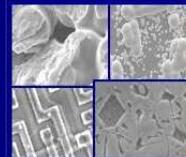




PUCRS

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

**FILMES FINOS DE SiO₂ NANOPOROSOS PRODUZIDOS POR
IRRADIAÇÃO IÔNICA: DEPENDÊNCIA COM A ENERGIA DE
IRRADIAÇÃO E PROPRIEDADES REFLETORAS**

ARÍCIA OLIVEIRA DALLANORA
(BACHAREL EM FÍSICA)

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

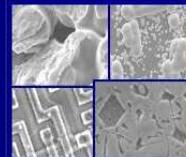
PORTO ALEGRE, AGOSTO DE 2007.



PUCRS

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

FILMES FINOS DE SiO₂ NANOPOROSOS PRODUZIDOS POR IRRADIAÇÃO IÔNICA: DEPENDÊNCIA COM A ENERGIA DE IRRADIAÇÃO E PROPRIEDADES REFLETORAS

Arícia Oliveira Dallanora
(Bacharel em Física)

Orientador: Prof. 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, AGOSTO DE 2007.

DEDICATÓRIA

*“Dedico este trabalho a minha amada família,
que sempre esteve ao meu lado, ao meu amor
Daniel e a todos os meus amigos.”*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha amada família pelo apoio incondicional, amor e carinho em todos esses anos. Essa conquista é para vocês. Agradeço ao meu noivo Daniel pelo amor, compreensão e amizade, sendo antes de tudo um grande amigo, no qual pude compartilhar momentos tristes e felizes. Agradeço a todos os meus amigos que comemoram comigo esta vitória, e que pude contar em todos os momentos. Obrigada por existirem em minha vida.

Gostaria de expressar minha gratidão ao professor Papaléo por todos os momentos agradáveis passados no laboratório. Obrigada pelo reconhecimento de meu esforço e por compartilhar de minhas conquistas. Tenho certeza que levarei teus ensinamentos por toda a minha vida. A todos os colegas e antes de tudo amigos que conquistei no laboratório: Gilson, Helena, Heron, Luis, Marcos, Rafael e Vivi; muito obrigada pelo carinho, preocupação e amizade. Agradeço ao programa de pós-graduação pela oportunidade e a todos os professores.

Enfim, MUITOOOOO OBRIGADA !!!

*“O valor das coisas não está no tempo que elas duram,
mas sim na intensidade com que acontecem.
Por isso existem momentos inesquecíveis,
coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis”.*
(Fernando Pessoa)

RESUMO

Íons de diferentes números atômicos e com energias entre 1 e 2200 MeV foram usados para bombardear em fluências baixas, filmes de SiO₂ crescidos termicamente sobre substrato de silício. Após a irradiação, os filmes foram submetidos a um ataque químico em solução aquosa de HF, produzindo buracos cônicos nesses filmes, com abertura que variaram de poucos nanômetros até ≈150 nm. Os filmes foram analisados por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de transmissão. O diâmetro das cavidades cônicas, o ângulo de cone, e a dispersão foram determinados em função da energia depositada pelos íons por unidade de comprimento (dE/dx) para uma condição de ataque fixa. As cavidades são observadas nas amostras irradiadas, apenas quando o poder de freamento eletrônico $(dE/dx)_e$ é maior que 200 eV/Å. Este limiar independe do valor do poder de freamento nuclear $(dE/dx)_n$ dos íons incidentes. Inicialmente, para energias baixas na zona do limiar, os poros têm contornos pouco definidos e uma distribuição de tamanhos relativamente grande (15 – 20%). Com o aumento do poder de freamento eletrônico, os poros aumentam de tamanho até um valor de saturação. O ângulo de cone dos poros e a distribuição de tamanhos modificam-se fortemente numa estreita faixa de dE/dx (entre 250 – 400 eV/Å). Nessa região de transição, o ângulo de abertura dos cones passa de ≈ 85° para 20°, e a dispersão de tamanhos baixa de ≈

20% para 4%. Para $(dE/dx)_e \geq 450 \text{ eV/\AA}$ a variação no tamanho, ângulo de cone e dispersão das cavidades é pequena, indicando que nesse regime as trilhas de danos são contínuas e de igual tamanho. A evolução da forma e tamanho das cavidades com o poder de freamento, esta associada com as modificações na estrutura de danos ao longo das trilhas iônicas, que passa de descontínua para contínua com o aumento do poder de freamento. Em baixas energias, aglomerados de defeitos são pouco prováveis e a trilha de danos não é revelável (isto é, não gera poro). Em energias intermediárias, flutuações na deposição de energia ocorrem, resultando na formação de trilhas descontínuas e uma alta dispersão de tamanhos nas cavidades processadas. Cálculos baseados no modelo “*thermal spike*” reproduziram satisfatoriamente os valores encontrados para os $(dE/dx)_{\text{limiar}}$, se a formação de uma zona fundida ao longo da trilha iônica é usada como critério de produção de trilhas reveláveis. As propriedades refletoras das camadas de SiO_2/Si nanoestruturadas por bombardeio iônico foram investigadas na região espectral de 350 – 1300 nm. Resultados preliminares indicam valores de refletância menores que as camadas sem poros e próximos de 15%.

ABSTRACT

Ions of different atomic number and with energies between 1 to 2200 MeV were used to bombard at low fluences, vitreous SiO₂ films thermally grown onto Si wafers. After the irradiation, the films were etched in aqueous HF solutions, producing conical holes, with openings that varied from 30 to ≈150 nm. The films were imaged by atomic force microscopy and transmission electron microscopy. The diameter of the conical cavities, the cone angle, and the size dispersion were determined as a function of the stopping power (dE/dx), for a fixed etching condition. The cavities are observed in the irradiated samples, only when the electronic stopping power (dE/dx)_e is larger than 200 eV/Å. This threshold is independent of the value of the nuclear stopping power of the incident ion. Initially, for low energies in the threshold regime, the pores have ill-defined contours and a distribution relatively large size distribution (15 – 20%). With increasing electronic stopping power, the pores increasing size until a saturation value is reached. The cone angle and hole size dispersion strongly in a narrow band of dE/dX (between 250 – 400 eV/Å). In this transition region, the half cone angle changed from ≈ 85° to 20°, and the dispersion of the hole size decrease from ≈ 20% to 4%. For (dE/dX)_e ≥ 450 eV/Å, the variation of the cavities diameter, cone angle and size dispersion are small, indicating that the

damage tracks are continuous and the similar sizes in this regime. The evolution of the form and size of the cavities with stopping power is associated with the modifications in the damage structure along the ion tracks that changes from discontinuous to continuous with increase stopping powers. At low energies, defect clusters are not formed and the damage tracks are not etchable. At intermediate energies, fluctuations in the energy deposition occur, resulting in the formation of discontinuous tracks and a large size dispersion of the processed cavities. Calculations based on the thermal spike model reproduced satisfactorily the values found for $(dE/dx)_{\text{threshold}}$, if the formation of a melt zone throughout the ion tracks is used as the criterion for the production of an etchable track. The reflectance of the nanostructure SiO_2/Si layers was investigated in the spectral region of 350 – 1300 nm. Preliminary results indicated that the reflectances of the porous layers are smaller than the unprocessed SiO_2 films, reaching values close to 15%.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	3
AGRADECIMENTOS	4
RESUMO.....	6
ABSTRACT.....	8
SUMÁRIO	10
LISTA DE SÍMBOLOS	12
LISTA DE FIGURAS	14
LISTA DE TABELAS	18
1 INTRODUÇÃO	20
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1 Estrutura e propriedades do SiO₂.....	23
2.1.1 Crescimento térmico de camadas de SiO ₂ sobre Si.....	26
2.2 Interação de íons de alta energia com a matéria.....	29
2.2.1 Mecanismos de interação.....	29
2.2.2 Trilhas iônicas	35
2.2.3 Defeitos induzidos pela radiação.....	39
2.2.4 Revelação das trilhas	40
2.3 Refletância	43
2.4 Princípio de funcionamento das técnicas de caracterização utilizadas.....	46
2.4.1 Microscópio de força atômica (MFA).....	46
2.4.2 Microscópio eletrônico de transmissão (MET).....	48
2.4.3 Espectrofotometria	50
3 METODOLOGIA	52
3.1 Coleta de dados.....	52
3.2 Crescimento dos filmes	53
3.2.1 Medidas de espessuras dos óxidos e taxa de remoção	53

3.2.2 Limpeza dos substratos.....	55
3.3 Irradiação das amostras	56
3.3.1 O implantador iônico.....	56
3.3.2 Condições de irradiação.....	58
3.4 Processo de ataque químico.....	61
3.5 Caracterização por microscopia	63
3.5.1 Tratamento e análise dos dados	64
3.6 Medidas de refletância.....	66
4 RESULTADOS.....	68
4.1 Formação das cavidades.....	68
4.1.1 Efeito da ponta na morfologia aparente.....	69
4.2 Dependência do tamanho das cavidades com a energia do feixe.....	71
4.2.1 A região de limiar: perda de energia mínima para a formação dos poros	73
4.2.2 Variação do tamanho das cavidades com o dE/dx acima do limiar.....	75
4.3 Análise da dispersão de tamanho dos nanoporos.....	78
4.4 Ângulo de meio cone em função da energia do feixe de íons	82
4.4.1 Efeito do poder de freamento nuclear	86
4.5 Critério para a formação de trilhas iônicas reveláveis.....	89
4.5.1 Modificações estruturais.....	89
4.5.2 Modelo “ <i>thermal spike</i> ”	90
4.6 Refletância das camadas porosas.....	94
4.6.1 Controle da porosidade	94
4.6.2 Refletância de óxido de diferentes espessuras	96
4.6.3 Refletância de amostras irradiadas	98
4.7 Possíveis linhas de ação para a continuidade da pesquisa.....	102
CONCLUSÕES	104
REFERÊNCIAS.....	107
APÊNDICE.....	113

LISTA DE SÍMBOLOS

HCl	Ácido Clorídrico
HF	Ácido Fluorídrico
H ₂ O	Água
H ₂ O _{DI}	Água deionizada
R _p	Alcance projetado
Al	Alumínio
α	Ângulo interno da ponta de uma sonda de MFA
β	Ângulo de meio cone
θ	Ângulo de ligação flexível entre a ligação Si-O-Si
Ar	Argônio
As	Arsênio
C	Carbono
CASP	<i>Convolution approximation swift particles</i>
ρ	Densidade
ϵ_c	Densidade de energia crítica
ϵ_{el}	Densidade de energia eletrônica
CVD	Deposição por vapor químico
S	Enxofre
F	Flúor
NaOH	Hidróxido de Sódio
n	Índice de refração
I	Intensidade
ICRU	<i>International Commission on Radiation Units</i>

H_λ	Irradiância espectral
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão (<i>Transmission Electronic Mycroscopy</i>)
MFA	Microscópio de Força Atômica (<i>Atomic Force Mycroscopy</i>)
N_2	Nitrogênio
Z_{ion}	Número atômico do íon
Au	Ouro
SiO_2	Óxido de Silício
H_2O_2	Peróxido de Hidrogênio
(dE/dx)	Perda de energia por unidade de comprimento
$(dE/dx)_e$	Poder de freamento eletrônico
S_e	Poder de freamento eletrônico
$(dE/dx)_n$	Poder de freamento nuclear
S_n	Poder de freamento nuclear
S_T	Poder de freamento total
$(CF_2)_n$	Politetrafluoretileno
SRIM	Programa de simulação de interações íon - alvo (<i>Transport of Ions in Matter</i>)
r_i	Raio da infratrilha
r_u	Raio da ultratrilha
$R_{fusão}$	Raio da zona fundida
R	Refletância
ρ_λ	Refletância hemisférica monocromática
R_{rel}	Refletância relativa
SPM	<i>Scaning Probe Mycroscopy</i>
Te	Telúrio
U	Urânio
v_B	Velocidade de remoção de volume (<i>bulk</i>)
v_T	Velocidade de remoção nas trilhas
v_{ion}	Velocidade do íon

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Representação espacial da unidade SiO_4^{-4} , estrutura básica do SiO_2 .
Fonte: RIGO [12].....23
- Figura 2 Desenho esquemático das diferenças de estruturas: (a) SiO_2 amorfo. (b) SiO_2 cristalino. Fonte: COURTNEY [13].24
- Figura 3 Ilustração do ângulo de ligação flexível Si – O – Si que liga o tetraedro SiO_4^{-4} no SiO_2 . Adaptado de DEVINE [7].....25
- Figura 4 Representação esquemática da ponte de ligação num anel de 4 membros no SiO_2 : (a) com um ângulo de $160,5^\circ$ na forma planar e (b) com o ângulo reduzido para $\sim 145^\circ$ na forma puxada. Fonte: DEVINE [7].....26
- Figura 5 Formação da camada de óxido de silício por oxidação térmica. Adaptado de JAEGER [16].....28
- Figura 6 Poder de freamento eletrônico e nuclear para íons de Au em alvo de SiO_2 . Dados de simulação do programa SRIM¹ 2003. As linhas tracejadas indicam algumas energias dos feixes de íons utilizados neste trabalho para bombardear as amostras de SiO_2 (1, 10, 118 e 2200 MeV).31
- Figura 7 Trajetória de íons de Au em alvo de SiO_2 com espessura de 500 Å. (a) Íons de Au com energia de 50 keV (b) Íons de Au de 50 MeV. Simulações feitas no programa SRIM¹ 2003, utilizando uma trajetória em cada caso.33
- Figura 8 Simulação de eventos de ionização induzidos por um íon de Argônio de 10 MeV/u em Policarbonato Kapton, calculado por um código de monte Carlo. (a) projeção perpendicular e (b) ao longo da trajetória do íon. Fonte: TRAUTMANN [25]. (c) Modelo simplificado da trilha com geometria cilíndrica.38
- Figura 9 Sumário dos defeitos intrínsecos no SiO_2 amorfo e seus supostos precursores. FONTE: DEVINE [7].....39

- Figura 10 Esquema da geometria da trilha após o ataque químico. 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.....42
- Figura 11 (a) Reflexão especular (superfície lisa) e (b) Reflexão difusa (superfície irregular). (c) Representação esquemática de uma reflexão especular (onde $\theta = \psi$). Fonte: [31].44
- Figura 12 Esquema de Funcionamento de um MFA (modificado). Fonte: [35]47
- Figura 13 Amplitude de oscilação da ponta. (A) ponta longe da superfície e (B) ponta próxima à superfície.....48
- Figura 14 Representação de uma reflexão difusa ideal (a), e de uma reflexão difusa com componente direcional (b). Fonte: [32].....51
- Figura 15 Evolução da espessura (d) do SiO_2 exposto a uma solução de $\text{HF}= 4\%$ em função do tempo de ataque. Espessura inicial da camada obtida por oxidação seca é de 600 nm. A curva sólida é um ajuste linear do tipo ($d = 600 - v_b.t$).....54
- Figura 16 Evolução da espessura (d) do SiO_2 exposto a uma solução de $\text{HF}= 4\%$ em função do tempo de ataque. Espessura inicial da camada obtida por oxidação úmida é de 490 nm. A curva sólida é um ajuste linear do tipo ($d = 490 - v_b.t$).....55
- Figura 17 Foto do acelerador de partículas Tandetron da UFRGS, indicando a posição do “stripper”, local onde ocorre a troca de carga (modificado). Fonte: www.if.ufrgs.br (acesso em 20/05/06).....57
- Figura 18 Desenho esquemático do sistema de varredura do acelerador Tandetron.58
- Figura 19 (A) Imagem planar de uma superfície já com os poros formados. (B) Seção transversal AA', através de um poro da imagem (A). (C) Desenho esquemático de um buraco cônico indicando o diâmetro, profundidade e o ângulo de meio cone β do nanoporo processado.65
- Figura 20 (a) Espectrofotômetro UV/VIS/IR, marca PerkinElmer, modelo 950 Lambda. Fonte: [38]. (b) Visualização da geometria do porta-amostra utilizado nas medidas.66
- Figura 21 Visualização da geometria óptica de uma esfera integradora, quando é medida a refletância angular hemisférica. Fonte: [44] Adaptado.67
- Figura 22 Imagens de MFA de amostras de SiO_2 ; (a) antes da irradiação; (b) após irradiação com íons de ^{197}Au de 20 MeV, numa fluência de $\approx 5 \times 10^8$ íons/ cm^2 ; (c) após irradiação e ataque químico com $\text{HF}= 4\%$ por 7 minutos. A escala de altura cobre valores entre 0 e 20 nm nas imagens (a) e (b) e 0 e 50 nm na imagem (c).69

- Figura 23 Imagens de MFA de uma mesma amostra de SiO_2 , irradiada com íons de ^{197}Au de 20 MeV e submetida a ataque químico com $\text{HF}= 4\%$ por 7 minutos. As varreduras ($2\ \mu\text{m}$) foram feitas no mesmo dia, mas com pontas diferentes. (A) Imagem obtida com uma ponta aguda. (B) Imagem obtida com uma ponta abaloada..... 70
- Figura 24 Imagens de MFA das amostras irradiadas com íons de ^{197}Au de energias de: a) 1 MeV, b) 2 MeV, c) 3 MeV, d) 4 MeV, e) 5 MeV, f) 10 MeV, g) 20 MeV, h) 50 MeV, i) 85 MeV, j) 118 MeV e k) 2200 MeV. O ataque químico foi feito com $\text{HF}= 4\%$, por 5 minutos. Nas imagens a) até f) a escala de altura variou entre 0 e 50 nm. Nas imagens g) até k) a escala de altura variou entre 0 e 80 nm. 72
- Figura 25 Imagens de MFA, das amostras irradiadas com íons de número atômicos diferentes e energia específica de 0,1 MeV/u. a) 1,9 MeV ^{19}F , b) 3,2 MeV ^{32}S , c) 7,5 MeV ^{75}As , d) 13MeV ^{130}Te , e) 20 MeV ^{197}Au . Todas as amostras foram atacadas com $\text{HF}= 4\%$ por 5 minutos. A fluência de irradiação ficou em torno de 10^9 íons/ cm^2 . A escala de altura nas imagens variou entre 0 e 20 nm..... 73
- Figura 26 Imagens de microscopia de força atômica de filmes de SiO_2 : (a) não irradiado e atacado com $\text{HF}= 4\%$ por 5 minutos; (b) irradiados com íons de ^{197}Au de 2 MeV, atacado com $\text{HF}= 4\%$ por 5 minutos. A escala de altura variou entre 0 e 12 nm. As curvas à direita das imagens são secções transversais ao longo das linhas tracejadas. 74
- Figura 27 Gráfico do diâmetro médio das cavidades em função do poder de freamento eletrônico. Círculos pretos representam íons de ^{197}Au e os círculos abertos representam íons com velocidades constantes (0,1 MeV/u). 77
- Figura 28 Gráfico da dispersão do diâmetro em função do poder de freamento eletrônico. Círculos pretos representam íons de ^{197}Au e os círculos abertos representam íons com velocidades constantes (0,1 MeV/u). Destaca-se uma dispersão maior nas energias de 10 e 20 MeV..... 79
- Figura 29 (A) Trilha latente contínua para todo z. (B) Após o ataque químico, observa-se a formação de poros cônicos com tamanhos diferentes. As regiões para os quais $\epsilon_D > \epsilon_C$ aparecem na cor cinza. 80
- Figura 30 Secção transversal das cavidades após a irradiação com íon de ^{197}Au de diferentes energias. a) e b) Perfil dos buracos para as energias de 1 e 2 MeV, visto no MFA. c) e d) Perfil dos buracos para as energias de 5, 10 e 20 MeV ^{197}Au , visto no MET. 83
- Figura 31 Gráfico do ângulo de meio cone β dos nanoburacos em função do poder de freamento eletrônico. Círculos pretos representam íons de ^{197}Au e os círculos abertos representam íons com velocidades constantes. O símbolo quadrado representa valores obtidos pela microscopia eletrônica de transmissão. 86

- Figura 32 Gráfico do poder de freamento para íons de ^{197}Au com energia entre $1 \leq E \leq 20$ MeV em função do diâmetro das cavidades. Símbolo quadrado preto representa o poder de freamento eletrônico e o quadrado aberto o poder de freamento total. Nesta figura, é evidente a baixa influência do regime nuclear na formação de estruturas reveláveis pelo ataque químico.88
- Figura 33 Raios extraídos do modelo “*thermal spike*” para irradiações com íons de ^{197}Au e poder de freamento (eletrônico, nuclear e total) para o SiO_2 em função da energia do feixe incidente.93
- Figura 34 Imagens de MFA das amostras de SiO_2 produzidas por oxidação seca. Todas foram irradiadas com íons de ^{197}Au de 20 MeV, e atacadas quimicamente (HF= 4%, t= 5 min). (a) $\phi=1 \times 10^8 = 8,1 \times 10^8$ íon/cm² (b) $\phi=1 \times 10^9 = 3,6 \times 10^9$ íon/cm², (c) $\phi= 5 \times 10^9$ íon/cm² Neste caso, o parâmetro variável foi a fluência dos íons. Para as imagens a escala de altura variou entre 0 e 80 nm.95
- Figura 35 Gráfico da refletância relativa (R_{rel}) de uma amostra referência (não-irradiada), espessura de óxido inicial de 600 nm.97
- Figura 36 Gráfico da refletância relativa (R_{rel}) de uma amostra referência (não-irradiada), espessura inicial de 490 nm.97
- Figura 37 Gráfico da refletância relativa (R_{rel}) de amostras de SiO_2 (espessura final de 288 nm) irradiadas com íons de ^{197}Au de 20 MeV e com fluências (íons/cm²) distintas. Todas as amostras foram atacadas com HF= 4% por 13 minutos.98
- Figura 38 Gráfico da refletância relativa (R_{rel}) de amostras de SiO_2 (490 nm) irradiadas com 20 MeV ^{197}Au , $\phi= 8,0 \times 10^8$ íons/cm². Todas as amostras foram atacadas com HF= 4% e tempos diferentes. Na legenda é apresentada a espessura de óxido restante para cada caso.....99
- Figura 39 Gráfico da refletância relativa (R_{rel}) de uma amostra de SiO_2 (490 nm) irradiada com 20 MeV ^{197}Au , $\phi= 1 \times 10^8$ íons/cm². Esta amostra foi atacada primeiramente com HF= 4% por 15 minutos e posteriormente, atacada com NaOH = 0,8 molar por 3 minutos..... 100
- Figura 40 Gráfico da refletância relativa (R_{rel}) de uma amostra de SiO_2 (600 nm), irradiada com 20 MeV, $\phi= 5 \times 10^9$ íons/cm² e atacada com HF= 4% por 13 minutos. Nesta amostra, depositamos diferentes espessuras de filme anti-reflexo de MgF_2 101
- Figura 41 Representação esquemática das futuras propostas. Partindo de um filme já irradiado e atacado quimicamente (A) e (B), novas irradiações podem ser feitas, como mostra as imagens (C) e (D). A imagem (B) representa uma irradiação com ângulo de incidência de 45° 103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Características estruturais das formas cristalinas polimórficas do SiO ₂ . Fonte: RIGO [12].....	24
Tabela 2 Propriedades químicas, físicas, e elétricas do óxido de silício amorfo.....	28
Tabela 3 Valores da velocidade (v), alcance projetado (R_p), poder de freamento eletrônico (S_e), poder de freamento nuclear (S_n), poder de freamento total (S_{total}) de diferentes íons (^{197}Au 1 – 2200 MeV) em amostras de SiO ₂ ($\rho=2,25 \text{ g/cm}^3$). As energias de 1 a 2200 MeV são íons de ^{197}Au . Ao final da tabela outros íons utilizados neste trabalho são indicados entre parênteses (^{19}F , ^{32}S , ^{75}As , ^{130}Te). Estes íons juntamente com íons de 20 MeV ^{197}Au têm energia específica de 0,1 MeV/u e definem o grupo com velocidade constante (0,44 cm/ns).	34
Tabela 4 Valores de energia específica, dos raios da infratrilha (r_i) e da ultratrilha (r_u) para íons de ^{197}Au em alvo de SiO ₂	37
Tabela 5 Dados gerais referentes aos tipos de oxidação térmica.	53
Tabela 6 Quadro geral dos parâmetros de irradiação, dos grupos de amostras de SiO ₂	59
Tabela 7 Parâmetros das irradiações realizadas com íons de ^{197}Au (Grupo A).	60
Tabela 8 Irradiações realizadas a velocidade constante (0,1 MeV/u) em filmes de SiO ₂ com íons de números atômicos diferentes (Grupo B).	60
Tabela 9 Parâmetros de irradiação para as amostras do Grupo C.	61
Tabela 10 Valores do diâmetro médio das cavidades formadas nas amostras de SiO ₂ irradiadas com diferentes energias e submetidas a um processo de ataque químico com solução aquosa de HF= 4% por 5 minutos.	76
Tabela 11 Energias selecionadas no implantador de íons para uma tensão de 2,5 MV.	81

Tabela 12 Possíveis energias (E_k), que passariam pelo “filtro de energia/massa”. O fator de separação dos íons no magneto ($E_k^{1/2}/q$) é igual para todos os casos.	82
Tabela 13 Valores médios do ângulo de meio cone (β) dos poros em função da energia do íon incidente.....	84
Tabela 14 Comparação entre a fluência nominal do acelerador e a fluência medida para filmes de SiO_2 e Policarbonato.	96

1 INTRODUÇÃO

*“A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original”.*
(Albert Einstein)

A radiação iônica, isto é, aquela composta de íons pesados de alta energia, tem sido utilizada nos mais variados campos da ciência e tecnologia. Uma das aplicações tradicionais dos íons pesados é a implantação iônica para a dopagem do silício, uma das etapas da fabricação de circuitos integrados da multibilionária indústria da microeletrônica [1]. Usos mais recentes de íons de alta energia incluem a radioterapia por íons pesados no tratamento do câncer [2], a produção de nanoestruturas a partir da irradiação com íons individuais [3-4], além de uma vasta gama de técnicas de caracterização de materiais baseados em feixes de íons [5]. Em particular, o desenvolvimento de métodos e processos de estruturação de materiais na escala nanométrica são de grande importância para o desenvolvimento de novos dispositivos miniaturizados [1,5].

A estruturação de materiais na escala nanométrica a partir de feixe de íons pode ser obtida através das modificações locais induzidas pela passagem de íons individuais (trilhas iônicas) ou por implantação iônica em altas doses [3,6-7]. Neste trabalho, focamos nos efeitos produzidos por íons individuais. As trilhas

iônicas são os sítios de deposição de energia por cada íon ao longo da sua trajetória no material, produzindo uma zona cilíndrica de alguns nanômetros de diâmetro em torno do caminho do íon [1,7-8]. Para íons pesados de energia da ordem de dezenas a centenas de MeV, a densidade de ionização ao longo das trilhas é altíssima, resultando em taxas de transferência de energia da ordem de 500 – 10000 eV/Å. É o alto confinamento espacial da energia depositada por íons pesados, que torna o bombardeamento com íons energéticos individuais muito útil como um método para o processamento de materiais na escala de nanômetros [9].

