dados de EXAFS na região de transição líquido-sólido. Por fim, vimos que a temperatura de solidificação depende do tamanho das NPs, e que, usando um modelo simples, pudemos encontrar uma relação entre grandezas termodinâmicas através do ajuste da distribuição de tamanhos obtidas através deste experimento com aquela obtida por GISAXS.

Como podemos ver, a combinação de técnicas de luz síncrotron para a caracte-

rização da estrutura de NPs vai muito além dos resultados diretos fornecidos por uma técnica isoladamente. Esta combinação permite obter informações mais precisas sobre a evolução do sistema, resolvendo questões mais abrangentes e ambiguidades sobre os resultados obtidos. Com isto, podemos acompanhar o processo de formação das NPs, o que nos ajudou a elucidar aspectos intrínsecos e extrínsecos do crescimento e da estrutura das NPs através do método de síntese utilizado. Apesar dos resultados apresentados aqui ilustrarem a potencialidade da combinação das técnicas de luz síncrotron na análise apenas do sistema GeSi – sistema modelo –, o procedimento utilizado é geral o suficiente para a utilização direta em outros materiais nanoestruturados.

Apêndice A

Informações Morfológicas Derivadas de Parâmetros Experimentais

O objetivo deste capítulo é derivar algumas informações sobre a morfologia das amostras em estudo utilizando para isto alguns resultados obtidos através das técnicas experimentais utilizadas no decorrer do trabalho. Para fazer a derivação, é preciso definir algumas variáveis. Estas variáveis podem ou não ser obtidas experimentalmente. As variáveis são:

Variável	Representa	Def. Matemática	Obtido por
η	fração de volume das HS	-	GISAXS
c	fator relacionado ao diâmetro das HS	D_{HS}/D	GISAXS
D	posição do máximo de $f(D)$	-	GISAXS
σ/\bar{D}	dispersão de tamanhos de $f(D)$	-	GISAXS
C_{Am}^{Ge}	concentração de Ge na amostra	-	$\Delta\mu$ (salto de XAFS)
C_{NP}^{Ge}	concentração de Ge nas NPs	-	EXAFS; XRD
$\langle D \rangle$	diâmetro médio das NPs	(ver seção A.1)	-
$\pi/6 \langle D^3 \rangle$	volume médio das NPs	(ver seção A.1)	-
C_{Ge}^M	concentração de Ge na matriz	(ver seção A.2)	-
d_{NN}	distância média entre NPs	(ver seção A.3)	-
N_{NP}	número de NPs	(ver seção A.4)	-
V_{Am}	volume total da amostra	-	-
V_{HS}	volume total das HS	ηV_{Am}	-
V_{NP}	volume total das NP	$c^3 V_{HS}$	-
V_{NP}^{Ge}	volume total de Ge nas NP	$C_{NP}^{Ge} V_{NP}$	-
V_M^{Ge}	volume total de Ge na matriz	$C_M^{Ge} V_M$	-
V_M	volume total da matriz	$V_{Am} - V_{NP}$	-

A incerteza nos cálculos das variáveis derivadas neste capítulo são obtidas através do procedimento padrão de propagação de erros. Se $f(x_1; x_2; \dots; x_n)$ for uma variável

dependente de n parâmetros, a incerteza em f será dada por

$$(\Delta f)^2 = \sum_i^n \left(\frac{\delta f}{\delta x_i} \right)^2 (\Delta x_i)^2 . \quad (\text{A.1})$$

A.1 Valores Médios para a Distribuição Lognormal

Neste trabalho, consideramos que os tamanhos das NPs estudadas obedecem à uma distribuição *lognormal* do tipo

$$f(D) = \frac{\bar{D}}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(\ln D/\bar{D})^2}{\sigma^2/\bar{D}^2} \right] . \quad (\text{A.2})$$

Esta função está normalizada, ou seja, $\int_0^\infty f(D) dD = 1$. Para obter o valor médio de uma função $g(D)$ qualquer, que pode representar alguma propriedade das NPs que seja dependente do diâmetro D , calculamos

$$\langle g(D) \rangle \equiv \int_0^\infty g(D) f(D) dD . \quad (\text{A.3})$$

Para o caso do diâmetro médio das NPs obtido através desta distribuição, devemos calcular a integral acima utilizando $g(D) = D$, ou seja

$$\langle D \rangle = \int_0^\infty D f(D) dD = \bar{D} e^{\sigma^2/2\bar{D}^2} . \quad (\text{A.4})$$

Outro valor de importância é o cálculo de $\langle D^3 \rangle$, relacionado com o volume médio das partículas:

$$\langle D^3 \rangle = \bar{D}^3 e^{3\sigma^2/2\bar{D}^2} . \quad (\text{A.5})$$

A.1.1 Número de Coordenação Esperado por EXAFS

O número de coordenação esperado para uma partícula esférica de diâmetro D pode ser encontrado através da simulação de sua estrutura geométrica. Para a obtenção desta curva, escrevemos um programa que calculou o número de coordenação para todos os átomos pertencentes à uma partícula de diâmetro D e depois tomou-se a média deste número. Este procedimento foi feito para as três primeiras camadas de coordenação utilizando a estrutura diamante apresentada pelas NPs, considerando-se partículas entre 10 Å e 200 Å de diâmetro – dependendo da necessidade, considerou-se

valores maiores do diâmetro máximo. As curvas do número médio de coordenação em função de D estão mostradas na figura 4.7. Para a obtenção do número de coordenação esperado para um *ensemble* de partículas que obedecem à uma função de distribuição de tamanhos *lognormal*, calcula-se a integral A.3 utilizando-se a função $g(D) \equiv N_i(D)D^3$, onde $N_i(D)$ é o número médio de coordenação da camada i de uma partícula com diâmetro D . O fator D^3 vem do fato que o número médio de coordenação depende no número de átomos da NP (que é proporcional ao volume). Assim

$$\langle N \rangle \equiv \frac{\int_0^\infty N(D)D^3 f(D)dD}{\int_0^\infty D^3 f(D)dD}, \quad (\text{A.6})$$

onde a integral do denominador é o fator de normalização.

