



PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

PROCESSAMENTO DE NANOCAVIDADES EM ÓXIDO DE SILÍCIO POR BOMBARDEIO COM ÍONS INDIVIDUAIS DE ALTA ENERGIA

Cláudia Milanez Silva
(Licenciada em Física)

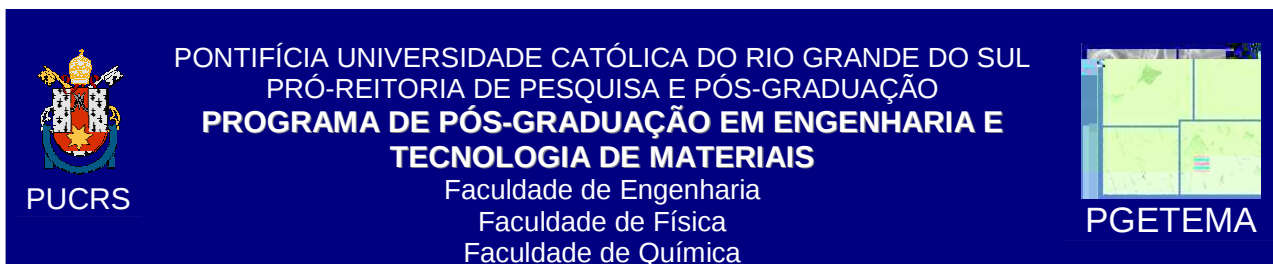
**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

PORTO ALEGRE, SETEMBRO 2005.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



**PROCESSAMENTO DE NANOCAVIDADES EM ÓXIDO DE SILÍCIO
POR BOMBARDEIO COM ÍONS INDIVIDUAIS DE ALTA ENERGIA**

Cláudia Milanez Silva

(Licenciada em Física)

Orientador: Prof^o Dr. Ricardo Meurer Papaléo

Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia dos Materiais -PGETEMA, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

PORTO ALEGRE, SETEMBRO 2005.

EPÍGRAFE

DISSERTAÇÃO DO COELHO

Num dia lindo e ensolarado o coelho saiu de sua toca, com o "notebook" e pôs-se a trabalhar, bem concentrado.

Pouco depois passou por ali uma raposa, e viu aquele suculento coelhinho tão distraído, que chegou a salivar.

No entanto, ela ficou intrigada com a atividade do coelho e aproximou-se, curiosa:

- Coelhinho, o que você está fazendo aí, tão concentrado?
- Estou redigindo a minha dissertação de mestrado, disse o coelho, sem tirar os olhos do trabalho.
- Hummmm... E qual é o tema da sua dissertação?
- Ah, é uma teoria provando que os coelhos são os verdadeiros predadores naturais das raposas.

A raposa ficou indignada:

- Ora! Isso é ridículo! Nós é que somos os predadores dos coelhos!
- Absolutamente! Venha comigo à minha toca que eu te mostro minha prova experimental.

O coelho e a raposa entram na toca.

Poucos instantes depois se ouvem alguns ruídos indecifráveis, alguns poucos grunhidos e depois... Silêncio. Em seguida, o coelho volta, sozinho, e mais uma vez retoma aos trabalhos de sua dissertação, como se nada tivesse acontecido.

Meia hora depois passa um lobo.

Ao ver o apetitoso coelhinho tão distraído, agradece mentalmente à cadeia alimentar por estar com o seu jantar garantido. No entanto, o lobo também acha muito curioso um coelho trabalhando naquela concentração toda e resolve então saber do que se trata aquilo tudo, antes de devorar o coelhinho:

- Olá, jovem coelhinho. O que o faz trabalhar tão arduamente?

- Minha dissertação de mestrado, seu lobo. É uma teoria que venho desenvolvendo há algum tempo e que prova que nós, coelhos, somos os grandes predadores naturais de vários animais carnívoros, inclusive dos lobos.

O lobo não se conteve com a petulância do coelho:

- Ah! Ah! Ah! Ah! Coelhinho! Apetitoso coelhinho! Isto é um despropósito.

Nós, os lobos, é que somos os genuínos predadores naturais dos coelhos.

- Aliás, chega de conversa...

- Desculpe-me, mas se você quiser eu posso apresentar a minha prova experimental. Você gostaria de acompanhar-me a minha toca?

O lobo não consegue acreditar na sua boa sorte. Ambos desaparecem toca adentro.

Alguns instantes depois se ouvem uivos desesperados, ruídos de mastigação e... Silêncio.

Mais uma vez o coelho retorna sozinho, impassível e volta ao trabalho de redação da sua dissertação, como se nada tivesse acontecido. Dentro da toca do coelho vê-se uma enorme pilha de ossos ensangüentados e pelancas de diversas ex-raposas e, ao lado desta, outra pilha ainda maior de ossos e restos mortais daquilo que um dia foram lobos.

Ao centro das duas pilhas de ossos, um enorme LEÃO, satisfeito, bem alimentado, palitando os dentes.

MORAL DA HISTÓRIA:

1. Não importa quão absurdo seja o tema de sua dissertação;
2. Não importa se você não tem o mínimo fundamento científico;
3. Não importa se os seus experimentos nunca cheguem a provar sua teoria;
4. Não importa nem mesmo se suas idéias vão contra o mais óbvio dos conceitos lógicos;
5. O que importa é QUEM ESTÁ APOIANDO SUA DISSERTAÇÃO.

Autor desconhecido

DEDICATÓRIA

Aos meus pais que me ensinaram
o valor da educação me dando
sempre força para seguir em frente

AGRADECIMENTOS

- Gostaria de agradecer ao professor Ricardo Papaléo por ter me orientado não somente agora no mestrado, mas desde os meus primeiros passos na minha carreira científica, por toda palavra de sabedoria dada nos momentos certos, por sempre estar do meu lado e sempre achar um tempinho para resolver minhas dúvidas, até mesmo às 2h da manhã. Obrigada pela ajuda interminável, paciência e compreensão de todas as horas (afinal, como ele mesmo diz: que eu sou uma pessoa difícil porque tenho um humor variável, que cada dia é uma surpresa). Ainda bem que além de professor às vezes ele age como psicólogo. Valeu professor, por tudo mesmo.

- A todos os colegas da PUCRS, principalmente Arícia, Daniel, Luciano Denardin, Luiz Gustavo, Rafael Leal, Paula Varisco, Moussa Ly e Willyan, que em algum momento trabalharam no mesmo ambiente que eu no tempo deste trabalho. Obrigada mesmo de coração a todos vocês que me ajudaram até com um sorriso quando nada podiam fazer. Quando eu chegava desesperada precisando de alguma coisa, até mesmo do computador quando vocês estavam usando ele e das horas no AFM que vocês gentilmente cediam para mim. E também a Tatinha (por todas as medidas do método ótico, utilizadas neste trabalho).

- Aos professores do PGETEMA, em especial ao Prof. Adriano por dispor de seu tempo para o crescimento dos filmes utilizados neste trabalho e fornecer referências bibliográficas necessárias para a fundamentação teórica do silício e dos tipos de crescimento, a Profa. Berenice pelas aulas de microscopia eletrônica de grande

importância para este trabalho e as aulas inesquecíveis da Profa. Eleani, Izete, João Beck, Nara, Roberto e Sandra.

- A ajuda interminável da secretária Nádia que sempre deu um jeitinho de conseguir tudo o que precisei e também as secretárias dos outros cursos que trabalham na mesma secretaria, Deby, Rose e Edelvira que sempre tiveram palavras de conforto quando tudo parecia perdido e que também ajudavam nos mistérios da máquina de xerox quando ela insistia em não funcionar.

- Aos colegas do mestrado por todo o carinho e tardes de estudos lá em casa com direito a “coffe break” completo e na casa da Cenira com direito a guaraná cerebral e pizza. Em especial Dario, Jorge Barcellos, Paulo Bersh, Jonas, Lica, João, Rodrigo Arruda, Alexandre Baroni, Rodrigo B., Sabrina, Rossimay Gomes, Gustavo, Cenira, Cristiane Rick, Lisiane Tavares, Alessandro Cozza, Ana Paula, Márcia, Canan, Ubirajara e a todos os membros do Tencnopuc que me ajudaram de alguma forma.

- Aos professores da Faculdade de Física em especial ao Airton Cabral que sempre me colocava pra cima, fazendo eu acreditar em coisas que no início pareciam inatingíveis, ao João Bernardes só pelo seu olhar de confiança, este não precisava dizer uma palavra, é só olhar para ele e eu tinha todas as respostas para as minhas dúvidas e angústias e finalmente ao Solon que conseguia fazer eu rir nas horas que eu estava quase chorando.

- Aos professores da UFRGS que de alguma forma me ajudaram, entre eles: quero agradecer ao Prof. Paulo Fichtner, Rogério Livi, Moni Behar, Fernando Zawislak e ao João Schmitt.

- Ao responsável pelo Laboratório de Magnetismo Ângelo Marrone pela boa vontade e ajuda de todas as horas. Aos funcionários Eng. Agostinho, Paulo Borba, Miro, Manuel e Bello (in memoriam), do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, pela eficiência, ajuda sempre que foi preciso e conversas ante-estressantes em momentos em torno da “mesa” do café.

- Aos alunos de doutorado da UFRGS que me ajudaram bastante, principalmente ao Douglas, Marcio Junior, João Marcelo (pelas imagens feitas no TEM utilizadas neste trabalho), Marcio Soares e Erwan.
- Gostaria de agradecer também ao Alexander ao seu tempo cedido a este trabalho para a deposição da Prata nos nanoporos fabricados.
- Fora do ambiente acadêmico gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais que me ensinaram valores que nunca esquecerei, entre eles a importância que sempre deram a minha formação. A minha Vó Zélia e meus irmãos e suas respectivas esposas que sempre puderam compreender o meu mal humor em horas de stress profundo... e sempre tinham uma frase na ponta da língua: “Quando será que isso vai acabar???, e aí em pensava ... “ Ihhhh, isso é só o começo!!!
- Aos meus amigos do coração pela ausência em algumas horas importantes, Teia, Lu, Mylla, Jhôn, Juja, Vanessinha, Paulinha, Raquel, Daiane e Ritinha.
- A família do meu namorado por sempre estarem de portas abertas a me receber.
- E finalmente agradeço de maneira especial ao Rafael por toda sua dedicação, carinho, paciência e comidas (jantas, almoços, cafés da manhã, etc...) feitos especialmente para mim. Até carreteiro de coração de galinha e noites regadas de sushis, sashimis e petit gateau. Além de muitas noites perdidas me ajudando a traduzir alguns “textos pequenos” que as vezes nunca acabavam.

A TODOS VOCÊS MEU MUITO OBRIGADO,
DO FUNDO DO MEU CORAÇÃO.

RESUMO

Neste trabalho, foi estudado um processo para a fabricação de nanoporos e nanocavidades em filmes finos de óxido de silício crescidos termicamente sobre substrato de silício. Os filmes foram inicialmente irradiados com íons de ^{197}Au com energia de 20MeV e diferentes fluências de irradiação (10^8 a 8×10^9 íons/cm²). Posteriormente, os filmes foram submetidos a um ataque químico com solução de ácido fluorídrico (concentração de 0.5%, 1% e 4%) por tempos diferentes (entre 1 e 35 minutos). A solução de HF ataca mais rapidamente as zonas modificadas estruturalmente pela passagem dos íons, removendo mais material do que a matriz de SiO₂ não afetada pela irradiação. Como resultado, no sítio de impacto de cada íon uma cavidade ou um poro é formado. As dimensões e a morfologia das cavidades posteriormente foram analisadas por meio de microscopia de força atômica no modo de contato intermitente (tapping) e por microscopia eletrônica. O processo resulta na produção de uma superfície porosa de baixa dispersão de tamanhos (tipicamente 10-30%) e com a densidade superficial de poros determinada pela fluência de irradiação. Para temperaturas de ataque químico e concentração constante, o diâmetro dos nanoporos cresce linearmente com o aumento do tempo de ataque. Para uma concentração de ataque fixa o diâmetro cresce

exponencialmente com o aumento da temperatura de ataque, seguindo a lei de Arrhenius. Os dados experimentais mostram que, para as condições utilizadas, existe um tamanho mínimo para os nanoporos fabricados em torno de 20nm e o tamanho máximo foi de aproximadamente 450nm. O tamanho máximo irá depender da espessura inicial do filme e da fluência utilizada na irradiação. A estabilidade térmica dos poros foi verificada aquecendo as amostras em fluxo de nitrogênio até uma temperatura de 1000°C por 1h sem nenhuma modificação evidente. As superfícies nanoestruturadas foram testadas em diversas aplicações, entre elas o armadilhamento de nanopartículas, a litografia (utilização dos filmes como máscara para atacar o substrato de silício) e seu uso como molde para o crescimento de filmes finos porosos.

ABSTRACT

In this work, a process to fabricate nanocavities and nanopores on SiO₂ films thermally grown onto Si wafers has been investigated. The films were firstly bombarded by individual gold ions with 20 MeV with fluences from 10⁸ to 8x10⁹ ions/cm². Subsequently, the films were developed in a HF solution (concentration of 0.5%, 1% e 4%) for variable times between 1 and 35 minutes. The HF solution attacks faster the ion track region, removing more material as compared to the SiO₂ matrix not affected by the irradiation. This results in the formation of a cavity or pore at every site of ion impact. The dimensions and the morphology of the holes have been analysed by scanning force microscopy in the tapping mode and by electron microscopy. The process results in the production of a porous surface with low dispersion in the pore diameter (typically 10-30%) and with a pore density controlled by the ion fluence. The pore diameter grows linearly with etching time, for a fixed concentration and temperature. The dependence of the hole diameter on the etchant temperature is exponential, following an Arrhenius law. The experimental data show that there is a minimum hole size achievable – around 20 nm. The maximum hole size has been 450 nm, but this figure will depend on the initial film thickness and the irradiation fluence. The thermal stability of the pores was also verified in annealings

under a N_2 atmosphere. Heating at temperatures up to 1000°C for 1h did not produce any noticeable change in the hole diameter. The porous surfaces have been used to trap nanoparticles, as a mask for lithography of the underlying Si substrate, and as a template for the growth of porous thin films.

SUMÁRIO

EPÍGRAFE	III
DEDICATÓRIA	V
AGRADECIMENTOS.....	VI
RESUMO.....	IX
ABSTRACT.....	XI
SUMÁRIO	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS	XVI
LISTA DE FIGURAS	XVIII
LISTA DE TABELAS	XXII
1 INTRODUÇÃO	23
1.1 - Objetivo.....	26
1.1.1 – Objetivos específicos	26
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27

2.1 - Estrutura e propriedades do SiO₂.....	27
2.2 - Interação de íons com a matéria	33
2.2.1 - Mecanismos de Interação	33
2.2.2 - Trilhas iônicas	38
2.3 Defeitos e modificações macroscópicas induzidas pela radiação no SiO₂.....	42
2.4 Remoção de trilhas iônicas.....	45
2.5 Microscopia de Varredura por Sonda	47
2.5.1 Introdução	47
2.5.2 Princípio geral de funcionamento	49
2.5.3 Forças de interação	51
2.5.4 Modos de imageamento	52
2.5.5 Detalhes técnicos	55
3 MATERIAIS E MÉTODOS	58
3.1 Preparação das Amostras	58
3.1.1 Limpeza	59
3.1.2 Crescimento	60
3.2 Irradiação das amostras.....	60
3.2.1 Acelerador de partículas Tandetron	61
3.2.2 Irradiações	63
3.3 Ataques Químicos	65
3.4 Caracterização por Microscopia	67
3.4.1 Microscopia de varredura por Sonda	67
3.4.2 Microscopia Eletrônica	69
3.4.3 Medidas da espessura e da taxa de remoção dos filmes.....	71
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1 Morfologia dos buracos.....	73
4.1.1 Efeito da ponta na morfologia	75
4.2 Tamanho dos buracos em função do tempo de ataque e concentração	78
4.2.1 Taxa de remoção.....	83

4.3 Dependência do tamanho das cavidades na concentração	87
4.3.1 Reprodutibilidade	88
4.3.2 Tamanho de poro mínimo e porosidade máxima	90
4.4 Dependência na temperatura da solução	91
4.5 Estabilidade térmica dos poros	93
4.6 Aplicação dos filmes de SiO₂ porosos.....	94
4.6.1 Armadilhamento de nanopartículas	95
4.6.2 Utilização dos filmes porosos como máscaras.....	98
4.6.3 Crescimento de filmes porosos de metais	99
5 CONCLUSÕES	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Ângulo interno da ponta de uma sonda de AFM
β	Ângulo de meio cone
θ	Ângulo de ligação flexível entre a ligação Si-O-Si
v_B	Velocidade de remoção de volume (bulk)
v_T	Velocidade de remoção nas trilhas
Z	Profundidade dos poros
$(CF_2)_n$	Politetrafluoretileno
AFM	Microscópio de Força Atômica (Atomic Force Mycroscopy)
$AgNO_3$	Nitrato de Prata
Au	Ouro
E_a	Energia de ativação
ESR	Ressonância de Spin Eletrônico
H_2O	Água
H_2O_{DI}	Água deionizada

H_2O_2	Peróxido de Hidrogênio
HCl	Ácido Clorídrico
HF	Ácido Fluorídrico
N_2	Nitrogênio
Ir	Irídio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NH_3	Amônia
NH_4OH	Hidróxido de Amônia
SEM	Microscópio Eletrônico de Varredura (Scanning Eletronic Mycroscopy)
SiO_2	Óxido de Silício
SPM	Microscópio de Varredura por Sonda (Scaning Probe Mycroscopy).
TEM	Microscópio Eletrônico de Transmissão (Transmission Eletronic Mycroscopy)
TRIM	Programa de simulação de interações íon - alvo (Transport of Ions in Matter)

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura básica de uma molécula de SiO_2 . O círculo preto corresponde a um átomo de Si e o círculo branco a um átomo de oxigênio. Fonte: RIGO [11].	27
Figura 2.2: Desenho esquemático das diferenças de estruturas (a) da sílica (SiO_2 amorfo) e (b) do SiO_2 cristalino. Fonte: COURTNEY [17].	29
Figura 2.3: Ilustração do ângulo de ligação flexível Si-O-Si que liga o tetraedro SiO_4 no SiO_2 [15].	29
Figura 2.4: Representação de um anel de 4 membros no SiO_2 (a) na forma planar com um ângulo θ de 160.5° . (b) na forma puxada com o ângulo reduzido para $\sim 145^\circ$. Adaptado de DEVINE [18].	30
Figura 2.5: Formação de uma camada de óxido de silício, consumindo parte do silício da superfície, durante o crescimento térmico. Adaptado de JAEGER [22].	32
Figura 2.6: Gráfico dos poderes de freamento eletrônico e nuclear para íons de Au com alvo de SiO_2 com densidade de 2.25g/cm^3 em função da energia de íons. A linha tracejada indica a energia de 20MeV. Dados de simulação com o código Monte Carlo TRIM [26].	35
Figura 2.7: Trajetória de íons de Au em alvo de SiO_2 com espessura de 1000 Å. (a) Íons de Au com energia de 0,1MeV, (b) Íons de Au de 20MeV. Simulações feitas utilizando o programa TRIM 95.	38
Figura 2.8: Desenho esquemático mostrando a zona modificada pelo íon (O diâmetro do cilindro é da ordem de 1 a 50nm).	38
Figura 2.9: Simulação de eventos de ionização, calculado pelo código de monte Carlo, induzidos por um íon de Ar de 10MeV/u em Policarbonato Kapton. (a) Numa projeção perpendicular [b] ao longo da trajetória do íon. As dimensões aproximadas de r_i e r_u estão indicadas na figura [28].	40
Figura 2.10: Esquema da geometria da trilha após o ataque químico. Onde β é o ângulo de cone do poro, v_B é a velocidade de remoção da zona não irradiada, v_T é a velocidade de remoção da trilha, t é o tempo de ataque e z é a profundidade do poro.	46
Figura 2.11: Esquema de funcionamento de um microscópio de Força Atômica.	49

- Figura 2.12: Sistema de feedback de um AFM. Em (A) o nível de *setpoint* é determinado. Quando a topografia da superfície faz a ponta subir (B) ocorre uma variação no sinal recebido pelos fotodetectores, fazendo com que o sistema computacional determine que o scanner desça (C) o que faz com que o sinal volte para a posição de referência (*setpoint*). Em (D) e (E), inverso ocorre quando a ponta atinge uma depressão. Fonte: Manual de operação, Nanoscope IIIa, *Digital Instruments* [38].....51
- Figura 2.13: Amplitude de oscilação da ponta. (a) ponta longe da superfície e (b) ponta próxima a superfície. Fonte: CHINAGLIA [37].....53
- Figura 2.14: Imagem de uma superfície líquida para (a) modo de não contato. (b) modo de contato. Fonte: Manual SPM [38]54
- Figura 2.15: Tipos especiais de pontas de Si: (a) Super Sharp Silicon (SSS), (b) High Aspect Ratio (HAR). Fonte: www.di.com (acesso em 09/11/2004) modificado [40]. .56
- Figura 3.1: Foto do acelerador de partículas Tandem da UFRGS, indicando a posição do “stripper”, local onde ocorre a troca de carga.....63
- Figura 3.2: Esquema das partes do cabeçote do AFM. Fonte: SPM Training Notebook [38].....68
- Figura 4.1: Imagens de AFM de amostras de SiO₂ (a) antes da irradiação (b) após irradiação de íons de Au com energia de 20 MeV e antes do ataque químico (c) amostra irradiada e atacada com HF 4% por 7 minutos. Para todas as imagens a escala de altura variou entre 0 e 20nm.74
- Figura 4.2: Imagens comparativas da mesma amostra de SiO₂ atacada com HF de concentração de 1% por 10 minutos obtidas (a) no AFM e (b) no SEM.....74
- Figura 4.3: (a) Imagem do AFM de uma amostra de SiO₂ atacadas com HF de concentração 1% por 10 minutos, mostrando os buracos de base circular. (b) Perfil dos buracos como visto no AFM. (c) Imagem negativa da seção transversal dos poros de SiO₂ obtidas no TEM.75
- Figura 4.4: Esquema de varredura de dois tipos de pontas do AFM. (a) ponta com curvatura pequena. (b) ponta com um grande raio de curvatura.....76
- Figura 4.5: Desenho esquemático de uma ponta com dois ângulos diferentes mostrando que a ponta com um ângulo de cone menor consegue varrer melhor as paredes abruptas de um buraco.....77
- Figura 4.6: Imagens de AFM de uma amostra de SiO₂, com uma varredura de 2µm, feitas no mesmo dia: (a) obtida com uma ponta ruim, (b) obtida com uma ponta boa. Condições de ataque: HF 1% por 15 minutos.78
- Figura 4.7: Imagens de AFM mostrando poros processados em amostras de SiO₂ atacadas com HF com concentração de 4 % e tempos diferentes de ataque químico. As amostras são do 4º lote. O tamanho da varredura é de 2µm e a escala de altura variou de 0 a 50nm para todas as imagens.....79
- Figura 4.8: Gráfico das médias dos diâmetros dos nanoburacos das amostras de SiO₂ em função do tempo de ataque químico, na concentração de HF foi de 4% para diferentes lotes de amostras.80