Devido aos danos (e.g. desordem atômica e quebra de ligações químicas) criados ao longo das trilhas, o material nesta região fica mais suscetível ao ataque por reagentes químicos. Isso torna possível a remoção preferencial de material ao longo das trilhas iônicas em comparação com zonas não atingidas pela radiação, fazendo com que buracos diminutos apareçam na superfície do material irradiado. A técnica de remoção descrita acima pode ser usada para gerar superfícies porosas com baixa dispersão de tamanho de poros. Devido ao tamanho submicrométrico destes poros, diversas aplicações das trilhas de íons foram concebidas para a síntese de materiais nanoestruturados, que englobam, entre outros, a construção de nanofios, de estruturas de multicamadas magnéticas [10], e a síntese de nanotubos de polímeros. Além disso, as cavidades geradas podem ser utilizadas como máscara para litografia e para a produção de filtros [1,6].

O presente trabalho concentra-se no estudo sistemático da formação de cavidades no SiO₂ a partir das trilhas iônicas. Inicialmente investigamos a influência da energia dos íons na morfologia das cavidades. Utilizando diferentes aceleradores de partículas (Brasil, Argentina e Alemanha), os filmes foram expostos a feixes de íons pesados de Au de diferentes energias (1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 50, 85, 118, e 2200

MeV) e íons com números atômicos diferentes (^{19}F , ^{32}S , ^{75}As , ^{13}Te , ^{197}Au). Num segundo momento, com base nesse estudo, avaliamos as propriedades refletoras das superfícies porosas nanoestruturadas para uma energia de irradiação fixa. Para tanto, variamos a fluência de irradiação e as condições de ataque químico das amostras.

Esta dissertação está subdividida em 5 capítulos. O capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica. A metodologia adotada é mostrada no capítulo 3. Os resultados e conclusões são discutidos nos capítulos 4 e 5, respectivamente. Parte dos resultados desta dissertação será publicado em revista internacional e o artigo é mostrado no apêndice A.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

“A alegria que se tem em pensar e aprender faz-nos pensar a aprender ainda mais”. (Aristóteles)

2.1 Estrutura e propriedades do SiO₂

Os silicatos são materiais formados basicamente de silício e oxigênio, que são os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre [11]. Quimicamente, o silicato mais simples é o dióxido de silício, ou sílica (SiO₂). Estruturalmente, consiste em um tetraedro com um átomo de silício no centro com orbitais sp³, vinculados a quatro átomos de oxigênio nos vértices, formando o íon (SiO_4^{-4}) (Figura 1). Cada átomo de oxigênio pertence a dois tetraedros e assim a dois átomos de silício, resultando na relação estequiométrica SiO₂.

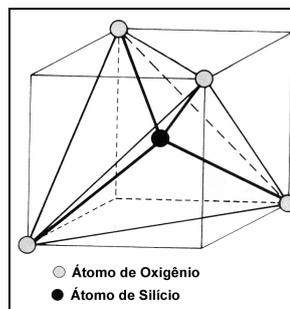


Figura 1 Representação espacial da unidade SiO_4^{-4} , estrutura básica do SiO₂.
Fonte: RIGO [12].

As estruturas cristalinas desse material são representadas a partir de diferentes arranjos estruturais de tetraedros de SiO_4^{-4} [12]. Diferentes arranjos estruturais (polimorfos) do SiO_2 ocorrem na natureza, sendo as três formas principais: o quartzo, a cristobalita e a tridimita, mostrados na Tabela 1. Essas três formas de sílica também são chamadas de sílica livre ou sílica não combinada para distingui-las dos demais silicatos. Neste trabalho, contudo, utilizamos o SiO_2 amorfo na forma de filmes finos crescidos sobre substrato de silício.

Tabela 1 Características estruturais das formas cristalinas polimórficas do SiO_2 .
Fonte: RIGO [12].

Forma Cristalina	Estrutura do Cristal	Ângulo da ligação Si – O – Si (graus)
Quartzo α	Trigonal	143,9
Quartzo β	Hexagonal	146
Cristobalita α	Tetragonal	148
Cristobalita β	Cúbico	152
Tridimita α	Ortorrômico	-
Tridimita β	Hexagonal	-

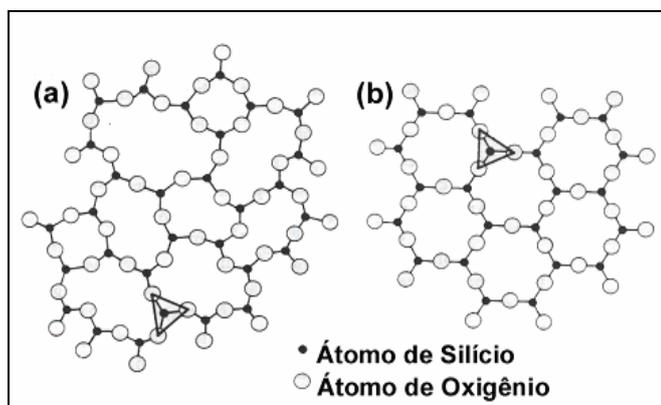


Figura 2 Desenho esquemático das diferenças de estruturas: (a) SiO_2 amorfo. (b) SiO_2 cristalino. Fonte: COURTNEY [13].

A configuração amorfa do SiO_2 (Figura 2) pode ser descrita como uma rede randômica de tetraedros [8], no qual o ângulo diedral θ da ponte do oxigênio (ligação Si – O – Si) é uma variável aleatória (Figura 3). Estudos mostram que o ângulo formado pela ligação entre os átomos de silício e oxigênio (Si – O – Si) varia entre 120° e 180° , sendo 144° o valor mais provável, segundo o modelo de Mozzi e Warren [7,12]. A aleatoriedade da rede está vinculada a ampla faixa de ângulos diedrais que podem descrever a orientação de 2 tetraedros, existindo fraca dependência da energia de ligação com o ângulo θ .

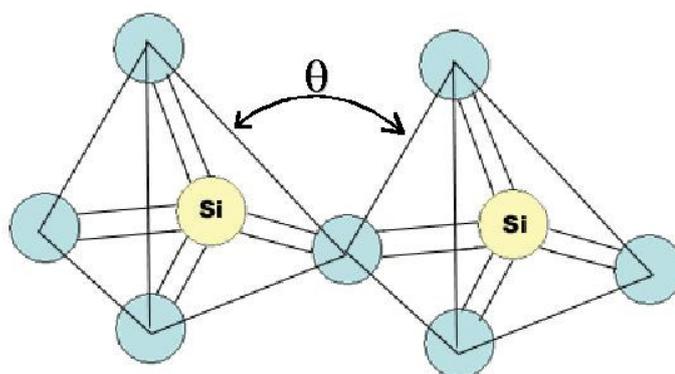


Figura 3 Ilustração do ângulo de ligação flexível Si – O – Si que liga o tetraedro SiO_4^{-4} no SiO_2 . Adaptado de DEVINE [7].

Os modelos estruturais para a sílica vítrea derivam do modelo de rede randômica contínua, primeiramente proposta por Zachariasen [12]. 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 4, pode ser visto um

exemplo de ligação de um anel de 4 membros nas formas planar e "pucker" com os seus diferentes ângulos [7].

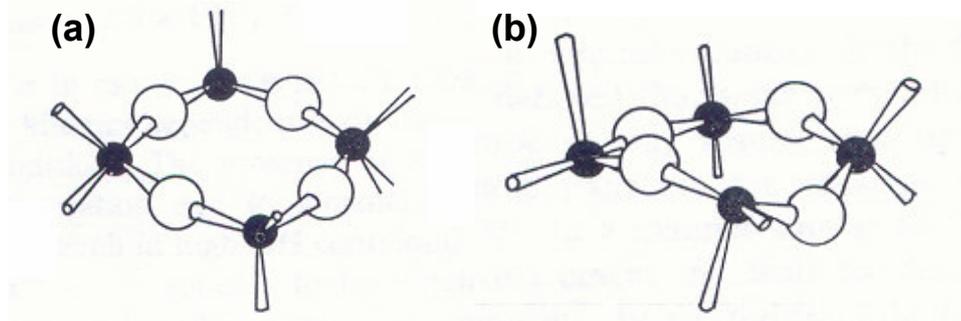


Figura 4 Representação esquemática da ponte de ligação num anel de 4 membros no SiO₂: (a) com um ângulo de 160,5° na forma planar e (b) com o ângulo reduzido para ~145° na forma puxada. Fonte: DEVINE [7].

2.1.1 Crescimento térmico de camadas de SiO₂ sobre Si

Existem diversas técnicas de deposição ou crescimento de camadas de SiO₂ na superfície do silício. Os processos mais utilizados são: a deposição por vapor químico (*CVD*), através da evaporação e do *sputtering*, e a oxidação térmica.

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 vapor na superfície do substrato [13,14].

A oxidação térmica é obtida aquecendo o silício a uma alta temperatura, em uma atmosfera que contém vapor de água (oxidação úmida) ou oxigênio puro (oxidação seca). A temperatura de oxidação típica varia de 800 a 1200°C [12]. A reação química na superfície do silício durante a oxidação térmica é:



No processo de oxidação úmida, por exemplo, a atmosfera de vapor de H_2O também pode levar à formação de grupos hidroxílicos ($\text{Si} - \text{OH}$) no interior da camada de SiO_2 , através da reação ($\text{H}_2\text{O} + \text{Si} - \text{O} - \text{Si} = \text{Si} - \text{OH} + \text{OH} - \text{Si}$) aumentando assim, a porosidade do óxido e desta forma enfraquecendo a rede amorfa do SiO_2 .

Na oxidação térmica, o silício é consumido enquanto que o óxido cresce. Cerca de $\approx 46\%$ do óxido cresce abaixo da superfície original do silício e a camada final do óxido, cresce 54% acima da superfície original [13]. O processo úmido de oxidação é mais rápido do que o processo seco, devido ao vapor d'água apresentar maior solubilidade sólida no SiO_2 que o O_2 seco (3×10^{19} moléculas/ cm^3 para o vapor H_2O e $5,2 \times 10^{16}$ moléculas/ cm^3 para O_2) [14,15].

A densidade do óxido varia de acordo com a sua estrutura e modo de formação. Para o quartzo cristalino, por exemplo, a densidade é de $2,65 \text{ g/cm}^3$ e para a sílica fundida crescida termicamente, sua densidade pode variar de $2,15 \text{ g/cm}^3$ para a oxidação úmida, a $2,25 \text{ g/cm}^3$ para a oxidação térmica seca [12].

O óxido de silício térmico possui camadas de alta qualidade que podem ser crescidas com relativa facilidade, apresentando alta estabilidade térmica, dureza e resistência química (Tabela 2). Devido a sua condutividade térmica baixa, o SiO_2 é considerado um material naturalmente isolante, propriedade explorada para separar camadas diferentes de condutores com pouca interferência elétrica [16]. Em relação as suas propriedades ópticas, é um composto cristalino que transmite luz no regime do visível, apresentando um índice de refração de $\approx 1,46$.

Filmes finos de SiO_2 são fundamentais na indústria da microeletrônica, sendo usados geralmente como isolador em circuitos integrados. O alto ponto de fusão, estabilidade química e a possibilidade de processar estruturas porosas, torna este material vital em numerosas aplicações industriais e em sistemas catalíticos [17].

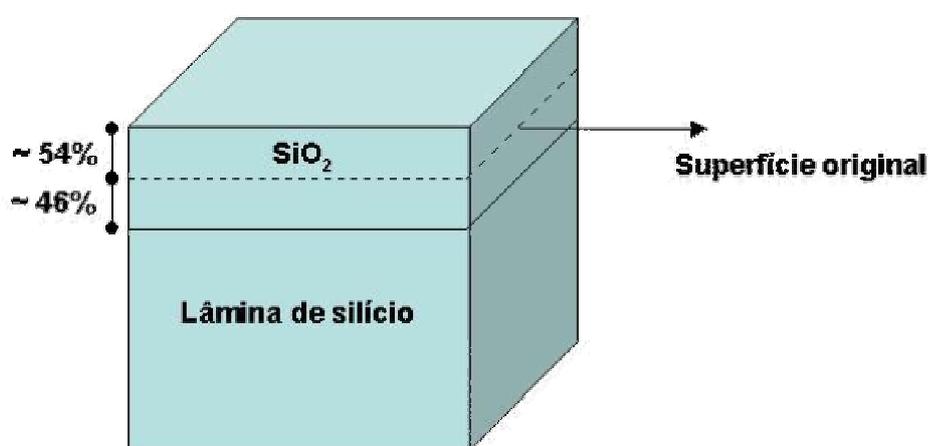


Figura 5 Formação da camada de óxido de silício por oxidação térmica. Adaptado de JAEGER [16].

Tabela 2 Propriedades químicas, físicas, e elétricas do óxido de silício amorfo.

<i>Fórmula química</i>	SiO_2
<i>Massa Molar (g/mol)</i>	60,1
<i>Densidade (g/cm³)</i>	2,0 – 2,3
<i>Índice de Refração (Oxidação Térmica)</i>	≈1,46
<i>Resistividade (Ω.cm)</i>	≈10 ¹²
<i>Condutividade Térmica (W/cm.K)</i>	0,01
<i>Difusidade Térmica (cm²/s)</i>	0,009
<i>Ponto de Amolecimento (°C)</i>	≈1650 , 1730 ^a

Fonte: RIGO [12].

^a Fonte: CALISTER [11].

2.2 Interação de íons de alta energia 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 tipo do íon e da composição do alvo [6].

A energia média perdida pelo íon incidente por unidade de comprimento percorrido é denominado de *poder de freamento* (dE/dx) e é dada por:

$$S(E) = \frac{dE}{dx}(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \quad (3)$$

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:

$$S(E) \equiv S_e(E) + S_n(E) \quad (4)$$

O freamento eletrônico (S_e) é a transferência de energia por unidade de comprimento, 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. Dessa forma, a energia é depositada no alvo na forma de excitação e/ou ionização do subsistema eletrônico. Esse processo é dominante em altas velocidades e os defeitos atômicos gerados,

ocorrem de forma indireta. O freamento nuclear tem como característica a transferência direta de “*momentum*” entre os íons e os núcleos do alvo, o que resulta no deslocamento dos átomos de suas posições de equilíbrio. Este processo é dominante a baixas velocidades e a energia recebida é convertida diretamente em movimento atômico [5].

A análise feita para determinar os poderes de freamento eletrônico e nuclear acima 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 para determinar o poder de freamento, conforme mostra a equação abaixo:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)^{A_m B_n} = \frac{m}{m+n} \left(\frac{dE}{dx}\right)^A + \frac{n}{m+n} \left(\frac{dE}{dx}\right)^B \quad (5)$$

onde, m é o número de átomos do elemento químico A; n é o número de átomos do elemento químico B. No presente trabalho, utilizamos como composto o SiO₂, 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 descrição teórica do processo de freamento eletrônico ainda não esta totalmente definida [18], existindo diversos modelos que tentam descrever a curva do poder de freamento em função da energia. Entre estes modelos podemos citar o modelo de Bethe, relação semi-empírica de Betz, o modelo de Firsov e o modelo semi – empírico sugerido por Brandt e Kitagawa [1,19].

O gráfico dos poderes de freamento eletrônico e freamento nuclear em função da energia, para um íon de Au incidindo em um alvo de óxido de silício pode

ser visto na Figura 6. Esses dados foram obtidos do programa de simulação SRIM¹ – *Stopping and Range of Ions in Matter* [20], capaz de simular a penetração e freamento de íons na matéria com qualquer par interagente íon-alvo. O simulador é em parte baseado no método de Monte Carlo, (para o poder de freamento nuclear) e em parte em ajustes a dados empíricos (freamento eletrônico). Observa-se que em baixas energias o poder de freamento nuclear (S_n) é dominante (curva azul), e em altas energias é o poder de freamento eletrônico (S_e) que predomina (curva vermelha).

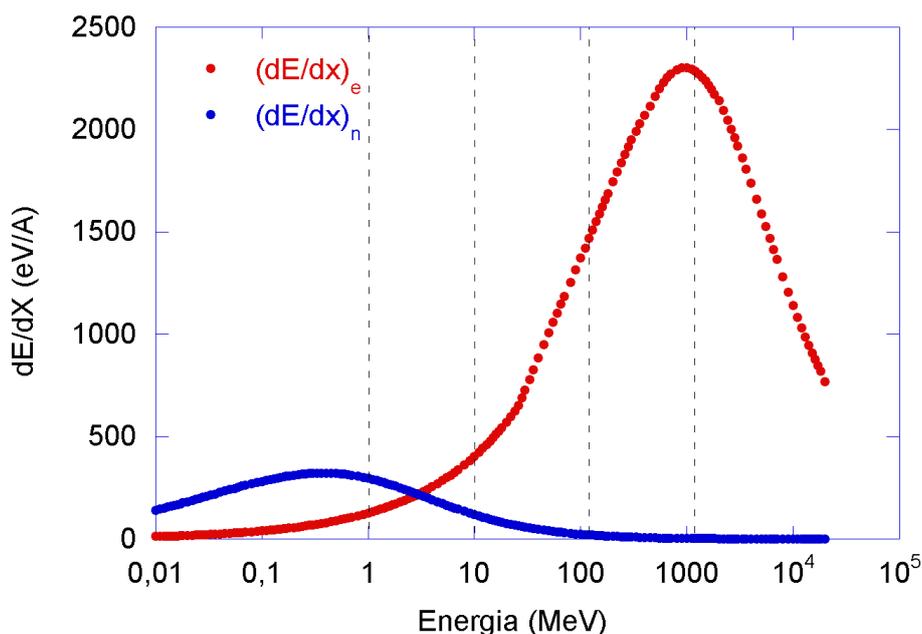


Figura 6 Poder de freamento eletrônico e nuclear para íons de Au em alvo de SiO₂. Dados de simulação do programa SRIM¹ 2003. As linhas tracejadas indicam algumas energias dos feixes de íons utilizados neste trabalho para bombardear as amostras de SiO₂ (1, 10, 118 e 2200 MeV).

¹ Disponível em: www.srim.org/#SRIM (Último acesso em 10 de maio de 2007). Fonte:[20].

O parâmetro utilizado como referência para a definição da importância relativa dos poderes de freamento é a velocidade de Bohr ($v_b=0,22$ cm/ns), que corresponde à velocidade mais provável do elétron no átomo de hidrogênio em seu estado fundamental [19]. Quando a velocidade de um íon é alta ($v_{ion} \gg v_b$), o mesmo deposita sua energia no sólido basicamente por interação com os elétrons do alvo e muito pouco com os núcleos atômicos, predominando o freamento eletrônico. Deste modo, o projétil é pouco desviado da sua trajetória retilínea pelo alvo (Figura 7 b). Isto é particularmente válido para íons de energia em torno de dezenas de MeV ou maior, (os chamados "íons rápidos") bombardeando filmes de até alguns micrômetros de espessura. Por outro lado, um íon no regime de predominância do freamento nuclear tem grande probabilidade de alteração de sua trajetória em grandes ângulos, através de uma colisão elástica, como por exemplo, pode ser visto na Figura 7 a.

Na Tabela 3, estão apresentados os valores de velocidade, do alcance projetado (R_p), dos poderes de freamento eletrônico (S_e), nuclear (S_n), e total (S_{total}) dos íons utilizados para irradiar as amostras de SiO_2 . Esses valores foram obtidos do algoritmo de simulação SRIM¹ 2003, do programa CASP² 3.2 (cálculos baseados na distribuição de carga de equilíbrio e usa tabelas baseadas em cálculos Hartree – Fock), de tabelas ICRU³ (cálculos baseados em código PASS – teoria da perturbação), e de valores experimentais apresentados por Paul⁴ [22].

² Disponível em: www.hmi.de/people/schiwietz/casp.html (Último acesso em 10 de maio de 2007).
Fonte: [21].

³ *Journal of the ICRU*, Vol 5 (2005), Report 73.

⁴ Valores experimentais do S_{total} para íons de ^{197}Au em carbono e alumínio extrapolados para a densidade do SiO_2 (dados em $MeVcm^2/mg$ foi convertido para eV/A). Fonte:[22].

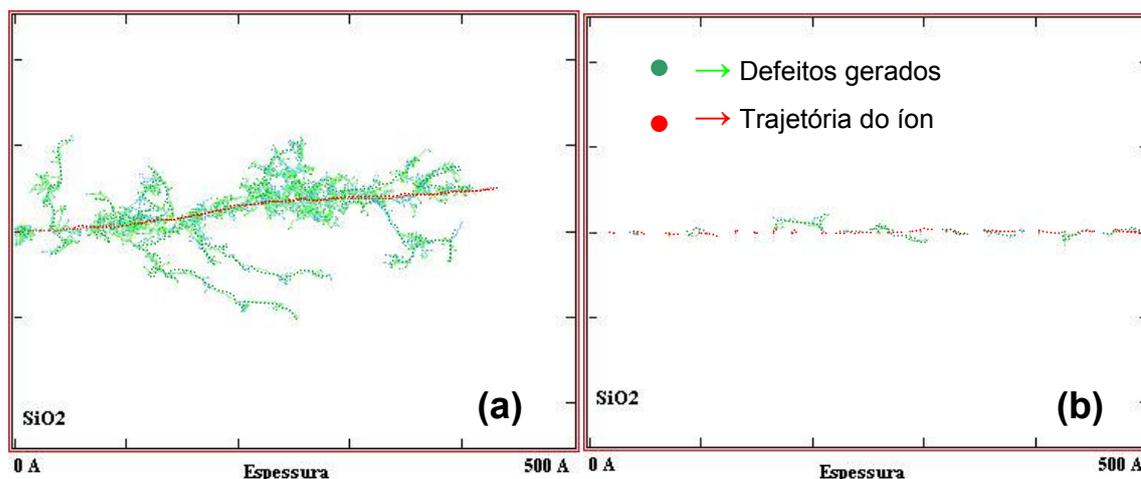


Figura 7 Trajetória de íons de Au em alvo de SiO₂ com espessura de 500 Å. (a) Íons de Au com energia de 50 keV (b) Íons de Au de 50 MeV. Simulações feitas no programa SRIM¹ 2003, utilizando uma trajetória em cada caso.

Encontramos estimativas diferentes entre o programa SRIM¹ 2003 e o programa CASP² 3.2 para o poder de freamento eletrônico (S_e) de íons pesados em velocidades baixas ($v < 0,05$ MeV/u), como é possível visualizar na Tabela 3. Os valores obtidos para os íons de Au variaram por um fator 2 para energias inferiores a 5 MeV, revelando incertezas inerentes a cada método de cálculo. Esta afirmação é congruente com a análise apresentada por Paul⁴, que compara curvas do S_e do carbono amorfo em função da energia do íon de ¹²C, entre os valores fornecidos pelos programas SRIM¹ 2003 e CASP² 3.2. Observando o gráfico em questão [22], os valores do S_e em baixas energias fornecido pelo programa CASP² 2003 são discrepantes, corroborando nossa afirmação. Portanto, neste trabalho, utilizamos os valores fornecidos pelo programa SRIM¹ 2003 para as simulações e construções dos gráficos. Contudo, é importante realçar as incertezas referentes ao S_e em baixas velocidades, o que é de relevância na discussão do limiar para a formação de trilhas iônicas no SiO₂, apresentada no capítulo 4.

Tabela 3 Valores da velocidade (v), alcance projetado (R_p), poder de freamento eletrônico (S_e), poder de freamento nuclear (S_n), poder de freamento total (S_{total}) de diferentes íons (^{197}Au 1 – 2200 MeV) em amostras de SiO_2 ($\rho=2,25 \text{ g/cm}^3$). As energias de 1 a 2200 MeV são íons de ^{197}Au . Ao final da tabela outros íons utilizados neste trabalho são indicados entre parênteses (^{19}F , ^{32}S , ^{75}As , ^{130}Te). Estes íons juntamente com íons de 20 MeV ^{197}Au têm energia específica de 0,1 MeV/u e definem o grupo com velocidade constante (0,44 cm/ns).

E (MeV)	V (cm/ns)	R_p (μm)	S_e (eV/Å)		S_e (eV/Å) ICRU ³	S_{total} (eV/Å) Exp. ⁴	S_n (eV/Å) SRIM ¹ 2003	S_{total} (eV/Å)	
			SRIM ¹ 2003	CASP ² 3.2				SRIM ¹ 2003	CASP ² + SRIM ¹
1	0,10	2,5	132				298	430	
2	0,14	4,8	164	27			252	416	279
3	0,17	7,2	190	45			217	407	262
4	0,20	9,6	209	67			193	402	260
5	0,22	12,0	224	91			174	398	265
10	0,32	24,7	265	214		^{392}C ^{312}Al	120	385	334
20	0,44	49,3	360	456		^{515}C ^{423}Al	78	438	534
50	0,71	97,7	810	977			41	851	1018
85	0,93	131,2	1192	1263			26	1218	1289
118	1,1	155,9	1400	1444			21	1421	1465
2200	4,7	1134,5	2031	2079			1,9	2033	2081
1,9 (^{19}F)	0,44	22,4	148	106	150		1,7	150	
3,2 (^{32}S)	0,44	22,5	216	191	210		4,7	221	
7,5 (^{75}As)	0,44	36,5	315	300			18	333	
13 (^{130}Te)	0,44	48,1	349	384			39	388	

2.2.2 Trilhas iônicas

Quando uma partícula atômica carregada e de alta energia (isto é com $v \gg v_b$) interage com um material, ocorre a produção de um grande número de ionizações diretas e indiretas, produzidas pelos elétrons secundários oriundos das ionizações primárias [3]. Em materiais condutores os estados excitados e ionizados são rapidamente relaxados ($\sim 10^{-15}$ s) devido a grande mobilidade dos elétrons. Contudo, em materiais dielétricos a relaxação eletrônica é lenta o suficiente para que parte desta energia eletrônica seja transferida para energia cinética de movimento atômico antes da trilha ser neutralizada. Nesse caso, defeitos atômicos (i.e. deslocamentos) e modificações químicas permanentes são produzidos no volume do material, ocorrendo a formação de regiões ou zonas danificadas de geometria cilíndrica em torno do caminho do íon [1,4-23]. Essas zonas danificadas 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. As trilhas iônicas foram observadas pela primeira vez em 1959, quando micrografias de mica contendo longas trilhas de danos, oriundas de fragmentos únicos da fissão do ^{235}U foram detectadas em imagens de microscopia eletrônica [23].