A.2 Concentração de Ge na Matriz C_M^{Ge}

A concentração final de Ge na matriz C_M^{Ge} , ou seja, a porcentagem de Ge que não migrou para as NPs durante o tratamento térmico, pode ser encontrada utilizando nos cálculos os parâmetros obtidos do ajuste dos dados de GISAXS juntamente com a concentração de Ge na amostra, obtida através do salto do coeficiente de absorção. Para encontrar o volume de Ge que se encontra diluído na matriz, o escrevemos como sendo a diferença do volume de Ge presente na amostra e do volume de Ge presente nas NPs:

$$V_M^{\text{Ge}} = V_{\text{Am}}^{\text{Ge}} - V_{\text{NP}}^{\text{Ge}}. \quad (\text{A.7})$$

Agora, escrevemos o volume de Ge nas NPs como sendo o volume das NPs multiplicado pela concentração de Ge nas NPs ($V_{\text{NP}}^{\text{Ge}} = V_{\text{NP}}C_{\text{NP}}^{\text{Ge}}$). Além disso, dividimos a equação A.7 pelo volume total da amostra V_{NP} . Com isto, ficamos com:

$$\frac{V_M^{\text{Ge}}}{V_{\text{Am}}} = \frac{V_{\text{Am}}^{\text{Ge}}}{V_{\text{Am}}} - \frac{V_{\text{NP}}C_{\text{NP}}^{\text{Ge}}}{V_{\text{Am}}}. \quad (\text{A.8})$$

O segundo termo da equação acima pode ser identificado como a concentração de Ge na amostra, ou seja, $C_{\text{Am}}^{\text{Ge}}$. Para colocar o primeiro e o terceiro termos da equação acima em função de variáveis que conhecemos, devemos escrever o volume das NP e o volume total da amostra em termos destas variáveis. Isto pode ser feito utilizando a fração de volume das HS η e o fator c de proporcionalidade entre os diâmetros das NPs e das HS. Por sua definição, η representa razão entre o volume das HS e o volume total, ou seja:

$\eta = V_{\text{HS}}/V_{\text{Am}}$, enquanto que c é a razão entre o raio das HS e o raio das NP, ou seja: $c = D_{\text{HS}}/D$. O volume total das HS é dado pelo produto do número de NPs pelo volume médio das HS. Já o volume total das NPs é dado pelo produto do número de NPs pelo volume médio das NPs. O volume total das HS fica sendo:

$$V_{\text{HS}} = N_{\text{NP}} \langle V_{\text{HS}} \rangle = N_{\text{NP}} \langle \pi/6 D_{\text{HS}}^3 \rangle = N_{\text{NP}} \pi/6 c^3 \langle D^3 \rangle = N_{\text{NP}} c^3 \langle V_{\text{NP}} \rangle = c^3 V_{\text{NP}} . \quad (\text{A.9})$$

Assim, o terceiro termo da equação A.8 fica sendo igual a $C_{\text{NP}}^{\text{Ge}} \eta/c^3$. Por fim, o volume da matriz é dado por $V_{\text{M}} = V_{\text{Am}} - V_{\text{NP}} = V_{\text{Am}}(1 - \eta/c^3)$. Assim, o primeiro termo da equação A.8 fica

$$\frac{V_{\text{M}}^{\text{Ge}}}{V_{\text{Am}}} = \frac{V_{\text{M}}^{\text{Ge}}(1 - \eta/c^3)}{V_{\text{M}}} = C_{\text{M}}^{\text{Ge}}(1 - \eta/c^3) . \quad (\text{A.10})$$

Substituindo tudo isto na equação A.8 ficamos com:

$$C_{\text{M}}^{\text{Ge}} = \frac{C_{\text{Am}}^{\text{Ge}} - C_{\text{NP}}^{\text{Ge}} \eta/c^3}{1 - \eta/c^3} , \quad (\text{A.11})$$

que é a concentração de Ge diluída na matriz.

A.3 Distância Média de Aproximação entre NPs

A distância média entre NPs é outra informação que pode ser obtida a partir do ajuste de dados de GISAXS para o modelo proposto neste trabalho. Para encontrá-la, definimos o volume médio de amostra ocupada por apenas uma NPs. Este volume médio é dado por

$$\bar{v}^{\text{NP}} = \frac{V_{\text{Am}}}{N_{\text{NP}}} . \quad (\text{A.12})$$

Podemos escrever este volume em termos de um diâmetro efetivo d_{NN} . Como \bar{v}^{NP} representa o volume da amostra ocupado por uma única NP, este diâmetro equivale à distância média de aproximação entre partículas. Desta forma temos que $\bar{v}^{\text{NP}} = \pi/6 d_{\text{NN}}^3$. Assim, a equação A.12 fica

$$\pi/6 d_{\text{NN}}^3 = \frac{V_{\text{Am}}}{N_{\text{NP}}} . \quad (\text{A.13})$$

O volume total pode ser escrito em termos do volume médio ocupado por uma NP. Este

desenvolvimento foi realizado na seção anterior. O volume total vale

$$V_{\text{Am}} = \frac{c^3}{\eta} V_{\text{NP}} = \frac{c^3}{\eta} N_{\text{NP}} \langle V_{\text{NP}} \rangle . \quad (\text{A.14})$$

Substituindo A.14 em A.13 temos:

$$\pi/6 d_{\text{NN}}^3 = \frac{c^3}{\eta} \langle V_{\text{NP}} \rangle = \frac{c^3}{\eta} \pi/6 \langle D^3 \rangle . \quad (\text{A.15})$$

Utilizando a equação A.5 e isolando d_{NN} temos

$$d_{\text{NN}} = \frac{c\bar{D}}{\eta^{1/3}} e^{3\sigma^2/2\bar{D}^2} , \quad (\text{A.16})$$

que é a distância média de aproximação entre partículas.

A.4 Número de NPs

Outra informação que pode ser obtida é o número relativo de NPs do sistema. Como não realizamos os ajustes de GISAXS em escala absoluta, o número absoluto de NPs não pode ser obtido através de nossa análise. Contudo, para diferentes valores dos parâmetros de ajuste dos dados, podemos inferir o número relativo de NPs. O resultado final será em função do volume da amostra. Para obter N_{NP} , o escrevemos como sendo a razão entre o volume total das NPs dividido pelo volume médio ocupado por uma NP:

$$N_{\text{NP}} = \frac{V_{\text{NP}}}{\langle V_{\text{NP}} \rangle} . \quad (\text{A.17})$$

Escrevemos, então, o volume total das NPs em função do volume total da amostra ($V_{\text{NP}} = \eta/c^3 V_{\text{Am}}$) e o volume médio de uma NP com a ajuda da equação A.5 ($\langle V_{\text{NP}} \rangle = \pi/6 \bar{D}^3 e^{9\sigma^2/2\bar{D}^2}$). Assim, ficamos com

$$N_{\text{NP}} = \frac{3V_{\text{Am}}}{4} \frac{\eta}{c^3} \frac{e^{9\sigma^2/2\bar{D}^2}}{\bar{D}^3} . \quad (\text{A.18})$$

Desta forma podemos encontrar a dependência do número de NPs em função do tempo de tratamento térmico utilizando os parâmetros de ajuste dos dados de GISAXS.