Figura 4.9: Imagens de AFM mostrando poros em amostras de SiO ₂ atacadas com HF com concentração de 1% e tempos diferentes de ataque químico. Amostras são do 3º lote. O tamanho da varredura é de 1 µm e a escala de altura variou de 0 a 15nm para as imagens (a) e (b) e de 0 a 30nm para as imagens (c), (d) e (e).	81
Figura 4.10: Gráfico das médias dos diâmetros dos nanoburacos das amostras de SiO ₂ em função do tempo de ataque químico, na concentração de HF 1% para diferentes lotes de filmes.	81
Figura 4.11: Imagens de AFM mostrando poros em amostras de SiO ₂ atacadas com HF com concentração de 0.5% e tempos diferentes de ataque químico. O tamanho da varredura é de 1 µm e a escala de altura variou de 0 a 15nm para todas as imagens.	82
Figura 4.12: Gráfico das médias dos diâmetros dos nanoburacos das amostras de SiO ₂ em função do tempo de ataque químico, na concentração de HF 0,5%.	82
Figura 4.13: Imagens de microscopia de força atômica de amostras de SiO ₂ com concentração de 4% e diferentes tempos de ataque químico. (a) tempo de 12 minutos (b) tempo de 18 minutos. (c) Corte transversal ao longo da linha indicada em (a). (d) Corte transversal ao longo da linha indicada em (b).	84
Figura 4.14: Espessuras dos filmes de SiO ₂ em função do tempo de ataque químico, na concentração de HF 4% para diferentes lotes de amostras.	85
Figura 4.15: Espessuras dos filmes de SiO ₂ em função do tempo de ataque químico, na concentração de HF 1% para diferentes lotes de amostras.	86
Figura 4.16: Imagens de microscopia de força atômica de amostras de SiO ₂ irradiadas com doses variando entre 1x10 ⁸ e 2x10 ⁹ íons/cm ² e atacadas com solução de HF de 0.5%, 1% e 4% (a, b e c, respectivamente) por um tempo fixo de 10 minutos em temperatura ambiente (aproximadamente de 22°C).	87
Figura 4.17: Diâmetros das cavidades em função da concentração para tempos de ataque constantes.	88
Figura 4.18: Imagem de AFM de duas amostras de SiO ₂ irradiadas em dias diferentes (4%, 18 minutos) (a) imagem mostrando uniformidade do feixe. Nota-se em (b) a presença de poros menores, provavelmente devido a feixe de menor energia. Escala de altura para as imagens de 80nm.	90
Figura 4.19: Imagens de AFM de amostras de SiO ₂ de HF=4% e t=5min com diferentes temperaturas, mostrando o aumento do diâmetro.	92
Figura 4.20: Gráfico das médias dos diâmetros dos nanoburacos das amostras de SiO ₂ em função da temperatura da solução removedora. Condições de ataque: HF 4% por 5 minutos.	93
Figura 4.21: (a) Poros processados em um filme de óxido de silício sem recozimento. (b) Amostra submetida a um tratamento térmico com fluxo de N ₂ por um intervalo de 1 hora a 900°C depois do processamento dos poros. (c) Amostra submetida a um tratamento térmico com fluxo de N ₂ por um intervalo de 1 hora a 1000°C depois do processamento dos poros.	94

Figura 4.22: Filme de Óxido de Silício poroso, mostrando por uma imagem de microscopia de força atômica o aprisionamento de nanopartículas de prata.	95
Figura 4.23: Imagens obtidas no AFM do filme de óxido de silício poroso, mostrando o aprisionamento de nanopartículas de ródio. (a) imagem topográfica (b) imagem de fase.	96
Figura 4.24: Imagem do SEM do filme de óxido de silício poroso, mostrando o aprisionamento de nanopartículas de ródio.	97
Figura 4.25: Filme de óxido de silício poroso após exposição a solução com nanopartículas de Ir. a) e b) primeira varredura do AFM, c) e d) 4 varredura do AFM, e) e f) após limpeza com etanol. (a, c, e) Imagens topográficas (b,d,f) imagens de fase.	97
Figura 4.26: Imagens de microscopia de força atômica mostrando os passos para a utilização dos filmes porosos de SiO_2 como máscara para um ataque preferencial no silício. 1) Poros processados em SiO_2 com um ataque de HF de 4% por 7 minutos. 2) Ataque químico de NaOH, com temperatura de 80 °C por 10 minutos. 3) Remoção completa das camadas de óxido de silício com solução de HF 1% e visualização do ataque de NaOH no substrato (poros quadrados).	99
Figura 4.27: Imagem de microscopia de força atômica de uma amostra de SiO_2 na qual foi depositada uma camada de 500nm de Au por “sputtering”.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Características estruturais das formas cristalinas polimórficas do SiO_2 .	28
Tabela 2.2: Valores aproximados dos raios da infratrilha (r_i) e da ultratrilha (r_u) para íons de Au em um alvo de SiO_2 , considerando a densidade do óxido de silício $2,25 \text{ g/cm}^3$.	40
Tabela 2.3: Sumário dos defeitos intrínsecos no SiO_2 amorfo e seus supostos precursores.	43
Tabela 2.4: Alguns tipos de Microscópios de Varredura.	48
Tabela 2.5: Dados nominais típicos de sondas utilizadas no AFM.	56
Tabela 2.6: Especificações de três tipos de scanners utilizados em AFM.	57
Tabela 3.1: Lotes distintos de amostras de óxido de silício utilizadas.	59
Tabela 3.2: Quantidade de amostras irradiadas com íons de Au^{+7} de 20MeV para cada fluência de irradiação.	64
Tabela 3.3: Comparação entre a fluência nominal do acelerador e a fluência média calculada a partir da contagem dos buracos formados na superfície dos filmes finos de SiO_2 .	65

1 INTRODUÇÃO

Processos e dispositivos que envolvem estruturas com tamanhos entre alguns poucos até uma centena de nanômetros definem aquilo que se chama de forma genérica de nanotecnologia. A investigação das propriedades dos materiais na escala nanométrica e de suas potenciais aplicações tecnológicas constitui uma das áreas de pesquisa mais promissoras, e ao mesmo tempo desafiadoras da atualidade [1]. O desenvolvimento de métodos e processos de estruturação de materiais nesta escala são portanto de grande importância para o desenvolvimento de novos dispositivos miniaturizados [2].

Devido ao alto confinamento espacial da energia depositada por íons pesados, o bombardeamento com íons energéticos individuais é considerado como um desses métodos para o processamento de materiais na escala de nanômetros [3], oferecendo novas possibilidades para a lapidação e conformação de estruturas pequenas, principalmente em filmes finos. A energia, fluência e o ângulo de incidência das partículas carregadas são controlados diretamente no acelerador, de modo que a profundidade de penetração e a direção de entrada dos íons podem ser

convenientemente ajustados às necessidades específicas de fabricação das micro ou nanoestruturas.

Quando a velocidade de um íon é alta (muito maior que a velocidade de Bohr, $v_0=0,22$ cm/ns), o mesmo deposita sua energia no sólido basicamente por interação com os elétrons do alvo e muito pouco com os núcleos atômicos. Deste modo, o projétil é pouco desviado da sua trajetória retilínea pelo alvo. Isto é particularmente válido para feixes de MeV e energias mais altas (os chamados "íons rápidos") bombardeando filmes de até alguns micrômetros de espessura. Tais íons depositam sua energia (na forma de excitação e ionização eletrônica) em zonas cilíndricas de poucos nanômetros de diâmetro em torno de seu caminho através do sólido. Estas zonas são chamadas de trilhas iônicas (*ion tracks*). Em materiais condutores os estados excitados e ionizados são rapidamente relaxados ($\sim 10^{-15}$ s) devido a grande mobilidade dos elétrons da banda de condução. Contudo, em materiais dielétricos o relaxamento eletrônico é lento o suficiente para parte desta energia eletrônica ser transferida para energia cinética de movimento atômico antes da trilha ser neutralizada. Neste caso, defeitos atômicos (por exemplo, deslocamentos) e modificações químicas permanentes são produzidas no volume do material enquanto emissão de partículas (sputtering) pode ocorrer na superfície. As trilhas de íons neste caso formam zonas cilíndricas severamente modificadas no interior do material que podem ser removidas e/ou processadas através de técnicas adequadas [3].

Aplicações das trilhas de íons na síntese de materiais nanoestruturados já documentadas na literatura englobam: o processamento de estruturas nanométricas

de multicamadas magnéticas [4]; poros nanométricos fabricados a partir de trilhas iônicas em filmes de carbono [5]; fabricação de filmes para moldes de nanofios de cobre [6]; fabricação de membranas de permeabilidade sensível à temperatura [7]; síntese de nanotubos de polímeros [8,9]; ou a adsorção preferencial de biomoléculas nas zonas de impacto dos íons [10].

Este trabalho concentra-se no estudo da formação de nanoestruturas em filmes finos de óxido de silício (SiO_2) crescidos termicamente sobre Silício (Si). A idéia básica do trabalho é a utilização de íons pesados individuais de alta energia (vários MeV) provenientes de um acelerador, como “ferramenta” para a fabricação de poros e cavidades submicrométricas nos filmes de SiO_2 . Estas estruturas podem servir posteriormente como molde para síntese de nanoobjetos, como máscara para modificação localizada do Si ou simplesmente como superfície de alta porosidade. Óxido de silício térmico são camadas de alta qualidade que podem ser crescidas com relativa facilidade, apresentando alta estabilidade térmica, dureza e resistência química. Ainda é um material fundamental na indústria microeletrônica e de ampla aplicação em sistemas catalíticos.

No capítulo 2 pode ser visto a revisão bibliográfica da estrutura e propriedades do SiO_2 , da interação dos íons com a matéria e dos defeitos e modificações macroscópicas produzidas por esses íons, e ainda a fundamentação teórica do ataque químico das trilhas iônicas e da microscopia de varredura por sonda. No capítulo 3 pode ser visto todas técnicas experimentais utilizadas, desde a preparação de amostras até a caracterização por microscopia. O capítulo 4 apresenta os resultados experimentais e as discussões da morfologia e da

dependência da concentração, do tempo e da temperatura de ataque químico no tamanho das cavidades. Pode também ser visto neste capítulo, a estabilidade térmica dos poros e algumas possíveis aplicações dos filmes de SiO_2 porosos. No capítulo 5 são feitas as conclusões e algumas sugestões de continuidade do trabalho.

Os resultados desta dissertação foram parcialmente publicados em artigo internacional, reproduzido no Apêndice I.

1.1 - Objetivo

No presente trabalho pretendemos desenvolver sistemáticas experimentais para a fabricação de nanocavidades em camadas de SiO_2/Si , a partir do bombardeamento com íons pesados individuais de alta energia.

1.1.1 – Objetivos específicos

- Produzir poros e nanocavidades ao longo dos filmes a partir do ataque químico preferencial das zonas irradiadas;
- Controlar o diâmetro e forma dos poros fabricados através da variação do tempo, da concentração e da temperatura da solução removedora.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 - Estrutura e propriedades do SiO_2

Os silicatos são materiais formados basicamente de silício e oxigênio, que são os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre. Quimicamente, o material mais simples à base de silicato é o dióxido de silício, ou sílica (SiO_2) nas suas várias formas, incluindo sílicas amorfas e sílicas cristalinas. A sua base estrutural consiste em um tetraedro com um átomo de silício no centro com orbitais sp^3 , vinculados há quatro átomos de oxigênio nos vértices (SiO_4) (Figura 2.1). Cada átomo de oxigênio pertence a dois tetraedros e assim a dois átomos de silício, resultando na relação estequiométrica SiO_2 [11].

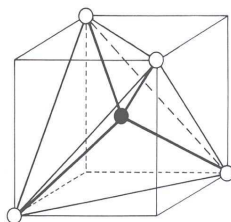


Figura 2.1: Estrutura básica de uma molécula de SiO_2 . O círculo preto corresponde a um átomo de Si e o círculo branco a um átomo de oxigênio. Fonte: RIGO [11].

Pode-se representar as estruturas cristalinas desse material a partir de diferentes arranjos estruturais de tetraedros de SiO_4^{-4} [12]. Diferentes arranjos estruturais (polimorfos) do SiO_2 ocorrem na natureza, alguns estão mostrados na Tabela 2.1. As três formas principais são: o quartzo, a cristobalita e a tridimita. Estas três formas de sílica também são chamadas de sílica livre ou sílica não combinada para distinguí-las dos demais silicatos.

O quartzo é a forma termodinamicamente estável da sílica cristalina nas condições ambiente. A grande maioria das sílicas cristalinas existe como α -quartzo. As outras formas existem num estado metaestável. A nomenclatura usada é " α " para uma fase de baixa temperatura e " β " para uma fase de alta temperatura. A estabilidade dos polimorfos da sílica está relacionada com a temperatura e a pressão. O quartzo é o mais estável nas temperaturas e pressões que caracterizam a crosta terrestre. A tridimita e cristobalita são formadas sob altas temperaturas [13].

Tabela 2.1: Características estruturais das formas cristalinas polimórficas do SiO_2

Forma Cristalina	Sistema Cristalino	Si-O-Si ângulo [graus]	Volume Molar [cm^3]
α - quartzo	Trigonal	143.9	22.7
β - quartzo	Hexagonal	146	24.0
α - cristobalita	Tetragonal	148	25.8
β - cristobalita	Cúbica	152	27.3
α - tridimita	Ortorrômbica		
β - tridimita	Hexagonal		
Sílica Vítre		120 – 180	27.2

Fonte: RIGO [11].

Atualmente do ponto de vista da alta tecnologia, a forma mais importante do SiO_2 , e que é a utilizada neste trabalho, é a amorfa (Figura 2.2) [14]. A forma amorfa pode ser descrita como uma rede randômica de tetraedros na qual o ângulo diedral da ponte do oxigênio θ é uma variável aleatória (Figura 2.3). Na caracterização deste ângulo, a interpretação do modelo de Mozzi e Warren [11] mostra uma distribuição de ângulos θ entre os átomos de silício e oxigênio (Si-O-Si) que varia de 120° até 180° , sendo 144° o valor mais provável [11]. Para o ângulo de formação (O-Si-O) o valor é o característico da hibridização sp^3 de aproximadamente $109,5^\circ$ [15]. A aleatoriedade da rede está vinculada a ampla faixa de ângulos diedrais que podem descrever a orientação de 2 tetraedros, existindo apenas uma fraca dependência da energia de ligação com o ângulo θ [16].

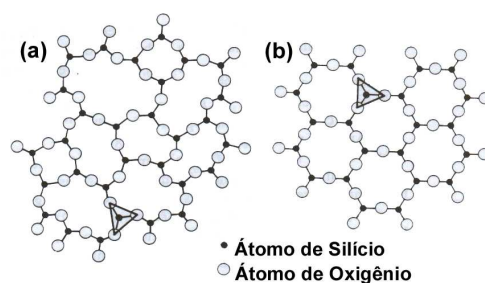


Figura 2.2: Desenho esquemático das diferenças de estruturas (a) da sílica (SiO_2 amorfo) e (b) do SiO_2 cristalino. Fonte: COURTNEY [17].

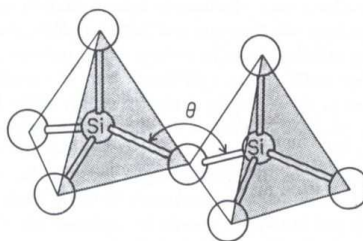


Figura 2.3: Ilustração do ângulo de ligação flexível Si-O-Si que liga o tetraedro SiO_4 no SiO_2 [15].

Os modelos estruturais para a sílica vítrea derivam do modelo de rede randômica contínua primeiramente proposto por Zachariasen [18]. Segundo esse modelo, no SiO_2 vítreo formam-se anéis de tetraedros que introduzem um nível de ordem local. Estes anéis são formados de 4 à 8 unidades tetraédricas, onde cada tetraedro participa de quatro diferentes anéis. O tamanho do anel e os detalhes de sua geometria, restringem os valores para os ângulos de ligação observados na sua estrutura. O volume real e o ângulo de ligação vão depender se os anéis têm geometria puxada (*"puckered"*) ou regular (planar). Na Figura 2.4 pode ser visto um exemplo de ligação de um anel de 4 membros nas formas planar e *"pucker"* com os seus diferentes ângulos [15].

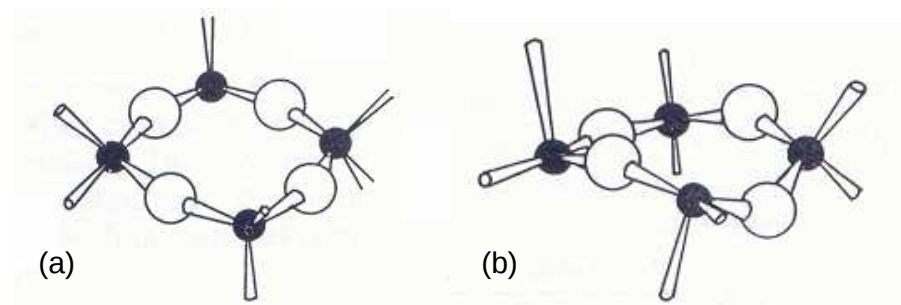
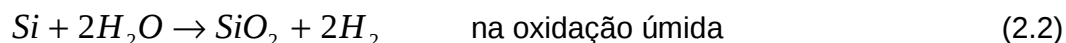
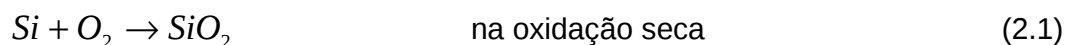


Figura 2.4: Representação de um anel de 4 membros no SiO_2 (a) na forma planar com um ângulo θ de 160.5° . (b) na forma puxada com o ângulo reduzido para $\sim 145^\circ$. Adaptado de DEVINE [18].

Existem diversas técnicas de deposição ou crescimento de camadas de SiO_2 na superfície do silício. Os processos mais utilizados são: a oxidação térmica e a deposição por vapor químico (CVD) através da evaporação e do *sputtering*. A oxidação térmica é conseguida facilmente aquecendo o silício a uma alta

temperatura em uma atmosfera que contém oxigênio puro ou vapor de água. A temperatura de oxidação típica varia de 800 a 1200⁰ C [19]. A estrutura do óxido varia com o tipo de crescimento. Para a oxidação térmica a seco, o crescimento do filme ocorre mais lentamente e sua estrutura conseqüentemente será de melhor qualidade, ou seja, a sua rede amorfa será mais fortalecida, diferente do crescimento úmido que ele é mais rápido, devido ao vapor d'água apresentar maior solubilidade sólida no SiO₂ que o O₂ seco (3x10¹⁹ moléculas/cm³ para o vapor de H₂O e 5.2x10¹⁶ moléculas/cm³ para O₂) [20].

A densidade do óxido varia de acordo com sua estrutura e modo de formação. Para o quartzo cristalino, por exemplo, a densidade é de 2.65 g/cm³ e para a sílica fundida crescida termicamente a densidade pode variar de 2.15 a 2.25 g/cm³. Na oxidação térmica seca, a densidade é tipicamente de 2.25g/cm³, já para a oxidação úmida ela fica em torno de 2.15g/cm³ [21]. A reação química na superfície do silício durante a oxidação térmica é:



Entretanto, além do processo de oxidação, a atmosfera de vapor de H₂O também pode levar à formação de grupos hidroxílicos (Si – OH) no interior da camada de SiO₂, aumentando assim a porosidade do óxido e desta forma enfraquecendo a rede amorfa do SiO₂ [20].

Na deposição por vapor químico (CVD) ocorre a formação de um filme fino na superfície do substrato pela decomposição térmica e/ou a reação de compostos gasosos. O material desejado é depositado diretamente da fase de gás na superfície do substrato. Este tipo de deposição é feito tipicamente na pressão atmosférica [19,22]. Para temperaturas baixas a reação que ocorre é:



É importante saber que na oxidação térmica o silício é consumido enquanto que o óxido cresce, e a expansão durante o crescimento faz com que o óxido cresça 46% abaixo da superfície original do silício e a camada final do óxido acima da superfície original é de aproximadamente 54% [22]. A exata porcentagem depende da densidade do óxido (Figura 2.5).

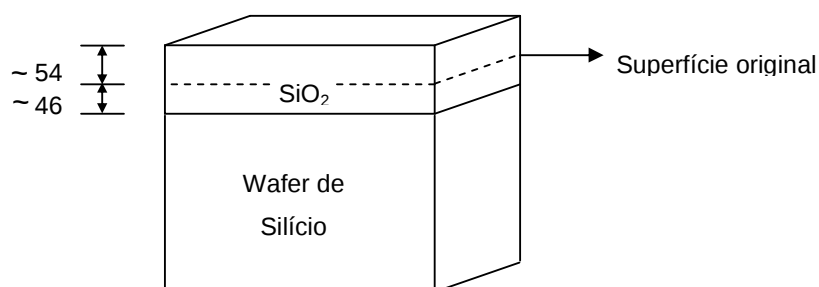


Figura 2.5: Formação de uma camada de óxido de silício, consumindo parte do silício da superfície, durante o crescimento térmico. Adaptado de JAEGER [22].

2.2 - Interação de íons com a matéria

2.2.1 - Mecanismos de Interação

Quando um íon energético incide em um material, ele perde gradualmente a sua energia por processos de colisão com os átomos do alvo, até atingir o estado de repouso. A profundidade alcançada pelo íon até a sua velocidade ser nula depende diretamente da energia incidente, do número atômico do íon e da composição do alvo [23]. A energia média perdida pelo íon incidente por unidade de comprimento percorrido é chamada de *poder de freamento* (dE/dx) e é dado por:

$$S(E) = \frac{dE}{dx}(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \quad (2.4)$$

Essa transferência de energia que ocorre entre o íon incidente e os átomos do alvo é dividida em dois processos: o freamento eletrônico e o freamento nuclear. O poder de freamento total $S(E)$ é dado pela soma destes dois freamentos (eq. 2.5):

$$S(E) \equiv S_e(E) + S_n(E) \quad (2.5)$$

O freamento eletrônico (S_e) é a transferência de energia que ocorre do íon para o alvo através de colisões entre a partícula incidente e os elétrons do alvo, fazendo com que estes elétrons sejam promovidos a estados de maior energia ou

sejam removidos dos átomos. Desta forma, a energia é depositada no alvo na forma de excitação e/ou ionização do subsistema eletrônico. Este processo é dominante em altas velocidades e os defeitos atômicos gerados, ocorrem de forma indireta [3].

O freamento nuclear (S_n) consiste em uma transferência direta de momentum entre os íons e o núcleo do alvo, através de colisões Coulombianas blindadas, resultando no deslocamento dos átomos do alvo das suas posições de equilíbrio [24]. Este processo é dominante a baixas velocidades e a energia recebida é convertida diretamente em movimento atômico.

A equação 2.5 para determinar os poderes de freamento eletrônico e nuclear diz respeito a compostos simples (apenas um elemento químico). Porém, no caso de compostos de mais de um elemento químico, utiliza-se a Regra de Bragg [25] para determinar o poder de freamento, conforme mostra a equação abaixo:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)^{A_m B_n} = \frac{m}{m+n} \left(\frac{dE}{dx}\right)^A + \frac{n}{m+n} \left(\frac{dE}{dx}\right)^B \quad (2.6)$$

onde, m é o número de átomos do elemento químico A; n é o número de átomos do elemento químico B.