As trilhas iônicas podem ser divididas em duas regiões: as chamadas infratrilha ("*track core*" ou "*infratrack*") e ultratrilha ("*track halo*" ou "*ultratrack*") [6,9]. A infratrilha corresponde à zona onde as ionizações produzidas ocorrem diretamente pelo íon incidente. Seu raio, r_i , é usualmente pequeno, não mais que alguns ângstrons, e pode ser aproximado pela relação abaixo [24]:

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

Como resultado das ionizações primárias, são ejetados elétrons (chamados de 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 mais energéticos é usado para estimar o raio da ultratrilha, r_u [24]:

$$r_u \cong 840 \frac{E}{\rho m} \quad (7)$$

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

Os valores dos raios da infratrilha e da ultratrilha para as energias usadas no presente trabalho são apresentadas na Tabela 4. Para os cálculos, utilizamos massa do íon de Au correspondente a 197 u e densidade de 2,25 g/cm³ para óxido de silício. Vale salientar que, para o grupo de amostras irradiadas com íons de energia específica constante e igual a 0,1 MeV/u (1,9 MeV ¹⁹F, 3,2 MeV ³²S, 7,5 MeV ⁷⁵As, 13 MeV ¹³⁰Te) ambos valores do raio da infratrilha e da ultratrilha são teoricamente iguais, ou seja, $r_i = 2,1 \text{ \AA}$ e $r_u = 37,3 \text{ \AA}$ respectivamente.

Tabela 4 Valores de energia específica, dos raios da infratrilha (r_i) e da ultratrilha (r_u) para íons de ^{197}Au em alvo de SiO_2 .

Energia (MeV)	E/M (MeV/u)	r_i (Å)	r_u (Å)
1	0,005	0,5	1,9
2	0,01	0,7	3,8
3	0,015	0,8	5,7
4	0,020	0,9	7,6
5	0,025	1,1	9,5
10	0,05	1,5	18,9
20 ^a	0,1	2,1	37,9
50	0,25	3,4	94,7
85	0,4	4,4	161,1
118	0,5	5,2	223,6
2200	11,1	22,4	4169,2

^a Os valores de r_i e r_u neste caso também são válidos para todos os outros íons com 0,1 MeV/u.

Observa-se nas expressões (6) e (7) que o raio da infratrilha depende somente da velocidade do íon, enquanto que o raio da ultratrilha depende da velocidade do íon ao quadrado e da densidade do alvo. Portanto, r_u , aumenta muito mais que r_i à medida que a velocidade do íon aumenta (Tabela 4). A densidade de ionização e , portanto, o número de defeitos gerados é muito maior na infratrilha do que na ultratrilha. Tipicamente a densidade de energia depositada na ultratrilha decresce com $\frac{1}{r^2}$ [3,6-9] onde r é a distância radial ao centro da trilha. A densidade de energia eletrônica ε_{el} na infratrilha pode ser representada pela seguinte expressão [23]:

$$\varepsilon_{el} = \frac{S_e}{2\pi r_i^2} \left(1 + \frac{1}{1 + 2 \ln(r_u / r_i)} \right) \quad (8)$$

Para altas velocidades $r_u \gg r_i$ e $\epsilon_{el} = \frac{1}{2} \frac{S_e}{\pi r_i^2}$, ou seja, aproximadamente

50% da energia depositada concentra-se na infratrilha [23]. Para íons em baixas velocidades, em torno de 90% do poder de freamento total é depositado.

Na Figura 8, é mostrada 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 alta velocidade (10 MeV/u) em policarbonato (Kapton), resultando em um r_u de 400 nm [25]. Cada ponto na figura representa um evento de ionização produzido 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.

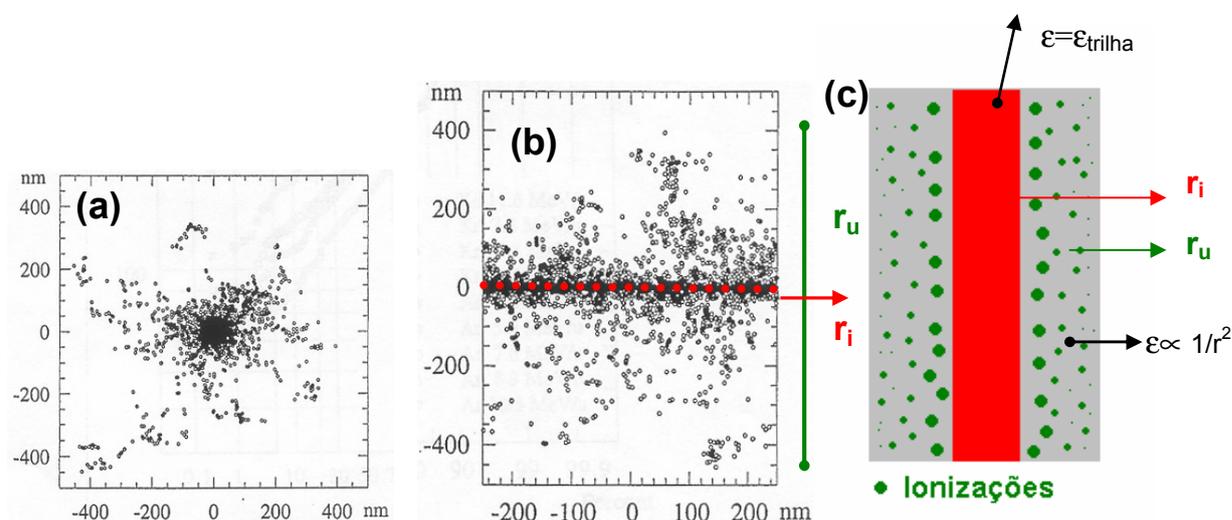


Figura 8 Simulação de eventos de ionização induzidos por um íon de Argônio de 10 MeV/u em Policarbonato Kapton, calculado por um código de monte Carlo. (a) projeção perpendicular e (b) ao longo da trajetória do íon. Fonte: TRAUTMANN [25]. (c) Modelo simplificado da trilha com geometria cilíndrica.

2.2.3 Defeitos induzidos pela radiação

A implantação de íons com **altas doses** produz em geral defeitos microscópicos no SiO_2 que podem ser classificados em dois tipos: centros de defeitos paramagnéticos e defeitos não-estequiométricos (como centros deficientes ou com excesso de oxigênio) [3]. Na Figura 9 é mostrada uma lista de defeitos relacionados ao SiO_2 amorfo e seus supostos precursores claramente identificados.

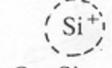
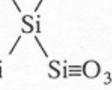
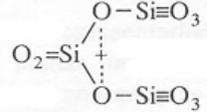
	Defeitos	Precursor
a	$\text{O}_3\equiv\text{Si}^{\cdot\cdot} + \text{Si}\equiv\text{O}_3$	$\text{O}_3\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv\text{O}_3$ $\text{O}_3\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv\text{O}_3$ $(\text{O}_3\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv\text{O}_3)^*$
b	$\text{O}_3\equiv\text{Si}^{\cdot}-\text{Si}\equiv\text{O}_3$	$\text{O}_3\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv\text{O}_3$
c	$\text{O}_3\equiv\text{Si}-\text{O}^{\cdot}$	$\text{O}_3\equiv\text{Si}-\text{OH}$ $(\text{O}_3\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv\text{O}_3)^*$
d	$\text{O}_3\equiv\text{Si}-\text{O}^-$	$\text{O}_3\equiv\text{Si}-\text{OH}$
e	$\text{O}_3\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}^{\cdot}$	$\text{O}_3\equiv\text{Si}^{\cdot} + \text{Si}\equiv\text{O}_3$
f	$\text{O}_3\equiv\text{Si} \quad \text{Si}\equiv\text{O}_3$  $\text{O}_3\equiv\text{Si} \quad \text{Si}\equiv\text{O}_3$	$\text{O}_3\equiv\text{Si} \quad \text{Si}\equiv\text{O}_3$  $\text{O}_3\equiv\text{Si} \quad \text{Si}\equiv\text{O}_3$
g	$\text{O}_3\equiv\text{Si}-\text{O}^+-\text{Si}\equiv\text{O}_3$ 	$(\text{O}_3\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv\text{O}_3)^*$ $(\text{O}_3\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{OSi}\equiv\text{O}_3)^*$
h	$\text{O}_3\equiv\text{Si}-\text{O}^{+\cdot}\text{Si}\equiv\text{O}_3$	$(\text{O}_3\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv\text{O}_3)^*$

Figura 9 Sumário dos defeitos intrínsecos no SiO_2 amorfo e seus supostos precursores. FONTE: DEVINE [7].

O centro E' ($\bullet\text{Si}\equiv\text{O}_3$), com estrutura química representada por um átomo de silício ligado a 3 átomos de oxigênio e com um elétron não pareado, é o defeito mais freqüente e mais estudado devido a sua facilidade de observação [3]. Na

implantação iônica, os centros deficientes de oxigênio são criados pelo deslocamento do átomo de oxigênio da ligação Si – O – Si [7].

De acordo com Devine [7], a energia depositada por deslocamentos nucleares é em geral, de 500 a 1000 vezes mais eficiente na criação de defeitos pontuais estáveis, do que a energia depositada por ionizações. Contudo, não observamos influência do freamento nuclear na formação de uma trilha de danos revelável, apenas do freamento eletrônico, o que mostra que defeitos pontuais não são muito importantes para a formação das trilhas. Os defeitos criados ao longo de uma única trilha iônica são muito complicados de se determinar. Ainda se sabe pouco sobre a estrutura de danos ao longo da trilha de um único íon [3]. Os resultados apresentados são em geral, extrapolações de medidas médias a partir de doses altas (i.e. número muito grande de íons).

2.2.4 Revelação das trilhas

É possível tornar visível as trilhas iônicas (i.e., as zonas danificadas) através da exposição do material irradiado a reagentes químicos adequados. 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 suscetível ao processo de ataque químico. Dessa forma, a remoção de material ao redor das trilhas iônicas ocorre mais facilmente do que em zonas não atingidas pela irradiação, de modo que, após a ação do revelador, as regiões de penetração de cada íon podem ser distinguidas individualmente por microscopia, sob a forma de buracos [4,26-27].

Os primeiros estudos sobre revelação de trilhas iônicas foram realizados em materiais orgânicos e utilizavam-se bases bastante concentradas no processo de ataque químico. Essas bases removiam com bastante eficiência o material na região danificada, tornando possível a visualização, em microscópios óticos, de buracos suficientemente grandes (vários μm de diâmetro). Estudos recentes mostraram que a microscopia de força atômica (MFA), pode ser utilizada como ferramenta na observação das trilhas latentes isoladas na superfície de diferentes tipos de materiais isolantes [28], sendo este o procedimento adotado neste trabalho.

A geometria final da trilha revelada, no caso mais simples é definida por uma ação simultânea de dois processos: uma dissolução química ao longo da trilha do íon com uma taxa de remoção v_T e um ataque geral da superfície com uma taxa menor chamada de v_B (“*bulk*”). Para materiais amorfos, como é o caso do SiO_2 , o ataque se dá de forma isotrópica e o formato dos poros resulta em formato cônico [1] (Figura 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 [1,4]:

$$z = (v_T - v_B)t \quad (9)$$

$$\text{sen } \beta = \left(\frac{v_B}{v_T} \right) \quad (10)$$

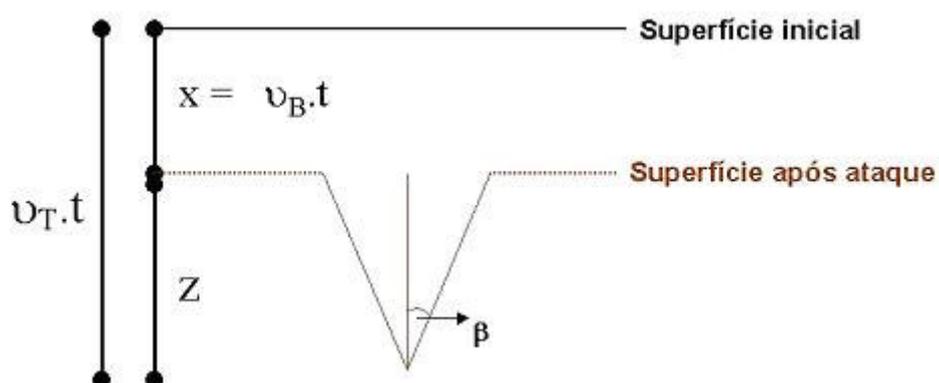


Figura 10 Esquema da geometria da trilha após o ataque químico. β é o ângulo de cone do poro, v_B é a velocidade de remoção da zona não irradiada, v_T é a velocidade de remoção da trilha, t é o tempo de ataque e z é a profundidade do poro.

Naturalmente, a eficiência do ataque-químico depende profundamente da reatividade da rede do SiO_2 amorfo, modificada na sua estrutura físico/química ao longo da trilha iônica [3]. Como salientado anteriormente, pouco se sabe dos detalhes da estrutura do SiO_2 ao longo da trilha dos íons. Pesquisas feitas por Awazu [3], propõem que anéis de três e quatro membros de unidades tetraédricas de SiO_4 são responsáveis pelo aumento da taxa de remoção química ao longo da trilha latente. Porém, nenhuma relação entre a taxa de remoção química e o aumento do número de defeitos pontuais E' e centros de oxigênio foram observados. Em particular, salienta-se na literatura [27], a importância da presença de defeitos estendidos ou aglomerados de defeitos, para que a formação de cavidades seja eficiente. Para que as trilhas iônicas possam ser reveladas, é necessário um valor mínimo de perda de energia (limiar), que é dependente da estrutura do material. Este mínimo é necessário para que os danos causados sejam suficientemente severos para a formação das trilhas reveláveis. Neste trabalho, apresentamos como critério para a produção de uma estrutura de danos revelável, a presença de uma densidade de energia crítica mínima (ϵ_C). Propomos que ϵ_C é a

densidade de energia crítica necessária para produzir uma “fusão” no SiO₂ amorfo, ou seja, $\epsilon_C=0,4$ eV/at (Ver capítulo 4).

2.3 Refletância

Quando a radiação eletromagnética passa de um meio para outro, ambos com diferentes índices de refração, uma parcela da radiação é dispersa na interface entre os dois meios. A refletância⁵ (R) representa a fração da luz incidente que é refletida na interface [11]:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (11)$$

onde I_0 e I_R são as intensidades do feixe incidente e refletido respectivamente.

Quando a incidência é normal à superfície, $\theta=0^\circ$:

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (12)$$

onde n_1 e n_2 são índices de refração dos meios em questão.

No caso de uma superfície irregular, a intensidade da radiação proveniente desta superfície, é refletida difusamente de forma regular em todos os sentidos angulares (Figura 11 b). Já, as superfícies polidas são aquelas que refletem especularmente a luz, como por exemplo, os espelhos (Figura 11 a). Nesse caso, o

⁵ Segundo referências pesquisadas, encontramos definições semelhantes de refletância e refletividade. Porém, algumas fontes [29,30] descrevem que a refletividade representa a fração da radiação incidente que é refletida na interface de uma amostra espessa. Esta expressão não considera as múltiplas reflexões e os efeitos de interferência, dependendo somente do índice de refração dos meios. A refletância representa a fração da radiação incidente que é refletida por amostras finas. Esta expressão considera as múltiplas reflexões e depende do índice de refração dos meios e da espessura da amostra.

feixe incidente está contido dentro de um ângulo sólido contínuo $d\omega$, e inclinado em um ângulo ψ com a normal da superfície e o feixe refletido inclinado com um ângulo θ com a normal da superfície (Figura 11 c) [31].

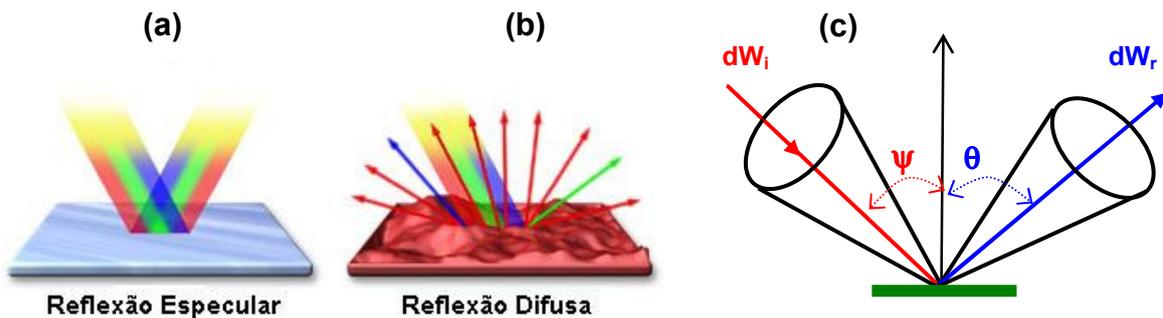


Figura 11 (a) Reflexão especular (superfície lisa) e (b) Reflexão difusa (superfície irregular). (c) Representação esquemática de uma reflexão especular (onde $\theta = \psi$). Fonte: [31].

Sendo H_λ , a irradiância espectral da radiação incidente, a fração da radiação refletida para o espaço hemisférico, é dado por [31]:

$$\rho_\lambda = \text{energia refletida}(t, A, \lambda) / H_\lambda \quad (13)$$

Onde ρ_λ é a refletância hemisférica monocromática. Para um material opaco, é evidente que a radiação incidente é absorvida ou refletida segundo a relação:

$$\alpha_\lambda + \rho_\lambda = 1 \quad (14)$$

A refletância hemisférica total ρ é considerada a fração da radiação incidente hemisférica total, refletida para o espaço hemisférico acima da superfície. Em termos da densidade de energia espectral incidente H_λ e da refletância monocromática ρ_λ , os fluxos refletidos e incidentes são representados como:

$$\int_0^{\infty} \rho_{\lambda} H_{\lambda} d\lambda \text{ e } \int_0^{\infty} H_{\lambda} d\lambda \quad (15)$$

Assim, a relação destas quantidades representa a refletância hemisférica total [31]:

$$\rho = \frac{\int_0^{\infty} \rho_{\lambda} H_{\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} H_{\lambda} d\lambda} \quad (16)$$

A magnitude da radiação refletida em uma direção particular é função do comprimento de onda e da distribuição espacial da radiação incidente para uma dada superfície [32]. As condições de superfície incluem fatores como, rugosidade, camadas de óxido e contaminações físicas e químicas [31]. No caso de materiais dielétricos, a estrutura de grãos do material, pode afetar as propriedades refletoras. Em comum com outras propriedades, ρ_{λ} depende do tipo de superfície, da temperatura e do comprimento de onda.

Considerando a distribuição espacial da radiação refletida por uma dada superfície, existem três distintas refletâncias direcionais, que podem ser classificadas de acordo com a maneira que a superfície é iluminada e a radiação refletida é coletada [31,32].

- 1) Refletância Angular Hemisférica ρ_{ah} . A radiação incidente é um feixe orientado em um ângulo específico relativo à normal da superfície, sendo coletada após múltiplas reflexões;
- 2) Refletância Hemisférica Angular ρ_{ha} . A radiação incidente é distribuída hemisfericamente, enquanto a radiação é coletada em uma direção angular específica.

- 3) Refletância Bi-angular ρ_{ba} . A radiação incidente é um feixe orientado em um ângulo específico relativo à normal da superfície, e a radiação refletida é coletada em um sentido angular específico.

2.4 Princípio de funcionamento das técnicas de caracterização utilizadas

2.4.1 Microscópio de força atômica (MFA)

O microscópio de Força Atômica foi desenvolvido em 1986, por Binning, Quate e Gerber com a colaboração entre IBM e a Universidade de Stanford, após observações de que a ponta (sonda) utilizada no STM exercia forças (da ordem das forças interatômicas) sobre a superfície da amostra [33]. O MFA utiliza estas forças para traçar o mapa topográfico da superfície que está sendo estudada. Além disso, essa nova técnica tornou possível a caracterização de amostras isolantes e dispensa a utilização de um sistema de vácuo [34].

Seu princípio de funcionamento é muito simples e sua melhor propriedade, não compartilhada com nenhum outro aparelho de observação na escala atômica, é a visão da superfície dos objetos em três dimensões. O sistema é composto basicamente por uma sonda (ponta bem afilada) fixada na extremidade de uma haste flexível ou “*cantilever*”, por um sistema piezoelétrico de varredura para movimentar a amostra ou a ponta; por um sistema de detecção do movimento da haste e por um sistema de realimentação para controlar a distância entre a ponta e a superfície da amostra (Figura 12).

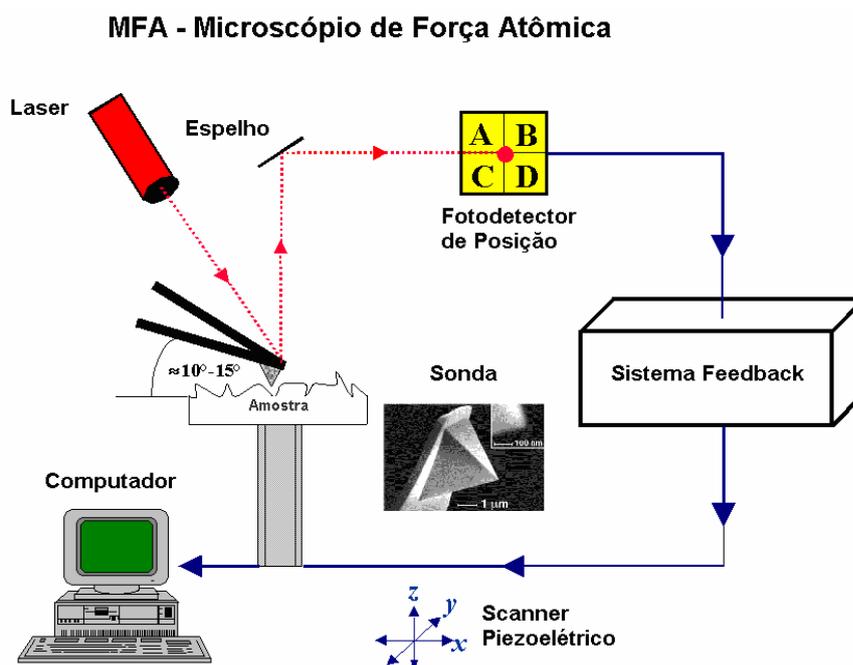


Figura 12 Esquema de Funcionamento de um MFA (modificado). Fonte: [35]

À medida que a sonda varre a amostra, forças de interação sonda-amostra causam deflexões do “cantilever” as quais são detectadas e convertidas em imagens topográficas da superfície. Para medir estas deflexões da haste, é utilizado um laser associado a um espelho e a um fotodetector (Figura 12). 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 [36]. 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. Os valores de tensão 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 [36].

Há vários tipos de modos de imageamento, sendo que o modo de contato intermitente (do inglês “*Tapping Mode*”) foi o utilizado para a aquisição das imagens deste trabalho. 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 amplitude RMS de oscilação da sonda amortecida pela interação com a superfície da amostra é a que vai gerar tons mais claros e mais escuros na imagem, de acordo com uma amplitude de referência (Figura 13). 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 [34]. Nesse modo de imagem, utilizam-se de sondas de Si com constantes elásticas altas (20 N/m a 100 N/m).

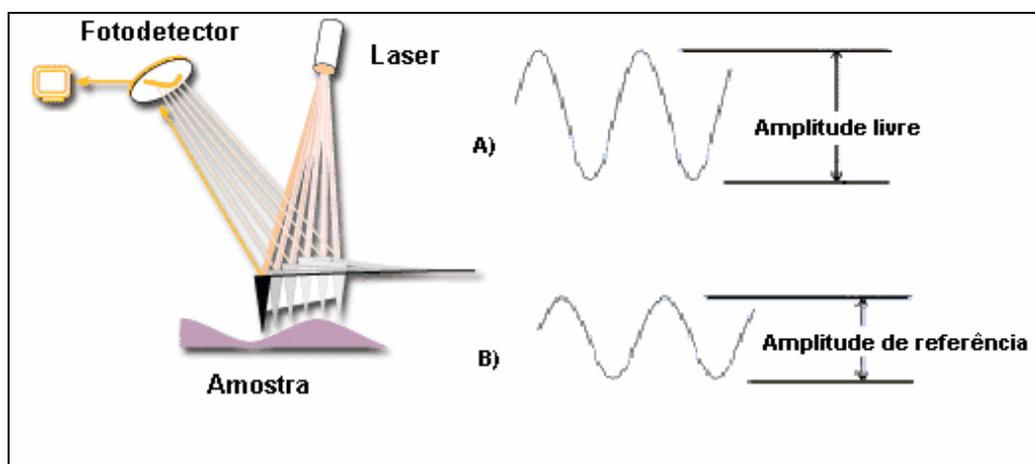


Figura 13 Amplitude de oscilação da ponta. (A) ponta longe da superfície e (B) ponta próxima à superfície.

2.4.2 Microscópio eletrônico de transmissão (MET)

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 [37].

Em linhas gerais, o microscópio consiste em um filamento no qual é extraído um feixe de elétrons de densidade de corrente uniforme, a fim de se obter imagens de estrutura microscópica, ou da própria estrutura cristalina, a partir do feixe transmitido. Um feixe de elétrons é emitido de um canhão eletrônico por emissão termiônica ou por emissão de campo, e acelerado no tubo de alta tensão, tipicamente por um potencial em torno de 200 kV. 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 a imagem final.

O microscópio MET pode fornecer uma alta resolução em imagem, uma vez que os elétrons apresentam comprimentos de onda extremamente pequenos em comparação com outras formas de radiação (luz, raios X, nêutrons, etc...). O comprimento de onda (λ) dos elétrons por sua vez dependerá da tensão de operação do equipamento, sendo que, para um microscópio operando em 200 kV, teremos $\lambda = 0,0251 \text{ \AA}$. As informações obtidas sobre as propriedades estruturais dos materiais resultam dos processos de espalhamento que ocorrem quando os elétrons atravessam a amostra.

2.4.3 Espectrofotometria

A espectrofotometria é um dos métodos de análises ópticas mais usadas nas investigações biológicas e físico-químicas. Estes equipamentos permitem medir a absorvância, transmitância, refletância (hemisférica e a especular) sob diversos ângulos de incidência do feixe [38,39]. O aparelho consiste basicamente, de uma ou mais fontes de excitação, um sistema de monocromatização da radiação incidente, e detectores do sinal transmitido ou refletido.