Da mesma forma, podemos encontrar a densidade média de NPs, dividindo a

equação A.18 pelo volume da amostra. O resultado fornece

$$\rho_{\text{NP}} \equiv \frac{N_{\text{NP}}}{V_{\text{Am}}} = \frac{3}{4} \frac{\eta}{c^3} \frac{e^{9\sigma^2/2\bar{D}^2}}{\bar{D}^3} . \quad (\text{A.19})$$

Apêndice B

Análise de XANES

Para a região de XANES do espectro XAFS, não há como parametrizar uma equação que represente o coeficiente de absorção. Como nesta região a probabilidade de ocorrer espalhamentos múltiplos do fotoelétron é tão grande quanto a de que ocorra espalhamentos simples, não se pode escrever $|\Delta f\rangle$ da equação 2.6 como sendo aproximadamente $|\Delta f_1\rangle$, como na região de EXAFS. Nesta região, $|\Delta f\rangle$ deve ser escrito como

$$|\Delta f\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} |\Delta f_i\rangle = |\Delta f_1\rangle + |\Delta f_2\rangle + |\Delta f_3\rangle + \dots \quad , \quad (\text{B.1})$$

onde o índice i indica o número de espalhamentos que o elétron sofreu antes de retornar ao átomo absorvedor (1=simples, 2=duplo, 3=triplo, etc.). Portanto, nesta região, é necessário calcular a seção de choque de absorção fotoelétrica através do cálculo da matriz de transição entre o estado inicial e os estados finais (equação 2.2) e compará-la diretamente com o sinal experimental. Assim, escrevemos a equação 2.2 usando a função de Green G do sistema

$$\sigma(E) \propto \text{Im} [\langle i | \mathcal{H} G \mathcal{H} | i \rangle] \quad (\text{B.2})$$

onde \mathcal{H} é o Hamiltoniano de interação (termo proporcional à $\vec{p} \cdot \vec{A}$) e

$$G = \frac{1}{E - H + i\eta} \quad , \quad (\text{B.3})$$

com E sendo a energia total do fotoelétron e H o Hamiltoniano do elétron no potencial atômico. A função de Green G pode ser interpretada como o propagador que leva o elétron do estado inicial $|i\rangle$ para o estado final $|f\rangle$ na presença do potencial espalhador.

Esta função contém contribuições de todos os caminhos de espalhamento que o elétron percorre desde quando absorve o fóton. O propagador G do sistema pode ser escrito em termos dos propagadores do elétron livre e de matrizes de transição de cada átomo da rede como [108, 109]

$$G = G_0 + G_0 \sum_n t_n G_0 + G_0 \sum_n t_n G_0 \sum_{m \neq n} t_m G_0 + \dots \quad , \quad (\text{B.4})$$

onde G_0 é o propagador de elétron livre. Ele leva o elétron de um sítio n qualquer para outro sítio qualquer m . O primeiro G_0 de cada termo, portanto, transporta o elétron do átomo absorvedor (índice 0) para um átomo qualquer n ($= G_0^{0n}$ com $n \neq 0$). O último G_0 transporta o elétron do último átomo espalhador para o átomo absorvedor ($= G_0^{i0}$ com $i \neq 0$ sendo o índice do i -ésimo átomo). Os propagadores intermediários, que aparecem entre matrizes t (t_n e t_m , por exemplo) transportam o elétron de um átomo qualquer para outro (G_0^{nm}). A interpretação desta equação é a seguinte: o primeiro termo desta soma, G_0 é o propagador que leva o fotoelétron para fora do átomo absorvedor. Este termo é o termo equivalente a $|f_0\rangle$ na equação 2.3. O segundo termo envolve uma matriz de transição entre dois propagadores, e representa o fotoelétron sendo propagado até um vizinho n , sendo espalhado por ele (matriz de transição t_n) e retornando ao átomo absorvedor. Este termo é o equivalente ao termo $|\Delta f_1\rangle$ da equação B.1. O terceiro termo desta equação representa o elétron sendo propagado até um vizinho n , sendo espalhado por ele, propagado a um segundo vizinho qualquer m , espalhado por este e, por fim, retornando ao átomo absorvedor. Este termo é equivalente ao termo $|\Delta f_2\rangle$ da equação B.1. Podemos transferir esta interpretação para os outros termos da série, que serão referentes aos espalhamentos triplos em diante. Para resolver a equação B.2 introduzimos um conjunto completo de autofunções do átomo absorvedor da forma $\sum_L |\Phi_L^0\rangle \langle \Phi_L^0|$ onde o índice 0 indica o átomo absorvedor e $L = \{l, m_l\}$ são os índices do momento angular. A equação B.2 fica

$$\sigma(E) \propto \text{Im} \left[\sum_{L, L'} \langle i | \mathcal{H} | \Phi_L^0 \rangle \langle \Phi_L^0 | G | \Phi_{L'}^0 \rangle \langle \Phi_{L'}^0 | \mathcal{H} | i \rangle \right] \quad . \quad (\text{B.5})$$

Por fim, escrevemos a equação B.5 como

$$\sigma(E) = -\text{Im} \left[\sum_{L, L'} M_{L, L'} \langle \Phi_L^0 | G | \Phi_{L'}^0 \rangle \right] \quad , \quad (\text{B.6})$$

onde

$$M_{L,L'} \equiv 4\pi\hbar\alpha\omega \langle i|\hat{e} \cdot \vec{r}|\Phi_L^0\rangle \langle \Phi_{L'}^0|\hat{e} \cdot \vec{r}|i\rangle . \quad (\text{B.7})$$

Na equação B.7 acima, α é a constante de estrutura fina, ω é a frequência da onda eletromagnética e $\hat{e} \cdot \vec{r}$ é o termo dipolar remanescente do Hamiltoniano de interação $\mathcal{H} \propto \vec{p} \cdot \vec{A}$, onde \hat{e} é a direção de polarização do campo elétrico. Quando escrevemos a seção de choque desta maneira, separamos as contribuições do processo fotoelétrico ($M_{L,L'}$) e do espalhamento do fotoelétron pelos átomos vizinhos ($\langle \Phi_L^0|G|\Phi_{L'}^0\rangle$). A matriz $M_{L,L'}$ é a matriz de transições dipolares, que segue as regras de seleção para as transições entre estados de momento angular L e L' . Para calcular a matriz de transição $\langle \Phi_L^0|G|\Phi_{L'}^0\rangle$, a escrevemos explicitamente em termos dos propagadores de elétron livre e as matrizes de espalhamento t_n com a ajuda da equação B.4

$$\langle \Phi_L^0|G|\Phi_{L'}^0\rangle = \langle \Phi_L^0|G_0 + G_0^{0n} \sum_n t_n G_0^{n0} + G_0^{0n} \sum_n t_n G_0^{nm} \sum_{m \neq n} t_m G_0^{m0} + \dots|\Phi_{L'}^0\rangle \quad (\text{B.8})$$

e, por fim, utilizamos novamente conjuntos completos de autofunções, mas agora dos outros átomos da rede, de forma que o termo à direita da equação B.8 acima fica

$$\langle \Phi_L^0|G_0 + G_0^{0n} \left(\sum_{i,L''} |\Phi_{L''}^i\rangle \langle \Phi_{L''}^i| \right) \sum_n t_n \left(\sum_{j,L'''} |\Phi_{L'''}^j\rangle \langle \Phi_{L'''}^j| \right) G_0^{m0} + \dots|\Phi_{L'}^0\rangle . \quad (\text{B.9})$$