No caso deste trabalho, temos como composto o SiO_2 o qual possui dois elementos químicos: dois átomos de oxigênio e um de silício, sendo, portanto, aplicada a regra de Bragg.

O poder de freamento além de depender da natureza do par íon-alvo, depende também fortemente da energia cinética do íon incidente. A dependência dos poderes de freamento eletrônico e freamento nuclear para um íon de Au incidindo em um alvo de óxido de silício pode ser visto na Figura 2.6. Estes dados foram obtidos através do programa de simulação TRIM¹ (Transport of íons in Matter) [26].

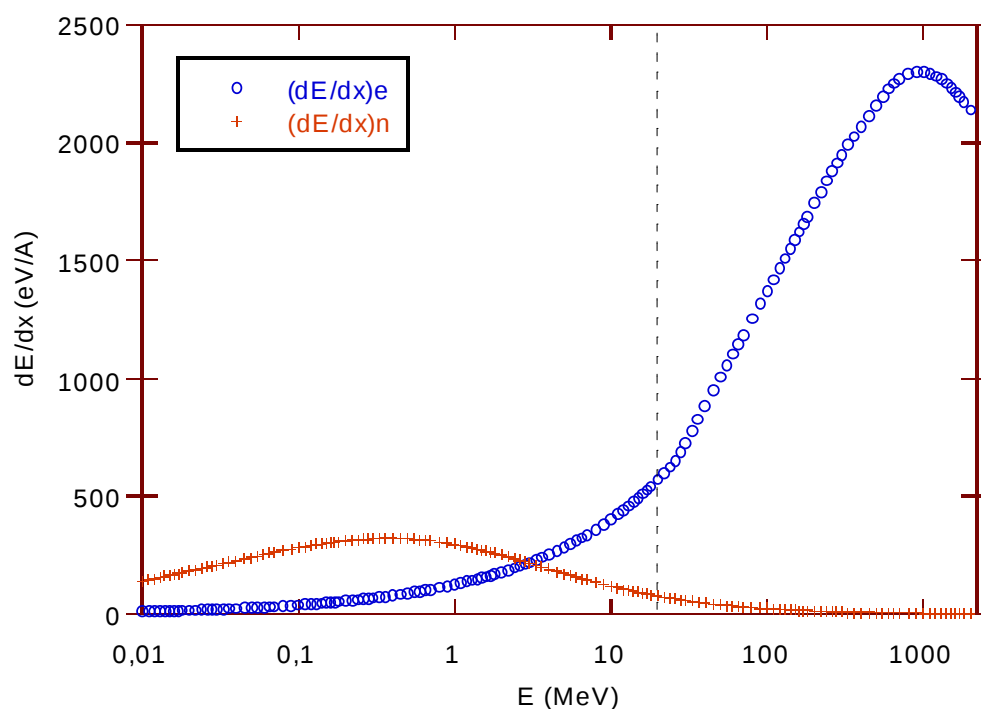


Figura 2.6: Gráfico dos poderes de freamento eletrônico e nuclear para íons de Au com alvo de SiO₂ com densidade de 2.25g/cm³ em função da energia de íons. A linha tracejada indica a energia de 20MeV. Dados de simulação com o código Monte Carlo TRIM [26].

¹ TRIM: Programa capaz de simular a penetração e freamento de íons na matéria com qualquer par interagente íon-alvo. O simulador é baseado no método de Monte Carlo.

Pode-se ver na Figura 2.6 que em baixas energias o poder de freamento nuclear (S_n) é dominante e em altas energias o poder de freamento eletrônico (S_e) predomina. A linha tracejada vertical indica a energia do feixe de íon utilizada neste trabalho para bombardear as amostras de SiO_2 (20MeV).

O parâmetro utilizado como referência para a definição da importância relativa dos poderes de freamento é a velocidade de Bohr (v_b), que corresponde à velocidade mais provável do elétron no átomo de hidrogênio em seu estado fundamental [25] e é dada por:

$$v_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} = \frac{c}{137} = 0,22 \text{ cm/ns} \quad (2.7)$$

onde e corresponde a carga do elétron, $\hbar$ é a constante de Planck dividido por 2π e c é a velocidade da luz no vácuo.

Quando a velocidade do íon incidente é pequena em comparação com a velocidade de Bohr, o poder de freamento nuclear predomina, porém se a velocidade do íon inicial for grande, maior que a velocidade de Bohr, o poder de freamento eletrônico será o mais significativo. Para íons de Au de 20MeV, utilizados neste trabalho, a velocidade é de 0,44cm/ns (equivalente a duas vezes a velocidade de Bohr) e o poder de freamento eletrônico ($S_e=572\text{eV/\AA}$) predomina sobre o poder de freamento nuclear ($S_n=77\text{eV/\AA}$), como pode ser visto na Figura 2.6. Com os dados simulados no TRIM, obtivemos para energia de 20MeV, $\approx 88\%$ de freamento eletrônico.

A descrição teórica do processo de freamento eletrônico ainda não está totalmente definida, existindo diversos modelos que tentam descrever a dependência do poder de freamento com a energia dos íons [24]. Entre estes modelos podemos citar o modelo de Bethe, a relação semi-empírica de Betz, o modelo de Firsov, o modelo semi-empírico sugerido por Brandt e Kitagawa e o modelo de Lindhard, Scharff e Schiøtt [3, 25]. Para altas energias o poder de freamento eletrônico (S_e) decresce com o inverso da energia $1/E$, conforme teoria de Bethe. Já para a região que corresponde a baixas energias o S_e cresce com $\sqrt{E}$, segundo teoria de Lindhard, Scharff e Schiøtt [3, 26].

No processo de freamento nuclear, os íons incidentes ao interagirem com o alvo, descrevem trajetórias não retilíneas, tendo grande probabilidade de alteração de caminho em grandes ângulos em uma colisão. Isto é diferente do que acontece nos casos onde há predominância do freamento eletrônico para os quais as partículas incidentes descrevem uma trajetória aproximadamente retilínea ao longo do seu caminho. Na figura 2.7 pode ser visto o que ocorre com as trajetórias dos íons em baixas e as altas velocidades, ela mostra as trajetórias simuladas de íons de Au de 0,1 e 20MeV de energia em filmes de SiO_2 , num total de 2000 trajetórias simuladas sobrepostas em cada caso. Os dados foram obtidos com o programa de simulação TRIM 95 para uma amostra de 1000Å de espessura de SiO_2 .

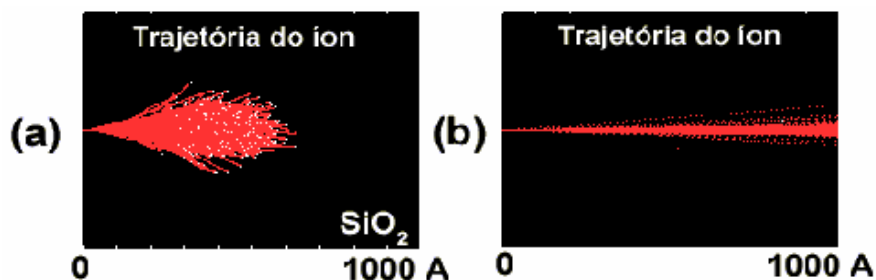


Figura 2.7: Trajetória de íons de Au em alvo de SiO_2 com espessura de 1000 Å. (a) Íons de Au com energia de 0,1MeV, (b) Íons de Au de 20MeV. Simulações feitas utilizando o programa TRIM 95.

2.2.2 - Trilhas iônicas

Quando uma partícula atômica carregada e de alta energia (isto é com $v \gg v_0$) interage com um material isolante, verifica-se a formação de regiões ou zonas danificadas (Figura 2.8) de formato cilíndrico em torno de seu caminho pelo sólido [27]. Estas zonas são conhecidas como trilhas iônicas ou trilhas latentes. Suas dimensões laterais são da ordem de alguns nanômetros e em profundidade, da ordem de vários micrometros, dependendo da velocidade do íon incidente.

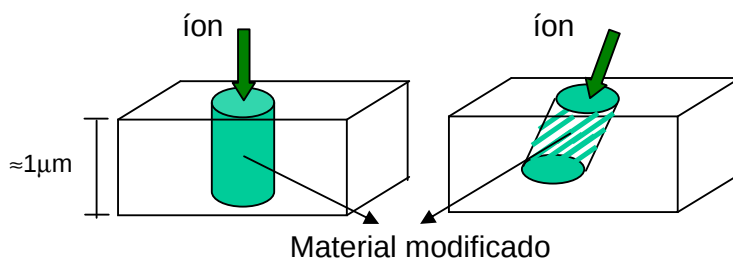


Figura 2.8: Desenho esquemático mostrando a zona modificada pelo íon (O diâmetro do cilindro é da ordem de 1 a 50nm).

As trilhas iônicas podem ser divididas em duas regiões: as chamadas infratrilha (*"track core"*) e ultratrilha (*"track halo"*). A infratrilha corresponde à zona onde as ionizações produzidas diretamente pelo íon incidente ocorrem. Seu raio, r_i , é usualmente pequeno, não mais que alguns ângstrons. Uma forma aproximada de obter r_i é [24]:

$$r_i \approx 6,7 \sqrt{\frac{E}{m}} \quad (2.8)$$

Como resultado da deposição primária de energia, são ejetados elétrons secundários que podem ter energia de até vários keV, dependendo da velocidade dos íons. Estes elétrons, por sua vez, poderão ionizar mais átomos do alvo em distâncias maiores que r_i . O alcance máximo dos elétrons secundários (os mais energéticos) é usado para estimar o raio da ultratrilha, r_u [24]:

$$r_u \approx 840 \frac{E}{\rho m} \quad (2.9)$$

onde, E é a energia do íon incidente em [MeV]; m corresponde a massa do íon em [u] e ρ é a densidade do alvo em [g/cm³].

O raio da infratrilha depende apenas da velocidade do íon incidente. Porém, para a ultratrilha, o raio depende da densidade do alvo, além da velocidade

do íon que incide sobre o material. Na Tabela 2.2 estão dispostos os valores estimados para r_i e r_u para a energia utilizada neste trabalho.

Tabela 2.2: Valores aproximados dos raios da infratrilha (r_i) e da ultratrilha (r_u) para íons de Au em um alvo de SiO_2 , considerando a densidade do óxido de silício $2,25 \text{ g/cm}^3$.

Energia [MeV]	Íon	Alvo	r_i [Å]	r_u [Å]
20	Au	SiO_2	2	37

Na Figura 2.9 pode ser vista uma simulação de uma seção transversal e longitudinal de uma trilha iônica em um material polimérico. A figura mostra a estrutura da trilha iônica de um íon de Argônio de 10MeV/u em Policarbonato (Kapton). Cada ponto na figura representa um evento de ionização, produzidos pelos elétrons secundários emitidos a partir do centro da trilha. Pode-se observar que a densidade de energia depositada na infratrilha é muito maior do que na ultratrilha.

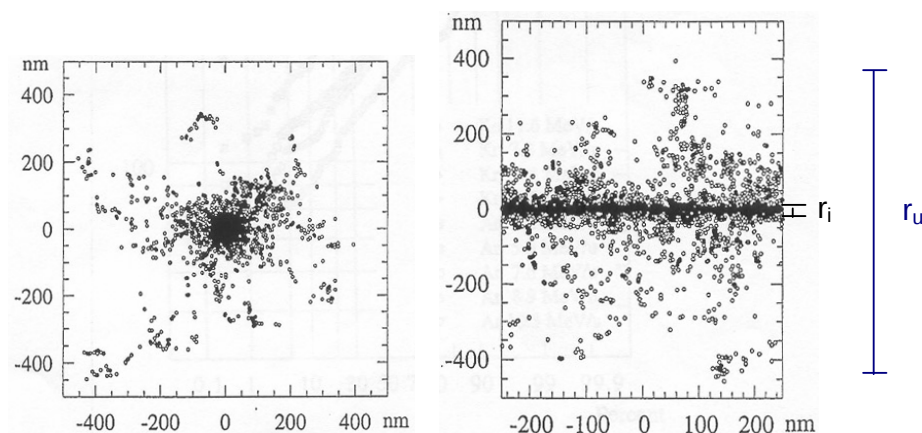


Figura 2.9: Simulação de eventos de ionização, calculado pelo código de monte Carlo, induzidos por um íon de Ar de 10MeV/u em Policarbonato Kapton. (a) Numa projeção perpendicular [b] ao longo da trajetória do íon. As dimensões aproximadas de r_i e r_u estão indicadas na figura [28].

A energia depositada na ultratrilha decresce aproximadamente com $1/r^2$, onde r é a distância radial ao centro da trilha. Logo, pode-se observar que o número de defeitos gerados na ultratrilha, tais como desordem atômica e quebra de ligações químicas, como consequência da densidade de ionizações, é muito menor que o número de defeitos gerados na infratrilha.

A formação das trilhas iônicas envolve mecanismos de conversão da energia depositada eletronicamente pelo íon incidente em movimento atômico ou molecular para gerar os danos. Como os elétrons secundários escapam rapidamente do centro da trilha, a parte central fica momentaneamente com um excesso de carga positiva. Naturalmente haverá repulsão elétrica na região próxima ao caminho do íon. Se a neutralização de elétrons for lenta, haverá tempo para a força elétrica causar deslocamento de átomos gerando defeitos, este mecanismo é conhecido como “*explosão coulombiana*” [29]. A explosão coulombiana não ocorre em metais ou semicondutores como o Si. Outro modelo para a formação das trilhas é chamado “*thermal spike*”. Neste modelo assume-se um aumento abrupto de temperatura no local da passagem do íon, estimado a alcançar $T \sim 10^4 \text{K}$ por intervalos de alguns picosegundos, seguido de um rápido esfriamento [30].

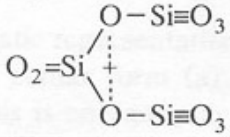
A energia mínima para o movimento atômico é denominada energia de deslocamento e a magnitude desta energia determina a facilidade de criar átomos intersticiais e vacâncias [3]. Quando essa energia é muito alta e o material utilizado for um cristal muito duro, por exemplo, as trilhas latentes poderão não ser formadas.

2.3 Defeitos e modificações macroscópicas induzidas pela radiação no SiO₂

Embora o SiO₂ amorfo seja um dos materiais mais usados atualmente na microeletrônica, ainda se sabe pouco sobre os detalhes de sua estrutura atômica e como esta pode ser modificada na presença de fontes externas tais como a irradiação iônica. A chave da estrutura da rede do SiO₂ amorfo é a distribuição de tamanhos dos anéis, o que é muito difícil determinar experimentalmente [15].

A irradiação pode resultar em um rearranjo da estrutura dos anéis e na formação de defeitos pontuais, na Tabela 2.3 são mostrados uma lista de defeitos e seus supostos precursores, claramente identificados ou fortemente sugeridos no SiO₂ amorfo. A implantação de íons em geral produz defeitos microscópios no SiO₂ que podem ser classificadas em dois tipos: centros de defeitos paramagnéticos e defeitos não estequiométricos. Estes defeitos criados por íons rápidos e pesados são estudados por diferentes técnicas. O defeito tipo E' também chamado de vacância de oxigênio é o mais estudado pelo método (ESR) por causa de sua facilidade de observação. A estrutura química do E' é designada $\text{Si}\equiv\text{O}_3$. Esta estrutura mostra que um átomo de silício é ligado com 3 átomos de oxigênio, possuindo ainda um elétron não pareado [31].

Tabela 2.3: Sumário dos defeitos intrínsecos no SiO₂ amorfo e seus supostos precursores.

	Defeito	Precursor	Símbolo
a	$O_3\equiv Si^{\cdot\cdot} + Si\equiv O_3$	$O_3\equiv Si-Si\equiv O_3$ $O_3\equiv Si-O-Si\equiv O_3$ $(O_3\equiv Si-O-Si\equiv O_3)^*$	E'
b	$O_3\equiv Si^{\cdot}-Si\equiv O_3$	$O_3\equiv Si-Si\equiv O_3$	
c	$O_3\equiv Si-O^{\cdot}$	$O_3\equiv Si-OH$ $(O_3\equiv Si-O-Si\equiv O_3)^*$	
d	$O_3\equiv Si-O^{-}$	$O_3\equiv Si-OH$	
e	$O_3\equiv Si-O-O^{\cdot}$	$O_3\equiv Si^{\cdot} + Si\equiv O_3$	
f	$O_3\equiv Si \quad Si\equiv O_3$  $O_3\equiv Si \quad Si\equiv O_3$	$O_3\equiv Si \quad Si\equiv O_3$  $O_3\equiv Si \quad Si\equiv O_3$	E _s '
g	$O_3\equiv Si-O^+-Si\equiv O_3$ 	$(O_3\equiv Si-O-Si\equiv O_3)^*$ $(O_3\equiv Si-O-OSi\equiv O_3)^*$	STH1 STH2
h	$O_3\equiv Si-O^+ \cdot Si\equiv O_3$	$(O_3\equiv Si-O-Si\equiv O_3)^*$	

* Ligação tensionada

Fonte: Devine [16].

Os óxidos secos tendem a ser subestequiométricos e conseqüentemente espera-se serem ricos nos defeitos E'. Já os óxidos úmidos, onde há um número substancial de grupos -OH incorporados durante o processo de crescimento, ocorre a formação das estruturas $O_3\equiv Si-OH$ que são precursores de defeitos como o $O_3\equiv Si-O^{\cdot}$ ou $O_3\equiv Si-O^{-}$ (Tabela 2.3).

Foram ainda reportados outros centros deficientes de oxigênio como o Si^{3+} (Si_2O_3), Si^{+2} (SiO) e Si^+ (Si_2O) os quais podem ser introduzidos por colisão dos íons ou átomos de recuo com átomos de oxigênio. A espectroscopia fotoelétrica de raio-x (XPS) é o método mais poderoso para detectar estes três tipos de centros deficientes do oxigênio [32].

Muitos autores têm sustentado a evidência de que a radiação induz mudanças macroscópicas na rede de SiO_2 amorfo resultando em mudanças das propriedades físicas. Entre elas:

- Variações de densidades de até 3%.
- Formação de uma estrutura onde há uma redução substancial no ângulo médio da ligação intertetraedro Si-O-Si de $\approx 10^\circ$
- Modificação estrutural envolvendo a criação de vazios ou espaços abertos ao longo da rede.

Pesquisas feitas por Awazu et al. [31] propõem que anéis de três e quatro membros de unidades tetraedricas de SiO_4 são responsáveis pelo aumento da taxa de remoção química na trilha latente. Porém nenhuma relação entre a taxa de remoção química e o aumento do numero de centros E' ou em outros centros deficientes do oxigênio foram observados.

2.4 Remoção de trilhas iônicas

Existem dois diferentes tipos de mecanismo de remoção, o físico e o químico. A remoção física ou “sputtering” como também é chamado, ocorre através da transferência de momentum via colisões com um feixe de partículas que são arrancadas da superfície do material. A remoção química ocorre quando a amostra reage com uma substância química, provocando a remoção do material do substrato por uma reação química.

Através do ataque químico é possível tornar visível as trilhas iônicas (isto é, as zonas danificadas), expondo o material irradiado em uma solução adequada. Os danos causados pela transferência de energia ao longo das trilhas iônicas (desordem atômica e quebra de ligações químicas) tornam o material nessas regiões mais suscetíveis ao processo de ataque químico. Desta forma, a remoção de material ao redor das trilhas iônicas ocorre mais facilmente do que em zonas não atingidas pela irradiação. Com isso, após a ação do revelador, as regiões de impacto de cada íon podem ser distinguidas individualmente por microscopia, sob a forma de buracos [28], [33].

A geometria da trilha da remoção no caso mais simples é definida por uma ação simultânea de dois processos: uma dissolução química ao longo da trilha da partícula com uma taxa de remoção v_T e um ataque geral da superfície com uma taxa menor chamada de v_B . Para materiais amorfos, como é o caso do SiO_2 , o ataque se dá de forma isotrópica e o formato dos poros resulta em cônico [3,28] (Figura 2.10). A partir dos valores de profundidade z e dos valores da metade do

ângulo de cone β dos poros, podemos calcular a velocidade de remoção das trilhas (v_T) e a velocidade de remoção da zona não irradiada (v_B) pelas seguintes expressões [3,28]:

$$z = (v_T - v_B)t \quad (2.10)$$

$$\text{sen } \beta = \left(\frac{v_B}{v_T} \right) \quad (2.11)$$

onde t é o tempo de ataque.

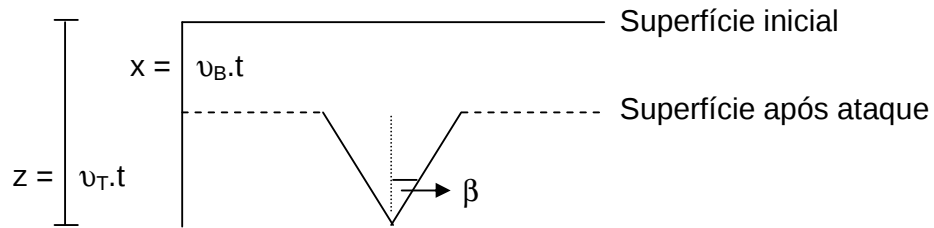
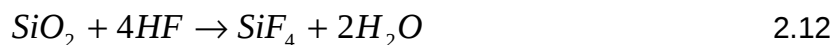


Figura 2.10: Esquema da geometria da trilha após o ataque químico. Onde β é o ângulo de cone do poro, v_B é a velocidade de remoção da zona não irradiada, v_T é a velocidade de remoção da trilha, t é o tempo de ataque e z é a profundidade do poro.

O ataque químico mais comum para remoção do óxido no SiO_2 é o ataque químico úmido, que remove o óxido através de uma solução diluída de HF (ácido fluorídrico). A reação que ocorre neste processo é:



A concentração da solução do ataque necessita ser firmemente controlada para obter uma taxa de remoção constante e uniforme [34].

2.5 Microscopia de Varredura por Sonda

2.5.1 Introdução

Inventados no século XVII, os primeiros microscópios utilizados para estudo de superfícies eram chamados de microscópios ópticos. O seu princípio de funcionamento era baseado em uma luz visível que iluminava o objeto de estudo e posterior refração destes raios em um conjunto de lentes. Os maiores problemas destes dispositivos eram as imagens geradas pouco nítidas e a profundidade de foco muito pequena [35]. Com o desenvolvimento da pesquisa e a necessidade de visualização de objetos de dimensões menores, foram surgindo novos microscópios. No século XX destacaram-se entre os inventos, os microscópios eletrônicos e os microscópios de varredura por sonda.

A microscopia de varredura por sonda (SPM, do inglês “Scanning Probe Mycroscopy”) foi inventada em 1981/1982 por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer em

um laboratório da IBM na Suíça. Neste tipo de microscopia, uma ponta muito fina é movimentada sobre uma superfície e algum tipo de interação entre a ponta e a amostra é monitorada para gerar uma imagem no espaço real [36]. O SPM evolui muito desde sua invenção, sendo hoje, na verdade uma família de microscopias, cada qual baseada num tipo de interação ponta-amostra, como mostra a Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Alguns tipos de Microscópios de Varredura.