Para medidas de refletância, é importante considerar dois outros componentes: a câmara óptica e a esfera integradora. A câmara óptica é composta por um sistema óptico de transferência de luz, que guia o feixe de referência para o respectivo ponto de entrada da esfera integradora [38]. A esfera integradora é um acessório óptico que oferece um método capaz de medir a refletância hemisférica total da luz (componentes especular e difusa). Tais medidas são apresentadas espectralmente como funções do comprimento de onda da luz incidente.

Uma esfera integradora consiste de um escudo esférico com uma superfície de alta reflexão interna e um ponto de entrada e saída da radiação. Baseado no princípio da múltipla reflexão difusa (que resulta do revestimento de *Lambertian*⁶), a esfera integradora é usada para integrar espacialmente o fluxo radiante de uma fonte externa ou interna da radiação [40,41]. Tradicionalmente, a esfera integradora é revestida por uma pintura branca altamente reflexiva, como por exemplo, sulfato de bário. Este revestimento deve ser o mais uniforme possível,

⁶ Superfície perfeitamente difusa, no qual a irradiância de uma superfície lambertiana é constante, independente do ângulo de observação.

permitindo assim, que a luz seja distribuída uniformemente sobre a superfície da esfera.

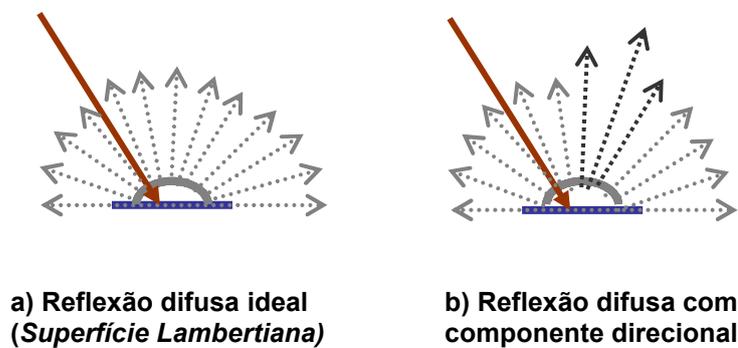


Figura 14 Representação de uma reflexão difusa ideal (a), e de uma reflexão difusa com componente direcional (b). Fonte: [32].

3 METODOLOGIA

*"Cada pedaço ou parte da natureza total é sempre uma mera aproximação da verdade completa até onde conhecemos".
(Richard P. Feynman)*

Os itens a seguir descrevem as condições, nas quais, este trabalho foi realizado.

3.1 Coleta de dados

Os dados foram coletados no período de julho de 2004 a maio de 2007, na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), envolvendo o Núcleo de Superfícies, Interfaces e Nanoestruturas e o Núcleo Tecnológico de Energia Solar NT-Solar, no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), envolvendo o Laboratório de Magnetismo (LAM) e o Laboratório de Implantação Iônica. Algumas amostras foram irradiadas no Laboratório Tandem da Comissão Nacional de Energia Atômica da Argentina, e no acelerador UNILAC do Instituto GSI localizado em Darmstadt, na Alemanha. Durante o período de coleta de dados, produzimos um total de 296 amostras, sob diversas condições experimentais.

3.2 Crescimento dos filmes

Os filmes finos de SiO₂ foram produzidos por crescimento térmico sobre silício monocristalino (100) do tipo p, dopado com boro. Condições de crescimento distintas foram testadas, como pode ser visualizado na Tabela 5. A oxidação térmica é um método conveniente porque permite a acomodação dinâmica durante o processo, diminuindo os defeitos e estados de interface [12].

Tabela 5 Dados gerais referentes aos tipos de oxidação térmica.

Oxidação Térmica	Seca	Seca	Úmida
Tempo de crescimento t_c(h)	10	9,0	2,0
Temperatura do Forno (°)	1100	1200	1000
Espessura inicial (nm)	450	600	490
ν_B (nm/min)	23,0	25,2	24,4

3.2.1 Medidas de espessuras dos óxidos e taxa de remoção

As espessuras dos filmes produzidos foram estimadas de acordo com medidas de refletividade, fornecidas pelo equipamento Nanospec® (AFT Film Thickness Measurement System), localizado no Laboratório de Microeletrônica da UFRGS. É um sistema computadorizado de medida de filmes baseado na interferência espectral gerada, quando a luz passa através do filme.

Um micro-espectrofotômetro varre comprimentos de onda da luz visível entre 480 a 790 nm. Espessuras variando entre 100 Å até 50 µm de diversos tipos de materiais podem ser medidas. Por exemplo, no caso do SiO₂ o equipamento é capaz de medir espessuras entre 400 até 30000 Å.

Uma vez que o núcleo das trilhas iônicas é muito menor que os poros formados e são rapidamente removidos pela ação do HF, o aumento do diâmetro com o tempo é regulado pela taxa de remoção do óxido virgem (v_B). A velocidade de remoção do óxido (v_B) pelo HF foi encontrada medindo as espessuras dos filmes em função do tempo de ataque. A v_B foi facilmente obtida através do ajuste linear das curvas da espessura versus tempo de ataque, como é mostrado na Figura 15 e Figura 16.

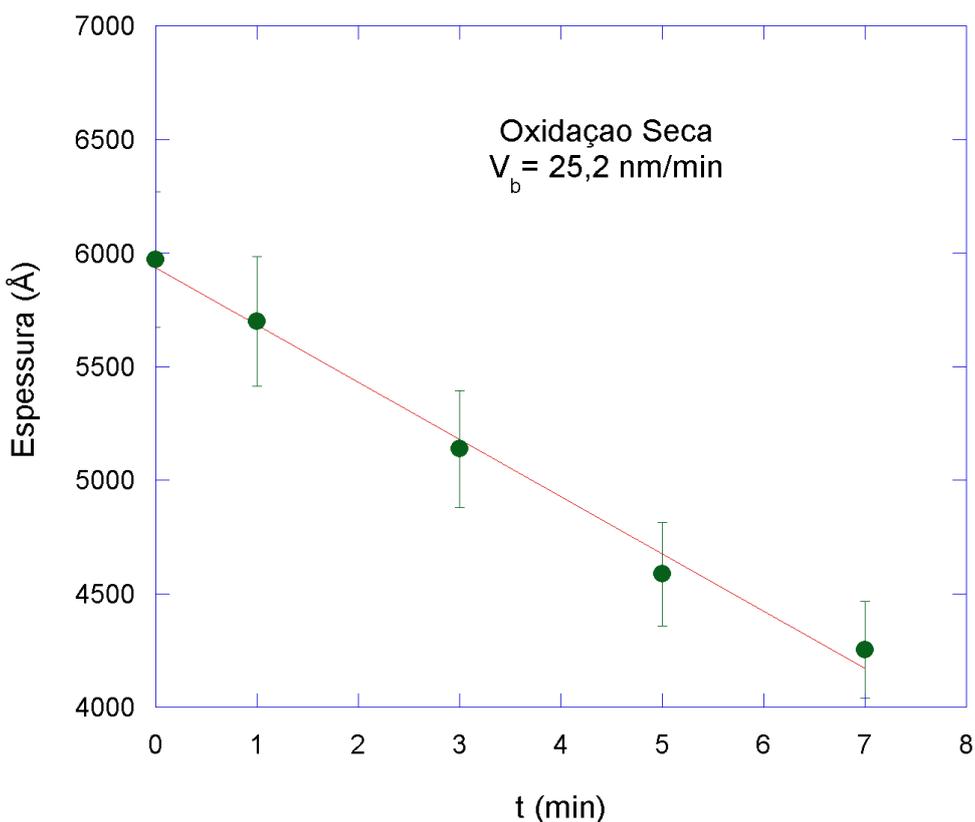


Figura 15 Evolução da espessura (d) do SiO₂ exposto a uma solução de HF= 4% em função do tempo de ataque. Espessura inicial da camada obtida por oxidação seca é de 600 nm. A curva sólida é um ajuste linear do tipo ($d = 600 - v_b.t$).

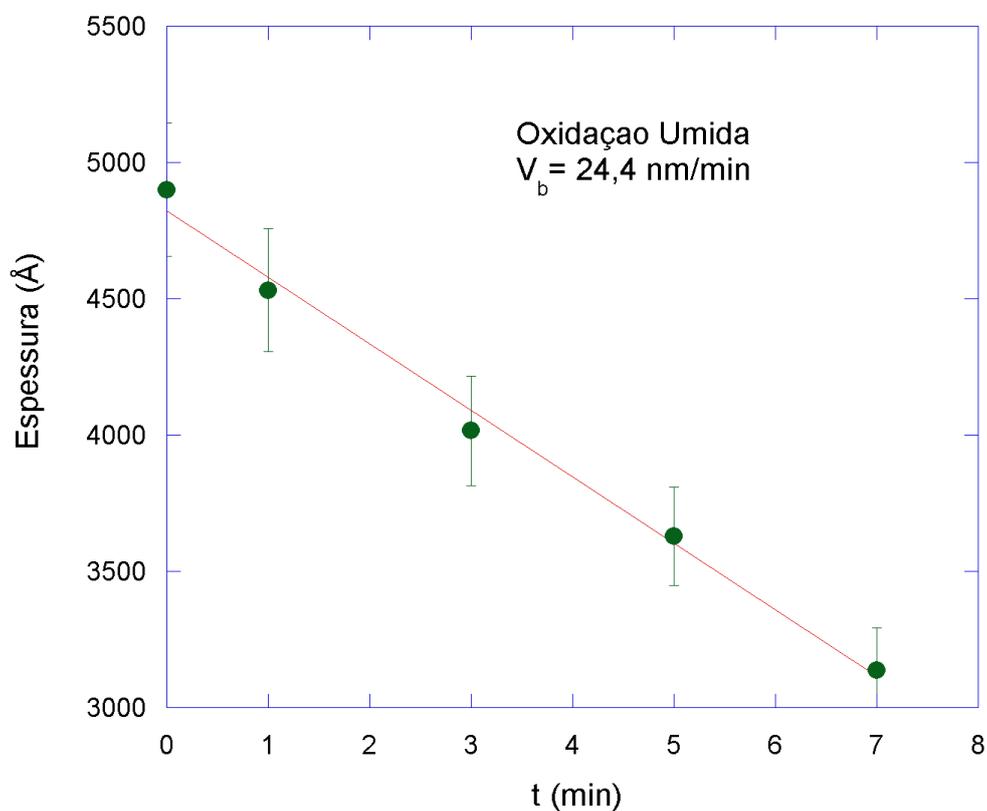


Figura 16 Evolução da espessura (d) do SiO₂ exposto a uma solução de HF= 4% em função do tempo de ataque. Espessura inicial da camada obtida por oxidação úmida é de 490 nm. A curva sólida é um ajuste linear do tipo ($d = 490 - v_b.t$).

3.2.2 Limpeza dos substratos

Antes do crescimento térmico dos filmes finos de óxido de silício, foi realizada uma limpeza química no substrato de silício. Essa limpeza consistiu na imersão do silício em uma solução de H₂O₂:NH₄OH:H₂O, (Peróxido de Hidrogênio):(Hidróxido de Amônia):(água), 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 , (Peróxido de Hidrogênio):(Ácido Clorídrico):(água), em proporção de (1: 1: 5), a 80 °C, para atacar os metais restantes. Por último, o óxido de silício formado era removido com uma solução de HF diluído (HF=0,1%) e depois de uma lavagem com água deionizada e uma secagem com nitrogênio, os substratos estavam prontos para a realização do crescimento térmico.

3.3 Irradiação das amostras

3.3.1 O implantador iônico

O processo de irradiação ou implantação iônica caracteriza-se pela aceleração e envio de íons de alta energia em direção à superfície de um material alvo. É um processo conhecido que desempenha papel importante, por exemplo, na dopagem e caracterização de diversos materiais [1]. As máquinas de implantação podem, além de selecionar os íons a serem implantados, controlam a energia do feixe e a dose de implantação.

Abaixo são apresentadas as partes principais do acelerador de íons do Instituto de Física da UFRGS de Porto Alegre 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. Neste segmento do acelerador, íons são gerados por *sputtering* de um alvo sólido, por bombardeio com íons de Césio de 4 keV. 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 região, o feixe de íons é acelerado até a energia desejada. O acelerador Tandetron se caracteriza por possuir dupla aceleração. Inicialmente os íons são acelerados com carga negativa até a parte central do tubo de aceleração (Figura 17). Nessa região, existe um canal estreito, chamado de *stripper* que contém gás nitrogênio, o qual induz a ionização dos íons por colisão. Nesse 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.



Figura 17 Foto do acelerador de partículas Tandetron da UFRGS, indicando a posição do "stripper", local onde ocorre a troca de carga (modificado). Fonte: www.if.ufrgs.br (acesso em 20/05/06).

A energia final do íon será:

$$E_{ion} = (q^- \cdot V_T) + (q^+ \cdot V_T) \quad (17)$$

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, $q^- = 1e$

$$E_{ion} = (q^+ + 1)V_T \quad [eV] \quad (18)$$

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 (V_x) e horizontal (V_y), como é mostrado na Figura 18. Esses campos elétricos são aplicados sobre dois conjuntos de placas paralelas. Ao final, o feixe é distribuído sobre uma área circular útil de aproximadamente 4 cm de diâmetro.

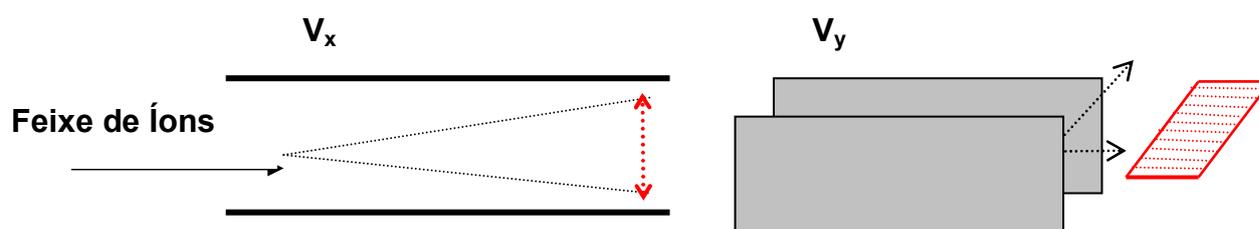


Figura 18 Desenho esquemático do sistema de varredura do acelerador Tandatron.

3.3.2 Condições de irradiação

Todas as irradiações foram realizadas com incidência normal à superfície dos filmes, vácuo de $\approx 2 \times 10^{-6}$ mBar, na temperatura ambiente (25°C), e fluências que

variaram entre 10^8 , 5×10^8 , 10^9 , 2×10^9 , 5×10^9 e 1×10^{10} íons/cm². As amostras a serem bombardeadas 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 0,1 a 1 nA/cm², e o tempo de irradiação foi de apenas alguns segundos.

Tabela 6 Quadro geral dos parâmetros de irradiação, dos grupos de amostras de SiO₂.

GRUPO	Espessura do filme (nm)	Íon	Número Atômico (Z)	Velocidade dos íons (v)	Energia dos íons (E)
A	450	¹⁹⁷ Au	Fixo	Variável	Variável
B	450	¹⁹ F, ³² S, ⁷⁵ As, ¹³ Te, ¹⁹⁷ Au	Variável	Fixo	Variável
C	490, 600 e 1000	¹⁹⁷ Au	Fixo	Fixo	Fixo

Obteve-se 3 grandes grupos de amostras, irradiados segundo diferentes parâmetros (Tabela 6). No primeiro grupo de amostras, os filmes foram expostos a feixes de íons de ouro (¹⁹⁷Au) de diferentes energias, provenientes de diferentes aceleradores de partículas (Tabela 7). No acelerador Tandetron de 3 MV, do Instituto de Física da UFRGS foram obtidas irradiações com íons de energia de 1, 2, 3, 4, 5, 10 e 20 MeV. No Laboratório Tandar da Comissão Nacional de Energia Atômica da Argentina, irradiações com íons de energia mais alta, 50, 85 e 118 MeV, e por fim no acelerador linear Unilac, localizado no GSI em Darmstadt (Alemanha), obtivemos uma irradiação de 2200 MeV. Com esse grupo de amostras, investigamos a influência da energia do feixe, e do poder de freamento no tamanho e na morfologia das cavidades geradas.

No segundo grupo (Grupo B), irradiaram-se amostras de óxido de silício, variando o número atômico Z do íon incidente (¹⁹F, ³²S, ⁷⁵As, ¹³Te, ¹⁹⁷Au) a uma

velocidade constante $\approx 0,1$ MeV/u (Tabela 8). Estas irradiações foram realizadas para investigar o papel do freamento eletrônico e nuclear na formação dos poros para um tamanho fixo da trilha iônica.

Tabela 7 Parâmetros das irradiações realizadas com íons de ^{197}Au (Grupo A).

Energia do Feixe de Au (MeV)	Fluência de Irradiação (íons/cm²)	Acelerador Utilizado
1	5×10^8 , 1×10^9	TANDETRON 3MV
2	5×10^8 , 1×10^9	TANDETRON 3MV
3	5×10^9 , 1×10^9	TANDETRON 3MV
4	5×10^9 , 1×10^9	TANDETRON 3MV
5	5×10^9 , 1×10^9	TANDETRON 3MV
10	5×10^8 , 1×10^9 , 5×10^9	TANDETRON 3MV
20	5×10^8 , 1×10^9 , 5×10^9	TANDETRON 3MV
50	1×10^8	Tandar de 20 MV
85	1×10^8	Tandar de 20 MV
118	1×10^8	Tandar de 20 MV
2200	1×10^8	Unilac

Tabela 8 Irradiações realizadas a velocidade constante (0,1 MeV/u) em filmes de SiO_2 com íons de números atômicos diferentes (Grupo B).

Íon Incidente	Energia (MeV)	Fluência de Irradiação (íons/cm²)	Acelerador Utilizado
Fluor (F)	1,9	1×10^9	TANDETRON 3MV
Enxofre (S)	3,2	1×10^9	TANDETRON 3MV
Arsênio (As)	7,5	1×10^9	TANDETRON 3MV
Telúrio (Te)	13,0	1×10^9	TANDETRON 3MV
Ouro (Au)	20,0	1×10^9	TANDETRON 3MV

No grupo C, todas as amostras foram irradiadas com íons de ^{197}Au , energia de 20 MeV, proveniente do acelerador Tandetron de 3 MV da UFRGS. Neste caso, os parâmetros variáveis foram a fluência dos íons (1×10^8 a 1×10^{11} íons/cm²) e a espessura dos filmes (Tabela 9). Este grupo de amostras foi utilizado para estudar a influência dos diversos parâmetros de revelação e para investigar a precisão das medidas de fluência fornecidas pelo implantador. A preocupação principal nesta análise foi de estimar a densidade de poros (porosidade = fração de poros) das amostras processadas, uma vez que, diferenças entre os valores nominais da fluência dos íons e os valores reais medidos (poros/cm²) foram significativos nesta análise. As espessuras dos filmes foram de 490 e 600 nm.

Tabela 9 Parâmetros de irradiação para as amostras do Grupo C.

<i>Oxidação Térmica</i>	<i>Espessura (nm)</i>	<i>Energia do Feixe de Au (MeV)</i>	<i>Fluência de Irradiação (íons/cm²)</i>
Seca	600	20	1×10^8 , 5×10^8 , 1×10^9 , 5×10^9
Seca	600	20	1×10^9
Úmida	490	20	1×10^8 , 5×10^8 , 1×10^9 , 5×10^9 , 1×10^{10}

3.4 Processo de ataque químico

Os filmes finos de SiO₂, após as irradiações, foram atacados por um removedor para a formação de poros nos sítios de penetração dos íons (“*etching*” químico). O composto adequado para este material é o ácido fluorídrico (HF). A reação que ocorre neste processo é:



Soluções aquosas diluídas de HF (concentração de 4%) foram utilizadas a partir de HF altamente puro, marca Merck S.A. (concentração inicial de 40%) e água deionizada. A concentração da solução do ataque necessita ser firmemente controlada para obter uma taxa de remoção constante e uniforme [4]. A temperatura da solução permanecia próxima da temperatura ambiente (entre 23 e 24 °C), parâmetro monitorado com um termopar colocado em outro copo de becker contendo somente água deionizada. Como a taxa de remoção da solução varia fortemente com a temperatura [4] se fez necessário tal controle de temperatura.

As amostras de SiO₂ foram submersas na solução do removedor e, com auxílio de um cronômetro, foi controlado o tempo de permanência da amostra dentro da solução. O tempo de ataque variou para os grupos de amostras testadas de 1 até 23 minutos. Terminado este tempo, as amostras eram retiradas da solução e mergulhadas imediatamente em um *becker* contendo água deionizada. As amostras então, foram lavadas por alguns minutos e depois secadas com nitrogênio seco. Para cada amostra atacada era utilizada uma solução nova de HF. Cada grupo de amostras foi submetido ao ataque químico em seqüência a partir de um único volume inicial de solução. Não podemos deixar de citar que é importante ter um controle rigoroso no método de processamento, pois o mesmo revelou-se muito sensível aos demais parâmetros de ataque químico, tais como a concentração do HF, o tempo e temperatura de ataque, a qualidade da água utilizada e mesmo o tipo de crescimento do óxido [4].

Todos os materiais utilizados, como as pinças e os copos de *becker*, foram de Teflon, [politetrafluoretileno, (CF₂)_n], uma vez que o ácido fluorídrico reage

fortemente com o vidro. Ainda, todo o ataque químico foi realizado 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.

Soluções de Hidróxido de sódio também foram utilizadas para atacar algumas amostras. O Hidróxido de sódio ataca preferencialmente o substrato de silício. Neste caso, utilizamos uma solução de 0,8M durante tempos distintos e temperatura da solução monitorada em torno de 35°C. Durante o processo, se fez necessário manter uma agitação constante da solução. Passado o tempo de ataque, as amostras foram retiradas da solução e mergulhadas imediatamente em um *becker* contendo água deionizada e após, secadas com nitrogênio seco.

3.5 Caracterização por microscopia

A caracterização dos nanoporos processados nas amostras de SiO₂, foi realizada no Microscópio de Força Atômica (MFA) modelo Nanoscope IIIa, da digital Instruments, no Laboratório de Magnetismo (LAM) - Instituto de Física da UFRGS. O modo de análise escolhido do MFA foi o modo de contato intermitente (“*tapping mode*”) com a utilização de pontas padrões de silício. O *scanner* utilizado foi do tipo E com tamanho de varredura de até 15 µm. As imagens (resolução de 256x256 pixels e 512x512 pixels) foram coletadas com varreduras topográficas entre 1 µm e 10 µm. A frequência de varredura variou entre 1 – 2 Hz, com ângulo de varredura de 0°.

Para comparação e confirmação dos resultados sobre a profundidade e o formato dos nanoporos encontrados pelo MFA, realizamos imagens no microscópio

eletrônico de transmissão (MET) no Centro de Microscopia da UFRGS. As imagens foram obtidas com tensão de 200 kV e magnificação variando de 50000 até 150000x.

3.5.1 Tratamento e análise dos dados

As análises das imagens adquiridas por MFA foram realizadas utilizando o “*software*” do próprio microscópio e o “*software Image J*” [42], e as imagens adquiridas por MET foram analisadas utilizando o “*software Image Tool*” [43]. Para cada imagem adquirida por MFA, analisamos quantitativamente duas variáveis, o diâmetro (nm) e o ângulo de meio cone β ($^{\circ}$) dos poros que têm geometria cônica (Figura 19).

Para obtenção de valores médios, foram medidas aproximadamente 100 cavidades por amostra. Para cada irradiação, obtivemos a média do diâmetro das cavidades e o desvio padrão, e a partir do mesmo, calculamos a dispersão do diâmetro:

$$Dispersão_{Diâmetro} = \frac{\sigma_{\bar{D}}}{\bar{D}} \quad (20)$$

onde $\sigma_{\bar{D}}$ é o desvio padrão da média e \bar{D} o diâmetro médio.

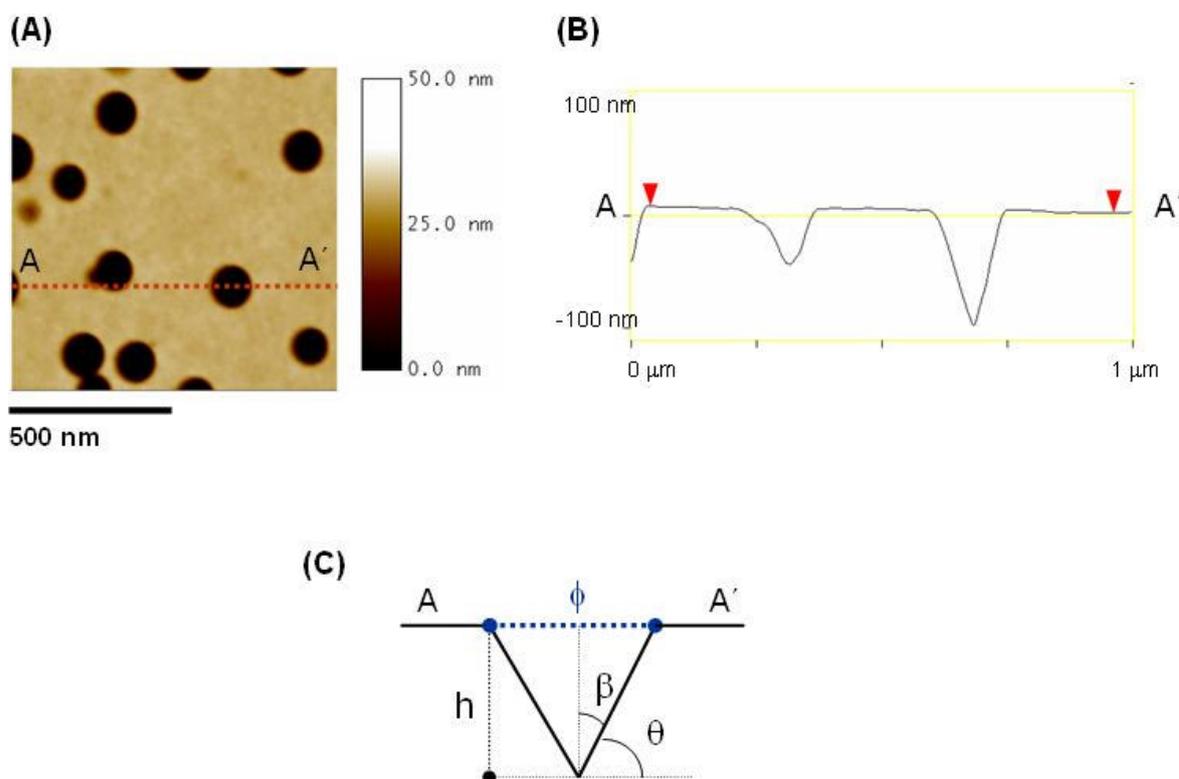


Figura 19 (A) Imagem planar de uma superfície já com os poros formados. (B) Seção transversal AA', através de um poro da imagem (A). (C) Desenho esquemático de um buraco cônico indicando o diâmetro, profundidade e o ângulo de meio cone β do nanoporo processado.