Podemos facilitar o modo de escrever esta equação quando introduzimos a notação

$$G_{0,L,L'}^{i,j} = \langle \Phi_L^i|G_0|\Phi_{L'}^j\rangle (1 - \delta_{i,j}) \quad (\text{B.10})$$

$$\text{e } t_{n,L,L'}^{i,j} = \langle \Phi_L^i|t_n|\Phi_{L'}^j\rangle \delta_{n,i} \delta_{n,j} . \quad (\text{B.11})$$

O termo $(1 - \delta_{i,j})$ na equação B.10 é escrito para evitar que nos cálculos seja considerada a possibilidade de que o elétron seja propagado para o mesmo átomo. Vale notar que o primeiro termo da equação B.8 $\langle \Phi_L^0|G_0|\Phi_{L'}^0\rangle$ não se refere à propagação do fotoelétron para um átomo específico, e portanto não se anula, como a equação B.10 sugere. Este termo refere-se à $\sigma_0(E)$ das equações 2.4 e 2.5. Vemos da equação B.10 que $G_{0,L,L'}^{i,j}$ é uma matriz $N_{\text{át}} \times N_{\text{át}}$, onde $N_{\text{át}}$ é o número de átomos do material (na prática, isto será igual ao número de átomos do cluster considerado para os cálculos). Além disso, cada “termo” desta matriz é uma outra matriz de dimensão $(l_{\text{máx}} + 1) \times (l_{\text{máx}} + 1)$, onde $l_{\text{máx}}$ é o número quântico angular máximo. Geralmente, utiliza-se a aproximação semi-clássica da barreira centrífuga para impor $l_{\text{máx}} \equiv kR_{\text{MT}}$, onde R_{MT} é o raio do

potencial *Muffin-Tin* utilizado para os cálculos. A matriz G_0 tem termos nulos na diagonal principal¹, como o termo $(1 - \delta_{i,j})$ indica. Já a matriz t_n possui termos não nulos apenas na diagonal principal². Um esquema mostrando como são estas matrizes está mostrado na figura B.1. Note que até aqui a teoria utilizada é ainda aplicável à região de EXAFS.

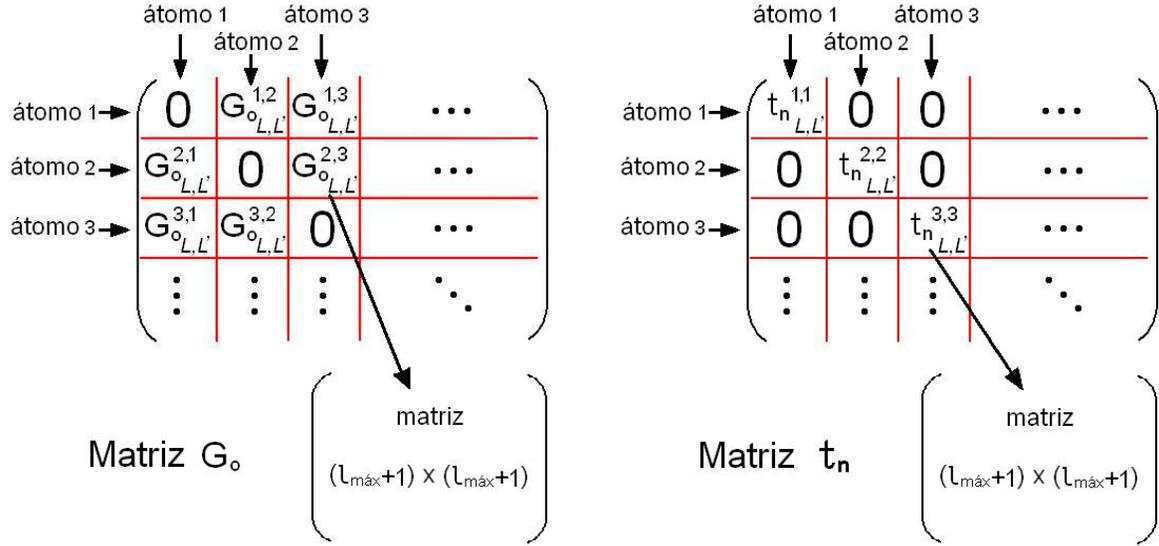


Figura B.1: Representação das matrizes G_0 (esquerda) e t_n (direita).

“Full Multiple Scattering”

Para considerar todas as ordens de espalhamento múltiplo, não podemos utilizar a equação B.8, pois assim teríamos que calcular infinitos termos. Podemos, ao invés disso, escrever a equação B.4 como uma série de Taylor como

$$\begin{aligned}
 G &= G_0 + G_0 \sum_n t_n G_0 + G_0 \sum_n t_n G_0 \sum_{m \neq n} t_m G_0 + \dots \\
 &= (1 - G_0 \sum_n t_n)^{-1} G_0 .
 \end{aligned}
 \tag{B.12}$$

Assim, ao inverter explicitamente a matriz $(1 - G_0 \sum_n t_n)$ e multiplicá-la por G_0 obtemos a matriz G . Este procedimento é chamado de *Full Multiple Scattering* (FMS).

¹Na verdade, os termos diagonais são zero para a matriz $N_{\text{át}} \times N_{\text{át}}$.

²Aqui, novamente, nos referimos aos termos da diagonal da matriz $N_{\text{át}} \times N_{\text{át}}$.

Este procedimento para calcular a seção de choque de espalhamento é geralmente utilizado na região de XANES e requer uma grande demanda computacional pois requer a inversão da matriz $(1 - G_0 \sum_n t_n)$ da equação B.12. Para utilizá-lo, é considerado um *ensemble* de átomos contendo o átomo absorvedor e vários outros átomos espalhadores. As matrizes G_0 e t_n geralmente são muito grandes, podendo chegar (dependendo do tipo de material que está sendo analisado) a ser 12 vezes o número de átomos considerado no cluster [108]. Além disso, o cálculo desta matriz é feito uma vez para cada passo em energia (geralmente 0,3 ou 0,5 eV). Esta abordagem é feita normalmente para pequenos intervalos em k , pois o limite da barreira centrífuga para energias muito grandes (k grande) aumenta, tornando as matrizes G_0 e t_n ainda maiores.

O número de átomos no *ensemble* é um parâmetro empírico. A não ser que o sistema seja limitado no espaço real como, por exemplo, uma molécula com algumas dezenas de átomos, não há uma resposta geral para este tipo de problema. Geralmente testa-se a convergência dos cálculos em função do tamanho do cluster. Na literatura usa-se, normalmente, algumas centenas de átomos.