Microscópio	Ano	Proposta
Microscópio de Tunelamento	1981	Estudar a morfologia de superfícies condutoras e semi-condutoras com resolução atômica
Microscópio Óptico de Campo Próximo	1982	Fornecer imagens ópticas de superfícies com 50nm de resolução lateral
Microscópio de Capacitância	1984	Estudar a variação de capacitância com 500nm de resolução lateral
Microscópio Térmico	1985	Estudar a temperatura de superfícies com 50nm de resolução lateral
Microscópio de Força Atômica	1986	Estudar morfologia de superfícies condutoras, semi-condutoras e isolantes com resolução nanométrica
Microscópio de Força Magnética	1987	Estudar as características magnéticas de superfícies de 100nm de resolução lateral
Microscópio de Fotoemissão Inversa	1988	Fornecer espectros de luminescência com resolução lateral nanométrica
Microscópio Acústico de Campo Próximo	1989	Realizar medidas acústicas de baixa frequência com escala de 10nm
Microscópio de Potencial Químico	1990	Estudar variações de potencial químico com resolução lateral atômica
Kelvin Probe Force Microscope	1991	Estudar potenciais de contato com resolução lateral de 10nm

Fonte: Chinaglia [37].

2.5.2 Princípio geral de funcionamento

O Microscópio de Força Atômica (AFM, do inglês “Atomic Force Mycroscopy”), foi desenvolvido em 1986, por Binning, Quate e Gerber com a colaboração entre IBM e a Universidade de Stanford e é a forma mais comum de SPM [38]. Seu princípio de funcionamento é muito simples e sua melhor propriedade, não compartilhada com nenhum outro aparelho de observação nessa escala, é a visão da superfície dos objetos em três dimensões.

O microscópio de força atômica é composto basicamente por uma sonda (ponta bem afilada) fixada em uma haste e um sistema de piezoelétrico que desloca a haste através da amostra com grande precisão (Figura 2.11). A medida em que a sonda varre a superfície, as forças de interação sonda-amostra, causam deflexões na haste, que medidas ponto a ponto permitem ao computador gerar um mapeamento da topografia da superfície.

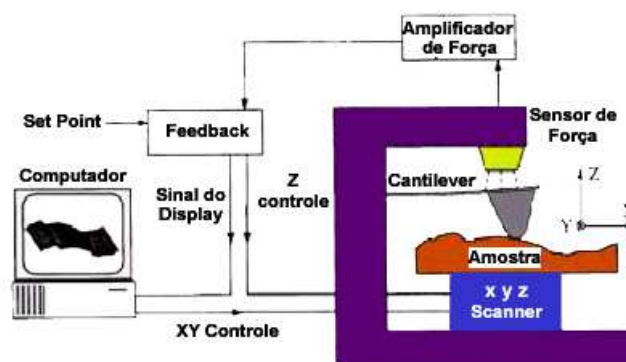


Figura 2.11: Esquema de funcionamento de um microscópio de Força Atômica.

Para medir estas deflexões da haste, é utilizado um laser associado a um espelho e a um fotodetector. O feixe do laser incide na superfície superior da haste e é refletido em direção a um fotodetector sensível a posição. O fotodetector é dividido em quatro quadrantes, e mede as variações de posições e de intensidade do feixe do laser produzidos pelas deflexões da haste.

A medida em que a amostra é “tateada” pela ponta, a intensidade da interação ponta-superfície é alterada, gerando diferentes deflexões na haste e, portanto distintos sinais no fotodetector. O fotodetector alimenta um sistema eletrônico de “*feedback*” que manda um sinal para o scanner se mover no sentido vertical de modo a manter a interação ponta-superfície ou a distância ponta-superfície constante. Este processo está ilustrado na Figura 2.12.

O sistema de “*feedback*” necessita de um valor de referência para o nível de interação, chamado de “*setpoint*”, o qual é determinado pelo operador. Quando a ponta passar por uma protuberância, o sistema de “*feedback*” envia um sinal de tensão para que o scanner descer, até que o valor de “*setpoint*” seja alcançado. O mesmo ocorre no processo inverso, ou seja, quando a superfície da amostra possuir uma depressão, o sistema de “*feedback*” irá fazer com que o scanner suba para que novamente o seu valor de referência mantenha-se constante. Os valores de tensão V enviados ao scanner para movimentá-lo verticalmente a cada ponto x,y da superfície, são armazenados por um software que transformam estes dados em imagens topográficas bidimensionais e tridimensionais.

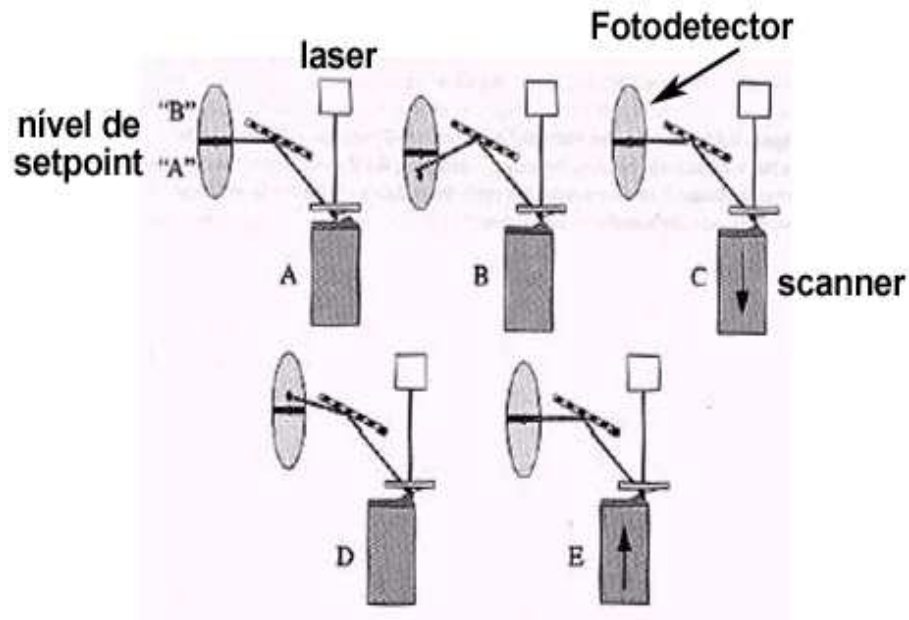


Figura 2.12: Sistema de feedback de um AFM. Em (A) o nível de *setpoint* é determinado. Quando a topografia da superfície faz a ponta subir (B) ocorre uma variação no sinal recebido pelos fotodetectores, fazendo com que o sistema computacional determine que o scanner desça (C) o que faz com que o sinal volte para a posição de referência (*setpoint*). Em (D) e (E), inverso ocorre quando a ponta atinge uma depressão. Fonte: Manual de operação, Nanoscope IIIa, *Digital Instruments* [38].

2.5.3 Forças de interação

Ao variar a distância entre a ponta e a superfície e o tipo de material, diferentes forças poderão atuar neste sistema. As forças mais importantes são:

- Forças de Van der Waals: É a força dominante no AFM. É uma força de interação atrativa entre a ponta e a superfície da amostra. Elas atuam no sistema quando a distância entre a ponta e a amostra é da ordem de poucos Ângströms.

- Forças de Pauli: Este tipo de força se origina da interação repulsiva entre as camadas eletrônicas dos átomos da sonda e átomos da superfície da amostra, impedindo que elétrons dos dois sistemas ocupem o mesmo estado quântico. É uma força de curto alcance e tem maior intensidade quando a distância entre sonda e amostra é da ordem de fração de Ångströms.
- Forças Capilares: Este tipo de forças é observado quando existem fluidos adsorvidos à superfície da amostra, e.g. H₂O além de vários contaminantes. Em consequência disto, a ponta é envolvida por estes fluidos e, devido à tensão superficial dos mesmos, é fortemente atraída pela superfície da amostra. Essa força é da ordem de 10^{-8} N. Ela é útil para manter a ponta em contato com a superfície.

Além dessas forças, outras que podem estar presentes durante a varredura como as forças compressivas da haste, forças eletrostáticas e forças magnéticas.

2.5.4 Modos de imageamento

2.5.4.1 - Modo contato intermitente

No modo contato intermitente (do inglês, Tapping Mode), a haste é levada a oscilar próxima a sua frequência de ressonância (frequentemente centenas do kHz). Durante a varredura, a ponta oscila sobre a superfície chegando a tocá-la sutilmente, sem sofrer, no entanto, a ação de forças capilares e minimizando a interferência das camadas de contaminação adsorvidas na superfície da amostra.

Neste modo, o sistema de realimentação controla a amplitude de oscilação da haste, mantendo a distância ponta-superfície em um intervalo, em que a força de interação é ora atrativa, ora repulsiva. A Figura 2.13 mostra a variação das amplitudes quadráticas médias (RMS, do inglês Root Mean Square) da oscilação da sonda em função da distância ponta-superfície. Para cada ponto de varredura (x,y) a amplitude RMS de oscilação da sonda é a que vai gerar tons mais claros e mais escuros na imagem, de acordo com a amplitude de referência [37]. Utilizam-se sondas de Si com constantes elásticas altas (20N/m a 100N/m).

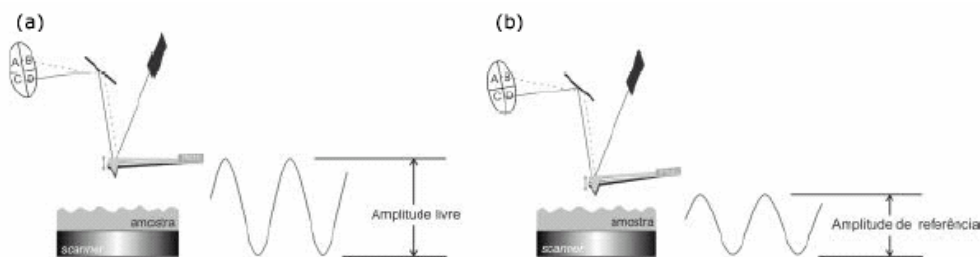


Figura 2.13: Amplitude de oscilação da ponta. (a) ponta longe da superfície e (b) ponta próxima a superfície. Fonte: CHINAGLIA [37].

2.5.4.2 - Modo contato

Neste modo, também conhecido como modo repulsivo, a ponta faz um “contato físico” com a amostra. Este contato é obtido quando as camadas eletrônicas dos átomos encontram-se próximas o suficiente de modo de que a magnitude das forças de repulsão existentes entre elas sejam significativas (estas forças são da ordem de 10^{-8} N). A constante de mola da haste deve ser baixa, para não danificar e nem riscar a amostra demasiadamente. Geralmente a ponta utilizada é de Si_3N_4 .

2.5.4.3 - Modo de não-contato

A haste vibra perto da superfície sem tocá-la mantendo uma distância ponta–superfície constante, dentro do regime de forças de interação atrativa. Como no modo de contato intermitente, a ponta vibra perto da sua frequência de ressonância e as pontas utilizadas também são de Si. Aqui a força de interação é fraca, em torno de 10^{-12}N e o sinal medido no fotodetector pouco intenso, o que limita a resolução da imagem.

Em amostras duras, o modo contato e não contato, podem ser similares. Porém para amostras contendo algumas monocamadas de líquidos, por exemplo, como mostrado na Figura 2.14, as imagens podem parecer um pouco diferente. No modo contato, a ponta passará do líquido e registrará a imagem da superfície dura, enquanto que no modo não contato, a ponta criará uma imagem da superfície da camada do líquido.

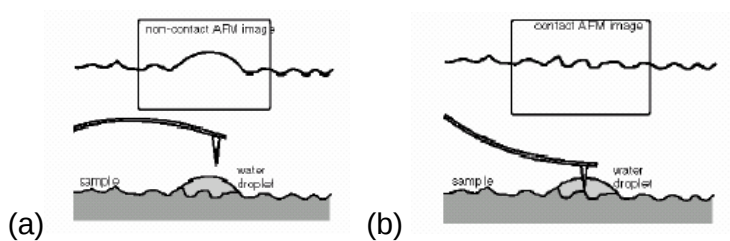


Figura 2.14: Imagem de uma superfície líquida para (a) modo de não contato. (b) modo de contato. Fonte: Manual SPM [38]

2.5.4.4 - Modo de fase

A fase é um modo de imagem complementar utilizado no microscópio de força atômica, que fornece informações sobre a estrutura da superfície

freqüentemente não revelada por outros modos de SPM. A detecção da fase refere-se ao retardamento de fase entre as oscilações do cantilever livre e quando interage com a amostra.

Informações adicionais podem ser obtidas pela mudança de fase entre a excitação e oscilação do cantilever. A fase de oscilação da haste, é função da dissipação da energia da ponta sobre a amostra. Isso torna este modo sensível a variação na composição, na adesão, na fricção, na viscoelasticidade, e outras propriedades da amostra [39]. As aplicações do modo de fase incluem a identificação de contaminadores, mapeamento de componentes em materiais compósitos, e até diferenciar as regiões de forte e fraca adesão em diferentes materiais. Por isso, a imagem de fase pode revelar, em grandes detalhes não-homogeneidades na superfície da amostra que não derivem de variações topográficas. Contudo, o modo de fase é de difícil controle experimental e análise quantitativa, pois seu contraste depende também do formato da ponta e do grau de amortecimento de oscilação, bem como de mudanças abruptas na topografia da amostra (curvatura local).

2.5.5 Detalhes técnicos

2.5.5.1 Tipos de sondas

Os microscópios de força atômica usam muitos tipos de sondas. As mais utilizadas são as de silício e as de nitreto de silício. Nas pontas de Si, podemos ter

além das comuns, a “*Super Sharp Silicon (SSS)*” e a “*High Aspect Ratio (HAR)*” (Figura 2.15). O que difere uma da outra são as dimensões da haste, o raio de curvatura da ponta e o ângulo de cone, conforme mostra a Tabela 2.5. O raio de curvatura da ponta é determinante na resolução lateral obtida pelo microscópio.

Há ainda outros tipos de ponta para aplicações específicas, como as pontas de diamantes, pontas com DCL, pontas com nanotubos entre outras.

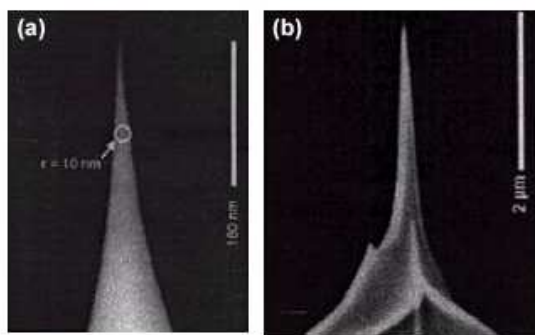


Figura 2.15: Tipos especiais de pontas de Si: (a) Super Sharp Silicon (SSS), (b) High Aspect Ratio (HAR). Fonte: www.di.com (acesso em 09/11/2004) modificado [40].

Tabela 2.5: Dados nominais típicos de sondas utilizadas no AFM.

Tipo de Ponta	Dimensões da Haste (μm)	Raio de Curvatura da ponta (nm)	Ângulo de Cone
Comum (Si)	36x121x4	~10	20°
SSS (Si)	30x125x4	~2	10°
HAR (Si)	24x124x4	~20	5°
Si ₃ N ₄	30x(100-200)x4	20-60	35°

Fonte: Manual de Operação, Nanoscope IIIa, *Digital Instruments* [22]

2.5.5.2 Tipos de *scanners* utilizados em AFM

Como mencionado anteriormente, o *scanner* é o dispositivo responsável pela movimentação precisa da amostra, nos eixos x, y e z. As amostras a serem analisadas são fixadas sobre um disco magnético de aproximadamente 1cm de diâmetro o qual é preso ao *scanner*. Em geral, um AFM é equipado com vários *scanners*. Para o microscópio de força atômica da *Digital Instruments*, utilizado neste trabalho, existem três tipos de *scanners* que podem ser utilizados: rotulados como A, E e J [38]. A diferença entre eles é o tamanho de varredura horizontal e o deslocamento vertical da amostra, conforme mostrado na Tabela 2.6.

Tabela 2.6: Especificações de três tipos de *scanners* utilizados em AFM.

Tipo de Scanner	Varredura Horizontal	Deslocamento Vertical
A	0,7 μm x 0,7 μm	0,4 μm
E	15 μm x 15 μm	3,0 μm
J	125 μm x 125 μm	7,0 μm

Fonte: Manual de Operação, Nanoscope IIIa, *Digital Instruments* [38].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O foco deste trabalho está voltado diretamente ao desenvolvimento de sistemáticas experimentais para a produção de poros e nanocavidades submicrométricas em camadas de SiO_2/Si . Isto foi feito a partir do controle de diferentes parâmetros, que estão descritos na metodologia a seguir.

3.1 Preparação das Amostras

Foram utilizados seis lotes diferentes de amostras de óxido de silício preparadas a partir de procedimentos distintos (Tabela 3.1). O primeiro lote foi de um óxido comercial crescido pela indústria Heliodinâmica, que estava disponível no laboratório no início do trabalho. Não sabemos, portanto, os detalhes de crescimento destas camadas de SiO_2 . Os filmes de SiO_2 do segundo até o quarto lote (a maioria das amostras utilizadas) foram feitos por crescimento térmico seco, os quais são descritos na próxima seção. Lâminas de SiO_2 crescidas termicamente em ambiente úmido e filmes depositados por sputtering reativo também foram testados, mas

devido as altas taxas de remoção do óxido destes casos, a preparação dos poros não foi viável. Os resultados destas amostras não foram incluídos nessa dissertação.

Tabela 3.1: Lotes distintos de amostras de óxido de silício utilizadas.

Lote	Especificação da amostra	Espessura (nm)
1	Heliodinâmica	-
2	15 minutos de crescimento seco	≈65
3	4 horas de crescimento seco	≈300
4	10 horas de crescimento seco	≈450
5	4 horas de crescimento úmido	-
6	Deposição por sputtering reativo	-

3.1.1 Limpeza

Antes do crescimento térmico dos filmes finos de óxido de silício, foi feita uma limpeza química no substrato de silício. Essa limpeza consistiu na imersão do silício em uma solução de H_2O_2 : NH_4OH : H_2O na proporção (1: 1: 5) a 80°C , a fim de atacar metais e traços de resina. Depois de uma lavagem em água deionizada, as lâminas foram colocadas em uma solução de H_2O_2 : HCl : H_2O em proporção de (1: 1: 5), a 80°C , para atacar os metais restantes e evitar a deposição destes sobre a superfície do silício. Por ultimo, o óxido de silício formado era removido com uma solução de HF diluído ($\text{HF}=0.1\%$) e depois de uma lavagem $\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}$ e uma secagem com N_2 os substratos estavam prontos para a realização do crescimento térmico.

3.1.2 Crescimento

Os filmes finos de SiO_2 foram produzidos por crescimento térmico, sobre silício (100) do tipo P, dopado com boro, em uma temperatura de 1100 °C em atmosfera de oxigênio e o nitrogênio.

Para o crescimento seco fizemos diversos lotes de amostras com tempos diferentes. Foram feitos filmes com tempos de crescimento de 15 minutos e de 4 e 10 horas, resultando em espessuras de aproximadamente 64nm, 300nm e 450nm, respectivamente, de acordo com medidas de refletividade.

Os filmes com tempos de crescimento de 15 minutos e 4 horas foram crescidos no laboratório de microeletrônica da UFRGS. Os gases utilizados para o crescimento foram: oxigênio com taxa de 1l/min e pureza de 99,8% e de nitrogênio com taxa de 1l/min e pureza 99,999%. Já os filmes de 10 horas foram crescidos na Universidade Politécnica de Madrid, Espanha, com fluxo de oxigênio de 5,4l/min e pureza de 99,99%.

3.2 Irradiação das amostras

As irradiações deste trabalho foram realizadas no Acelerador Tandetron de 3MV locado no Laboratório de Implantação Iônica, UFRGS, utilizando íons de Au de 20MeV.

3.2.1 Acelerador de partículas Tandetron

Abaixo são apresentadas as partes principais do acelerador e uma breve explicação de cada uma delas, mostrando o que acontece com o íon até chegar na superfície da amostra. Podemos subdividir o equipamento de implantação iônica em 5 partes:

a. Sistema de geração de íons;

É o local onde se obtém o material que formará o feixe de íons (no nosso caso, íons de ^{197}Au). Neste segmento do acelerador, íons são gerados por sputtering de um alvo sólido, por bombardeio com íons de Césio de 4keV. Os íons arrancados do material são extraídos e pré-focalizados por campos elétricos em direção ao analisador de massas, entrando no tubo acelerador com carga $q = -e$ e aproximadamente 30 keV.

b. Sistema de análise e seleção de massa;

Sistema composto de eletroímãs o qual filtra apenas os íons que possuem a relação desejada entre velocidade, massa e carga elétrica. Isso é necessário, pois o feixe que sai da fonte consiste em uma mistura de diferentes moléculas e átomos provenientes de impurezas no elemento a ser implantado e de impurezas oriundas da própria fonte (gás residual).

c. Sistema de aceleração;

Sistema composto por uma série de eletrodos cilíndricos que geram em seu interior um campo elétrico uniforme. Nessa etapa, o feixe de íons é acelerado até a

energia desejada. O acelerador Tandem se caracteriza por possuir dupla aceleração. Inicialmente os íons são acelerados com carga negativa até o “meio do caminho” (Figura 3.1). Nesta região existe um canal estreito, chamado de “stripper” que contém gás nitrogênio o qual induz a ionização dos íons por colisão. Neste ponto ocorre a troca de carga e os íons passam a ter carga positiva. Os íons são então repelidos pelo terminal, ganhando energia uma vez mais, deste modo, consegue-se energias altas a partir de tensões moderadas.

A energia final do íon será:

$$E_{ion} = (q^- \cdot V_T) + (q^+ \cdot V_T) \quad (3.1)$$

onde q^- é a carga do íon injetado, o q^+ é a carga do íon depois da troca de carga, o V_T é a tensão do terminal. Como, $q^- = 1e$

$$E_{ion} = (q^+ + 1)V_T \quad (3.2)$$

d. Sistema de focalização;

O feixe de íons é focalizado na câmara de alvos por meio de um sistema de lentes eletrostáticas (quádruplo).

e. Sistema de varredura.

O feixe focalizado é ampliado espacialmente e distribuído uniformemente sobre a amostra na câmara de alvos por meio de campos elétricos alternados que defletem o feixe na direção vertical e horizontal. Esses campos elétricos são

aplicados sobre dois conjuntos de placas paralelas. Ao final, o feixe é distribuído sobre uma área circular de aproximadamente 4cm de diâmetro.



Figura 3.1: Foto do acelerador de partículas Tandem da UFRGS, indicando a posição do “stripper”, local onde ocorre a troca de carga.