O ângulo de meio cone (β) representado na Figura 19, é obtido a partir do ângulo θ , que é medido diretamente na imagem em cada poro:

$$\beta = 90^\circ - \theta \quad (21)$$

Para as imagens de MET, medimos diretamente o ângulo de meio cone (β), a partir das imagens obtidas. Imagens de MET oferecem medidas mais precisas do ângulo de abertura das cavidades, do que as imagens de MFA, devido a ausência dos efeitos de convolução da ponta. Porém, a posição dos cones nos planos de cada secção transversal é randômica, o que introduz incertezas na

determinação do ângulo β . Ou seja, a posição onde o corte transversal é feito, durante a preparação das amostras, não garante que a secção feita conterá a cavidade inteira.

3.6 Medidas de refletância

A refletância no espectro óptico da radiação eletromagnética foi medida em um espectrofotômetro UV/VIS/IR da marca *PerkinElmer*, modelo 950 Lambda (equipado com esfera integradora), pertencente ao Núcleo Tecnológico em Energia Solar (Figura 20). Este equipamento é capaz de medir comprimentos de onda entre 175 a 3300 nm, com resolução de $\leq 0,05$ nm para UV/VIS e $\leq 0,20$ nm para IR [38].

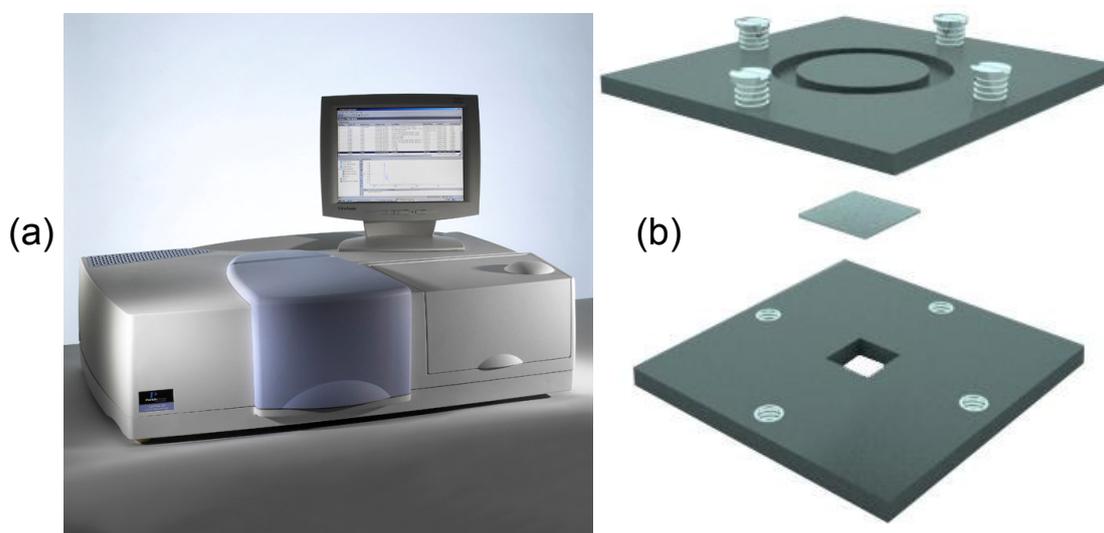


Figura 20 (a) Espectrofotômetro UV/VIS/IR, marca PerkinElmer, modelo 950 Lambda. Fonte: [38]. (b) Visualização da geometria do porta-amostra utilizado nas medidas.

Para o posicionamento correto no espectrofotômetro de amostras “pequenas” (entre 1,5 X 1,5 cm) e ampliar a gama de condições a serem testadas, foi confeccionado um porta-amostra, segundo a geometria apresentada na Figura 20 b.

Salientamos que a presença do porta-amostra como colimador do feixe incidente, gera uma diminuição média de aproximadamente 5% da refletância medida. Por isso os gráficos apresentados na seção 4.6 consideram a refletância medida como sendo relativa (R_{rel}), uma vez que inclui o efeito do porta-amostra nas medidas realizadas. Apesar dessa incerteza, as medidas finais apresentaram resultados satisfatórios, nos quais é possível verificar a influência do tamanho das cavidades na refletância resultante.

A configuração da esfera integradora utilizada neste trabalho é representada na Figura 21. O feixe luminoso incide diretamente na superfície da amostra, num dado ângulo específico de incidência, normalmente 8° em relação à normal da superfície. Por meio de sucessivas reflexões com a parede interna da esfera integradora, a luz refletida se distribui uniformemente. Através de um detector, mede-se a intensidade dessas reflexões, proporcionais a radiação refletida pela amostra [44]. Segundo a disposição geométrica da esfera integradora utilizada neste trabalho [40], a variável medida é a refletância angular hemisférica.

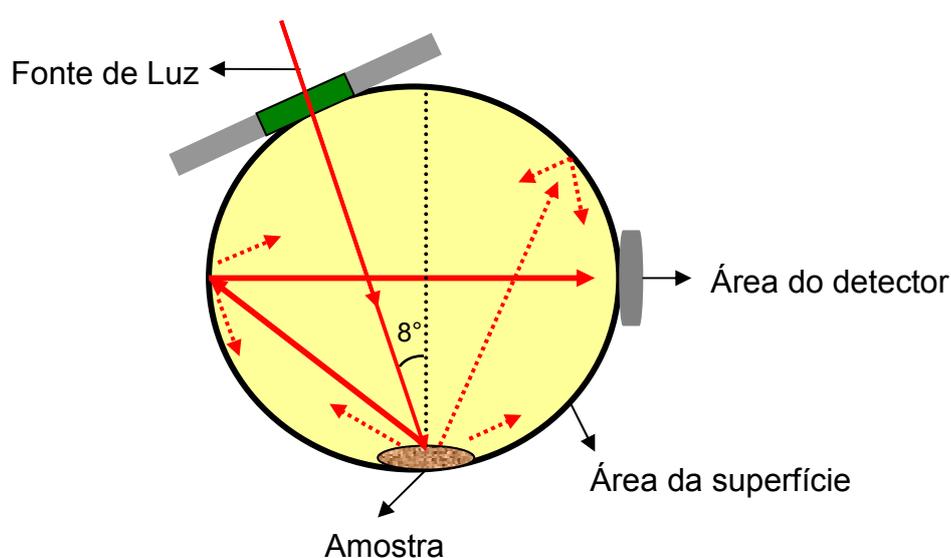


Figura 21 Visualização da geometria óptica de uma esfera integradora, quando é medida a refletância angular hemisférica. Fonte: [44] Adaptado.

4 RESULTADOS

“Grandes almas sempre encontraram forte oposição de mentes medíocres”.
(Albert Einstein)

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos sobre o estudo da formação e morfologia das cavidades em função da perda de energia dos íons incidentes e das propriedades refletoras das camadas porosas.

4.1 Formação das cavidades

Os filmes finos de SiO₂ irradiados permanecem com sua superfície plana e sem nenhuma alteração visível na sua rugosidade (valores medidos de R~0,2 nm ou menor), como pode ser observado na Figura 22 a – b. Isso acontece para todas as energias testadas no presente trabalho (1 a 2200 MeV). É somente após a ação do revelador (solução aquosa de HF) que as imagens das amostras irradiadas indicam a presença de buracos cônicos em sua superfície, com densidade superficial equivalente a fluência ajustada no acelerador de íons (Figura 22 c).

Em trabalho anterior, desenvolvido em nosso grupo de pesquisa [4], foi investigada em detalhes a influência dos vários parâmetros de ataque (tempo de exposição, concentração e temperatura da solução) no tamanho das cavidades.

Neste trabalho, o foco foi a influência dos parâmetros de irradiação na formação das cavidades, e na maior parte dos casos apresentados, as condições de ataque foram fixas (HF= 4% e t= 5 min).

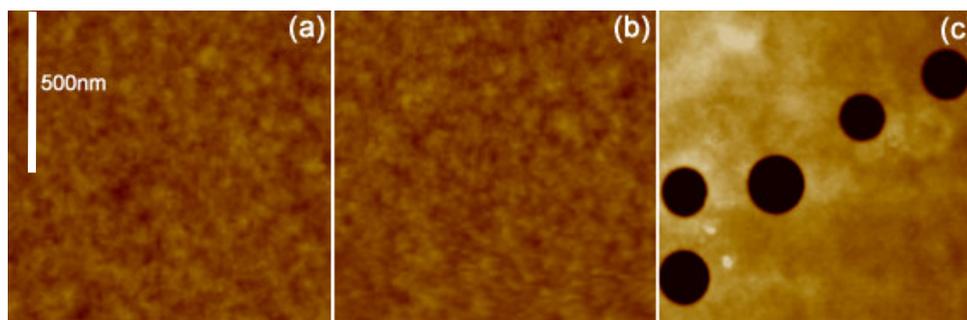


Figura 22 Imagens de MFA de amostras de SiO₂; (a) antes da irradiação; (b) após irradiação com íons de ¹⁹⁷Au de 20 MeV, numa fluência de $\approx 5 \times 10^8$ íons/cm²; (c) após irradiação e ataque químico com HF= 4% por 7 minutos. A escala de altura cobre valores entre 0 e 20 nm nas imagens (a) e (b) e 0 e 50 nm na imagem (c).

4.1.1 Efeito da ponta na morfologia aparente

Uma imagem no MFA é o resultado da interação da ponta de análise com a superfície da amostra, e por isso, a qualidade da ponta utilizada é um fator muito importante. Este efeito pode ser muito pronunciado a ponto de, às vezes, a imagem obtida nos mostrar mais o formato da ponta do que a topografia verdadeira da estrutura. Naturalmente isto pode causar uma distorção nas dimensões das estruturas imageadas. O ângulo interno da ponta também chamado de ângulo de cone da ponta (α) é um parâmetro que influencia de forma significativa a qualidade da imagem [34]. Quanto menor for o ângulo de cone, melhor a ponta consegue sondar paredes abruptas que estejam presentes na amostra e assim melhor será a definição da imagem.

Um exemplo do efeito da ponta na qualidade da imagem pode ser visto na Figura 23 que mostra imagens realizadas na mesma amostra, porém com pontas distintas. Na Figura 23 (a), a imagem apresenta-se com uma boa resolução e na Figura 23 (b), a imagem apresenta-se ruim, de baixa definição, levando a concluir que a primeira ponta utilizada é melhor, isto é, mais aguda.

É esperado, portanto, uma forte dependência da profundidade medida para os poros com o formato da ponta. Por exemplo, ao sondar uma depressão na superfície, a ponta pode ser obstruída antes de conseguir chegar ao fundo, gerando uma profundidade menor do que a verdadeira. Imagens obtidas com pontas de mais alta qualidade e/ou ponta de menor ângulo de cone, fornecem imagens mais profundas. A profundidade dos buracos medidos com pontas excepcionalmente agudas pode ser até três vezes maiores que as obtidas com pontas de baixa qualidade e, portanto, as medidas de profundidade e de ângulo de meio cone dos poros, devem ser avaliadas com muito cuidado. Para tanto, a utilização de pontas de MFA de ótima qualidade (raio de curvatura pequeno), apresentou-se como requisito fundamental no momento da aquisição das imagens, principalmente para as utilizadas em análises quantitativas.

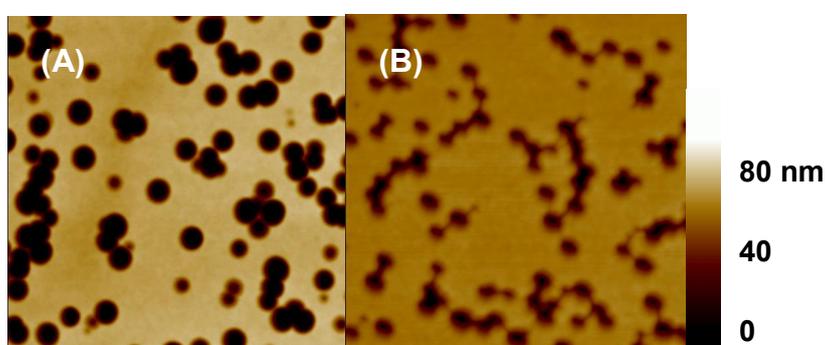


Figura 23 Imagens de MFA de uma mesma amostra de SiO_2 , irradiada com íons de ^{197}Au de 20 MeV e submetida a ataque químico com $\text{HF} = 4\%$ por 7 minutos. As varreduras ($2\ \mu\text{m}$) foram feitas no mesmo dia, mas com pontas diferentes. (A) Imagem obtida com uma ponta aguda. (B) Imagem obtida com uma ponta abalada.

4.2 Dependência do tamanho das cavidades com a energia do feixe

Investigamos de forma detalhada a variação do tamanho das cavidades ou poros nos filmes de SiO_2 em função da energia dos íons, seja para um número atômico Z_{ion} fixo e velocidades variáveis (Figura 24), seja para um grupo de íons com Z_{ion} diferentes, mas com velocidade constante (Figura 25). Os parâmetros de irradiação destes 2 grupos de amostras são relacionados na Tabela 7 e Tabela 8, na secção 3.3.2.

Observando a Figura 24, é possível distinguir três regiões referentes à formação e evolução das cavidades em função da energia depositada: uma região de limiar, uma região de crescimento e uma região de saturação. Nas irradiações realizadas com velocidade constante, mas com íons de número atômico diferente (Figura 25), observa-se também, uma região de limiar e uma região de crescimento do tamanho das cavidades. Cada uma dessas regiões é analisada com mais detalhes nas secções seguintes.

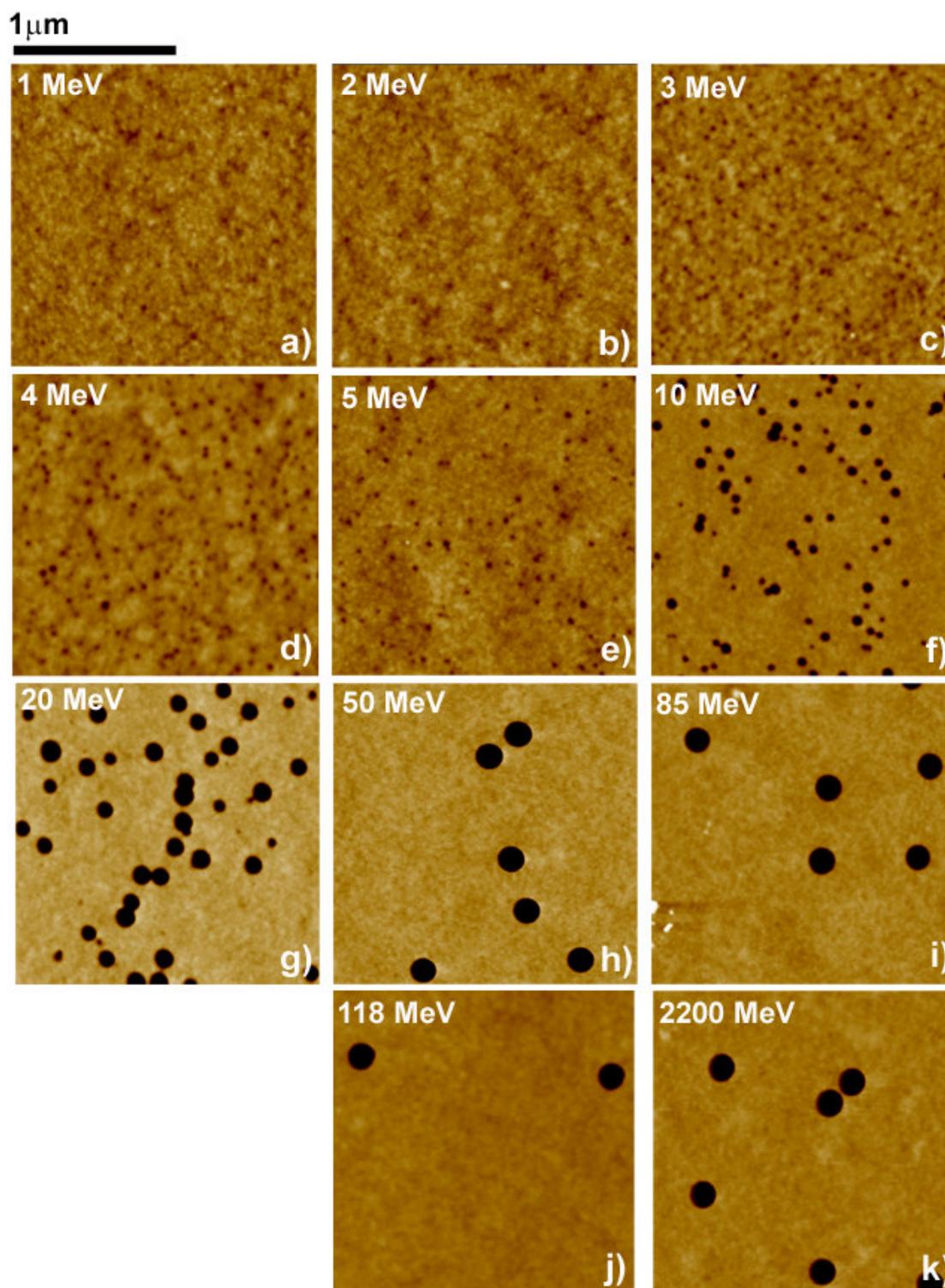


Figura 24 Imagens de MFA das amostras irradiadas com íons de ^{197}Au de energias de: a) 1 MeV, b) 2 MeV, c) 3 MeV, d) 4 MeV, e) 5 MeV, f) 10 MeV, g) 20 MeV, h) 50 MeV, i) 85 MeV, j) 118 MeV e k) 2200 MeV. O ataque químico foi feito com $\text{HF} = 4\%$, por 5 minutos. Nas imagens a) até f) a escala de altura variou entre 0 e 50 nm. Nas imagens g) até k) a escala de altura variou entre 0 e 80 nm.

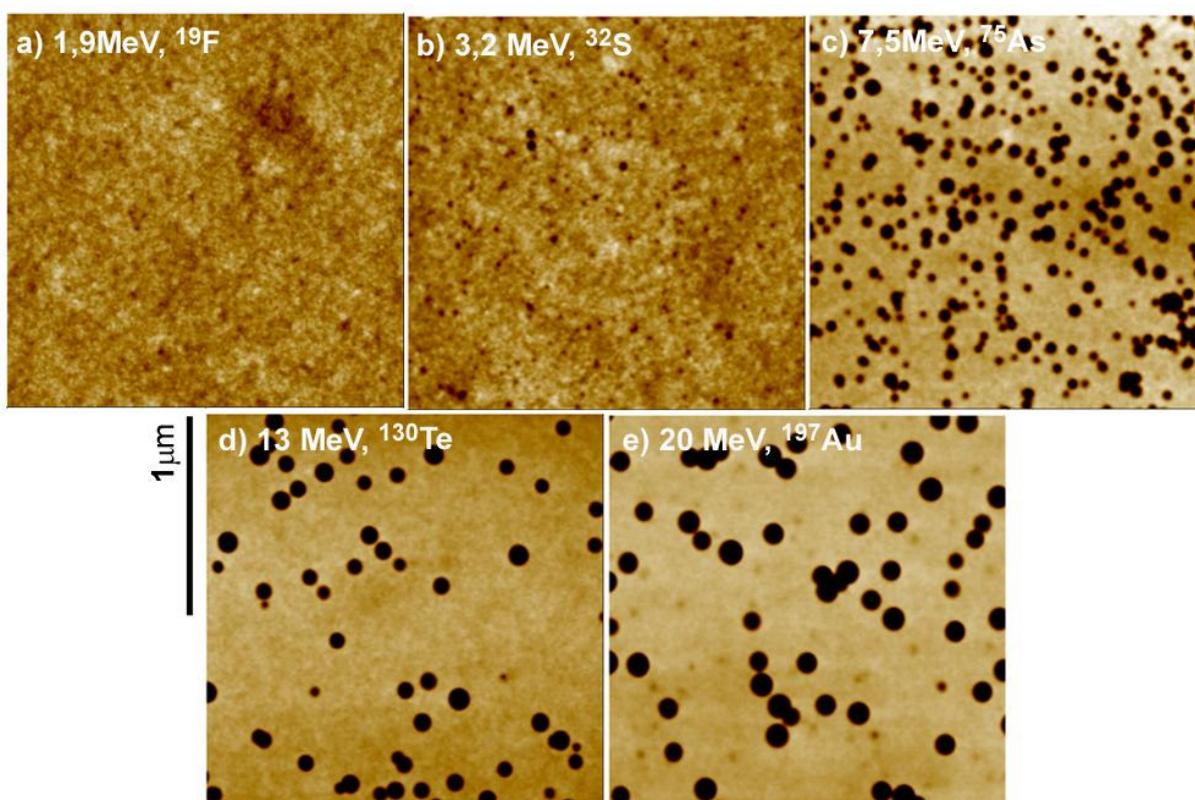


Figura 25 Imagens de MFA, das amostras irradiadas com íons de número atômicos diferentes e energia específica de 0,1 MeV/u. a) 1,9 MeV ^{19}F , b) 3,2 MeV ^{32}S , c) 7,5 MeV ^{75}As , d) 13 MeV ^{130}Te , e) 20 MeV ^{197}Au . Todas as amostras foram atacadas com HF= 4% por 5 minutos. A fluência de irradiação ficou em torno de 10^9 íons/cm². A escala de altura nas imagens variou entre 0 e 20 nm.

4.2.1 A região de limiar: perda de energia mínima para a formação dos poros

No caso de íons de ^{197}Au de 1 – 2 MeV e de ^{19}F de 1,9 MeV ($S_e < 200$ eV/Å), apresentada na Figura 24 e Figura 25, não é possível distinguir claramente a presença de poros, definindo uma região de limiar no qual a irradiação é pouco eficiente. Nesse caso, o impacto dos íons resulta em uma trilha de danos “não – revelável” pelo ataque químico, que gera somente pequenos buracos com formato pouco definido. A análise feita desse grupo de amostras mostrou que a rugosidade da superfície é considerável em relação à profundidade dos buracos.

Na Figura 26 são mostradas imagens de MFA e o perfil topográfico de 3 secções em regiões distintas da superfície, para uma amostra não irradiada, e para uma amostra irradiada com íons de ^{197}Au de energia de 2 MeV. A rugosidade da superfície é levemente maior para a amostra irradiada, mostrando que existe alguma influência da irradiação e posterior ataque químico. Contudo, uma medida precisa do diâmetro das eventuais cavidades formadas pela irradiação é difícil de realizar, uma vez que a dimensão das variações topográficas da superfície é da ordem do tamanho dos poros presentes.

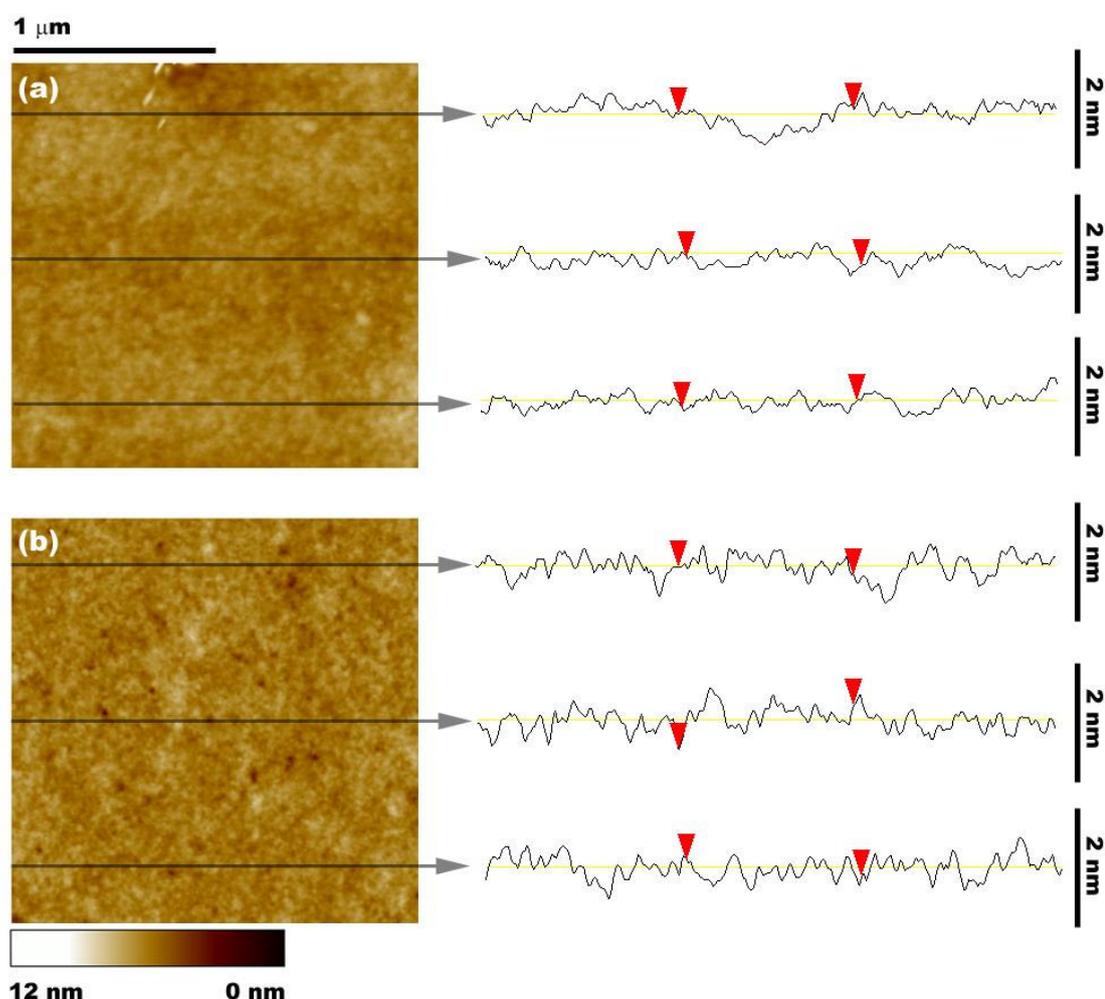


Figura 26 Imagens de microscopia de força atômica de filmes de SiO_2 : (a) não irradiado e atacado com $\text{HF}=4\%$ por 5 minutos; (b) irradiados com íons de ^{197}Au de 2 MeV, atacado com $\text{HF}=4\%$ por 5 minutos. A escala de altura variou entre 0 e 12 nm. As curvas à direita das imagens são secções transversais ao longo das linhas tracejadas.