Apêndice C

Medidas de Espectroscopia Raman

Medidas de espectroscopia Raman também foram realizadas nas amostras estudadas neste trabalho. Estretanto, a análise destes dados não foi realizada de maneira quantitativa. Nos espectros, mostrados na figura C.1, vemos que o pico referentes às

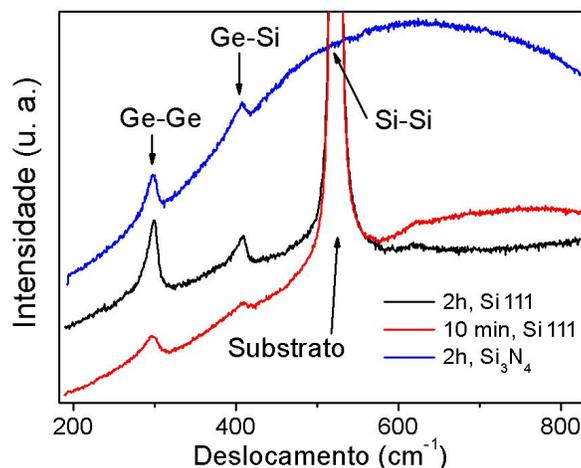


Figura C.1: Espectros Raman para as amostras #11 (2 h de tratamento térmico) e #7 (10 min de tratamento térmico).

ligações Si-Si, localizado em $\lambda \approx 521 \text{ cm}^{-1}$ não está presente no espectro da amostra depositada sobre a membrana de Si_3N_4 . Isto indica que não há formação de NPs de Si puro nos filmes não dopados com Ge – filmes de sílica pura. Nas amostras depositadas sobre o substrato de Si 111, o sinal em 521 cm^{-1} é proveniente do substrato. Vemos também a presença dos espalhamentos referentes às ligações Ge-Ge (localizado em $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$) e Ge-Si (localizado em $\sim 410 \text{ cm}^{-1}$).

Referências Bibliográficas

- [1] A. Dowd, R. G. Elliman, and B. Luther-Davies. Linear optical properties of Ge nanocrystals in silica. *Applied Physics Letters*, **79**:2327–2329, 2001. doi: 10.1063/1.1409591.
- [2] K. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadono, T. Sakaguchi, Y. Horino, M. Miya, K. Fujii, J. Hayakawa, and M. Satou. Gold nanoparticles ion implanted in glass with enhanced nonlinear optical properties. *Journal of Applied Physics*, **75**:3075–3080, 1994. doi: 10.1063/1.356156.
- [3] M Lee, T. S. Kim, and Y. S. Choi. Third-order optical nonlinearities of sol-gel-processed Au-SiO₂ thin films in the surface plasmon absorption region. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **211**:143–149, 1997. doi: 10.1016/S0022-3093(96)00619-9.
- [4] Y. Hamanaka, K. Fukuta, A. Nakamura, L. M. Liz-Marzán, and P. Mulvaney. Enhancement of third-order nonlinear optical susceptibilities in silica-capped Au nanoparticle films with very high concentrations. *Applied Physics Letters*, **84**:4938–4940, 2004. doi: 10.1063/1.1760229.
- [5] H. Bernas (Editor). *Materials Science with Ion Beams*. Springer, 2009. In: Topics in Applied Physics, 116.
- [6] Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu, and Y. Masumoto. Visible photoluminescence of Ge microcrystals embedded in SiO₂ glassy matrices. *Applied Physics Letters*, **59**:3168–3170, 1991. doi: 10.1063/1.105773.
- [7] Y. Maeda. Visible photoluminescence from nanocrystallite Ge embedded in a glassy SiO₂ matrix: Evidence in support of the quantum-confinement mechanism. *Physical Review B*, **51**:1658–1670, 1995. doi: 10.1103/PhysRevB.51.1658.

- [8] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, and F. Priolo. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature*, **408**:440–444, 2000. doi: 10.1038/35044012.
- [9] L. Rebohle, J. von Borany, H. Fröb, and W. Skorupa. Blue photo- and electroluminescence of silicon dioxide layers ion-implanted with group IV elements. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, **71**:131–151, 2000. doi: 10.1007/PL00006966.
- [10] A. V. Kolobov, S. Q. Wei, W. S. Yan, H. Oyanagi, Y. Maeda, and K. Tanaka. Formation of Ge nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix: Transmission electron microscopy, x-ray absorption, and optical studies. *Physical Review B*, **67**:195314–8, 2003. doi: 10.1103/PhysRevB.67.195314.
- [11] B. Zhang, S. Shrestha, M. A. Green, and G. Conibeer. Size controlled synthesis of Ge nanocrystals in SiO₂ at temperatures below 400°C using magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, **96**:261901–3, 2010. doi: 10.1063/1.3457864.
- [12] A. Cheung, G. de M. Azevedo, C. J. Glover, D. J. Llewellyn, R. G. Elliman, G. J. Foran, and M. C. Ridgway. Structural perturbations within Ge nanocrystals in silica. *Applied Physics Letters*, **84**:278–280, 2004. doi: 10.1063/1.1639136.
- [13] B. Gilbert, F. Huang, H. Zhang, G. A. Waychunas, and J. F. Banfield. Nanoparticles: Strained and Stiff. *Science*, **305**:651–654, 2004. doi: 10.1126/science.1098454.
- [14] J. Rockenberger, J. Tröger, A. L. Rogach, M. Grundmann, A. Eychmüller, and H. Wellera. The contribution of particle core and surface to strain, disorder and vibrations in thiolcapped CdTe nanocrystals. *Journal of Chemical Physics*, **108**:7807–7815, 1998. doi: 10.1063/1.476216.
- [15] M.C. Ridgway, G. de M. Azevedo, C.J. Glover, R.G. Elliman, D.J. Llewellyn, A. Cheung, B. Johannessen, D.A. Brett, and G.J. Foran. EXAFS characterisation of Ge nanocrystals in silica. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **218**:421–426, 2004. doi: 10.1016/j.nimb.2004.01.004.
- [16] S. Takeoka, K. Toshikiyo, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto. Photoluminescence from Si_{1-x}Ge_x alloy nanocrystals. *Physical Review B*, **61**:15988–15992, 2000. doi: 10.1103/PhysRevB.61.15988.