3.2.2 Irradiações

Todas as irradiações foram realizadas com feixe de íons de ^{197}Au de 20MeV, com incidência normal à superfície dos filmes, em vácuo de $\approx 2 \times 10^{-6}$ mBar e em temperatura ambiente. Para obtermos o feixe de íons de Au de 20MeV utilizamos uma tensão terminal do acelerador de 2500kV e carga de $q^+ = 7e$. Teremos então, uma energia final do íon de 20MeV.

$$E_{\text{íon}} = (q^+ + 1)V_T \rightarrow E_{\text{íon}} = (7 + 1) 2500 \rightarrow E_{\text{íon}} = 20000 \text{ KeV} \rightarrow E_{\text{íon}} = 20 \text{ MeV}$$

As amostras a serem bombardeadas com íons de ouro foram colocadas em um porta-amostra e presas sem auxílio de cola, apenas por uma presilha dentro do acelerador. As correntes de feixe foram da ordem de 1nA/cm^2 , de modo que o tempo de irradiação foi de alguns segundos. Foram irradiadas mais de 200 amostras ao longo do trabalho. O único parâmetro variável nas irradiações foi a fluência, que determina a densidade areal de poros nas amostras processadas. Segue na Tabela 3.2 a quantidade de amostras para os diferentes tipos de fluência utilizados neste trabalho.

Os defeitos criados pelos íons tiveram uma distribuição bastante homogênea sobre a superfície das amostras, mesmo para as baixas doses. Contudo, diferenças no valor absoluto da fluência e no valor nominal de fluência do acelerador pode conter erro de um fator 2 ou maior. Isto foi verificado medindo a fluência diretamente pela contagem dos buracos formados na superfície dos filmes (Tabela 3.3) [41]. Estes desvios são esperados, pois o sistema de integração de corrente iônica é limitado para baixas fluências.

Tabela 3.2: Quantidade de amostras irradiadas com íons de Au^{+7} de 20MeV para cada fluência de irradiação.

Quantidade de Amostras	Fluência de Irradiação (íon/cm^2)
22	1×10^8
81	2×10^8
9	5×10^8
18	1×10^9
72	3×10^9
5	8×10^9

Tabela 3.3: Comparação entre a fluência nominal do acelerador e a fluência média calculada a partir da contagem dos buracos formados na superfície dos filmes finos de SiO₂.

Fluência Nominal (íons/cm ²)	Fluência Calculada (íons/cm ²)	Fator de erro
1X10 ⁸	(1,4 ± 0,6) x10 ⁸	~ 1,4
2X10 ⁸	(5,6 ± 0,7) x10 ⁸	~ 2,8
5X10 ⁸	(7,9 ± 0,6) x10 ⁸	~ 1,6
1X10 ⁹	(1,3 ± 0,1) x10 ⁹	~ 1,3
3X10 ⁹	(4,1 ± 0,4) x10 ⁹	~ 1,4
8X10 ⁹	(7,4 ± 0,6) x10 ⁹	~ 0,9

Fonte: Varisco [41].

3.3 Ataques Químicos

Os filmes finos de SiO₂, após as irradiações foram atacados por um removedor para a formação de poros nos sítios de penetração dos íons. O composto adequado para este material é o ácido fluorídrico (HF). Soluções aquosas diluídas de HF (concentrações de 0,5 a 4%) foram utilizadas a partir de HF altamente puro de concentração de 40% ou 48% e água deionizada. A temperatura da solução ficava usualmente na temperatura ambiente. Realizamos também um estudo com concentração e tempo de ataque fixo onde a temperatura da solução variou.

As amostras de SiO₂ foram submersas na solução do removedor e, com auxílio de um cronômetro, foi controlado o tempo que cada amostra fica dentro da solução. O tempo de ataque variou de 1 a 35 minutos. Terminado este tempo, as amostras eram retiradas da solução e mergulhadas imediatamente em um becker

contendo água deionizada. As amostras então são lavadas por alguns minutos e depois secadas com nitrogênio seco. Para cada amostra atacada era utilizada uma solução nova de HF.

A temperatura da solução era monitorada com um termopar durante todo o tempo de ataque em um becker separado, contendo apenas água deionizada (pois não possuímos um termopar resistente ao HF). A temperatura “ambiente” da água variou entre 16 e 25°C, para todas as soluções feitas entre o inverno e o verão.

É importante citar, que todo o material utilizado, como as pinças e os copos de Becker, eram de Teflon, [politetrafluoretileno, $(CF_2)_n$], uma vez que o ácido fluorídrico reage fortemente com o vidro. Ainda, todo o ataque químico foi feito no interior de uma capela com exaustor devidamente ligado, com utilização de luvas e máscara de proteção, uma vez que o ácido fluorídrico é altamente volátil e corrosivo.

Foi feito também um conjunto de ataques químico, em duas levadas diferentes de amostras, para testar o efeito da temperatura da solução na velocidade de remoção. Para isso foi usado uma concentração de HF de 4% e o tempo de ataque de 5min, variando a temperatura da solução entre 7 e 56°C. Para as temperaturas abaixo da temperatura ambiente, foram colocados 2 beckers de Teflon na geladeira, um contendo água deionizada e o outro a solução de HF já na concentração de 4%. Quando a água estava na temperatura desejada, ambos os beckers foram retirados da geladeira e foi feito o ataque das amostras dentro da capela. A temperatura era monitorada por um termopar e o seu valor estimado para cada ataque foi a média da temperatura da água durante o intervalo de ataque. As temperaturas medidas na água variaram no máximo em 3°C para as

temperaturas mais elevadas e apenas 1°C para as temperaturas próximas da temperatura ambiente.

Para as temperaturas acima da ambiente foram feitos métodos diferentes para as duasavas. Na primeira, o ataque foi feito em cima de uma chapa de aquecimento, e na segunda, os dois beakers ficaram submersos e um banho térmico contendo água. Para ambos a temperatura foi controlada com o becker que continha água deionizada e com auxílio do termopar.

3.4 Caracterização por Microscopia

A caracterização das nanocavidades processadas nas amostras de SiO₂, foi realizada no Microscópio de Força Atômica (AFM) modelo Nanoscope IIIa, da Digital Instruments, no Laboratório de Magnetismo (LAM) - Instituto de Física da UFRGS. Foram feitas também algumas imagens por microscopia eletrônica de varredura no Centro de Microscopia e Microanálise da PUCRS e imagens de microscopia eletrônica de transmissão no Centro de Microscopia da UFRGS.

3.4.1 Microscopia de varredura por Sonda

O modo de análise escolhido foi o modo de contato intermitente (*"tapping mode"*) com a utilização de uma ponta padrão de silício e *scanner* do tipo E. As

imagens foram coletadas com varreduras entre 500nm e 5 μ m, com frequência de varredura de 2Hz e um total de 256 linhas de varredura e ângulo de varredura de 0°. O ganho integral e proporcional ficarem em torno de 0.4 e 4 respectivamente para todas as amostras.

A amostra a ser observada foi colocada em um pequeno suporte circular magnético, de aproximadamente 1,5 cm de diâmetro com auxílio de uma cola comum, e em seguida preso magneticamente ao topo de um tubo. O conjunto haste-ponta é colocado nos “*tipholders*” (porta ponta) e logo encaixado dentro do cabeçote do microscópio. Em seguida o laser é posicionado em cima da ponta, a fim de que se obtenha o máximo sinal no fotodetector com ajuda de um jogo de espelhos. Na Figura 3.2 podem ser vistas as partes do cabeçote do AFM.

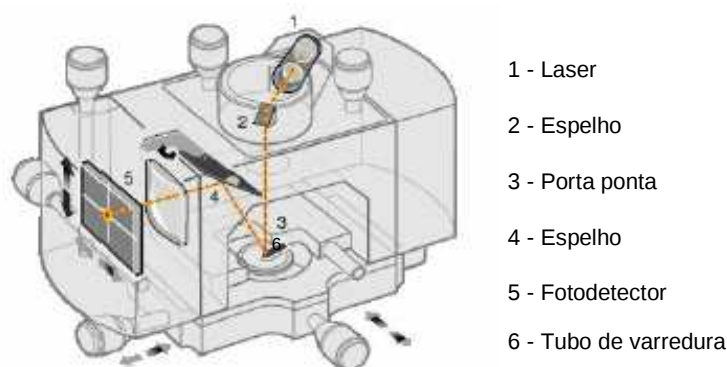


Figura 3.2: Esquema das partes do cabeçote do AFM. Fonte: SPM Training Notebook [38].

O próximo passo é a determinação da frequência de ressonância da ponta, e os ajustes finais dos parâmetros a serem utilizados. Estes são: o modo de imageamento, a frequência e ângulo de varredura, e o ganho proporcional e integral.

Depois de feito isto, a ponta é aproximada manualmente da superfície da amostra com auxílio de dois parafusos situados no cabeçote do microscópio. Quando a amostra está quase tocando na superfície colocamos o microscópio em um local apropriado, suspenso por cordas para isolá-lo das vibrações externas. É então ligada a aproximação automática e a ponta, com o auxílio de um motor, é movida verticalmente possibilitando a aproximação entre a superfície da amostra e a ponta. Quando a amostra está a uma distância apropriada da ponta, o motor de aproximação é desligado e começa a varredura.

3.4.2 Microscopia Eletrônica

3.4.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Foram feitas algumas imagens no microscópio eletrônico de varredura com o propósito de compará-las com as da microscopia de força atômica. Neste caso, as amostras de SiO_2 foram previamente metalizadas com um filme fino de Au para evitar efeitos de carregamento e distorções na imagem, garantindo assim imagens de boa resolução.

Na microscopia eletrônica, um filamento de tungstênio é aquecido emitindo um feixe de elétrons. O feixe é acelerado (tensão de aceleração em torno de 20kV) e passa através de um orifício e depois através de duas lentes eletromagnéticas que focam o feixe na amostra. Quando o feixe é focalizado em um ponto da amostra, estes causam emissão de elétrons secundários que são

coletados por um detector e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal que chega no detector pode fornecer informações sobre a composição da amostra e sobre a topografia da mesma.

As imagens foram obtidas pelos técnicos do microscópio eletrônico de varredura do centro de microscopia e microanálise da PUC-RS, com o microscópio PHILIPS modelo XL30. Estas foram coletadas com varreduras entre $2\mu\text{m}$ e $6\mu\text{m}$, com tensão de 20kV e com magnificação variando de 15000 até 30000x.

3.4.2.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão está baseada na interação de um feixe de elétrons ao atravessar um alvo fino. Durante sua trajetória dentro do alvo, os elétrons tanto podem ser espalhados como também não serem afetados pelo alvo, ou seja, transmitidos através da amostra. A formação da imagem é dada principalmente pelo feixe transmitido.

Em linhas gerais, o microscópio consiste em um filamento no qual é extraído um feixe de elétrons, que são então acelerados tipicamente por um potencial de alta tensão em torno de 200kV. Sistemas de lentes eletromagnéticas permitem colimar e ajustar a iluminação do feixe de elétrons sobre a amostra e focalizar os elétrons transmitidos definindo-se um plano onde se forma o padrão de difração e um plano onde se forma a imagem. Um terceiro sistema de lentes é responsável pela magnificação das imagens. Finalmente, uma abertura localizada

no plano da difração permite separar os elétrons espalhados dos que não são espalhados pela amostra, formando então a imagem.

As imagens no microscópio de transmissão foram feitas por alunos de pós-graduação da UFRGS, apenas para comparação e confirmação dos resultados sobre a profundidade e o formato dos nanoporos encontrados pelo AFM. As imagens foram feitas com varreduras entre 100nm e 2000nm com tensão de 200kV e magnificação variando de 50000 até 150000x.

3.4.3 Medidas da espessura e da taxa de remoção dos filmes

Utilizamos neste trabalho três procedimentos para medir a espessura e a taxa de remoção dos filmes. O primeiro é um método que mede a espessura de filmes finos baseado na reflexão e interferência da luz. O sistema é basicamente composto de um espectrofotômetro (no intervalo de 390nm a 800nm), uma grade monocromadora controlada por um computador e a detecção ocorre via uma fotomultiplicadora. No intervalo de espessura maior do que 400Å, o programa faz uma varredura da luz e detecta a luz refletida tirando informação sobre a espessura. Já para intervalos menores que 400Å faz-se uma média apenas em um comprimento de onda de 520nm.

A taxa de remoção e a espessura dos filmes também foram determinadas diretamente no microscópio de força atômica. Utilizamos um procedimento baseado na medida da profundidade dos poros que será explicada em detalhes nos

resultados, seção 4.2.1. Para este procedimento de medida de espessura precisamos de poros que cheguem até o substrato. Podemos calcular a taxa de remoção do óxido fazendo uma comparação de altura dos poros para diferentes tempos de ataque.

O terceiro método fornece apenas a taxa de remoção do SiO_2 pelo HF e está baseado na determinação do diâmetro dos poros formados em função do tempo de ataque químico. A inclinação da reta diâmetro/tempo fornece a taxa de remoção (ver seção 4.2).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Morfologia dos buracos

A Figura 4.1 mostra imagens de AFM de amostras de SiO_2 antes e após os procedimentos para a formação dos poros. Na Figura 4.1a temos uma imagem típica de um filme de SiO_2 sem nenhum tratamento. Como podemos visualizar, a sua superfície é homogênea e possui baixa rugosidade, da ordem de $\approx 0.2\text{nm}$. Na Figura 4.1b, pode ser visto uma imagem de uma amostra depois de ser submetida a uma irradiação com íons de Au de 20MeV de energia e 1×10^8 íons/ cm^2 de fluência. Percebe-se que a superfície da amostra não é alterada pela irradiação. Na Figura 4.1c temos uma imagem de uma amostra irradiada (fluência de 1×10^8 íons/ cm^2) e atacada com ácido fluorídrico de 4% de concentração por 7 minutos, mostrando o aparecimento de poros.

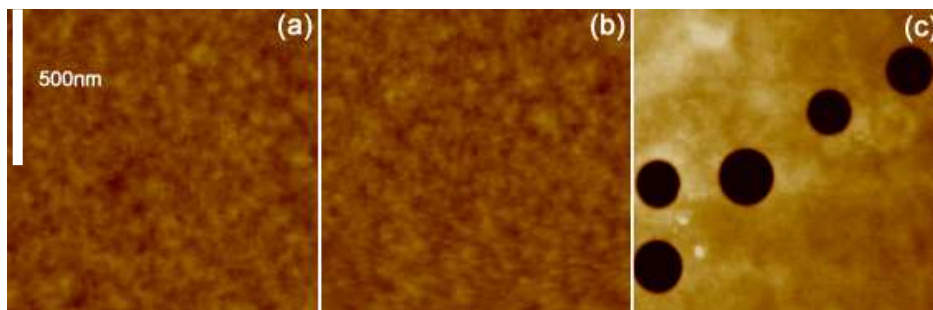


Figura 4.1: Imagens de AFM de amostras de SiO_2 (a) antes da irradiação (b) após irradiação de íons de Au com energia de 20 MeV e antes do ataque químico (c) amostra irradiada e atacada com HF 4% por 7 minutos. Para todas as imagens a escala de altura variou entre 0 e 20nm.

Fica claro na Figura 4.1c que a abertura dos nanoporos é circular. Isto também é evidente nas imagens de SEM (Figura 4.2). Além disso, as cavidades são cônicas na direção de penetração dos íons, como mostrado nas imagens de corte transversal da Figura 4.3. A geometria cônica é esperada para as trilhas atacadas em materiais amorfos [3]. Os ângulos de meio cone (que é a metade do ângulo de abertura do poro) encontrados no TEM são consistentes com os valores de ângulo para a sílica vítrea obtidos recentemente por *Musket* [42].

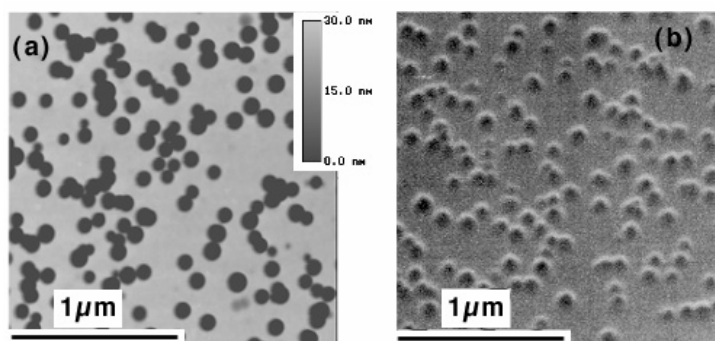


Figura 4.2: Imagens comparativas da mesma amostra de SiO_2 atacada com HF de concentração de 1% por 10 minutos obtidas (a) no AFM e (b) no SEM.

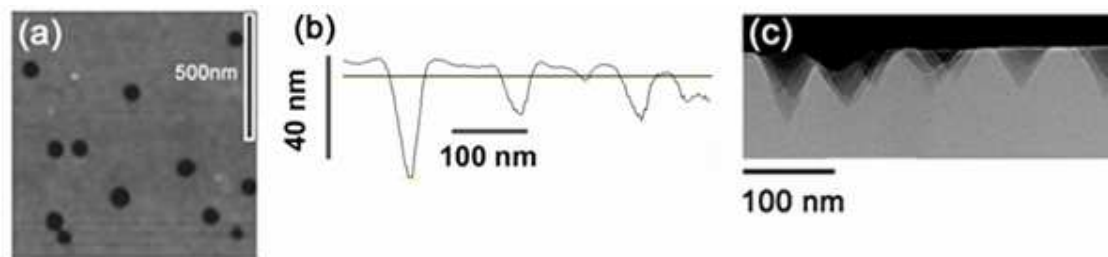


Figura 4.3: (a) Imagem do AFM de uma amostra de SiO_2 atacadas com HF de concentração 1% por 10 minutos, mostrando os buracos de base circular. (b) Perfil dos buracos como visto no AFM. (c) Imagem negativa da seção transversal dos poros de SiO_2 obtidas no TEM.

Os diâmetros das cavidades na superfície e as profundidades médias dos buracos nas imagens de AFM e TEM foram sempre similares. Entretanto, algumas diferenças significativas foram observadas nessas imagens. Cavidades com profundidades maiores foram vistas nas imagens do TEM, mas nunca vistas nas imagens do AFM. Além disso, o ângulo de meio cone (β) ficava sempre maior, em média, nas imagens do AFM. Estas diferenças na metrologia das nanoestruturas estão diretamente vinculadas a influência do tamanho do ápice da ponta utilizada nas imagens do AFM, como pode ser visto mais detalhadamente na seção 4.1.1.

4.1.1 Efeito da ponta na morfologia

Uma imagem no AFM é o resultado da interação da ponta com a superfície da amostra, por isso, é muito importante a qualidade da ponta utilizada.

Na figura 4.4 pode ser visto um esquema de varredura por duas pontas com diferenças de raios de curvatura, mostrando que quando menor for o raio da ponta (Figura 4.4a), melhor será a resolução da imagem obtida pelo microscópio, porque ela conseguirá fazer uma imagem mais detalhada de imperfeições da superfície. O oposto ocorre para a ponta mais larga (Figura 4.4b), ou seja, uma resolução ruim.

Este efeito pode ser muito pronunciado a ponto de, as vezes, a imagem obtida nos mostrar mais o formato da ponta do que a topografia verdadeira da estrutura. Isto pode causar uma distorção nas dimensões das estruturas imageadas. Um exemplo é a medida da profundidade de um buraco, como já foi citado anteriormente, na comparação dos valores encontrados pelo TEM e AFM. A ponta pode ser maior que o tamanho do buraco e assim ser obstruída antes de conseguir chegar ao fundo.

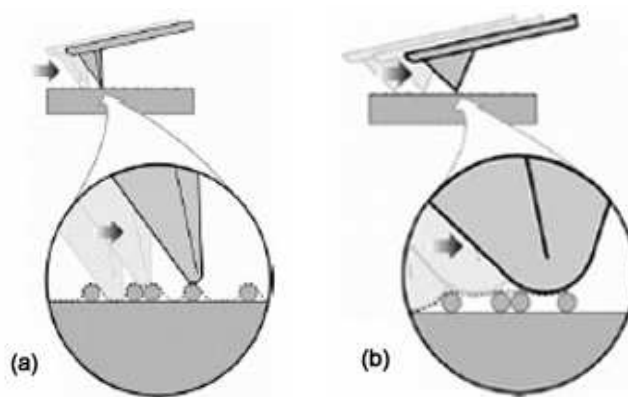


Figura 4.4: Esquema de varredura de dois tipos de pontas do AFM. (a) ponta com curvatura pequena. (b) ponta com um grande raio de curvatura.

O ângulo interno da ponta também chamado de ângulo de cone da ponta (α) é outro parâmetro que influencia de forma significativa a qualidade da imagem. Na Figura 4.5 pode ser visto que quanto menor for o ângulo de cone, melhor a ponta consegue “tatear” as paredes abruptas da cavidade e assim melhor será a definição da imagem.

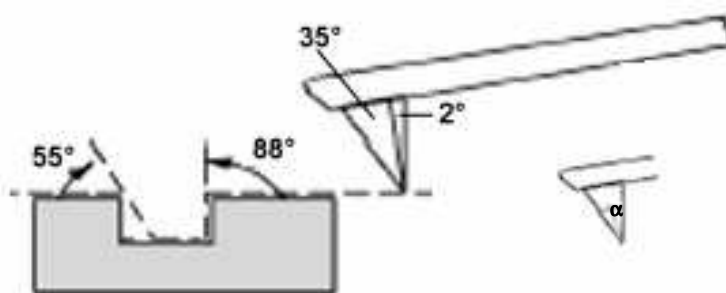


Figura 4.5: Desenho esquemático de uma ponta com dois ângulos diferentes mostrando que a ponta com um ângulo de cone menor consegue varrer melhor as paredes abruptas de um buraco.

É esperado, portanto, uma forte dependência da profundidade medida para os poros com o formato da ponta. Imagens obtidas com pontas de mais alta qualidade e/ou ponta de menor ângulo de cone, fornecem imagens mais profundas. Por este motivo foram desprezadas as medidas de profundidade neste trabalho.

Na Figura 4.6, pode ser visto duas imagens da mesma amostra realizadas no mesmo dia, porém com pontas distintas. Na Figura 4.6a temos uma imagem ruim, de baixa definição. Já na figura 4.6b a imagem está com uma melhor resolução, levando a concluir que a segunda ponta utilizada é melhor, isto é, mais aguda.

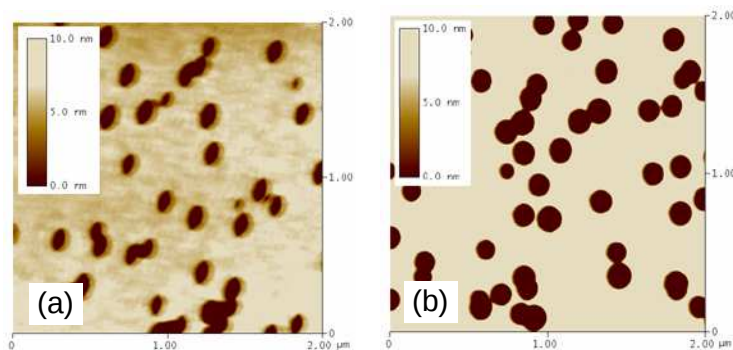


Figura 4.6: Imagens de AFM de uma amostra de SiO_2 , com uma varredura de $2\mu\text{m}$, feitas no mesmo dia: (a) obtida com uma ponta ruim, (b) obtida com uma ponta boa. Condições de ataque: HF 1% por 15 minutos.