A análise quantitativa dessas estruturas pode resultar numa estimativa errônea dos diâmetros medidos. Em função disto, atribuímos valores nulos para as medidas de diâmetro e dispersão relativa do diâmetro (íons de ^{197}Au de 1 – 2 MeV e de ^{19}F de 1,9 MeV), a fim de evitar uma análise superestimada. Como veremos na secção 4.4, os valores do ângulo de abertura desses poros mostram cavidades rasas com abertura de $\approx 85^\circ$, evidenciando mais uma vez, que esses poros podem ser facilmente confundidos com as variações topográficas da superfície do filme.

O ataque químico é pouco eficiente na formação de cavidades distinguíveis para $S_e \leq 150 \text{ eV/\AA}$. Por outro lado, é possível observar o aparecimento dessas estruturas para as duas séries de irradiações (com velocidade constante e variável), quando $S_e > 200 \text{ eV/\AA}$, ainda que estes feixes resultam na formação de pequenos poros de formato irregular. Do ponto de vista prático, apenas íons com energia da ordem ou maior que 5 MeV ($S_e \geq 230 \text{ eV/\AA}$) geram buracos com claro contraste em relação às variações topográficas naturais dos filmes. Conclui-se portanto, que o poder de freamento crítico para o aparecimento de trilhas iônicas reveláveis situa-se em $S_e \approx 200 \text{ eV/\AA}$. Valores reportados sobre o limiar do ataque químico no óxido de silício amorfo irradiado com íons velozes de 5 MeV/u, ficaram em torno de $S_e = 700 \text{ eV/\AA}$ [45], mostrando que o mesmo é dependente da velocidade do íon [23].

4.2.2 Variação do tamanho das cavidades com o dE/dx acima do limiar

Acima da região de limiar, o diâmetro médio \bar{D} dos poros foi determinado, em função da energia do íon. Para tanto, foram medidos ± 100 poros para cada

energia testada. Os resultados estão apresentados na Tabela 10 e na Figura 27. Como mencionado anteriormente, para energias baixas referentes a cavidades com baixa definição, valores nulos foram atribuídos às medidas realizadas. Entre as energias de 3 a 50 MeV (para as duas séries de irradiação), observa-se uma região de crescimento linear do tamanho dos poros em função da energia do feixe. Para energias acima de 85 MeV, a variação no tamanho dos poros tende a saturação.

Tabela 10 Valores do diâmetro médio das cavidades formadas nas amostras de SiO₂ irradiadas com diferentes energias e submetidas a um processo de ataque químico com solução aquosa de HF= 4% por 5 minutos.

Energia (MeV)	Diâmetro Médio (nm)	Dispersão Relativa do Diâmetro
1 (¹⁹⁷ Au)	0 ^a	0 ^a
2 (¹⁹⁷ Au)	0 ^a	0 ^a
3 (¹⁹⁷ Au)	41 ± 5	0,12
4 (¹⁹⁷ Au)	44 ± 3	0,07
5 (¹⁹⁷ Au)	46 ± 2	0,04
10 (¹⁹⁷ Au)	59 ± 9	0,15
20 (¹⁹⁷ Au)	97 ± 11	0,11
50 (¹⁹⁷ Au)	132 ± 5	0,04
85 (¹⁹⁷ Au)	143 ± 4	0,03
118 (¹⁹⁷ Au)	147 ± 4	0,03
2200 (¹⁹⁷ Au)	148 ± 7	0,05
1,9 (¹⁹ F)	0 ^a	0 ^a
3,2 (³² S)	33 ± 6	0,18
7,5 (⁷⁵ As)	52 ± 10	0,19
13 (¹³⁰ Te)	76 ± 15	0,20

^a Cavidades de baixa definição eventualmente são observadas na superfície.

Analisando a Figura 27, observa-se para $S_e \geq 200$ eV/Å, o aumento do diâmetro médio dos poros com o poder de freamento eletrônico (S_e) para as duas séries de irradiação (com velocidade constante e variável). O diâmetro aumenta linearmente com o poder de freamento até $S_e \approx 500$ eV/Å. Para valores acima de $S_e \approx 800$ eV/Å o crescimento do diâmetro é lento até $S_e \approx 1200$ eV/Å, tendendo a um valor máximo. Para valores entre 1000 eV/Å $< S_e < 2000$ eV/Å a constância no tamanho das cavidades indicam que as trilhas de danos nesse regime são contínuas e com tamanhos similares.

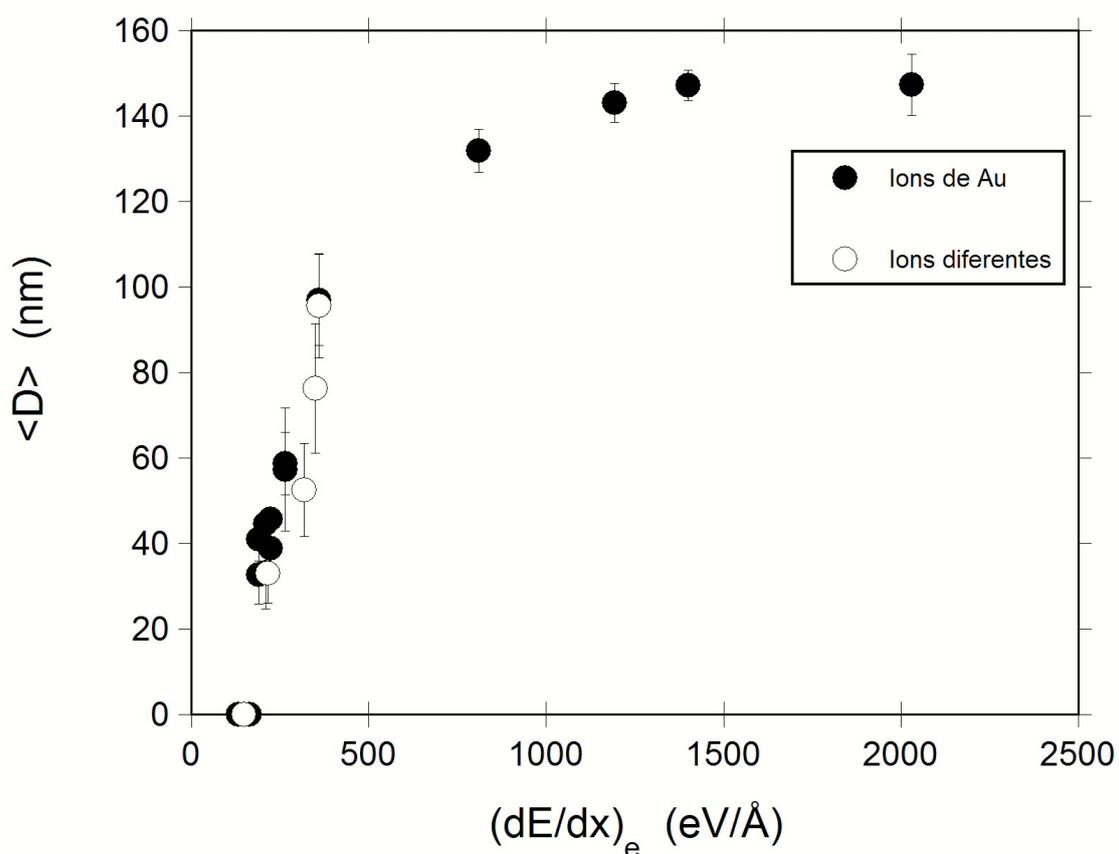


Figura 27 Gráfico do diâmetro médio das cavidades em função do poder de freamento eletrônico. Círculos pretos representam íons de ^{197}Au e os círculos abertos representam íons com velocidades constantes (0,1 MeV/u).

A região de saturação de tamanhos (Figura 27) pode ser relacionada com o maior alcance dos elétrons secundários de alta energia (raios delta) quando a velocidade dos íons é incrementada. Estes elétrons irão depositar energia em raios muito maiores em torno do ponto de penetração do íon, diminuindo, assim, a densidade de energia depositada mesmo se o poder de freamento aumenta. Como a taxa de remoção de SiO₂ pelo HF aumenta com a densidade de defeitos gerados pelos íons ao longo do seu caminho, uma diminuição da densidade de energia depositada pelos íons mais velozes fará com que o tamanho dos buracos varie pouco ou mesmo diminua em velocidades muito altas.

4.3 Análise da dispersão de tamanho dos nanoporos

O processo de “*etching*” resulta na formação de cavidades com uma certa distribuição de tamanhos. Essa distribuição de tamanhos é mais evidente para energias de 10 e 20 MeV (íon de ¹⁹⁷Au) e 7,5 MeV (íon de ⁷⁵As), como é possível visualizar na Figura 24 e Figura 25. Os valores da dispersão do diâmetro em torno do valor médio são apresentados na Figura 28 para as duas séries de irradiação (com velocidade constante e variável). Observa-se uma dispersão em torno de 15% ou maior para $S_e \leq 400$ eV/Å. Essa larga distribuição de tamanhos é um sinal de trilhas descontínuas [25], porque flutuações espaciais na estrutura da trilha ocorrem próximas à região de limiar. Para energias acima de 50 MeV (região com $S_e \geq 500$ eV/Å), a dispersão apresenta-se em torno de 2 a 4%. Isto é favorável, no contexto tecnológico, para o de processamento de nanoporos com baixa dispersão de

tamanhos. Esta baixa dispersão de tamanhos dos poros é atribuída à continuidade de danos ao longo da penetração do íon no material [25].

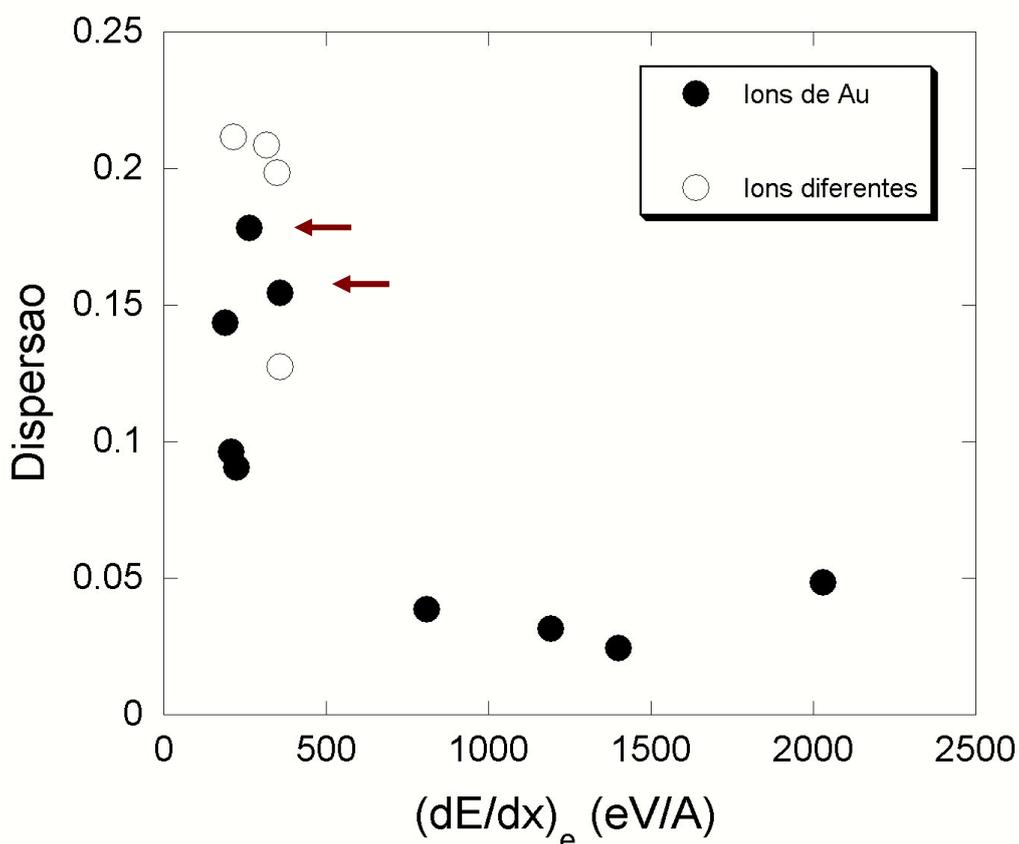


Figura 28 Gráfico da dispersão do diâmetro em função do poder de freamento eletrônico. Círculos pretos representam íons de ^{197}Au e os círculos abertos representam íons com velocidades constantes (0,1 MeV/u). Destaca-se uma dispersão maior nas energias de 10 e 20 MeV.

Na Figura 29, é apresentado um diagrama que associa a descontinuidade das trilhas iônicas (trilhas de danos) com a dispersão de tamanhos dos nanoporos. Na situação (I), é observada uma trilha contínua, na qual a densidade de energia depositada (ϵ_D) é maior que a densidade de energia crítica (ϵ_C) para a trilha ficar “revelável”, ou seja, para que a trilha se transforme num poro após o ataque químico.

Nessa situação, as cavidades são continuamente aumentadas ao longo do ataque resultando no poro (I). No caso de uma trilha descontínua (II e III), o poro só surge após um tempo Δt de ataque (necessário para remover o óxido até uma zona com $\epsilon_D > \epsilon_C$), resultando em cavidades de menor tamanho. Em resumo, flutuações na densidade de defeitos gerados ao longo da passagem do íon pelo material são observadas, quando a eficiência do ataque químico apresenta-se abaixo de 100%, e, portanto, a dispersão de tamanhos dos nanoporos formados aumenta.

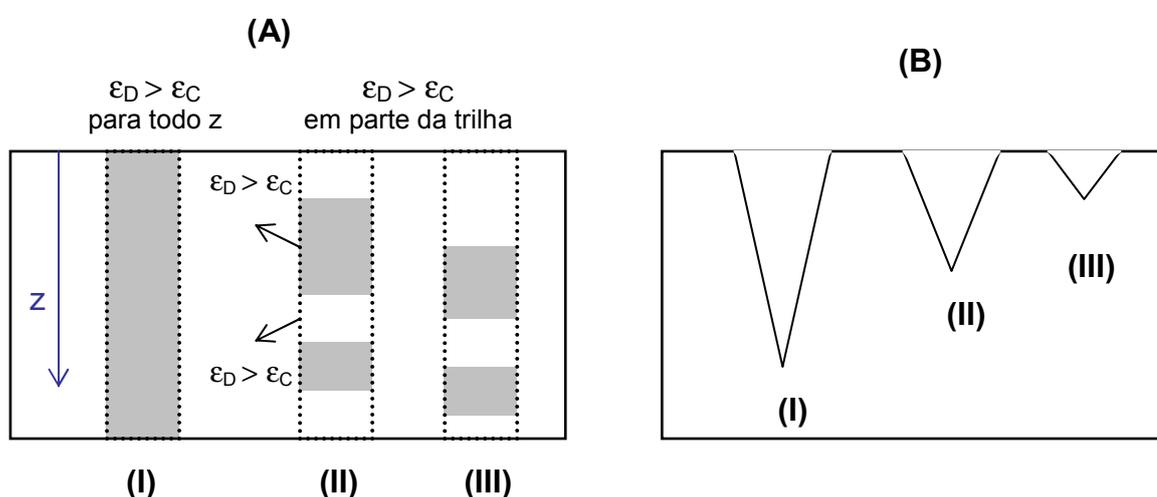


Figura 29 (A) Trilha latente contínua para todo z. (B) Após o ataque químico, observa-se a formação de poros cônicos com tamanhos diferentes. As regiões para os quais $\epsilon_D > \epsilon_C$ aparecem na cor cinza.

No caso do feixe de íons de ^{197}Au de 10 e 20 MeV observa-se uma dispersão aparentemente maior do que para energias mais baixas. Essa dispersão aumentada poderia ainda, estar relacionada com a presença de mais de uma energia no feixe de íons (íons de baixa energia que passariam indevidamente pelo “filtro de energia/massa” existente no acelerador de partículas) [46]. Na Tabela 11, são apresentadas as diferentes energias que podem estar presentes na saída do

tubo de aceleração do implantador de íons, com sua respectiva carga para uma tensão fixa de 2,5 MV.

Tabela 11 Energias selecionadas no implantador de íons para uma tensão de 2,5 MV.

<i>Energia (MeV)</i>	<i>Carga(q^+)</i>	<i>V=2,5 MV</i>
20	7	
17.5	6	
15	5	
12.5	4	
10	3	
7.5	2	
5	1	

O magneto existente na saída do feixe seleciona qual energia cinética (E_k) será enviada para a câmara de irradiação, a partir da relação $(E_k)^{1/2}/q$. Para íons de ^{197}Au de 20 MeV, esta razão vale 0,639. Naturalmente outras combinações de E_k e carga do íon podem produzir a mesma razão. Esses valores são apresentados na Tabela 12. Caso íons de 15 MeV e 10 MeV sofrerem processos de espalhamento e alterarem suas cargas de ($q^+ = 5$ e $q^+ = 3$) para ($q^+ = 6$ e $q^+ = 5$), eles poderão passar em princípio, pelo filtro magnético e atingir a amostra. Essas **energias espúrias** poderiam ser responsáveis pela dispersão do tamanho dos nanoporos, nas energias de 10 e 20 MeV.

Tabela 12 Possíveis energias (E_k), que passariam pelo “filtro de energia/massa”. O fator de separação dos íons no magneto ($E_k^{1/2}/q$) é igual para todos os casos.

$(E_k)^{1/2}/q$	Carga(q^+)	E_k (MeV)
0,6389	7	20,0
0,6389	6	14,7
0,6389	5	10,2
0,6389	4	6,53
0,6389	3	3,67
0,6389	2	1,63
0,6389	1	0,408

4.4 Ângulo de meio cone em função da energia do feixe de íons

Estudou-se também a relação de dependência do ângulo β (ângulo de meio cone) com o poder de freamento. Imagens de MFA e MET, no modo “*cross-section*” de amostras irradiadas com íons de ^{197}Au (Figura 30), mostram claramente que há uma evolução do ângulo de meio cone β com a energia do feixe. Para energias acima de 20 MeV (não está mostrado nessa série de imagens), não há mudança na morfologia das cavidades.

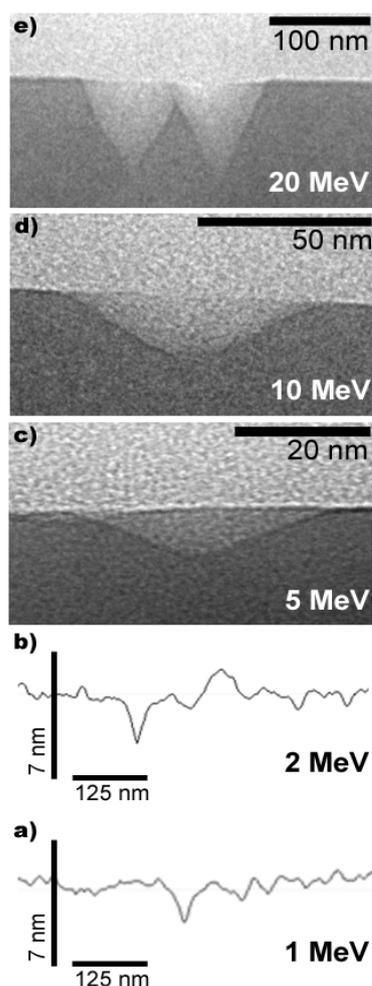


Figura 30 Secção transversal das cavidades após a irradiação com íon de ^{197}Au de diferentes energias. a) e b) Perfil dos buracos para as energias de 1 e 2 MeV, visto no MFA. c) d) e) Perfil dos buracos para as energias de 5, 10 e 20 MeV ^{197}Au , visto no MET.

Os ângulos de meio cone encontrados no MET são consistentes com os valores de ângulo obtidos por MFA. Entretanto, algumas diferenças foram observadas:

- Cavidades com profundidades maiores foram vistas nas imagens do MET, mas nunca vistas nas imagens do MFA;
- Valores de ângulo de meio cone (β) sempre levemente maiores, em média, nas imagens de MFA;

c) Em baixas energias (4 MeV) os poros são muito rasos com ângulo de abertura $\approx 90^\circ$. Por esse motivo, encontramos dificuldades para realizar as medidas com a MET. Nesses casos, além de não visualizar claramente o formato do poro, as imagens apresentavam baixo contraste. Apenas a MFA conseguiu caracterizar adequadamente as cavidades nesses casos.

Os valores médios de β e o desvio padrão da média estão apresentados na Tabela 13 e na Figura 31.

Tabela 13 Valores médios do ângulo de meio cone (β) dos poros em função da energia do íon incidente.

<i>Energia (MeV)</i>	<i>Ângulo β ($^\circ$) "MFA"</i>	<i>Ângulo β ($^\circ$) "MET"</i>
1 (^{197}Au)	85 ± 2	
2 (^{197}Au)	86 ± 1	
3 (^{197}Au)	81 ± 2	
4 (^{197}Au)	82 ± 2	
5 (^{197}Au)	82 ± 2	75 ± 4
10 (^{197}Au)	61 ± 4	54 ± 4
20 (^{197}Au)	28 ± 7	30 ± 5
50 (^{197}Au)	16 ± 1	
85 (^{197}Au)	21 ± 7	
118 (^{197}Au)	$19 \pm 0,6$	
2200 (^{197}Au)	18 ± 5	
1,9 (^{19}F)	85 ± 2	
3,2 (^{32}S)	81 ± 3	
7,5 (^{75}As)	59 ± 5	
13 (^{130}Te)	42 ± 7	

O ângulo de meio cone médio dos poros (β) para as duas séries de irradiações (com velocidade constante e variável) é mostrado em função do poder de freamento eletrônico na Figura 31. O ângulo β é influenciado pela energia do feixe, diminuindo fortemente com o aumento da energia dos íons (E_{ion}), passando de $\approx 85^\circ$ ($E_{ion} \leq 3$ MeV) para $\approx 20^\circ$ quando $E_{ion} > 20$ MeV. Isso significa, de acordo com a equação 11, que a velocidade de remoção na trilha (v_T) aumenta com o aumento da energia do íon. A velocidade de remoção do óxido virgem (v_B) para um concentração de 4%, vale ≈ 23 nm/min, e com base neste dado, obtemos $v_T \approx 70$ nm/min ou $v_T \approx 3v_B$ para $E_{ion} \geq 20$ MeV.

Observamos ainda, que para $E_{ion} < 5$ MeV, a velocidade de remoção na trilha é próxima a do *bulk*, ou seja, $v_T \approx v_B$. Isto é um sinal da baixa densidade de defeitos ao longo da trilha [1,6]. Uma região de transição é claramente observada entre $200 \text{ eV/\AA} < S_e < 450 \text{ eV/\AA}$. Para altas energias ($S_e \geq 450 \text{ eV/\AA}$), o valor do ângulo de meio cone permanece em torno de $18^\circ - 20^\circ$, típico para SiO_2 irradiado com íons de altas energias [47]. Observa-se portanto, que tanto os resultados para a distribuição de tamanhos quanto os da morfologia das cavidades, apontam para um dE/dX crítico em $\approx 450 \text{ eV/\AA}$ para o surgimento de trilhas contínuas de danos ao longo da trajetória dos íons e para um “*etching*” uniforme.

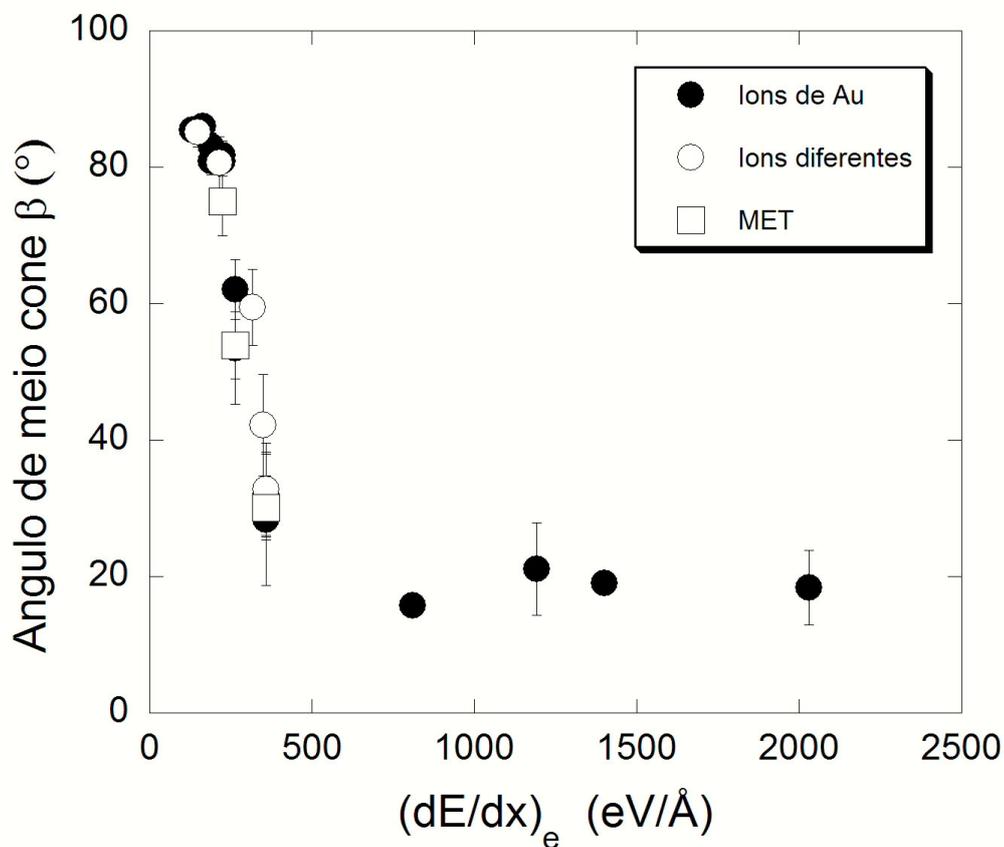


Figura 31 Gráfico do ângulo de meio cone β dos nanoburacos em função do poder de freamento eletrônico. Círculos pretos representam íons de ^{197}Au e os círculos abertos representam íons com velocidades constantes. O símbolo quadrado representa valores obtidos pela microscopia eletrônica de transmissão.