- [17] C.-W. Lin, S.-Y. Lin, and S.-C. Lee. Structural and optical properties of silicon-germanium alloy nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, **91**:2322–2325, 2002. doi: 10.1063/1.1433185.
- [18] Y. M. Yang, X. L. Wua, G. G. Siu, G. S. Huang, J. C. Shen, and D. S. Hu. Formation, structure, and phonon confinement effect of nanocrystalline $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ in SiO_2 -Si-Ge cosputtered films. *Journal of Applied Physics*, **96**:5239–5242, 2004. doi: 10.1063/1.1772888.
- [19] Y. M. Yang, X. L. Wu, G. S. Huang, D. S. Hu, and G. G. Siu. Confinement effect of optical phonons in Si-Ge alloy nanocrystals. *Physics Letters A*, **338**:379–384, 2005. doi: 10.1016/j.physleta.2005.02.051.
- [20] Y. M. Yang, X. L. Wu, L. W. Yang, and F. Kong. Twinning defects in spherical GeSi alloy nanocrystals. *Journal of Crystal Growth*, **291**:358–362, 2006. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2006.03.020.
- [21] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, 3rd edition, 1999.
- [22] D. Gonçalves and E. A. Irene. Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry. *Química Nova*, **25**:794–800, 2002.
- [23] D. Williams and C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Material Science*. Springer, 1996.
- [24] C. Bonafos, B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, JR Morante, Y. Kihn, G.B. Assayag, and A. Claverie. An electron microscopy study of the growth of Ge nanoparticles in SiO_2 . *Applied Physics Letters*, **76**:3962–3964, 2000. doi: 10.1063/1.126835.
- [25] D.G. Stroppa, L.A. Montoro, A. Beltran, T.G. Conti, R.O. da Silva, J. Andrés, E. Longo, E.R. Leite, and A.J. Ramirez. Unveiling the Chemical and Morphological Features of Sb- SnO_2 Nanocrystals by the Combined Use of High-Resolution Transmission Electron Microscopy and *ab Initio* Surface Energy Calculations. *Journal of American Chemical Society*, **131**:14544–14548, 2009. doi: 10.1021/ja905896u.

- [26] Matthew G. Newville. *Local Thermodynamic Measurements of Dilute Binary Alloys Using XAFS*. PhD thesis, University of Washington, Washington, US, 1995.
- [27] J. C. Cezar, N. M. Souza-Neto, C. Piamonteze, E. Tamura, F. Garcia, E. J. Carvalho, R. T. Neueschwander, A. Y. Ramos, H. C. N. Tolentino, A. Caneiro, N. E. Massa, M. J. Martinez-Lope, J. A. Alonso, and J. P. Itié. Energy-Dispersive X-Ray Absorption Spectroscopy at LNLS: Investigation on Strongly Correlated Metal Oxides. *Journal of Synchrotron Radiation*, **17**:93 – 102, 2010. doi: 10.1107/S0909049509041119.
- [28] Matthew Newville. *Fundamentals of XAFS*. 2004. Disponível em: http://xafs.org/Tutorials?action=AttachFile&do=get&target=Newville_xas_fundamentals.pdf.
- [29] L. Tröger, D. Arvanitis, K. Baberschke, H. Michaelis, U. Grimm, and E. Zschech. Full Correction of Self-Absorption in Soft-Fluorescence Extended X-Ray Absorption Fine Structure. *Physical Review B*, **46**:3283–3289, 1992. doi: 10.1103/PhysRevB.46.3283.
- [30] Gilberto Fabbris. Estudo da Estrutura Local da Família RMn_2O_5 (R=Bi, Tb, Gd, Pr). Master’s thesis, UNICAMP, Campinas, São Paulo, BR, 2009.
- [31] B. Ravel and M. Newville. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, **12**:537–541, 2005. doi: 10.1107/S0909049505012719.
- [32] A. L. Ankudinov, A. I. Nesvizhskii, and J. J. Rehr. Dynamic screening effects in x-ray absorption spectra. *Physical Review B*, **67**:115120–6, 2003. doi: 10.1103/PhysRevB.67.115120.
- [33] L. F. Mattheiss. Energy Bands for Solid Argon. *Physical Review*, **133**:A1399–A1403, 1964. doi: 10.1103/PhysRev.133.A1399.
- [34] S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, and Eller M. J. Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra. *Physical Review B*, **52**:2995 – 3009, 1995. doi: 10.1103/PhysRevB.52.2995.
- [35] B. E. Warren. *X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, 1969.

- [36] D. B. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, US, 1978.
- [37] C. T. Chantler. Theoretical Form Factor, Attenuation and Scattering Tabulation for $Z=1-92$ from $E=1-10$ eV to $E=0.4-1.0$ MeV. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **24**:71–643–, 1995. doi: 10.1063/1.555974.
- [38] C. T. Chantler. Detailed Tabulation of Atomic Form Factors, Photoelectric Absorption and Scattering Cross Section, and Mass Attenuation Coefficients in the Vicinity of Absorption Edges in the Soft X-Ray ($Z=30-36$, $Z=60-89$, $E=0.1$ keV–10 keV), Addressing Convergence Issues of Earlier Work. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **29**:597–1048, 2000. doi: 10.1063/1.1321055.
- [39] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, **2**:65–71, 1969. doi: 10.1107/S0021889869006558.
- [40] R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, and C. O. Paiva-Santos. DBWS-9411 – an upgrade of the DBWS programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. *Journal of Applied Crystallography*, **28**:366–367, 1995. doi: 10.1107/S0021889895002160.
- [41] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, and R. J. Paff. Lattice Parameter and Density in Germanium-Silicon Alloys. *Journal of Physical Chemistry*, **68**:3021–3027, 1964. doi: 10.1021/j100792a049.
- [42] L. L. Araujo, R. Giulian, D. J. Sprouster, C. S. Schnohr, D. J. Llewellyn, P. Kluth, D. J. Cookson, G. J. Foran, and M. C. Ridgway. Size-dependent characterization of embedded Ge nanocrystals: Structural and thermal properties. *Physical Review B*, **78**:094112–15, 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.78.094112.
- [43] O. Glater and O. Kratky. *Small Angle X-Ray Scattering*. Academic Press, London, UK, 1982.
- [44] L. A. Feigin and D. I. Svergun. *Structural Analysis by Small Angle X-Ray and Neutron Scattering*. Plenum Press, New York, US, 1987.
- [45] A. Guinier and G. Fournet. *Small Angle Scattering of X-Rays*. John Wiley & Sons, New York, US, 1955.

- [46] G. Renaud, R. Lazzari, and F. Leroy. Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering. *Surface Science Reports*, **64**:255–380, 2009. doi: 10.1016/j.surfrep.2009.07.002.
- [47] R. Lazzari. *IsGISAXS: a tool for analysing Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering analysis from nanostructures*. France, 2006. Disponível em: <http://www.insp.jussieu.fr> versão: 2.6.
- [48] M. Kotlarchyk and S. H. Chen. Analysis of Small Angle Neutron Scattering from Polydisperse Interacting Colloids. *Journal of Chemical Physics*, **79**:2461 – 2469, 1983. doi: 10.1063/1.446055.
- [49] J.S. Pedersen. Determination of Size Distributions From Small Angle Scattering Data for Systems with Effective Hard Sphere Interactions. *Journal of Applied Crystallography*, **27**:595 – 608, 1994. doi: 10.1107/S0021889893013810.
- [50] C. Revenant, F. Leroy, R. Lazzari, G. Renaud, and C. R. Henry. Quantitative Analysis of Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering: Pd/MgO(001) Growth. *Physical Review B*, **69**:035411–1 – 035411–17, 2004. doi: 10.1103/PhysRevB.69.035411.
- [51] L. S. Ornstein and F. Zernike. Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance. *Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences*, **17**:793–806, 1914.
- [52] J. K. Percus and G. J. Yevick. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates. *Physical Review*, **110**:1–13, 1958. doi: 10.1103/PhysRev.110.1.
- [53] M. S. Wertheim. Exact solution of the Percus-Yevick integral equation for hard spheres. *Physical Review Letters*, **10**:321–323, 1963. doi: 10.1103/PhysRevLett.10.321.
- [54] E. Thiele. Comparison of the classical theories of unimolecular reactions. II. a model calculation. *Journal of Chemical Physics*, **38**:1959–1966, 1963. doi: 10.1063/1.1733903.