Com o intuito de otimizar a qualidade das imagens obtidas e diminuir sistemáticas de erro, as imagens das quais extraímos dados quantitativos para este trabalho foram todas feitas utilizando apenas pontas de alta qualidade.

4.2 Tamanho dos buracos em função do tempo de ataque e concentração

Investigamos de forma detalhada a variação do tamanho das cavidades ou poros nos filmes de SiO_2 com a concentração da solução removedora e o tempo de ataque. A concentração de ácido fluorídrico utilizada variou entre 0.5 e 4% e o tempo de ataque entre 1 e 35 minutos.

A maior parte das amostras foi atacada com concentração de 4%, devidamente separadas em 3 lotes diferentes (tabela 3.1) preparados a partir de procedimentos distintos. Na Figura 4.7 podem ser vistas imagens topográficas de AFM, mostrando o aumento do diâmetro das cavidades com o aumento do tempo de

ataque químico. Isto é, as zonas modificadas pela incidência de cada íon são alargadas pela ação do removedor proporcionalmente ao tempo de ataque.

Nota-se na Figura 4.7 a presença de buracos de menor dimensão característicos de íons de baixa energia que passam indevidamente pelo “filtro de carga/massa” existente no acelerador de partículas. É importante citar que o cálculo das médias dos diâmetros e das profundidades foram feitas utilizando apenas os poros maiores no caso de haver a presença de trilhas de íons de menor energia na amostra. Tipicamente, as médias foram tomadas sobre aproximadamente 100 poros ou mais em cada tipo de amostra.

Na Figura 4.8, o diâmetro médio dos poros é mostrado em função do tempo de ataque químico para os três lotes distintos. O diâmetro cresce linearmente com o tempo, em todos os 3 grupos de amostras. Contudo há variações significativas no diâmetro dos buracos em amostras processadas nas mesmas condições, revelando a alta sensibilidade do processo nas condições exatas de ataque. Os problemas de reprodutibilidade do método são discutidos em detalhes na seção 4.3.1.

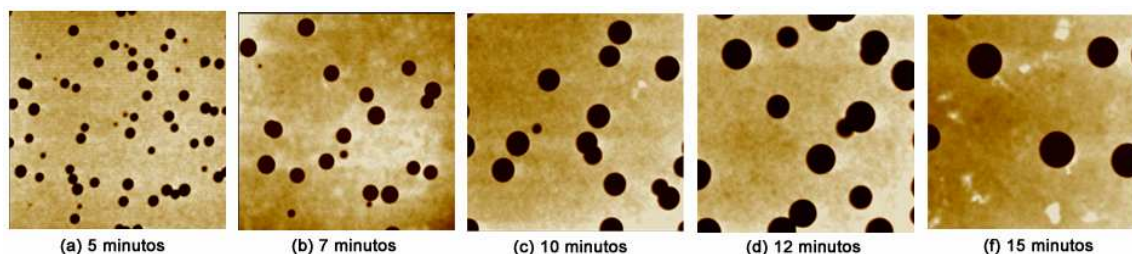


Figura 4.7: Imagens de AFM mostrando poros processados em amostras de SiO_2 atacadas com HF com concentração de 4 % e tempos diferentes de ataque químico. As amostras são do 4º lote. O tamanho da varredura é de 2 μm e a escala de altura variou de 0 a 50nm para todas as imagens.

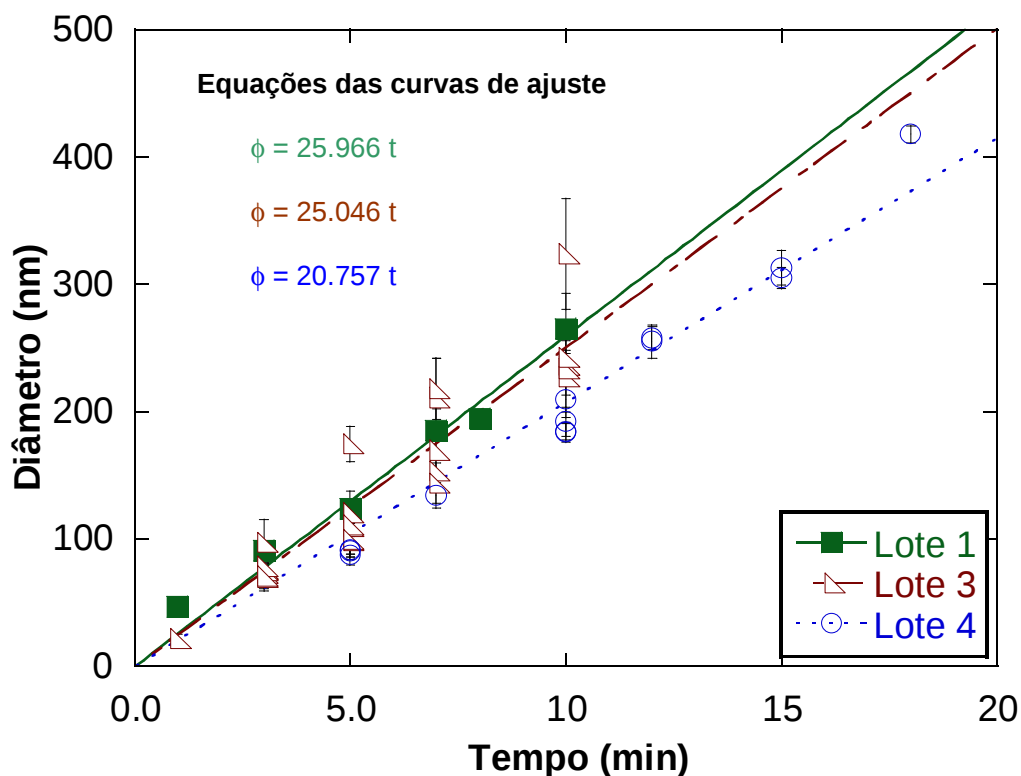


Figura 4.8: Gráfico das médias dos diâmetros dos nanoburacos das amostras de SiO_2 em função do tempo de ataque químico, na concentração de HF foi de 4% para diferentes lotes de amostras.

Foram feitos também ataques químicos com concentrações de HF de 0.5% e 1% para um ou mais lotes de amostras. Em todos os casos, o diâmetro médio dos buracos cresce linearmente com o tempo de ataque (Figura 4.9 a 4.12). As menores cavidades formadas têm diâmetros em torno de 20nm.

A taxa de crescimento do diâmetro dos poros foi calculada através da derivada da equação da curva de ajuste nas Figuras 4.8, 4.10 e 4.12. Para a concentração de 4% a taxa encontrada foi de 24nm/min. Já para as concentrações

de 1% e 0.5% a taxa de crescimento do diâmetro encontrada foi de 5.3nm/min e 3.8nm/min, respectivamente.

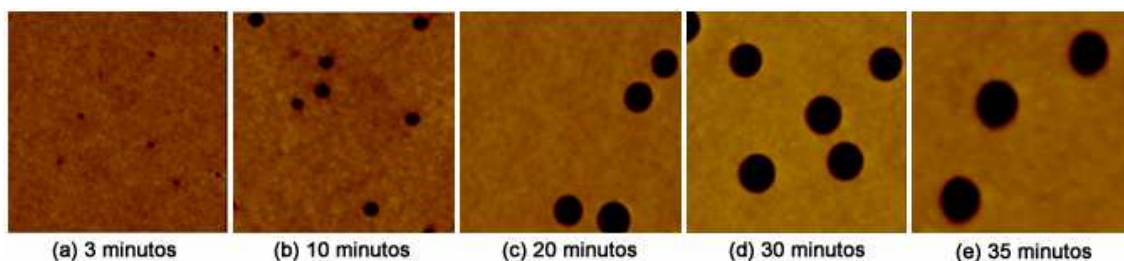


Figura 4.9: Imagens de AFM mostrando poros em amostras de SiO_2 atacadas com HF com concentração de 1% e tempos diferentes de ataque químico. Amostras são do 3º lote. O tamanho da varredura é de $1\mu\text{m}$ e a escala de altura variou de 0 a 15nm para as imagens (a) e (b) e de 0 a 30nm para as imagens (c), (d) e (e).

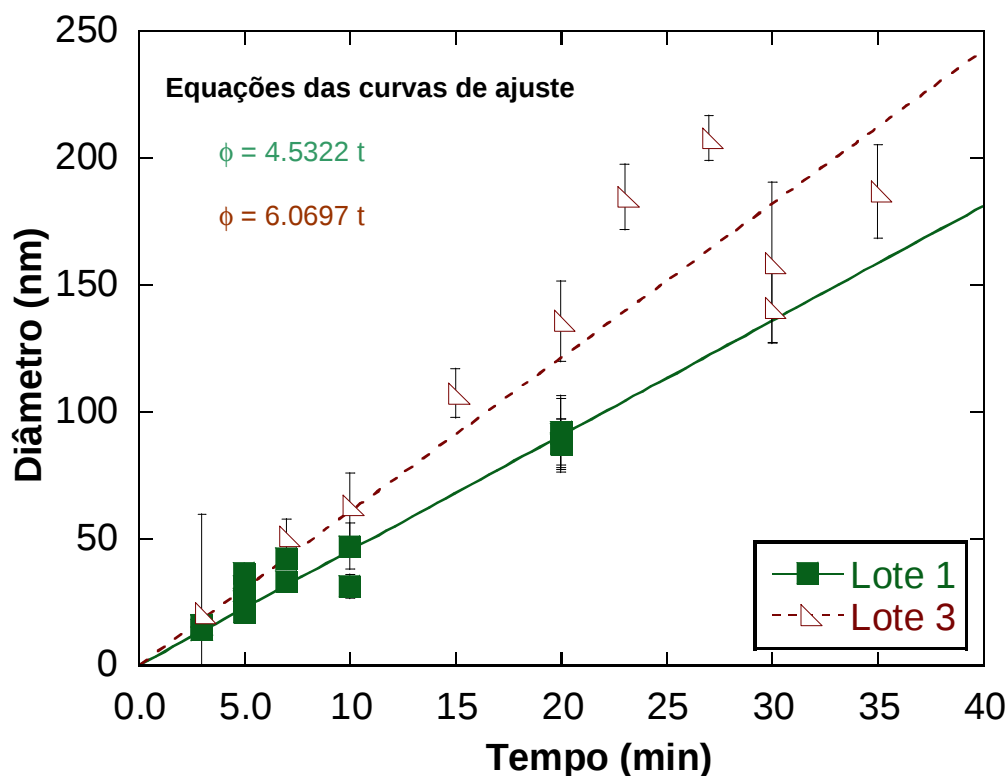


Figura 4.10: Gráfico das médias dos diâmetros dos nanoburacos das amostras de SiO_2 em função do tempo de ataque químico, na concentração de HF 1% para diferentes lotes de filmes.

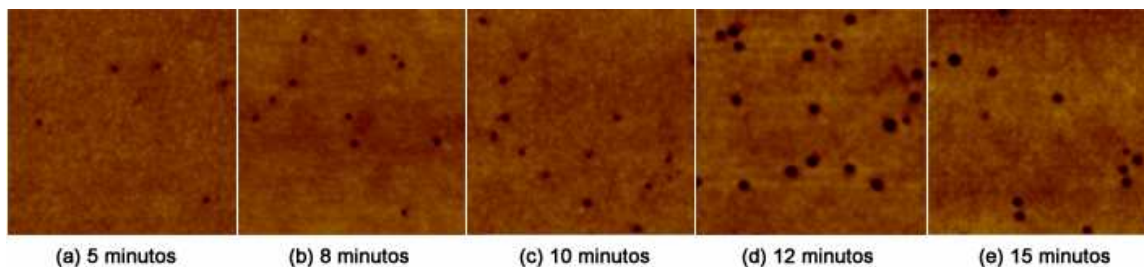


Figura 4.11: Imagens de AFM mostrando poros em amostras de SiO_2 atacadas com HF com concentração de 0,5% e tempos diferentes de ataque químico. O tamanho da varredura é de $1\mu\text{m}$ e a escala de altura variou de 0 a 15nm para todas as imagens.

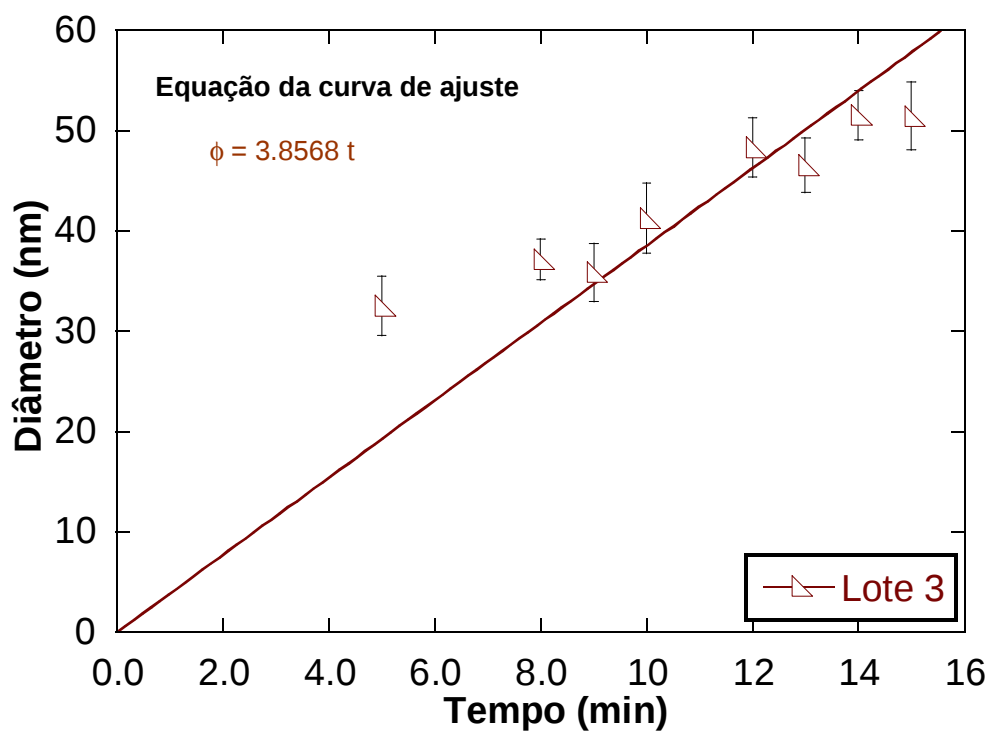


Figura 4.12: Gráfico das médias dos diâmetros dos nanoburacos das amostras de SiO_2 em função do tempo de ataque químico, na concentração de HF 0,5%.

4.2.1 Taxa de remoção

Uma vez que o núcleo das trilhas iônicas é muito menor que os poros formados e são rapidamente removidos pela ação do HF após os primeiros instantes do ataque, o aumento do diâmetro com o tempo é regulado pela taxa de remoção do óxido virgem (v_B). Isto é, a taxa de crescimento do diâmetro corresponde à velocidade de remoção.

Utilizamos também para medir a taxa de remoção dados da espessura residual dos filmes, obtidos diretamente no software do microscópio de força atômica. Para a utilização deste método é necessário que o buraco chegue até o substrato. Assim podemos medir qual a altura total de óxido que ainda existe no filme. Então preparando-se uma amostra com tempo maior de ataque, pode-se calcular a taxa de remoção do óxido, fazendo uma comparação de altura para os diferentes tempos de ataque.

Um exemplo deste procedimento é dado na Figura 4.13 realizado em amostras submetidas a ataque químico de HF de 4%, por tempos que variaram de 12 até 18 minutos. Para o tempo de 12 minutos, a espessura restante do filme encontrada foi de 168nm, para as amostras de 15 e 18 minutos a espessura medida foi de 100 e 25nm respectivamente. A partir destes dados encontramos para a concentração de HF de 4 % uma taxa de remoção de $\approx 24\text{nm/min}$, similar a taxa de remoção encontrada pelas medidas do diâmetro dos poros em função do tempo de ataque químico.

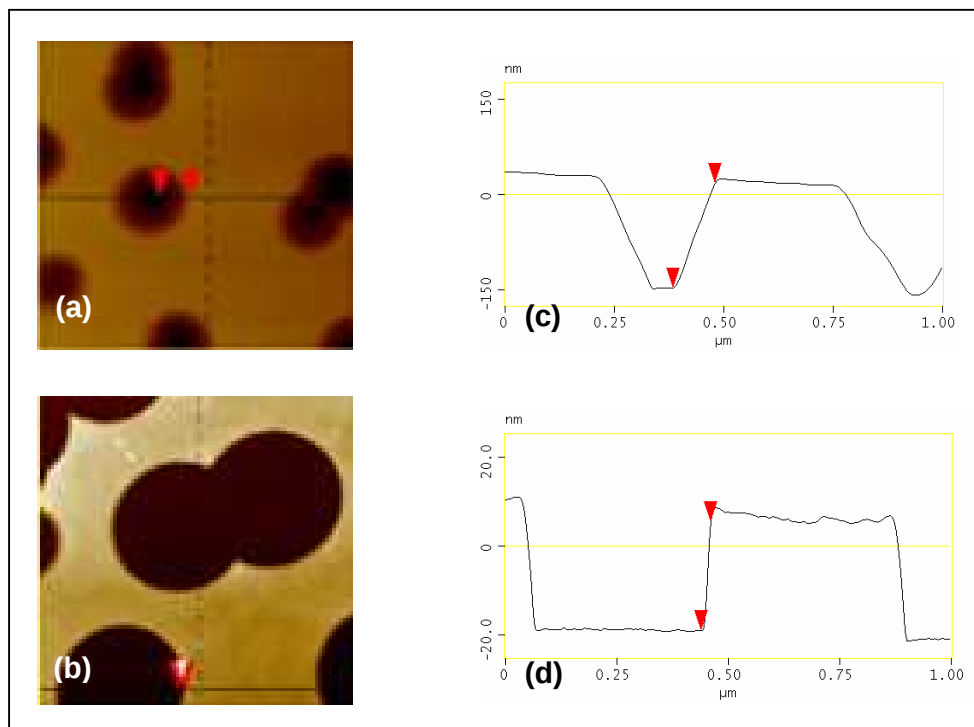


Figura 4.13: Imagens de microscopia de força atômica de amostras de SiO₂ com concentração de 4% e diferentes tempos de ataque químico. (a) tempo de 12 minutos (b) tempo de 18 minutos. (c) Corte transversal ao longo da linha indicada em (a). (d) Corte transversal ao longo da linha indicada em (b).

O terceiro e ultimo método utilizado neste trabalho para medir a espessura e a taxa de remoção dos filmes foi o método ótico que é baseado diretamente na reflexão e interferência da luz. Obtendo a diferença de espessura para diferentes tempos de ataques podemos obter a taxa de remoção. Nas figuras 4.14 e 4.15 podem ser vistos os gráficos de espessura dos filmes para diferentes tempos de ataque e concentração de HF de 4% e 1% respectivamente, para diferentes lotes. A taxa de remoção encontrada para a concentração de HF de 4%

foi de $\approx 20\text{nm/min}$ para o lote 4 e $\approx 19\text{nm/min}$ para o lote 2. Comparando com os métodos anteriores obtivemos uma taxa de remoção um pouco mais baixa para este método. Para a concentração de HF de 1% a taxa de remoção encontrada foi de $\approx 5.5\text{nm/min}$ para o lote 4 e $\approx 4.1\text{nm/s}$ para o lote 2. Próxima da taxa encontrada através das curvas do diâmetro dos poros em função do tempo de ataque químico.

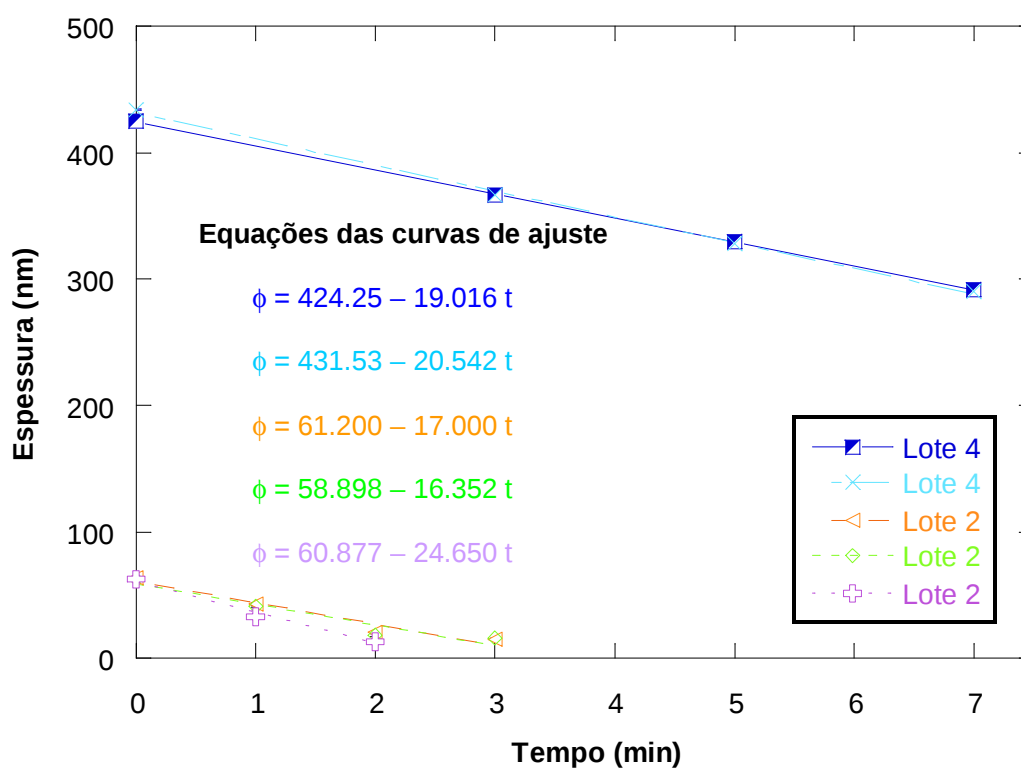


Figura 4.14: Espessuras dos filmes de SiO_2 em função do tempo de ataque químico, na concentração de HF 4% para diferentes lotes de amostras.