4.4.1 Efeito do poder de freamento nuclear

A fim de avaliar o papel do poder de freamento nuclear no comportamento das trilhas iônicas em SiO_2 , parte dos dados apresentados na Figura 27 foi reapresentado na Figura 32. Neste gráfico, o poder de freamento total (S_t) e eletrônico (S_e) são apresentados no eixo y e o diâmetro médio das cavidades no

eixo x, combinando os dados dos íons de ^{197}Au com energia entre $1 \leq E \leq 20$ MeV. O poder de freamento total para íons de ^{197}Au nesta região é praticamente constante, o poder de freamento eletrônico aumenta em função do diâmetro das cavidades e o poder de freamento nuclear diminui com o aumento da energia dos íons (ver Tabela 3). A Figura 32 sugere claramente que, o aumento do diâmetro dos poros não é correlacionado com o poder de freamento total dos íons. Se o poder de freamento nuclear favorecesse o processo de ataque químico, deveríamos observar diferenças nas amostras irradiadas com íons de ^{197}Au de 1 MeV e ^{19}F de 1,9 MeV. Ambos têm poder de freamento eletrônico similar $S_e \approx 140$ eV/Å abaixo do limiar, e valores do poder de freamento nuclear de $S_n \approx 300$ eV/Å no caso do ^{197}Au , e $S_n \approx 1,7$ eV/Å no caso do ^{19}F . Apesar de tais diferenças, ambos os íons mostraram um comportamento abaixo do limiar semelhante. Este fato sugere que os danos nucleares possuem ação negligenciável na criação de danos ao longo da trilha iônica, e portanto, o limiar para a formação de poros, independe do poder de freamento nuclear. Esta observação é interessante, considerando que os processos de colisões nucleares são em princípio, da ordem de 500 a 1000 vezes mais eficientes do que as ionizações na criação de defeitos pontuais estáveis no SiO_2 amorfo [7].

Os defeitos pontuais provenientes de colisões nucleares, não contribuem para a formação de trilhas reveláveis, mas também não prejudicam a eficiência do ataque químico, como é possível verificar nas amostras irradiadas com íons de ^{197}Au (energia entre 4 – 5 MeV) e ^{32}S (energia de 3,2 MeV) na Figura 27. Esses íons possuem aproximadamente o mesmo poder de freamento eletrônico (próximo do limiar), mas valores do poder de freamento nuclear distintos ($S_n \approx 200$ eV/Å para ^{197}Au e $S_n \approx 5$ eV/Å para ^{32}S). Se ocorresse algum tipo de “*annealing*” ou rearranjo

dos danos introduzidos pelo regime eletrônico devido à ação dos danos nucleares, diferenças na eficiência do ataque químico deveriam ser observadas, mas como visto na Figura 27, as características dos poros formados por estes íons (diâmetro, ângulo β) são similares.

É necessário, portanto, um poder de freamento *eletrônico* mínimo, em torno de 200 eV/Å, para que o ataque químico seja eficiente, independente do valor do poder de freamento nuclear. Notamos que não há diferenças significativas na dispersão de tamanhos e ângulo de cone para irradiações com íons com S_e similares, mas S_n diferentes. Portanto, o limiar para a continuidade de danos também parece ser independente do poder de freamento nuclear (≈ 450 eV/Å), mesmo quando $S_n \gg S_e$.

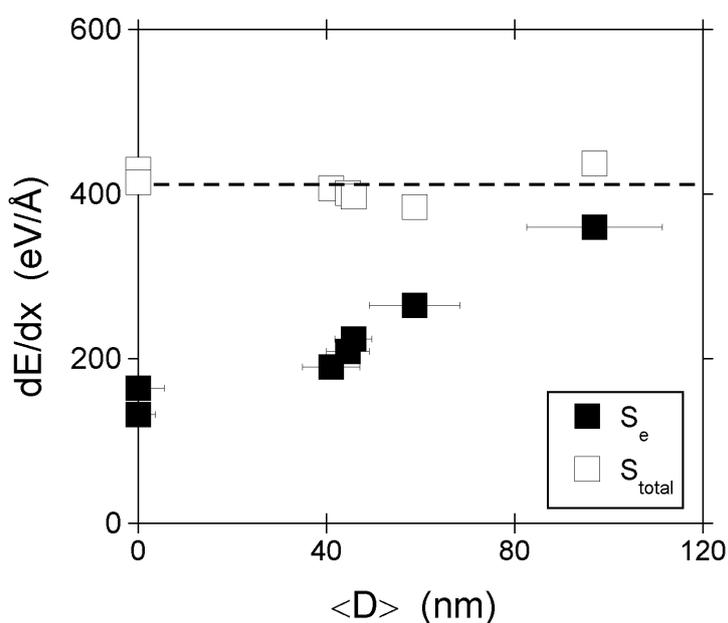


Figura 32 Gráfico do poder de freamento para íons de ^{197}Au com energia entre $1 \leq E \leq 20$ MeV em função do diâmetro das cavidades. Símbolo quadrado preto representa o poder de freamento eletrônico e o quadrado aberto o poder de freamento total. Nesta figura, é evidente a baixa influência do regime nuclear na formação de estruturas reveláveis pelo ataque químico.

4.5 Critério para a formação de trilhas iônicas reveláveis

4.5.1 Modificações estruturais

A resposta do SiO_2 amorfo irradiado à solução ácida é claramente governada pela sua estrutura química intrínseca [7]. Poderia supor-se que o aumento da taxa de remoção do SiO_2 ao longo da trilha iônica fosse devido ao aumento do volume livre na região irradiada, o que favoreceria a difusão e reação do HF. No entanto, é observado que há uma *densificação* no SiO_2 irradiado com íons. Segundo Devine [7], o aumento no número de anéis pequenos com redução no ângulo da ponte de oxigênio (SiO_2 amorfo), pode ser associado a uma densificação de $\approx 3\%$, quando a densidade de energia depositada apresenta-se na forma de deslocamentos nucleares, sob altas fluências de irradiação. A densificação do SiO_2 também foi observada em simulações computacionais a partir do resfriamento de material fundido [48].

Como salientamos na seção 2.2.3, os tipos de defeitos responsáveis pelo aumento da velocidade de ataque ao longo da trilha de danos são difíceis de definir. De forma geral, sabe-se que os defeitos induzidos pela irradiação proporcionam distorções na sua rede de átomos, tensionando suas ligações químicas [49]. Este tensionamento também pode acarretar no aumento da reatividade química ao longo da trilha iônica. Awazu [3] propôs que o aumento da velocidade de remoção no SiO_2 está associado à criação de anéis de tetraedro SiO_4 de 3 e 4 membros ao longo da trilha, com pouca evidência para os defeitos E' e centros deficientes de oxigênio. A verificação experimental desta hipótese ainda está em aberto.

Estudos detalhados de simulação por dinâmica molecular poderiam ajudar a estabelecer condições mais realistas da estrutura química e da disposição dos anéis de SiO_4^{-4} e é uma sugestão para trabalhos futuros. Nesta dissertação, para estabelecer um critério de formação de trilhas iônicas reveláveis utilizamos um modelo mais simples que não considera as modificações estruturais introduzidas pelos íons, mas apenas leva em consideração a densidade de energia depositada. Os resultados obtidos estão descritos na secção seguinte.

4.5.2 Modelo “*thermal spike*”

O critério fenomenológico mais simples para a criação de uma trilha iônica revelável pelo ataque químico, é o estabelecimento do poder de freamento mínimo ou limiar, a partir da qual poros são claramente observados. Para tanto, é de fundamental importância conhecer como a energia é depositada espacialmente ao longo da passagem do íon, pois o limiar depende da velocidade do íon em questão.

Neste trabalho, aplicamos um modelo proposto por Toulemonde et al. [9,50], a fim de obtermos um referencial teórico para a compreensão dos resultados aqui apresentados. A abordagem de Toulemonde é uma versão dos chamados modelos de “*Thermal Spike*” que procuram descrever como a energia depositada inicialmente em excitação eletrônica é convertida em energia cinética de movimento atômico e resulta na criação de danos e modificação das propriedades físico – químicas dos materiais ao longo das trilhas iônicas. A idéia básica é que, através de mecanismos de acoplamento dos elétrons com fônons, em alguns picosegundos após a passagem do íon, há um aumento transiente de temperatura local, que pode atingir $\approx 10^4$ K, seguido de um rápido resfriamento [51]. Simulações por dinâmica

molecular [52], mostram que de fato “*thermal spikes*” ocorrem na região de incidência, levando a fusão ou mesmo a sublimação de material num raio de poucos nanômetros em torno do caminho do íon. O modelo de “*thermal spike*” é um dos modelos mais bem sucedidos para explicar as modificações introduzidas por íons de alta energia em diversos materiais, incluindo a amorfização e a erosão (*sputtering*). O modelo apresenta uma descrição quantitativa do limiar para a criação de danos e estima o tamanho da trilha, levando em consideração a velocidade do íon incidente. Nesse modelo, assume-se que o tamanho da trilha induzida resulta de uma zona cilíndrica contendo energia suficiente para que ocorra uma fusão (definido pela energia necessária para alcançar a temperatura de fusão e o calor latente de fusão).

Para aplicar o modelo de “*thermal spike*” aos nossos dados, supos-se que a densidade de energia crítica (ϵ_C) necessária para produzir uma trilha de danos revelável, é a energia média por átomo necessária para produzir uma fusão⁷ no SiO₂ amorfo ($\epsilon_C = 0,4$ eV/atom) [53]. Íons com baixas velocidades (1 – 3 MeV) alcançarão facilmente a condição $\epsilon_D > \epsilon_C$ em um raio limitado em torno da trajetória do íon, devido ao alto confinamento espacial dos elétrons secundários. Por isso, ter uma densidade de energia apropriada é uma condição necessária, mas não garante a eficiência do ataque químico. Observações realizadas em MET têm mostrado que uma trilha de danos contínua aparece somente quando um raio mínimo de danos é alcançado. Esse raio pode ser inferido, através de combinações experimentais de observações de MET, dados de secção de choque de danos e medidas de limiares para a eficiência do ataque químico em diversos materiais. Tipicamente, uma trilha de danos é revelável quando a secção de choque de danos é 8×10^{-14} cm²,

⁷ Literalmente não ocorre fusão no SiO₂ amorfo, pois o mesmo não possui estrutura cristalina.

correspondendo a um raio efetivo de 1,6 nm. Aumentando o S_e , os danos tornam-se contínuos para um raio maior do que 3 nm, como é observado em MET [9], e o ataque químico torna-se eficiente gerando cavidades com baixa dispersão de tamanhos. Este raio crítico, referente a uma trilha contínua de danos é aproximadamente independente do tipo de material [50]. Portanto, nesse trabalho, adotamos uma zona de fusão de raio ≈ 3 nm para definir o início de um regime no qual a trilha de danos é contínua e o ataque eficiente.

O modelo de “*thermal Spike*” foi aplicado para as duas séries de irradiação (com velocidade constante e variável), para extrair o raio da zona fundida ($R_{\text{fusão}}$) e definir o início do regime que o ataque é eficiente. No gráfico da Figura 33 é apresentado o raio extraído em função da energia do feixe para o caso de íons de ^{197}Au , considerando também, o poder de freamento eletrônico, nuclear e total. Observando o gráfico da Figura 33, entre 0,1 MeV até ≈ 4 MeV ($dE/dx = 220$ eV/Å), o raio da zona fundida é sempre menor do que 1,6 nm e, portanto, é esperado que a eficiência do ataque químico seja baixa, como é observado em nossos dados experimentais. Acima de 25 MeV (até 10 GeV), o raio da zona fundida é 3 nm, representando uma região no qual a trilha de danos é contínua e possui tamanho definido. Em energias intermediárias (4 – 25 MeV), o raio da zona fundida apresenta-se entre 1,6 e 3 nm, sendo que nesses casos, o ataque químico é eficiente, mas a trilha de danos é descontínua ao longo do caminho do íon resultando numa distribuição de tamanhos alta. Cálculos realizados para íons de ^{32}S , ^{75}As , ^{130}Te e ^{197}Au com velocidade constante de 0,1 MeV/u resultaram em raios da zona fundida de 1,6; 2,5; 2,8; e 2,9 nm respectivamente, usando valores de poder de freamento eletrônico dado pelo SRIM¹ 2003. Todos esses valores de $R_{\text{fusão}}$ correspondem a um

regime no qual a trilha de danos é descontínua. Esses resultados estão de acordo, mais uma vez, com os nossos dados experimentais.

Com esses dados, concluímos que um $R_{\text{fusão}} \approx 3$ nm pode ser adotado para definir o início de um regime no qual a trilha de danos é contínua e o ataque químico é eficiente. É importante notar no gráfico da Figura 33, que a forma da curva do raio da zona fundida dado pelo modelo “*thermal spike*” versus a energia é similar ao formato da curva dos dados experimentais apresentado na Figura 27.

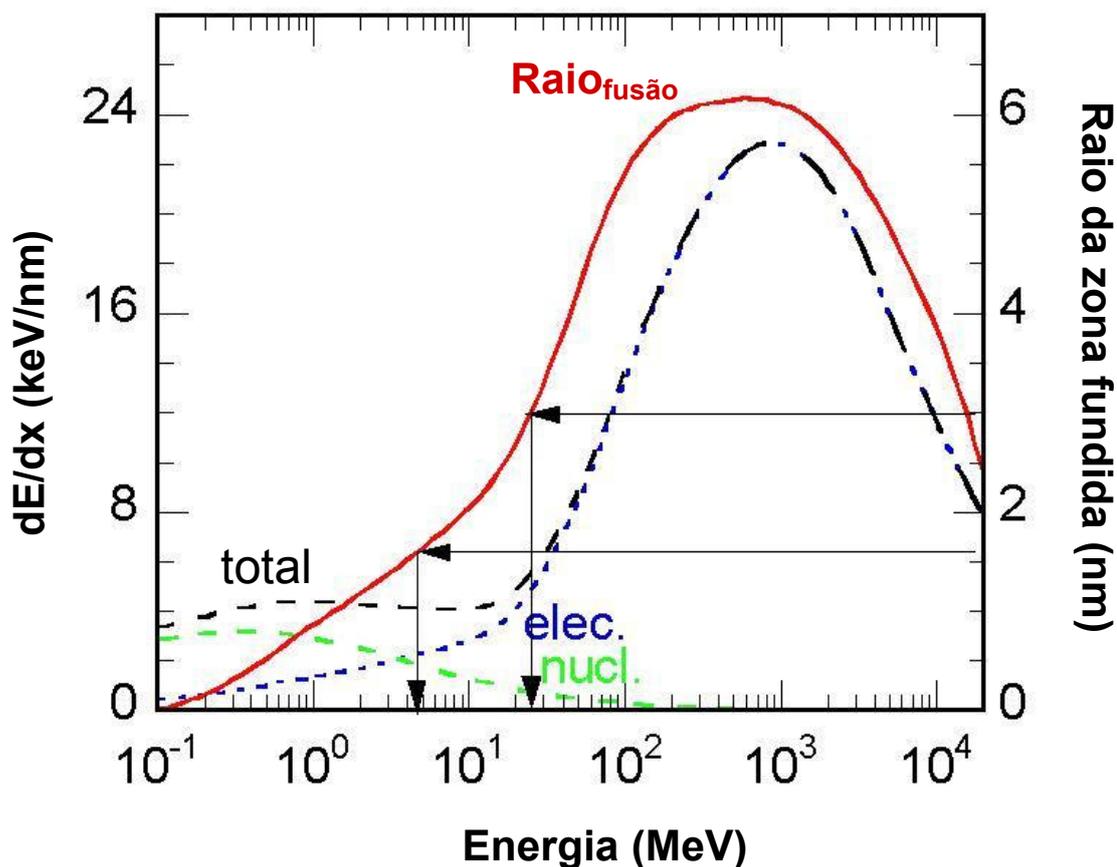


Figura 33 Raios extraídos do modelo “*thermal spike*” para irradiações com íons de ^{197}Au e poder de freamento (eletrônico, nuclear e total) para o SiO_2 em função da energia do feixe incidente.

4.6 Refletância das camadas porosas

Uma das motivações práticas para o desenvolvimento deste trabalho, foi investigar a possibilidade do uso das camadas porosas nanoestruturadas de SiO_2/Si para a formação de camadas anti-refletoras, principalmente voltadas a aplicação em células solares de Si. É um fator de grande importância para obtenção de células solares de alta eficiência, o controle da refletância do Si, uma vez que o silício polido reflete em torno de 33% da radiação solar incidente [54,55]. As formas tradicionais de otimização do confinamento da luz em lâminas de silício envolvem a texturação do Si em conjunto com a deposição de uma ou mais camadas finas de materiais dielétricos, para a minimização da refletividade [56,57]. Uma rota alternativa para reduzir a refletância seria texturar uma camada de SiO_2 crescido sobre a superfície do silício. As camadas nanoestruturadas podem em princípio, reproduzir o efeito da textura do Si na superfície frontal da célula. Contudo, como o arranjo de poros é produzido diretamente na camada do óxido passivador, a interface Si/SiO_2 permanece plana. Por isso, nesta etapa do trabalho, buscamos encontrar uma combinação eficiente entre o diâmetro médio e a densidade das cavidades que diminuísse o valor da refletância das camadas de SiO_2/Si em um espectro mais amplo possível da radiação óptica (do infravermelho ao visível).

4.6.1 Controle da porosidade

A porosidade das camadas é facilmente controlada variando a densidade areal dos íons incidentes, ou seja, a fluência de irradiação. Na Figura 34, é apresentada imagens de MFA de amostras de SiO_2 , irradiadas com íons de ^{197}Au de

20 MeV e distintas fluências. Percebe-se o aumento da porosidade (fração areal de poros) em função da fluência dos íons. Em baixas fluências, as camadas ainda possuem uma parcela alta da superfície sem poros. Esta configuração não seria a ideal para aplicações em camadas do tipo anti-reflexo, pois a medida final, terá uma influência significativa da superfície não modificada (do óxido virgem).

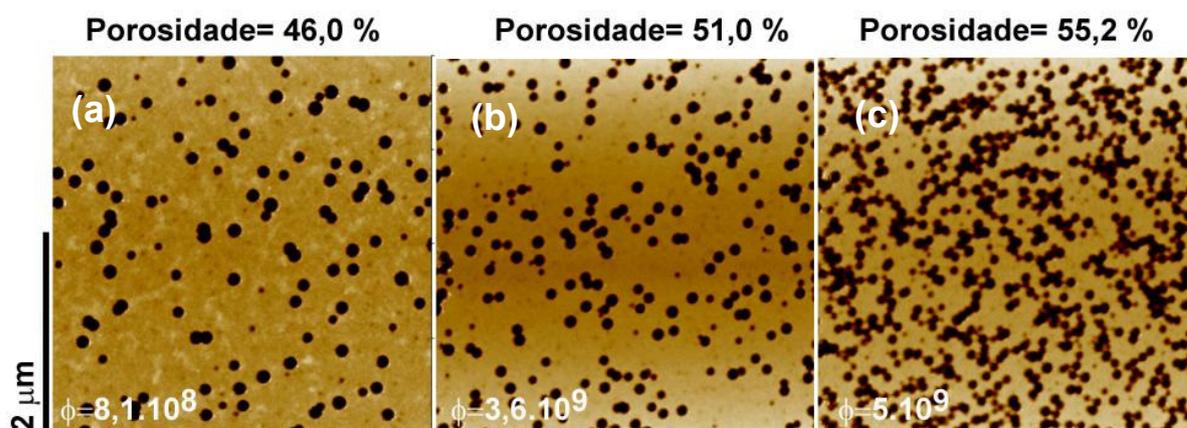


Figura 34 Imagens de MFA das amostras de SiO_2 produzidas por oxidação seca. Todas foram irradiadas com íons de ^{197}Au de 20 MeV, e atacadas quimicamente (HF= 4%, t= 5 min). (a) $\phi=1 \times 10^8 = 8,1 \times 10^8$ íon/ cm^2 (b) $\phi=1 \times 10^9 = 3,6 \times 10^9$ íon/ cm^2 , (c) $\phi= 5 \times 10^9$ íon/ cm^2 Neste caso, o parâmetro variável foi a fluência dos íons. Para as imagens a escala de altura variou entre 0 e 80 nm.

A medida da fluência real foi obtida, a partir da simples contagem do número de buracos presentes nas imagens de MFA da superfície das amostras. Contudo, foi observado que não há uma boa correlação entre a fluência nominal (ajustada no implantador) e a fluência medida (Tabela 14), principalmente no intervalo de fluências de 1×10^8 a 5×10^8 íons/ cm^2 . Estes desvios são esperados, pois o sistema de integração de corrente no implantador é limitado para baixas fluências. Os desvios podem atingir quase um fator 10 nas fluências mais baixas. Em processos que requerem uma maior precisão da fluência de irradiação, se faz necessário o uso de medidores externos de corrente de alta precisão ($\approx 10^{-12}$ A).

Tabela 14 Comparação entre a fluência nominal do acelerador e a fluência medida para filmes de SiO₂ e Policarbonato.

$\phi_{nominal}$ (ions/cm ²)	ϕ_{medida} (buracos/cm ²) SiO ₂	Porosidade (%) SiO ₂
1x10 ⁸	8,0x10 ⁸	43,0
	8,2x10 ⁸	
5x10 ⁸	11,1x10 ⁸	46,0
	11,5x10 ⁸	
1x10 ⁹	3,6x10 ⁹	51,0
	3,6 x10 ⁹	
2x10 ⁹	5,1 x10 ⁹	55,0
	5,2 x10 ⁹	

4.6.2 Refletância de óxido de diferentes espessuras

Analizamos, num primeiro momento, o comportamento da curva de refletância relativa (R_{rel}) de amostras de SiO₂ não – irradiadas e atacadas durante diversos tempos (Figura 35) e (Figura 36). Na Figura 35 é apresentada a medida de refletância de uma amostra com espessura de óxido inicial de \approx 600 nm (oxidação seca), com tempos de ataque que variaram entre 1 a 13 minutos. Na Figura 36 é apresentada a medida de refletância de uma amostra com espessura de óxido inicial de \approx 490 nm (oxidação úmida), com tempos de ataque que variaram entre 1 a 17 minutos. Com estes resultados, observamos claramente o efeito da interferência da luz incidente em função da espessura do filme. Conforme a espessura diminui (aumentando o tempo de ataque químico) a curva resultante, torna-se mais “suave”, como é possível observar em tempos de ataque longos, entre 13 a 17 minutos.

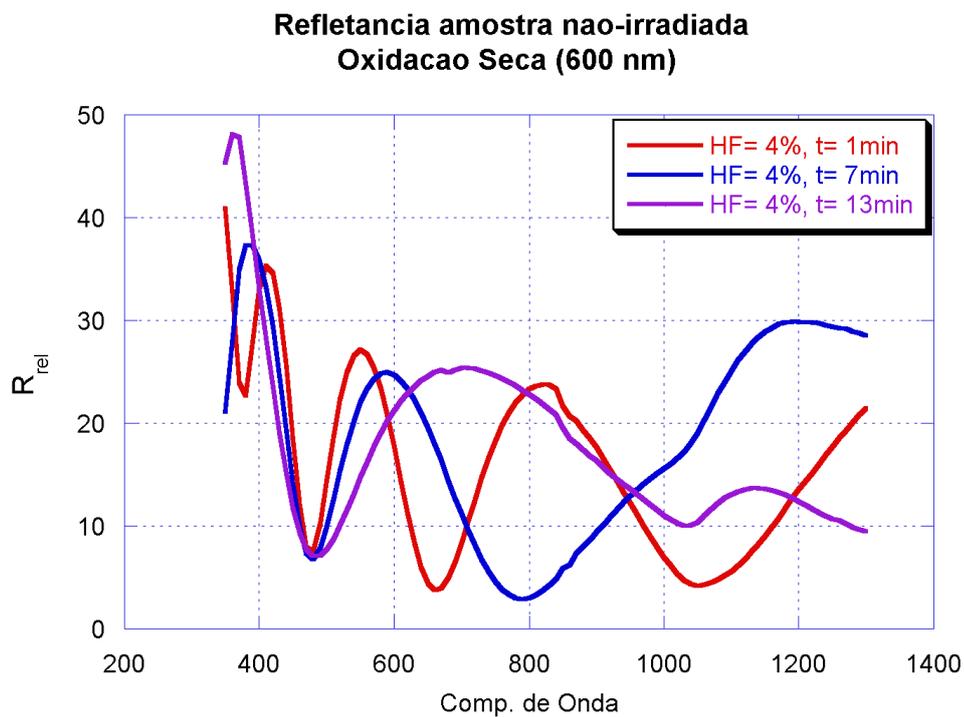


Figura 35 Gráfico da refletância relativa (R_{rel}) de uma amostra referência (não-irradiada), espessura de óxido inicial de 600 nm.

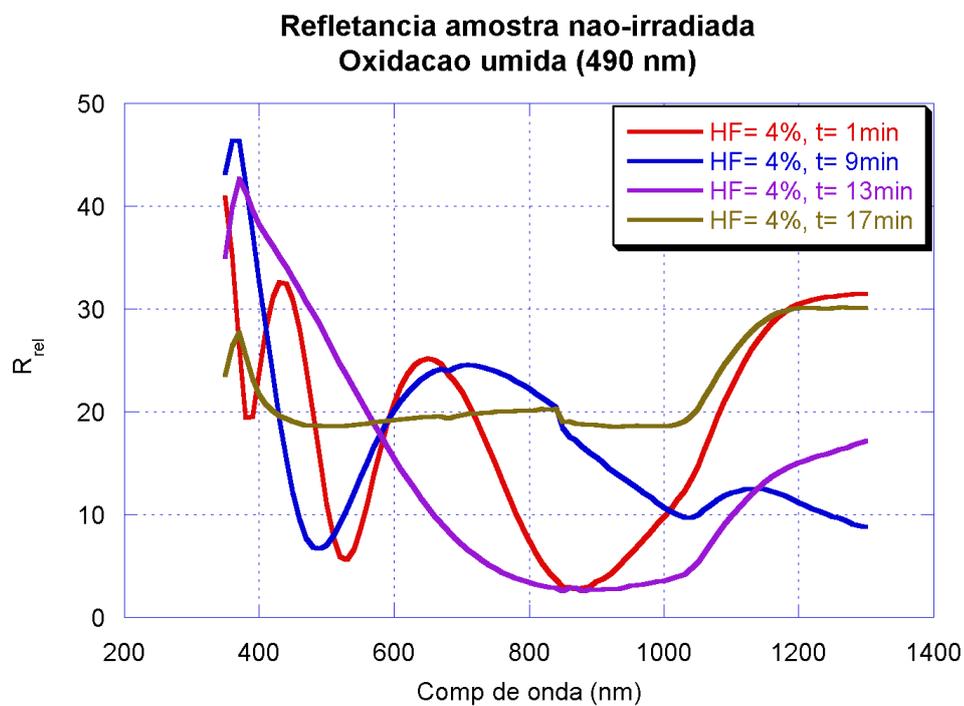


Figura 36 Gráfico da refletância relativa (R_{rel}) de uma amostra referência (não-irradiada), espessura inicial de 490 nm.