- [55] D. J. Kinning and E. L. Thomas. Hard-sphere interactions between spherical domains in diblock copolymers. *Macromolecules*, **17**:1712–1718, 1984. doi: 10.1021/ma00139a013.
- [56] R. E. de Lamaestre and H. Bernas. Significance of Lognormal Nanocrystal Size Distributions. *Physical Review B*, **73**:125317, 2006. doi: 10.1103/PhysRevB.73.125317.
- [57] J. W. Christian. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys: Part I*. Pergamon Press, New York, US, 1975.
- [58] D. A. Porter and K. E. Easterling. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. Van Nostrand Reinhold Co., UK, 1981.
- [59] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, UK, 1995.
- [60] A. Baldan. Review: Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickle-base superalloys Part I: Ostwald ripening theories. *Journal of Materials Science*, **37**:2171–2202, 2002. doi: 10.1023/A:1015388912729.
- [61] A. S. Barnard. Modelling of nanoparticles: approaches to morphology and evolution. *Reports on Progress in Physics*, **73**:086502–52, 2010. doi: 10.1088/0034-4885/73/8/086502.
- [62] M Strobel, K.-H. Heinig, and W. Müller. Three-dimensional domain growth on the size scale of the capillary length: Effective growth exponent and comparative atomistic and mean-field simulations. *Physical Review B*, **64**:245422–14, 2001. doi: 10.1103/PhysRevB.64.245422.
- [63] S. L. Girshick and C.-P. Chiu. Kinetic nucleation theory: A new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapor. *Journal of Chemical Physics*, **93**:1273–1277, 1990. doi: 10.1063/1.459191.
- [64] A. Dillmann and G. E. A. Meier. Homogeneous nucleation of supersaturated vapors. *Chemical Physics Letters*, **160**:71–74, 1989. doi: 10.1016/0009-2614(89)87558-X.
- [65] T. Sugimoto. Preparation of monodisperse colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, **28**:65–108, 1987. doi: 10.1016/0001-8686(87)80009-X.

- [66] I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **19**:35–50, 1961. doi: 10.1016/0022-3697(61)90054-3.
- [67] C. Wagner. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie*, **65**:581–591, 1961. doi: 10.1002/bbpc.19610650704.
- [68] D. V. Talapin, A. L. Rogach, M. Haase, and H. Weller. Evolution of an ensemble of nanoparticles in a colloidal solution: theoretical study. *Journal of Chemical Physics B*, **105**:12278–12285, 2001. doi: 10.1021/jp012229m.
- [69] C. J. Glover, M. C. Ridgway, D. J. Llewellyn, P. Kluth, and B. Johannesssen. Formation and electronic structure of germanium nanocrystals formed by ion beam synthesis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **238**:306–309, 2005. doi: 10.1016/j.nimb.2005.06.218.
- [70] A. A. Lipovskii, I. E. Yakovlev, E. V. Kolobkova, and V. D. Petrikov. Formation and growth of semiconductor nanocrystals in phosphate glass matrix. *Journal of European Ceramics Society*, **19**:865–869, 1999. doi: 10.1016/S0955-2219(98)00333-1.
- [71] T. Tezuka, N. Sugiyama, and S. Takagi. Fabrication of strained Si on an ultrathin SiGe-on-insulator virtual substrate with a high-Ge fraction. *Applied Physics Letters*, **79**:1798–1800, 2001. doi: 10.1063/1.1404409.
- [72] S. Nakaharai, T. Tezuka, N. Sugiyama, Y. Moriyama, and S.-i. Takagi. Characterization of 7-nm-thick strained Ge-on-insulator layer fabricated by Ge-condensation technique. *Applied Physics Letters*, **83**:3516–3518, 2003. doi: 10.1063/1.1622442.
- [73] M. L. Lee, E. A. Fitzgerald, M. T. Bulsara, M. T. Currie, and A. Lochtefeld. Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, **97**:011101–28, 2005. doi: 10.1063/1.1819976.
- [74] D. B. Aldrich, R. J. Nemanich, and D. E. Sayers. Bond-length relaxation in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys. *Physical Review B*, **50**:15026 – 15033, 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.50.15026.

- [75] M. C. Ridgway, K. M. Yu, C. J. Glover, G. J. Foran, C. Clerc, J. L. Hansen, and A. Nylandsted Larsen. Composition-dependent bond lengths in crystalline and amorphized $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ alloys. *Physical Review B*, **60**:10831 – 10836, 1999. doi: 10.1103/PhysRevB.60.10831.
- [76] P. N. Keating. Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure. *Physical Review*, **145**:637 – 645, 1966. doi: 10.1103/PhysRev.145.637.
- [77] I. Yonenaga and M. Sakurai. Bond lengths in $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ crystalline alloys grown by the Czochralski method. *Physical Review B*, **64**:113206, 2001. doi: 10.1103/PhysRevB.64.113206.
- [78] Zhihu Sun, Shiqiang Wei, A. V. Kolobov, H. Oyanagi, and K. Brunner. Short-range order structures of self-assembled Ge quantum dots probed by multiple-scattering extended x-ray absorption fine structure. *Physical Review B*, **71**:245334, 2005. doi: 10.1103/PhysRevB.71.245334.
- [79] C. J. Glover, M. C. Ridgway, K. M. Yu, G. J. Foran, D. Desnica-Frankovic, C. Clerc, J. L. Hansen, and A. Nylandsted-Larsen. Structural-relaxation-induced bond length and bond angle changes in amorphized Ge. *Physical Review B*, **63**:073204, 2001. doi: 10.1103/PhysRevB.63.073204.
- [80] G. de M. Azevedo, M. C. Ridgway, K. M. Yu, C. J. Glover, and G. J. Foran. Structural characterization of amorphised InAs with synchrotron radiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **190**:851 – 855, 2002. doi: 10.1016/S0168-583X(02)00471-8.
- [81] G. de M. Azevedo, C. J. Glover, M. C. Ridgway, K. M. Yu, and G. J. Foran. Direct evidence of defect annihilation during structural relaxation of amorphous indium phosphide. *Physical Review B*, **68**:115204, 2003. doi: 10.1103/PhysRevB.68.115204.
- [82] L. L. Araujo, P. Kluth, G. de M. Azevedo, and M. C. Ridgway. Vibrational properties of Ge nanocrystals determined by EXAFS. *Physical Review B*, **74**:184102–8, 2006. doi: 10.1103/PhysRevB.74.184102.