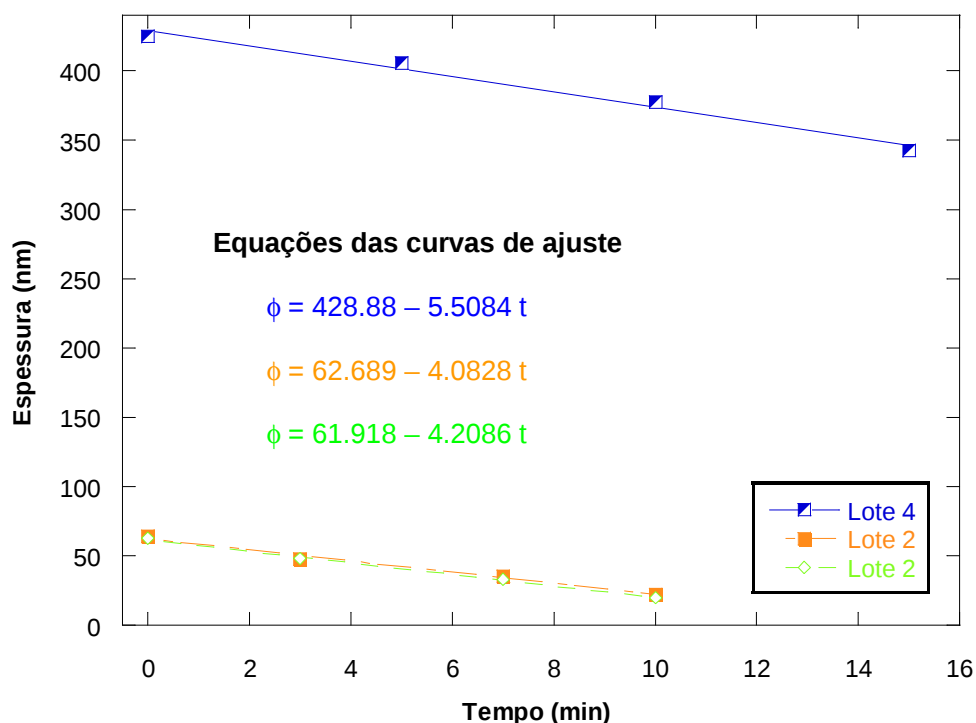


Figura 4.15: Espessuras dos filmes de SiO_2 em função do tempo de ataque químico, na concentração de HF 1% para diferentes lotes de amostras.

A partir dos valores de taxa de remoção (v_B) encontrados podemos calcular a velocidade de remoção da trilha (v_T), que é um fator determinante na geometria das cavidades. Para isto é preciso medir os valores do ângulo β . Nas medidas feitas no AFM, os ângulos encontrados para uma mesma amostra variaram bastante (devido ao efeito da ponta, seção 4.1.1), por este motivo não foram utilizadas essas medidas. Para resolver o problema da medida do ângulo, foram feitas imagens no TEM. Utilizamos os buracos mais profundos e que possuíam os ângulos mais agudos para a medida do ângulo β . Isto porque nestes casos o cone ou é cortado exatamente no meio ou aparece inteiro na fatia da amostra.

Encontramos para imagens do TEM ângulos mínimos de $\approx 20^\circ$ para amostras de 1%. Como v_B para 1% é 5.3nm/min encontramos para v_T 15.5nm/min, ou seja, $v_T \approx 3v_B$.

4.3 Dependência do tamanho das cavidades na concentração

Na Figura 4.16, é mostrado um conjunto de imagens de AFM de amostras preparadas com diferentes concentrações. Para um tempo de ataque fixo de 10 minutos nota-se, como esperado, que os poros aumentam com a concentração de HF. O crescimento do diâmetro em função da concentração é linear para os diversos tempos de ataque (Figura 4.17). As linhas sólidas e tracejadas na Figura 4.17 são ajustes da função $\Phi = \Phi_{\min} + \alpha C$, onde C é a concentração de HF. Quando $C \rightarrow 0$, as curvas todas convergem para um valor mínimo de poro $\Phi_{\min}$, com $\Phi_{\min} = 23 \pm 3 \text{ nm}$.

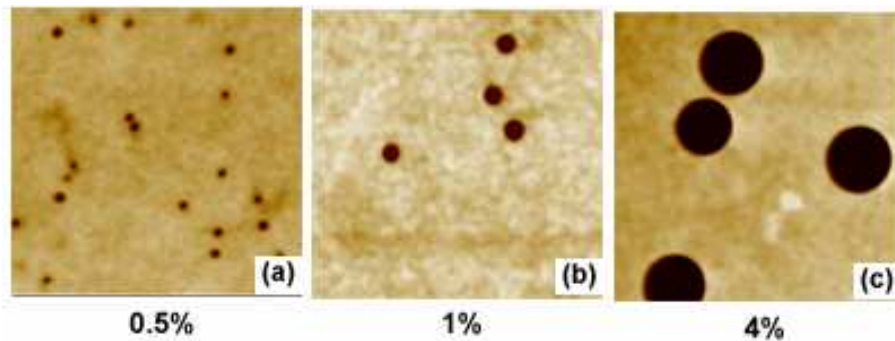


Figura 4.16: Imagens de microscopia de força atômica de amostras de SiO_2 irradiadas com doses variando entre 1×10^8 e 2×10^9 íons/cm² e atacadas com solução de HF de 0.5%, 1% e 4%

(a, b e c, respectivamente) por um tempo fixo de 10 minutos em temperatura ambiente (aproximadamente de 22°C).

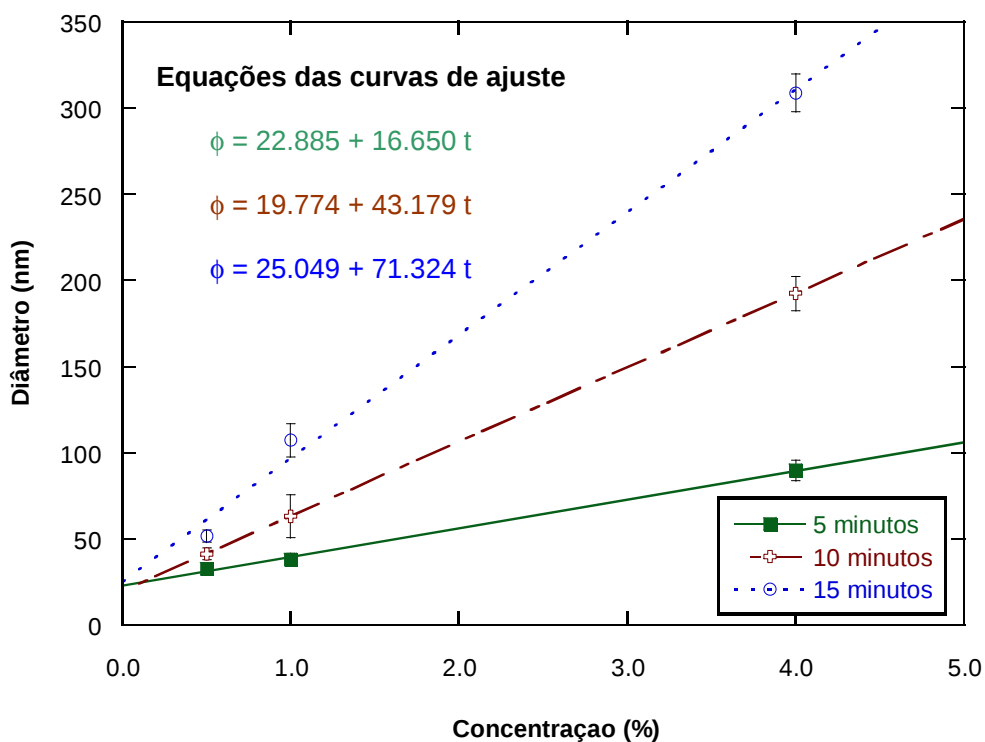


Figura 4.17: Diâmetros das cavidades em função da concentração para tempos de ataque constantes.

4.3.1 Reprodutibilidade

Ao longo deste trabalho, foi adotado um procedimento simples de ataque químico, utilizando filmes de SiO_2 com diferentes protocolos de crescimento o que naturalmente acarreta em variações nas dimensões de poros produzidos em condições aparentemente similares. O processo de remoção revelou-se muito

sensível aos parâmetros de ataque, tais como concentração, temperatura e tipo de óxido. Ao final do trabalho, alguns procedimentos foram melhorados, mas preservou-se os dados dos primeiros procedimentos para salientar a importância de um controle rigoroso do processo.

O primeiro problema encontrado foi a precisão na determinação da concentração da solução removedora, principalmente quando volumes pequenos de HF eram utilizados. Nestes casos, o instrumento de medição, uma pipeta descartável de baixa precisão, não foi muito adequada para a medição do soluto. Depois de constatar este problema, começamos a fazer a diluição da solução concentrada em volumes maiores, aumentando a precisão da medida. Outros fatores que influenciaram na reprodutibilidade dos ataques foram observados, entre eles a temperatura da solução, o tempo entre a retirada da amostra da solução e a lavagem em H₂O, o método de agitação da solução removedora e ainda o tipo de crescimento e óxido utilizado. Na prática, esses fatores não influenciam muito na taxa de remoção, contando que a temperatura da solução não varie mais que alguns graus em torno da temperatura ambiente e que o tempo entre a remoção da amostra e a lavagem não fosse maior que alguns segundos.

Foi também observado que em determinados dias de irradiação no acelerador de partículas aparentemente não obtivemos um feixe monocromático, fazendo com que aparecessem cavidades menores conjuntamente com a distribuição dos buracos do tamanho esperado. Na Figura 4.18 podemos ver imagens de dois dias diferentes de irradiação, mostrando as duas distribuições de tamanhos dos poros.

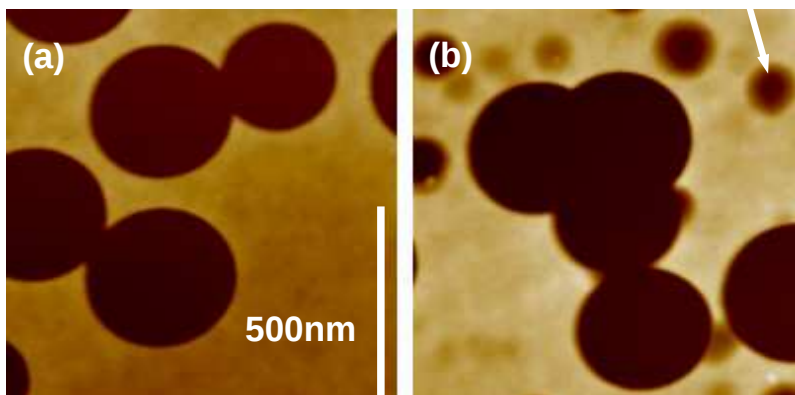


Figura 4.18: Imagem de AFM de duas amostras de SiO_2 irradiadas em dias diferentes (4%, 18 minutos) (a) imagem mostrando uniformidade do feixe. Nota-se em (b) a presença de poros menores, provavelmente devido a feixe de menor energia. Escala de altura para as imagens de 80nm.

4.3.2 Tamanho de poro mínimo e porosidade máxima

Os dados experimentais encontrados nos mostram que para as condições utilizadas neste trabalho existe um tamanho mínimo do diâmetro do poro que pode ser processado. Por exemplo, no prolongamento da reta no gráfico da Figura 4.17, quando $C \rightarrow 0$ temos um diâmetro médio mínimo de aproximadamente 23nm para as três concentrações utilizadas. A partir desse valor mínimo o diâmetro cresce linearmente com o aumento do tempo, mas com taxas diferentes dependendo da concentração.

O diâmetro máximo das cavidades irá depender da espessura inicial do filme e da fluência de irradiação. A espessura é um fator limitante, pois se o filme for muito fino o ataque químico chegará rapidamente ao substrato, limitando o tamanho

dos poros, uma vez que o filme será rapidamente removido por completo. Já a fluência de irradiação define a densidade de poros. Se a fluência for muito alta, a separação média dos poros será baixa e conseqüentemente o tamanho máximo dos poros sem que haja sobreposição significativa, fica limitado. Neste trabalho, conseguimos fabricar buracos de até 450nm com os parâmetros utilizados, mas esse número pode ainda aumentar se a fluência for muito baixa.

Usando o valor mínimo do diâmetro (23nm), podemos calcular a quantidade máxima de poros que podem ser distribuídos regularmente em uma área de 1cm².

$$\frac{A_{\text{quadrado}}}{A_{\text{poro}}} = \frac{1 \text{ cm}^2}{\frac{\pi \phi^2}{4}} = \frac{1 \text{ cm}^2}{\frac{\pi (23 \text{ nm})^2}{4}} = \frac{1 \text{ cm}^2}{\frac{\pi (23 \times 10^{-9} \text{ m})^2}{4}} \cong 10^{11} \text{ poros/cm}^2$$

Porém esse valor nos dá uma densidade de poros máxima teórica. Na prática, a porosidade sem sobreposição significativa dos buracos será bem menor, ($\approx 10^{10}$ poros/cm²), pois a distribuição dos impactos iônicos é randômica.

4.4 Dependência na temperatura da solução

Fez-se um estudo sistemático da influência da temperatura da solução removedora no tamanho do nanoburacos. Foram feitos ataques químicos com

tempos e concentração fixos (5 minutos e 4%, respectivamente), em dois lotes distintos de amostras de SiO_2 , variando a temperatura entre 7 °C e 56 °C. Na Figura 4.19 temos imagens de AFM de um destes lotes (fluência de 1×10^8 íons/cm²) para amostras obtidas com soluções variando a temperatura entre 10°C e 47.5°C.

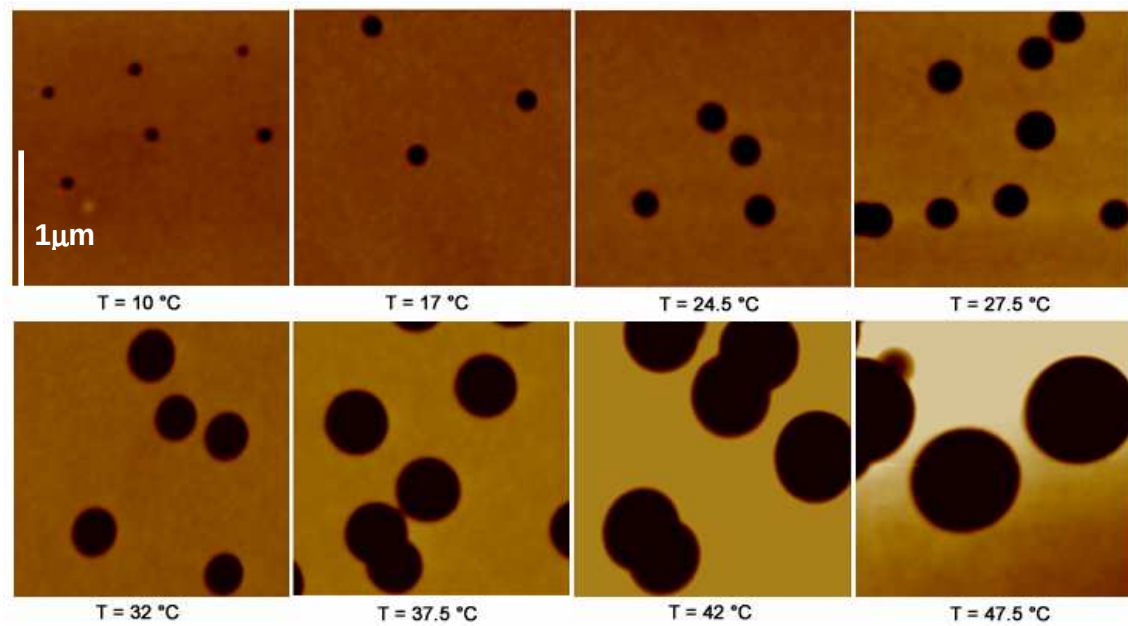


Figura 4.19: Imagens de AFM de amostras de SiO_2 de HF=4% e t=5min com diferentes temperaturas, mostrando o aumento do diâmetro.

No gráfico da Figura 4.20 podemos observar as médias dos diâmetros em função da temperatura do ataque para o lote 4. Verificamos que o diâmetro dos nanoburacos cresce exponencialmente com o aumento da temperatura, segundo uma lei de Arrhenius [43, 44], $\phi \propto \phi_0 e^{-\Delta E/kT}$. Na prática, a variação só é significativa

para mudanças grandes de temperatura, em geral maior que as variações na temperatura ambiente.

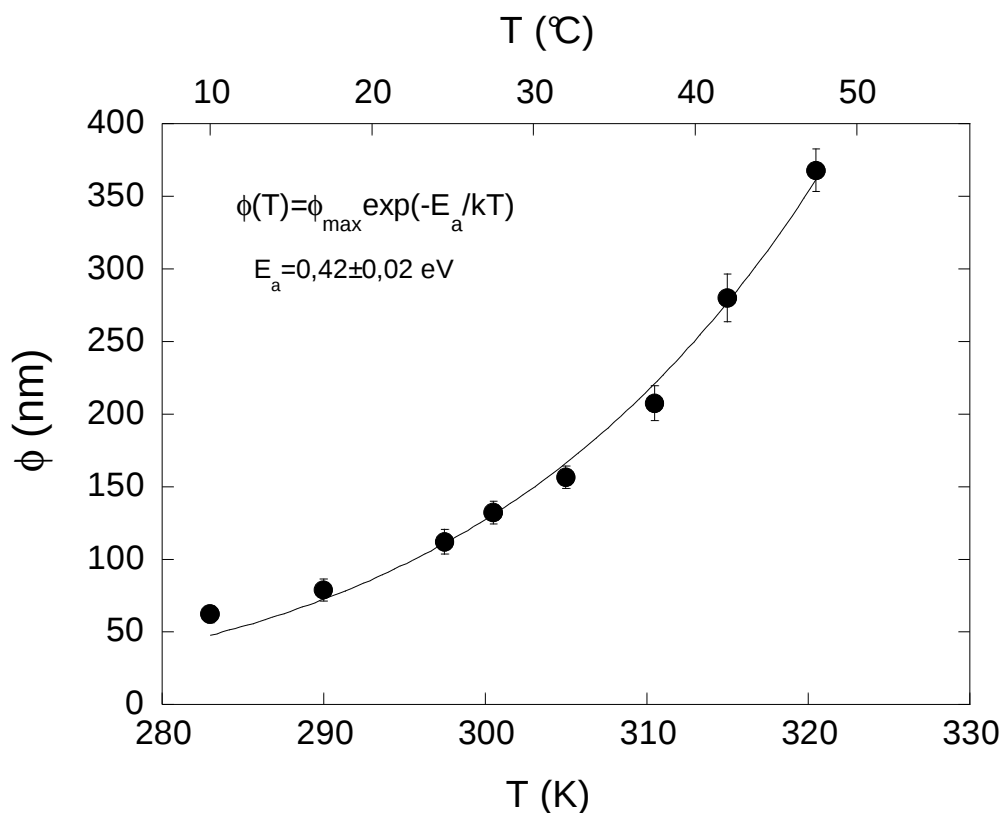


Figura 4.20: Gráfico das médias dos diâmetros dos nanoburacos das amostras de SiO₂ em função da temperatura da solução removedora. Condições de ataque: HF 4% por 5 minutos.

4.5 Estabilidade térmica dos poros

A estabilidade térmica dos poros foi verificada experimentalmente aquecendo as amostras em um fluxo de N₂ a uma temperatura de até 1000°C por um tempo de 1 hora. Não foi notada nenhuma mudança visível no tamanho dos

buracos. Na Figura 4.21 podemos verificar que os diâmetros dos poros continuam praticamente os mesmos tanto para uma amostra sem recozimento como para outras duas amostras com tratamentos a 900°C e 1000 °C. Por causa da estabilidade térmica elevada de SiO₂, as superfícies porosas podem ser usadas como moldes para a síntese em alta temperatura de nanopartículas e de outros nano-objetos.

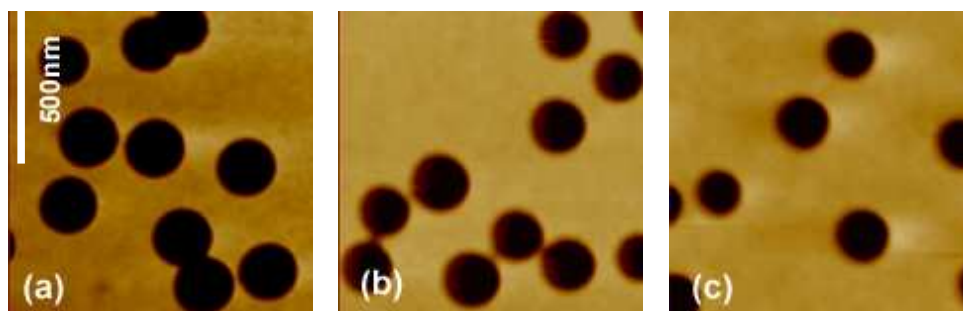


Figura 4.21: (a) Poros processados em um filme de óxido de silício sem recozimento. (b) Amostra submetida a um tratamento térmico com fluxo de N₂ por um intervalo de 1 hora a 900°C depois do processamento dos poros. (c) Amostra submetida a um tratamento térmico com fluxo de N₂ por um intervalo de 1 hora a 1000°C depois do processamento dos poros.

4.6 Aplicação dos filmes de SiO₂ porosos

O foco deste trabalho foi o desenvolvimento de sistemáticas experimentais para o processo de abertura dos poros. É importante salientar que os processos citados a seguir servem apenas para exemplificar algumas possíveis aplicações para os poros fabricados, já que não foi feita nenhuma repetição sistemática para a otimização dos resultados.

4.6.1 Armadilhamento de nanopartículas

Alguns filmes com poros foram submetidos a uma deposição de prata metálica por um método muito simples. Inicialmente foi feita uma mistura de AgNO_3 com NaOH , tendo assim uma solução de cor marrom escura. Depois disso foi adicionada uma solução de amônia (NH_3) até que a solução ficasse transparente. Então foi adicionada uma solução de glicose concentrada. Com a mistura pronta, a amostra foi submersa na solução por um intervalo de ≈ 30 segundos e depois retirada e secada imediatamente com nitrogênio. Passamos um cotonete sobre a superfície para retirar o excesso de prata da amostra, pois nas primeiras imagens obtidas no AFM, obtivemos um excesso de prata e não se conseguia ver os poros. Na Figura 4.22 é mostrado que algumas nanopartículas de prata ficaram aprisionadas nos buracos.

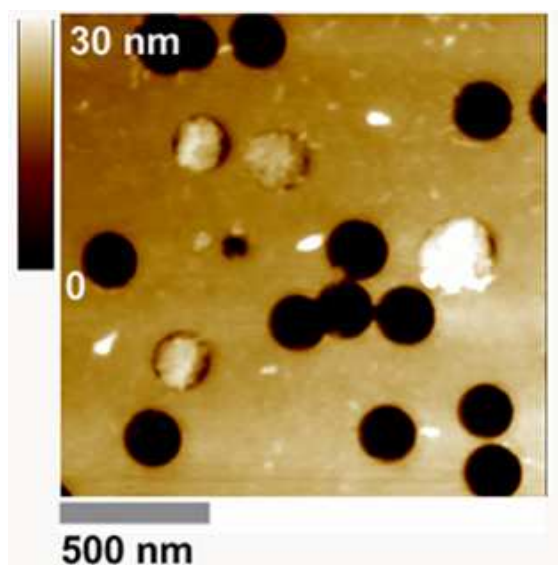


Figura 4.22: Filme de Óxido de Silício poroso, mostrando por uma imagem de microscopia de força atômica o aprisionamento de nanopartículas de prata.

Depois da verificação do aprisionamento da prata, foram feitas também deposições de Ródio e de Irídio no laboratório de química da UFRGS, por alunos de pós-graduação, para verificar a possibilidade de aprisionar também estes outros materiais nos nanoporos. Nas Figuras 4.23 e 4.24 podemos verificar que nanopartículas de Ródio também ficaram aprisionadas nos buracos.