- [83] J. K. Bording and J Tafti. Molecular-dynamics simulation of growth of nanocrystals in an amorphous matrix. *Physical Review B*, **62**:8098–8103, 2000. doi: 10.1103/PhysRevB.62.8098.
- [84] C. Li, K. Lu, Y. Wang, K. Tamura, S. Hosokawa, and M. Inui. Electronic structure study of liquid germanium based on x-ray-absorption near-edge structure spectroscopy. *Physical Review B*, **59**:1571–1574, 1999. doi: 10.1103/PhysRevB.59.1571.
- [85] W.H. Qi and M.P. Wang. Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles. *Material Chemistry and Physics*, **88**:280–284, 2004. doi: 10.1016/j.matchemphys.2004.04.026.
- [86] K. K. Nanda, S. N. Sahu, and S. N. Behera. Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems. *Physical Review A*, **66**:013208–8, 2002. doi: 10.1103/PhysRevA.66.013208.
- [87] H. H. Farrell and C. D. Van Siclen. Binding energy, vapor pressure, and melting point of semiconductor nanoparticles. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **25**:1441–1447, 2007. doi: 10.1116/1.2748415.
- [88] Q. Xu, I. D. Sharp, C. W. Yuan, D. O. Yi, C. Y. Liao, A. M. Glaeser, A. M. Minor, M. C. Beeman, J. W. Ridgway, P. Kluth, J. W. Ager III, D. C. Chrzan, and E. E. Haller. Large Melting-Point Hysteresis of Ge Nanocrystals Embedded in SiO₂. *Physical Review Letters*, **97**:155701–4, 2006. doi: 10.1103/PhysRevLett.97.155701.
- [89] F. Baletto and R. Ferrando. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Review of Modern Physics*, **77**:371–423, 2005. doi: 10.1103/RevModPhys.77.371.
- [90] T. Trindade, P. O’Brien, and N. L. Chemistry of Materials Pickett. Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives. *Chemistry of Materials*, **13**:3843–3858, 2001. doi: 10.1021/cm000843p.
- [91] M. A. El-Sayed. Small Is Different: Shape-, Size-, and Composition-Dependent Properties of Some Colloidal Semiconductor Nanocrystals. *Accounts of Chemical Research*, **37**:326–333, 2004. doi: 10.1021/ar020204f.

- [92] X. Peng, J. Wickham, and A. P. Alivisatos. Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: “Focusing” of Size Distributions. *Journal of American Chemical Society*, **120**:5343–5344, 1998. doi: 10.1021/ja9805425.
- [93] Z. A. Peng and X. Peng. Mechanisms of the Shape Evolution of CdSe Nanocrystals. *Journal of American Chemical Society*, **123**:1389–1395, 2001. doi: 10.1021/ja0027766.
- [94] G. Kellermann and A. F. Craievich. Growth and Melting of Metallic Nanoclusters in Glass: A Review of Recent Investigations. *Crystallography Reports*, **53**:1241–1251, 2008. doi: 10.1134/S1063774508070250.
- [95] E. Rabani. Structure and electrostatic properties of passivated CdSe nanocrystals. *Journal of Chemical Physics*, **115**:1493–1497, 2001. doi: 10.1063/1.1380748.
- [96] H. Zhang, B. Gilbert, F. Huang, and J. F. Banfield. Water-driven structure transformation in nanoparticles at room temperature. *Nature*, **424**:1025–1029, 2003. doi: 10.1038/nature01845.
- [97] A. Puzder, A. J. Williamson, F. A. Reboredo, and G. Galli. Structural Stability and Optical Properties of Nanomaterials with Reconstructed Surfaces. *Physical Review Letters*, **2003**:157405–4, 2003. doi: 10.1103/PhysRevLett.91.157405.
- [98] S. Sato, S. Nozaki, and H. Morisaki. Density of states of the tetragonal-phase germanium nanocrystals using x-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, **72**:121382–121384, 1998. doi: 10.1063/1.121382.
- [99] A. Mujica and R. J. Needs. First-principles calculations of the structural properties, stability, and band structure of complex tetrahedral phases of germanium: ST12 and BC8. *Physical Review B*, **48**:17010–17017, 1993. doi: 10.1103/PhysRevB.48.17010.
- [100] A. Mujica, Angel Rubio, A. Muñoz, and R. J. Needs. High-pressure phases of group-IV, III-V, and II-VI compounds. *Review of Modern Physics*, **75**:863–912, 2003. doi: 10.1103/RevModPhys.75.863.
- [101] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen. Electronic Properties of Complex Crystalline and Amorphous Phases of Ge and Si. I. Density of States and Band Structures. *Physical Review B*, **1973**:2644–2657, 1973. doi: 10.1103/PhysRevB.7.2644.

- [102] L. Pizzagalli, G. Galli, J. E. Klepeis, and F. Gygi. Structure and stability of germanium nanoparticles. *Physical Review B*, **63**:165324, 2001. doi: 10.1103/PhysRevB.63.165324.
- [103] Z. Chena, Q. Tiana, Y Songa, J. Yangb, and J. Hua. One-pot synthesis of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ nanocrystals with tunable optical properties from molecular precursors. *Journal of Alloys and Compounds*, **506**:804–810, 2010. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.07.075.
- [104] P.D. Persans, T.M. Hayes, and L.B. Lurio. Size-dependent composition of semiconductor nanoparticles in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **349**:315–318, 2004. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.210.
- [105] F. Zhang, V. H. Crespi, and P. H. Zhang. Prediction that Uniaxial Tension along $\langle 111 \rangle$ Produces a Direct Band Gap in Germanium. *Physical Review Letters*, **102**:156401, 2009. doi: 10.1103/PhysRevLett.102.156401 .
- [106] J. C. Aubry, T. Tyliczszak, J.-M. Hitchcock, A. P. Baribeau, and T. E. Jackman. First-shell bond lengths in $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ crystalline alloys. *Physical Review B*, **59**:12872–12883, 1999. doi: 10.1103/PhysRevB.59.12872.
- [107] B. D. Chapman, S.-W. Han, G. T. Seidlera, E. A. Stern, J. David Cohen, S. Guha, and J. Yang. Short-range compositional randomness of hydrogenated amorphous silicon-germanium films. *Journal of Applied Physics*, **72**:801–807, 2002. doi: 10.1063/1.1486037.
- [108] B. Ravel. A Practical Introduction to Multiple Scattering Theory. *Journal of Alloys and Compounds*, **401**:118–126, 2005. doi: 10.1016/j.jallcom.2005.04.021.
- [109] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson. Real-Space Multiple-Scattering Calculation and Interpretation of X-Ray Absorption Near-Edge Structure. *Physical Review B*, **58**:7565–7576, 1998. doi: 10.1103/PhysRevB.58.7565.