Já para a amostra com deposição de Irídio, não foi verificado o aprisionamento de nanopartículas, mas sim o recobrimento superficial dos poros no formato de “cúpulas” (Figura 4.25 a-b). Contudo o irídio ficou fracamente ligado à superfície do óxido, pois varreduras sucessivas na mesma região abrem as “cúpulas” expondo novamente os poros (Figura 4.25 c-d). Após a limpeza com etanol, não foi observado nenhum vestígio de irídio remanescente na amostra (Figura 4.25 e-f).

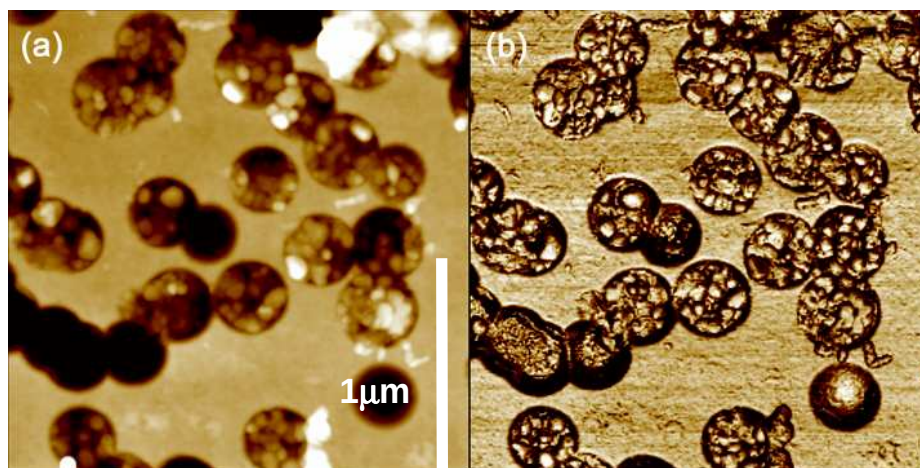


Figura 4.23: Imagens obtidas no AFM do filme de óxido de silício poroso, mostrando o aprisionamento de nanopartículas de ródio. (a) imagem topográfica (b) imagem de fase.

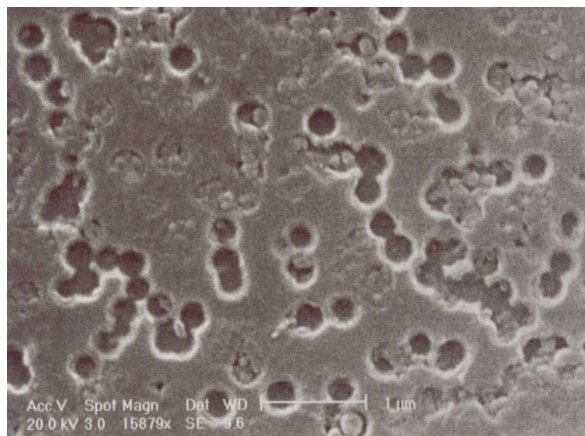


Figura 4.24: Imagem do SEM do filme de óxido de silício poroso, mostrando o aprisionamento de nanopartículas de ródio.

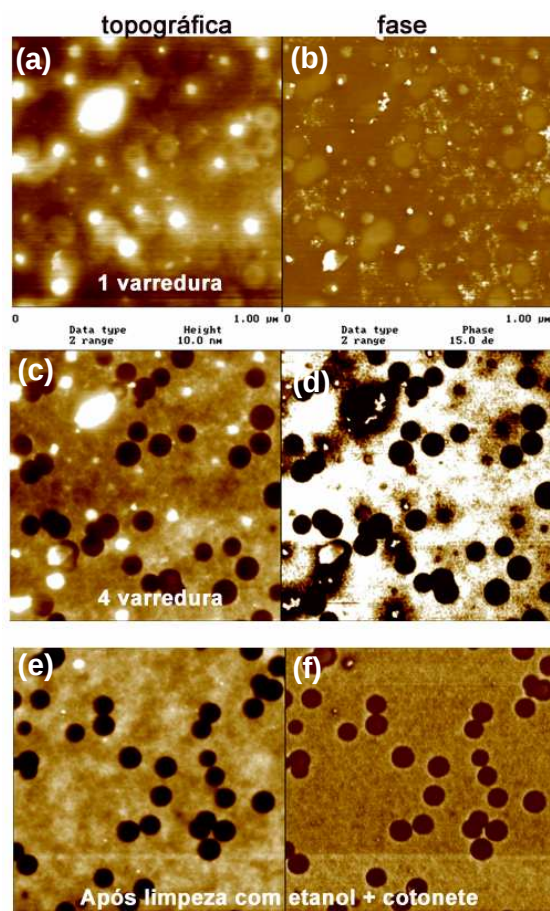


Figura 4.25: Filme de óxido de silício poroso após exposição a solução com nanopartículas de Ir. a) e b) primeira varredura do AFM, c) e d) 4 varredura do AFM, e) e f) após limpeza com etanol. (a, c, e) Imagens topográficas (b,d,f) imagens de fase.

4.6.2 Utilização dos filmes porosos como máscaras

Amostras com poros totalmente abertos, isto é, ligando a superfície até o substrato, foram utilizadas para a remoção preferencial do substrato de silício. Utilizamos para tanto o NaOH, um removedor rápido para o silício.

Na Figura 4.26 são mostrados os passos para a realização do ataque no silício utilizando os poros fabricados no SiO_2 como máscara. Na imagem 1 observa-se a abertura dos poros que foram processados através da técnica utilizada nesse trabalho com a utilização de um ataque com HF de concentração de 4% por 7 minutos. Na imagem 2 a amostra foi atacada com uma solução de NaOH em uma temperatura de 80°C por 10 minutos, mostrando nenhuma modificação aparente na superfície do óxido. Na última etapa (imagem 3), a amostra foi atacada novamente com HF em uma concentração de 1% até a remoção completa do SiO_2 mostrando que o substrato foi realmente atacado pela solução de NaOH formando poros piramidais da base quadrada no sentido preferencial de ataque para o silício.

Os resultados preliminares mostram que a solução aquosa de NaOH ao penetrar nas nanocavidades das amostras de SiO_2 , age diretamente sobre o silício formando nanoestruturas com formatos bem diferentes dos encontrados anteriormente, que eram circulares. Isso acontece, pois o substrato do filme (silício puro) possui estrutura cristalina e taxa de remoção anisotrópica. A densidade mais elevada dos átomos para o silício é encontrada na direção $\langle 111 \rangle$ produzindo pirâmides cujos lados são planos $\{111\}$ [34].

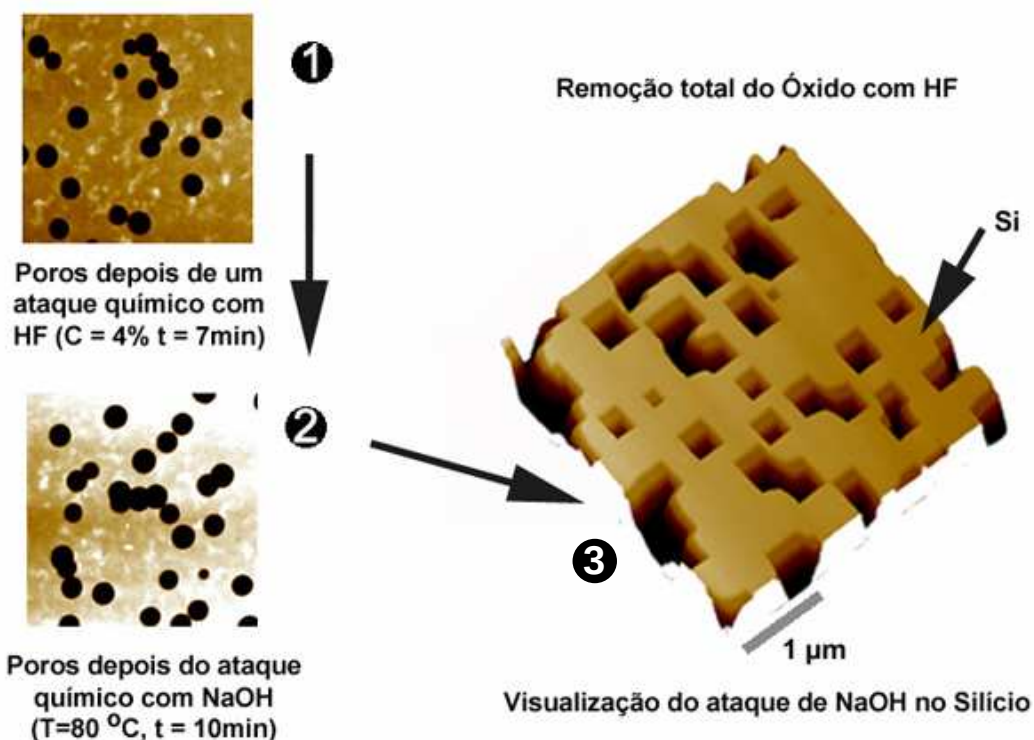


Figura 4.26: Imagens de microscopia de força atômica mostrando os passos para a utilização dos filmes porosos de SiO_2 como máscara para um ataque preferencial no silício. 1) Poros processados em SiO_2 com um ataque de HF de 4% por 7 minutos. 2) Ataque químico de NaOH, com temperatura de 80 °C por 10 minutos. 3) Remoção completa das camadas de óxido de silício com solução de HF 1% e visualização do ataque de NaOH no substrato (poros quadrados).

4.6.3 Crescimento de filmes porosos de metais

Tentamos verificar a ocorrência de “aprisionamento” de partículas de ouro nas nanoestruturas de um filme de óxido de silício, como foi feito anteriormente com a prata e com o ródio. Uma camada de 500nm de Au foi depositada no filme de SiO_2 por “sputtering”. Após, foram feitas imagens, utilizando o AFM a fim de verificar a

existência de partículas de ouro no interior dos poros. Verificamos, porém, que o Au não penetrou nos poros do óxido. O filme cresceu mantendo a estrutura porosa do substrato. Isto foi confirmado por uma análise posterior realizada no microscópio de transmissão eletrônica, no modo “cross-section”, ou seja, com realizações de cortes transversais no filme de óxido de silício. Nas imagens do TEM não é visualizado nenhuma partícula de Au dentro dos poros. Na Figura 4.27 pode ser observado que o Au cresceu seguindo os buracos no SiO_2 , formando um filme metálico com nanoporos.

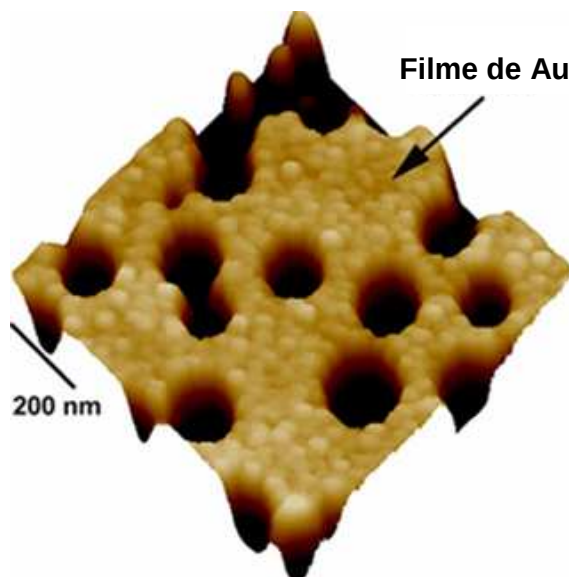


Figura 4.27: Imagem de microscopia de força atômica de uma amostra de SiO_2 na qual foi depositada uma camada de 500nm de Au por “sputtering”.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi estudado o desenvolvimento de sistemáticas experimentais para o processamento de nanoporos e nanocavidades em SiO_2 crescidos termicamente sobre o substrato de silício. Filmes finos de óxido de silício foram irradiados com íons de ^{197}Au com uma energia de 20MeV e diferentes fluências de irradiação, entre 10^8 e 8×10^9 íons/ cm^2 . Depois da irradiação, os filmes foram atacados com uma solução aquosa de HF em diferentes concentrações (0.5%, 1% e 4%) e com tempos que variaram de 1 a 35 minutos para a abertura das cavidades. As cavidades foram posteriormente analisadas através de microscopia de força atômica e microscopia eletrônica. Os resultados deste estudo mostraram que é possível o processamento controlado de cavidades nanométricas de geometria cônica que podem ou não chegar até o substrato do silício.

O diâmetro dos poros foi controlado através da variação do tempo, da concentração e da temperatura da solução removedora. O tamanho mínimo dos poros que podem ser processados ficou em torno de 20nm para as três concentrações utilizadas no ataque químico. A partir desse valor mínimo o diâmetro cresce linearmente com o aumento do tempo, mas com taxas diferentes

dependendo da concentração. Para a concentração de 4%, 1% e 0.5%, as taxas de crescimento da abertura das cavidades ficaram em torno de $\approx 24\text{nm/min}$, $\approx 5.3\text{nm/min}$ e $\approx 3.8\text{nm/min}$, respectivamente. O diâmetro máximo das cavidades processadas foi de aproximadamente 450nm, mas valores maiores podem, em princípio, ser obtidos. A porosidade máxima na superfície (assumindo o diâmetro mínimo) é de aproximadamente 10^{10}poros/cm^2 . Os resultados encontrados mostraram que para temperatura e concentração da solução removedora constante, o diâmetro dos poros aumenta linearmente para todos os valores de concentração utilizados neste trabalho. Para uma concentração e tempo de ataque fixo, foi observado que o diâmetro cresce exponencialmente com o aumento da temperatura da solução removedora. A velocidade de remoção da trilha (v_T) foi calculada a partir da medida do ângulo de meio cone β . Como para um ataque em HF 1% $v_B \approx 5.3\text{nm/min}$ e $\beta \approx 20^\circ$, encontramos para $v_T \approx 15.5\text{nm/min}$. Isto é, $v_T \approx 3v_B$, o que deve ser válido para qualquer concentração.

Não podemos deixar de citar que é importante ter um controle rigoroso no método de processamento, pois o mesmo revelou-se muito sensível aos parâmetros de ataque químico, tais como a concentração do HF, o tempo e temperatura de ataque, a qualidade da água utilizada e ainda o tipo de crescimento do óxido. O uso de um banho térmico controlado e com a utilização de ultra-som para uma agitação constante no ataque, poderiam melhorar a reprodutibilidade no processo de abertura dos poros.

Os poros uma vez abertos são estáveis em atmosfera inerte para uma temperatura de até 1000°C (em um intervalo de 1h). Por causa da estabilidade

térmica elevada de SiO_2 , as superfícies porosas podem ser usadas como moldes para a síntese de nanopartículas e de outros nano-objetos em alta temperatura. Por ultimo, fizemos alguns testes preliminares para ilustrar possíveis aplicações das cavidades e poros, entre esses o armadilhamento de nanopartículas, a litografia e o crescimento de filmes finos porosos.

Como sugestões para um trabalho futuro sugerimos os seguintes tópicos.

(a) um estudo detalhado orientado as aplicações das superfícies porosas. Por exemplo, o crescimento eletroquímico de nanofios e nanopartículas no interior da cavidade, uma área bastante ativa atualmente [45]; (b) investigar o efeito da energia e do poder de freamento dos íons na morfologia e tamanho dos buracos processados; (c) estudar a influência do recozimento térmico antes do ataque químico no ângulo de cone do diâmetro dos poros. Algumas destas atividades já estão sendo feitas em nosso laboratório.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A CIÊNCIA do pequeno em busca da maioria. *Scientific American*, jun. 2002.
- [2] MRS Symposium Proceedings. *Materials Fabrication and Patterning at the Nanoscale*, 1995.
- [3] SPOHR, R., *Ion Tracks and Microtechnology*: principles and applications. Germany: Vieweg, 1990.
- [4] PIRAUX, L. et al., Giant magnetoresistence in magnetic multilayered nanowires, *Applied Physics Letters*, v. 65, p. 2484-2486. 1994.
- [5] KRAUSER, J., et al., Conductivity of nanometer-sized ion tracks in diamond-like carbon films. *Journal of Applied Physics*, v. 94, n.3, p. 1959-1964, aug. 2003.
- [6] MOLARES, M. E. T., et al., Etched heavy ion tracks in polycarbonate as template for copper nanowires. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 185, p. 192-197, dec. 2001.

- [7] REBER, N., et al., Closure characteristic of thermally responsive ion track membranes. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B***, v. 151, p. 146-153, may. 1999.
- [8] MARTIN, C., Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach. ***Science***, USA, v. 266, p. 1961-1966, dec.1994.
- [9] CHEN, J., KÖNENKAMP, R., Vertical nanowire transistor in flexible polymer foil. ***Applied Physics Letters***, v.82, n.26, p. 4782-4784, jun. 2003.
- [10] QUIST, A.P., et al., Site-selective molecular adsorption at nanometer-scale MeV-atomic-ion-induced surface defects, ***J. Coll. And Interface Sci***, v.189, p. 184-187, 1997.
- [11] RIGO, S., ***Silica Films on Silicon***. North Holland: Elsevier Science Publishers B.V., 1986.
- [12] CALLISTER, W. D., ***Ciência e Engenharia de Materiais***. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC editora, 2002.
- [13] BON, A. M. T., SANTOS, A. A. S., ***Citações e referências a documentos eletrônicos***. Disponível em <http://www.fundacentro.gov.br/SES/silica_base_2.asp> Acesso em: 15 out. 2004.
- [14] CEROFOLINI, G.F., MEDA, L., ***Physical Chemistry of, in and on Silicon***. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1989.
- [15] GRUNTHANER, F. J., GRUNTHANER, P. J., Chemical and Eletronic Structure of the SiO₂/Si interface. ***Materials Science Reports***, v. 1, p. 65-160, nov. 1986.

- [16] DEVINE, R. A. B., Macroscopic and microscopic effects of radiation in amorphous SiO₂. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B***, North Holland, v. 91, p. 378-390, jun. 1994.
- [17] COURTNEY, T. H. ***Mechanical Behavior of Materials***. New York: McGraw Hill, 2000.
- [18] ZACHARIASEN, W. H., The atomic arrangement in glass, ***Journal of the American Chemical Society***, v. 54, p. 3841-3851, oct. 1932.
- [19] WOLF, S., TAUBER, R. N., ***Silicon Processing for the VLSI era***: vol.1. California: Lattice Press, 1999.
- [20] LOPES, J. M. J., ***Nanoestruturas Luminescentes de Ge e Sn em Camadas de SiO₂ Implantadas com Íons***. Porto Alegre: UFRGS, 2005. Tese (Doutorado em Física), Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- [21] GHANDHI, S. K., ***VLSI Fabrication Principles: Silicon and Gallium Arsenide***. Nova York: John Willey & Sons, 1994.
- [22] JAEGER, R. C., ***Introduction to Microelectronic Fabrication***: vol.5. USA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1993.
- [23] TESMER, J. R., NASTASI, M., ***Handbook of modern ion beam materials analysis***. Pittsburgh: MRS, 2001.
- [24] FARENZENA, L. S., ***Estudo de Defeitos de Superfície em Poliestireno e Modificação de Fulereno C₆₀, Irradiados com Íons Rápidos***. Porto Alegre:

UFRGS, 2001. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

[25] CHU, W. K., In: THOMAS, J.P.; Cachard, A. (Eds.), ***Energy loss of charged particles***: Material Characterization Using Ions Beams. New York: Plenum Press, 1978.

[26] ZIEGLER, J.F.; BIRSACK, J.P.; LITTMARK, U. ***The stopping and range of ions in solids***. New York: Pergamon Press, 1985.

[27] TOULEMONDE, M. et al., Swift heavy ions in insulating and conducting oxides: tracks and physical properties. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B***, North Holland, v. 91, p. 108-123, jun. 1994.

[28] TRAUTMANN, C. et al., Etching threshold for ion tracks in polyimide. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B***, v.116, p. 429-433, aug. 1996.

[29] FLEISCHER, R. L. et al, ***Nuclear Tracks in Solids***: principles & applications. London, 1975.

[30] LUCCHESI, R. R. Thermal spike model for heavy ion induced desorption from surfaces. ***Journal of Chemical Physics***, v. 86, p. 443-453, jan. 1987.

[31] AWAZU, K. et al., Structure of latent tracks created by swift heavy ion bombardment of amorphous SiO₂. ***Physical Review B***, v. 62, n. 6, p. 3689-3698, aug. 2000.

- [32] POINDEXTER, E. H., CAPLAN, P. J., Electron spin resonance of inherent and process induced defects near the Si/SiO₂ interface of oxidized silicon wafers. **J. Vac. Sci. Techno. A.**, v. 6, p. 1352-1357, may/jun. 1988.
- [33] MILANEZ, C. et al., Processing of nano-holes and pores on SiO₂ thin films by MeV heavy ions. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.206, p. 486-489, may. 2003.
- [34] WASER, R. **Nanoelectronics and Information Technology**; advanced electronic materials and novel devices. Germany: Wiley-VCH, 2003. p.249-272. cap. 10, Material Removing Techniques – Etching and Chemical Mechanical Polishing.
- [35] ZANETTE, S. I., CARIDE, A. O. As novas Imagens da Matéria. **Ciência Hoje**. v. 27, n.162, p.32-38, jul.2000.
- [36] MICROSCOPIA no novo milênio. **Revista CBPF**, Rio de Janeiro, p.39-41.
- [37] CHINAGLIA, E. F., **Caracterização nanoestrutural de filmes finos do grupo IV-B depositados por sputtering magnetron**. São Paulo: UFSP, 2002. Tese (Doutorado em Física), Instituto de Física, Universidade Federal de São Paulo, 2002.
- [38] DIGITAL Instruments, **Scanning Probe Microscopy**: Training Notebook, Version 3.0. Copyright, 2000.
- [39] MEYER, E., HUG, H., J., BENNEWITZ, R. **Scanning Probe Microscopy**; the Lab on a Tip. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.

- [40] **VEECO** instruments, disponível em: <<http://www.di.com/>> Acesso em: 09 nov. 2004.
- [41] VARISCO, P., **Uso de filmes finos de SiO_2 como detectores de íons pesados em baixas fluências**. Porto Alegre: PUCRS, 2003. Trabalho de conclusão de Bacharelado em Física, Faculdade de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2003.
- [42] MUSKET, R.G. et al., Vapor etching of ion tracks in fused silica. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 9, p. 5760-5764. may. 2002.
- [43] WEDLER, G., In: INOCÊNCIO, A. A., INOCÊNCIO, M. A. A. M., (Eds.), **Manual de Química Física**, ed. 4. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2001.
- [44] ATKINS, P. **Físico-Química - Fundamentos**. LTC, Rio de Janeiro, 2003.
- [45] CHTANKO, N. et al., Etched Single-Ion-Tracks Templates for Single Nanowire Synthesis. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 108, n.18, p. 9950-9954, (2004).

APÊNDICE I

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAS**

**Processamento de nanocavidades em óxido de silício
por bombardeio de íons individuais de alta energia**

Cláudia Milanez Silva

Porto Alegre, setembro de 2005.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)