4.6.3 Refletância de amostras irradiadas

Avaliamos a influência da dose de irradiação na refletância (R_{rel}) de amostras de SiO_2 (espessura inicial de ≈ 600 nm), irradiadas com íons de ^{197}Au de 20 MeV. Nesse grupo de amostras, fixamos as condições de ataque químico (HF= 4% durante 13 minutos). No gráfico da Figura 37, apresentamos as medidas de refletância para fluências de irradiação de $1,1 \times 10^9$, $3,5 \times 10^9$, $5,1 \times 10^9$ e 8×10^9 íons/cm². Observamos que há uma influência da dose de irradiação, e portanto, da porosidade da superfície na refletância medida. As fluências de $3,5 \times 10^9$ e $5,1 \times 10^9$ íons/cm² apresentaram valores de refletância (R_{rel}) menores, além de apresentarem pouca interferência. No caso da fluência de 8×10^9 íons/cm², a curva de refletância resultante apresenta um platô num intervalo maior de comprimento de onda.

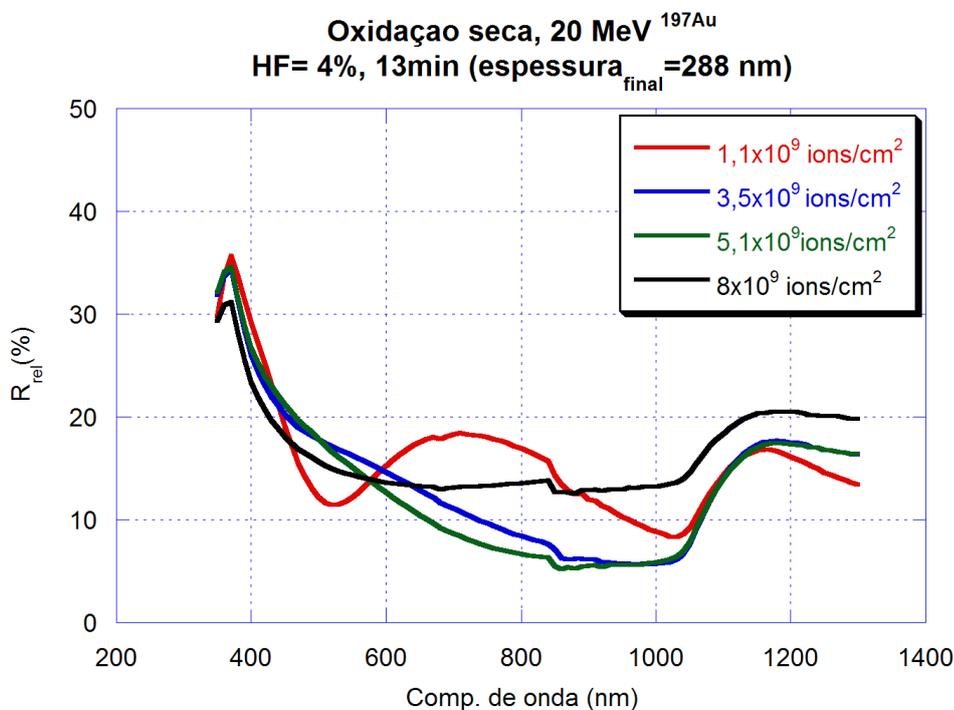


Figura 37 Gráfico da refletância relativa (R_{rel}) de amostras de SiO_2 (espessura final de 288 nm) irradiadas com íons de ^{197}Au de 20 MeV e com fluências (íons/cm²) distintas. Todas as amostras foram atacadas com HF= 4% por 13 minutos.

Para outra amostra de SiO_2 com espessura inicial de 490 nm, avaliamos a influência do tempo de ataque na refletância (R_{rel}). No gráfico da Figura 38, todas as amostras foram irradiadas com íons de ^{197}Au de 20 MeV e fluência de irradiação de $8,0 \times 10^8$ íons/cm². Verifica-se o efeito do tempo de ataque nas refletâncias medidas. No tempo de 5 minutos, observa-se mais uma vez, a interferência da espessura de óxido na medida realizada. No caso do tempo de 13 minutos, encontramos a menor medida de refletância para um filme poroso. Contata-se também, que as curvas referentes aos tempos de 15 e 17 minutos, apresentam uma interferência menor, mas o valor da refletância (R_{rel}) é alto. O aumento da refletância nesses tempos de ataque longos (como 17 min) ocorre porque uma fração maior da superfície do silício do substrato fica exposta, e portanto, contribui com uma refletância de $\approx 33\%$.

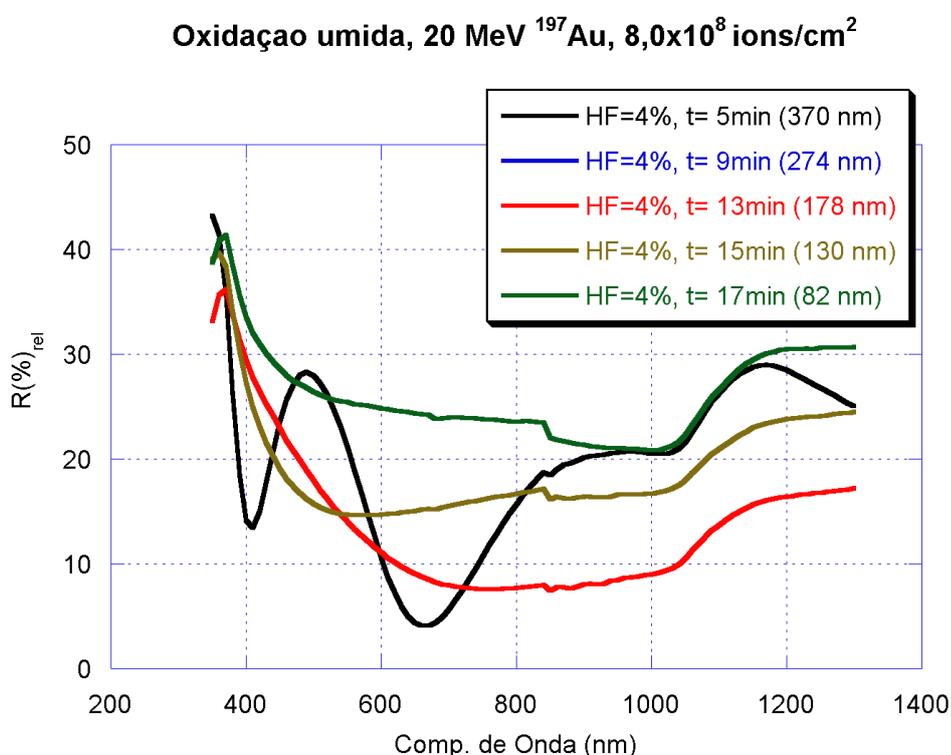


Figura 38 Gráfico da refletância relativa (R_{rel}) de amostras de SiO_2 (490 nm) irradiadas com 20 MeV ^{197}Au , $\phi = 8,0 \times 10^8$ íons/cm². Todas as amostras foram atacadas com HF= 4% e tempos diferentes. Na legenda é apresentada a espessura de óxido restante para cada caso.

A fim de minimizar a influência da refletância do silício nas amostras processadas durante longos tempos de ataque (como visto no gráfico anterior), submetemos uma amostra porosa de SiO_2 a um ataque químico com hidróxido de sódio (NaOH). Após o ataque com HF= 4% durante 15 minutos (espessura final de 130 nm), essa amostra foi submetida a uma ataque com NaOH, concentração de 0,8 molar, durante 3 minutos (Figura 39). Pelo fato do NaOH, atacar preferencialmente o substrato de Si, verificamos que o confinamento da luz aumenta, uma vez que a refletância (R_{rel}) diminui. A solução aquosa de NaOH, ao penetrar nas cavidades das amostras age diretamente sobre o silício formando nanoestruturas com formatos bem diferentes dos encontrados anteriormente. Isso acontece, pois o Si possui estrutura cristalina e taxa de remoção anisotrópica.

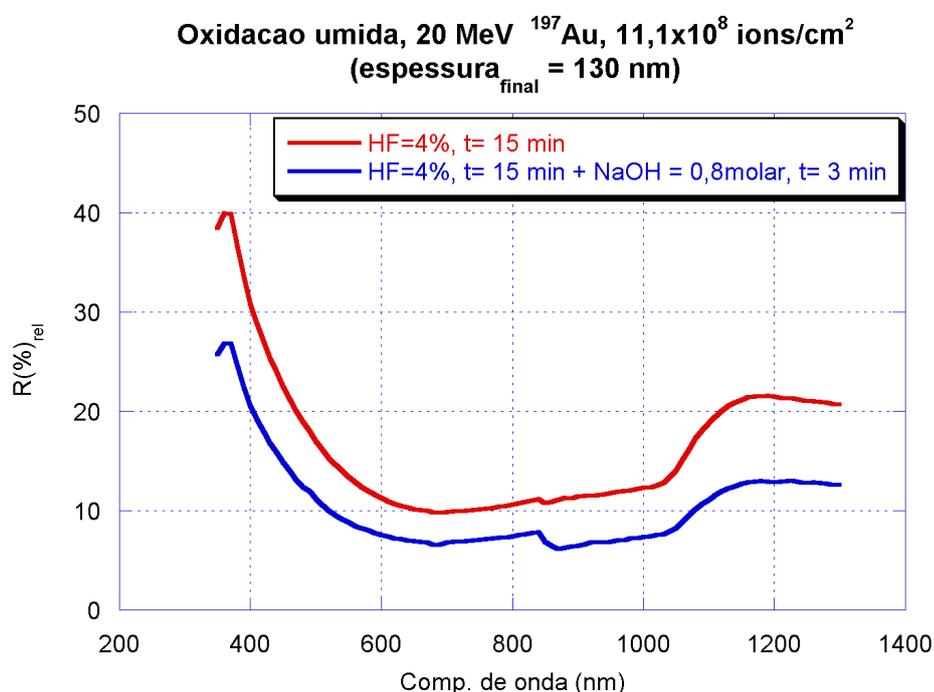


Figura 39 Gráfico da refletância relativa (R_{rel}) de uma amostra de SiO_2 (490 nm) irradiada com 20 MeV ^{197}Au , $\phi = 1 \times 10^8$ íons/cm². Esta amostra foi atacada primeiramente com HF= 4% por 15 minutos e posteriormente, atacada com NaOH = 0,8 molar por 3 minutos.

Por fim, depositamos espessuras distintas de “filme anti-reflexo” de fluoreto de magnésio (MgF_2), tradicionalmente usado durante o processamento de células solares, pois o seu índice de refração (tipicamente $n \approx 1,35$) é menor do que o índice de refração do SiO_2 ($n \approx 1,46$). Para minimizar a refletância medida, é necessário que o “filme anti-reflexo” tenha índice de refração menor do que a amostra que ele será depositado. Na Figura 40 é apresentada medidas de refletância (R_{rel}) de filme anti-reflexo com diferentes espessuras, depositados sobre uma amostra de SiO_2 poroso.

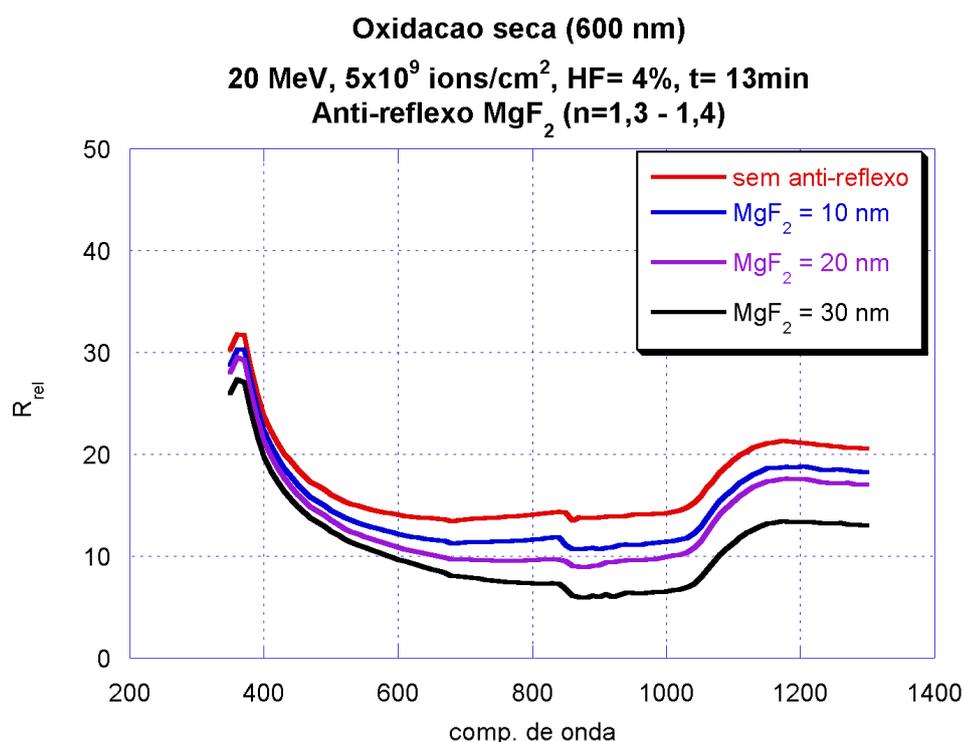


Figura 40 Gráfico da refletância relativa (R_{rel}) de uma amostra de SiO_2 (600 nm), irradiada com 20 MeV, $\phi = 5 \times 10^9$ íons/cm² e atacada com HF= 4% por 13 minutos. Nesta amostra, depositamos diferentes espessuras de filme anti-reflexo de MgF_2 .

Verificamos que a R_{rel} diminui à medida que a espessura de filme anti-reflexo aumenta. A utilização de “filme anti-reflexo” sobre amostras porosas é viável, uma vez que a refletância medida para as condições testadas, diminui em torno de \approx

5%. Pretendemos ainda, depositar espessuras maiores desse filme, buscando otimizar o processo, e encontrar uma condição satisfatória de refletância mínima.

Os resultados preliminares aqui apresentados demonstraram que as camadas com poros têm níveis de refletância diminuídos em relação ao óxido não tratado numa ampla faixa de comprimentos de onda, podendo, em princípio serem usadas como camadas anti-reflexo. Contudo, a otimização desse processo ainda deve ser investigada.

4.7 Possíveis linhas de ação para a continuidade da pesquisa

Em trabalhos futuros, pode-se aplicar o método descrito para a formação de camadas porosas em SiO_2/Si a outros materiais como o TiO_2 , Ta_2O_5 e Si_3N_4 . A compreensão do limiar para a formação de cavidades em SiO_2 e sua correlação com a microestrutura do SiO_2 ao longo das trilhas pode ser melhorada através de simulações de dinâmica molecular. Em relação às propriedades refletoras de filmes porosos, seria importante realizar medidas de refletância sem a utilização do porta-amostra, testando outras condições de irradiação, como por exemplo, um filme de espessura bem fina, com dose de irradiação mais alta (isto é, 1×10^{12} íons/cm²) a fim de produzir uma superfície totalmente porosa sem a interferência da espessura do filme.

Foi reportado, por exemplo, o uso de arranjos de nanopilares de SiO_2 crescidos sobre substrato de silício, com diferentes angulações, como uma eficiente estrutura anti-reflexo [58]. É possível realizar irradiações com diversos ângulos (Figura 41 b), a fim de desenvolver novos tipos de geometrias e testar o

desempenho das nanoestruturas formadas. Uma possibilidade é criar texturas com geometrias mais complexas, utilizando duas etapas de irradiação, como exemplificado na (Figura 41 C e D). Uma pré-irradiação, seguida de ataque químico define um padrão inicial. Os filmes pré – texturados serão irradiados novamente, por exemplo, usando energias que produzam cones de abertura diferente ou ângulos de incidência diferentes, buscando gerar formas randômicas diferenciadas.

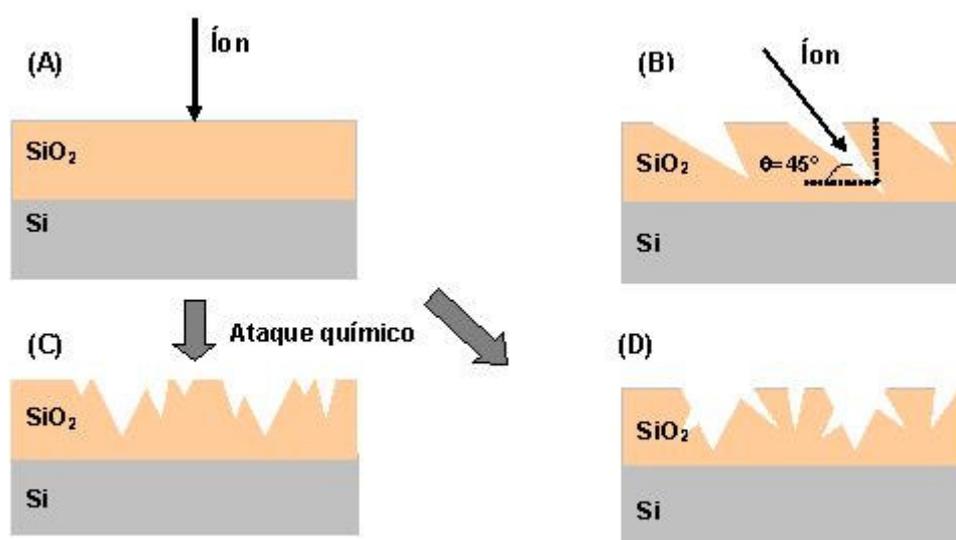


Figura 41 Representação esquemática das futuras propostas. Partindo de um filme já irradiado e atacado quimicamente (A) e (B), novas irradiações podem ser feitas, como mostra as imagens (C) e (D). A imagem (B) representa uma irradiação com ângulo de incidência de 45° .

Outra condição interessante seria testar um *etching* a vapor, técnica já explorada em trabalhos científicos [47]. Esta técnica basicamente utiliza o vapor de HF para revelar as cavidades nos filmes. Neste caso, a velocidade de remoção na trilha modificada é tão alta, que buracos cilíndricos são formados. Tal geometria, no contexto do aprisionamento da luz, implicaria em melhores resultados.

CONCLUSÕES

*“O mistério não é um muro onde a inteligência esbarra,
mas o oceano onde ela mergulha” (Gustav Thibon)*

Neste trabalho, feixe de íons de ^{197}Au com diferentes energias (1 – 2200 MeV) e feixes de íons (^{19}F , ^{32}S , ^{75}As , ^{130}Te , ^{197}Au) com velocidade constante ($\approx 0,1$ MeV/u) e números atômicos diferentes, foram usados para irradiar filmes finos de SiO_2/Si crescidos termicamente sobre substrato de silício. Após a ação do revelador (solução aquosa de HF), as imagens das amostras irradiadas indicam a presença de buracos cônicos em sua superfície, com densidade superficial equivalente a fluência ajustada no acelerador de íons e diâmetros entre 30 e 150 nm.

Investigamos de forma detalhada a variação do tamanho (diâmetro) das cavidades cônicas, do ângulo de meio cone, e da dispersão do tamanho em função do poder de freamento eletrônico dos íons para uma condição de ataque fixa. Foi possível distinguir 3 regiões referentes à formação das cavidades: uma região de limiar, uma de crescimento e uma de saturação. Para $S_e < 200$ eV/Å, não é possível distinguir claramente a presença de poros, definindo uma região de limiar na qual a irradiação é pouco eficiente. Nesse caso, o impacto dos íons resulta em uma trilha de danos “não – revelável” pelo ataque químico. Trilhas reveláveis pelo ataque químico ocorrem em princípio, para um poder de freamento eletrônico maior que S_e .

$\approx 200 \text{ eV/\AA}$. Os defeitos provenientes de colisões nucleares (S_n), não contribuem para a formação de trilhas reveláveis, mas também não prejudicam a eficiência do ataque químico. Portanto, o limiar para a formação de poros, independe do poder de freamento nuclear, mesmo quando $S_n \gg S_e$.

Para $S_e \geq 200 \text{ eV/\AA}$, observa-se o aumento do diâmetro médio dos poros com o poder de freamento eletrônico (S_e) para as duas séries de irradiação (com velocidade constante e variável). O diâmetro aumenta linearmente com o poder de freamento até $S_e \approx 500 \text{ eV/\AA}$. Para valores acima de $S_e \approx 800 \text{ eV/\AA}$ o crescimento do diâmetro é lento até $S_e \approx 1200 \text{ eV/\AA}$, tendendo a um valor máximo. Para valores entre $1000 \text{ eV/\AA} < S_e < 2000 \text{ eV/\AA}$ a constância no tamanho das cavidades indicam que as trilhas de danos nesse regime são contínuas e com tamanhos similares.

O processo de “*etching*” resulta na formação de cavidades com uma certa distribuição de tamanhos. Observa-se uma dispersão em torno de 15% ou maior para $S_e \leq 400 \text{ eV/\AA}$. Essa larga distribuição de tamanhos é um sinal de trilhas descontínuas, porque flutuações espaciais na estrutura da trilha ocorrem próximas a região de limiar. Para energias acima de 50 MeV (região com $S_e \geq 500 \text{ eV/\AA}$), a dispersão apresenta-se em torno de 2 a 4%. Esta baixa dispersão de tamanhos dos poros é atribuída à continuidade de danos ao longo da penetração do íon no material.

Secções transversais de amostras irradiadas com íons de ^{197}Au mostram claramente que há uma evolução do ângulo de meio cone β das cavidades com a energia do feixe. Uma região de transição no qual o ângulo de abertura dos poros modifica-se fortemente é verificada numa estreita faixa de dE/dX (entre 250 a 450 eV/\AA). Nessa região, o ângulo de abertura dos cones passa de 85° para 20° . Para S_e

≥ 450 eV/Å a variação nos valores de ângulo de cone é pequena, indicando mais uma vez, que nesse regime as trilhas de danos são contínuas e de igual tamanho.

Cálculos baseados no modelo “*thermal spike*” reproduziram satisfatoriamente os valores encontrados para os $(dE/dX)_{\text{limiares}} \approx 200$ eV/Å para o aparecimento de poros e ≈ 450 eV/Å para uma baixa dispersão de tamanhos (ou trilha contínua), se a formação de uma zona fundida ao longo da trilha iônica é usado como critério de produção de trilhas reveláveis.

As propriedades refletoras das camadas de SiO₂/Si nanoestruturadas por bombardeio iônico foram investigadas na região espectral de 350 – 1300 nm. As medidas de refletância indicam que as camadas com poros têm níveis de refletância diminuídos em relação ao óxido não tratado numa ampla faixa de comprimentos de onda, podendo, em princípio serem usadas como camadas anti-reflexo.

Neste trabalho, demonstramos que feixes de íons pesados podem ser uma ferramenta útil para modificar sob condições controladas, as propriedades físicas e químicas de materiais na escala nanométrica, tendo um grande potencial no contexto das emergentes nanotecnologias.

REFERÊNCIAS

1. SPHOR, R., **Ion Tracks and Microtechnology**: principles and applications. Germany: Vieweg Braunschweig. 1990.
2. BURNET, N., KIRKBY, K., KIRKBY, N., Biomedical applications of high – energy – ion beams. **Elsevier Science Publisher B.V.** Vol 16 (2004), pp. 381.
3. AWAZU, K., Structure of latent tracks created by swift heavy – ion bombardment of amorphous SiO₂. **Phy. Rev. B.** Vol 62, N° 6 (2000), pp. 3689 – 3698.
4. MILANEZ, C. S., VARISCO, P., MOEHLECKE, A., FICHTNER, P. P., PAPALÉO, R. M., ERIKSSON, J., Processing of nano-holes and pores on SiO₂ thin films by MeV heavy ions. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.** Vol 206 (2003), pp. 486 – 489.
5. TESMER, J. R., NASTASI, M., **Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis**. Pittsburgh: MRS, 1995. 704 p.
6. FLEISCHER, R. L., BUFORD PRICE, P., WALKER, R. M., **Nuclear Tracks in Solids**. University of California Press. London. 1975.
7. DEVINE, R. A. B., Macroscopic and microscopic effects of radiation in amorphous SiO₂. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.** Vol 91 (1994), pp. 379 – 390.
8. JENSEN, J., RAZPET, A., SKUPINSKI, M., POSSNERT, G., Ion tracks in amorphous SiO₂ irradiated with low and high energy heavy ions. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.** Vol 245 (2006), pp. 269 – 273.

9. TOULEMONDE, M., BOUFFARD, S., STUDER F., Swift heavy ions in insulating and conducting oxides: tracks and physical properties. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B**. Vol 91 (1994), pp. 108 – 123.
10. CHTANKO, N., TOIMIL MOLARES, M. E., CORNELIUS, T., DOBREV, D., NEUMANN, R., Etched Single – Ion – Tracks Templates for Single Nanowire Synthesis. **The Journal of Physical Chemistry B**. Vol 108, N° 18 (2004), pp. 9950 – 9954.
11. CALISTER, W. D. Jr., **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro, 2002. 589 p.
12. RIGO, S., Silica films on silicon. **Elsevier Science Publisher B.V.** (1986).
13. COURTNEY, T. H., **Mechanical Behavior of Materials**. Department of Materials Science University of Virginia. New York: McGraw Hill, 2000.
14. WOLF, S., TAUBER, R. N., **Silicon Processing for the VLSI**. Process Technology. Lattice Press Vol 1 (1999).
15. 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.
16. JAEGER, R. C., **Introduction to Microeletronic Fabrication**: Vol 5. USA: Addison – Wesley Publishing Company, Inc., 1993.
17. CHEN, H. L., FAN W., CHENG, C. C., LIN, C. H., HUANG, K. T., Fabrication of Texturing Antireflection Structures in Solar Cells by Using the Defocusing Exposure in Optical Lithography. **Journal of the Electrochemical Society**. Vol 153, N° 9 (2006), pp. G802 – G806.
18. ARISTA, N. R., Charge States and Energy Loss of Ions in Solids. In: Ion Beam Science and Unsolved Problems, Part II. **Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.** Vol 52 (2007), pp. 595.
19. CHU, W. K., Energy loss of charged particles. In: THOMAS, J. P., CACHARD, A. (Eds.) **Material Characterization Using Ions Beams**. New York: Plenum Press. 1978.

20. ZIEGLER, J. F., BIRSACK, J. P., LITTMARK, U., **The stopping and range of ions in solids**. New York: Pergamon Press, 1985.
21. GRANDE, P.L., SCHIWETZ, G., Impact – Parameter Dependence of the Electronic Energy Loss of Fast Ions. **Phys. Rev.** Vol A58 (1998), pp. 3796.
22. PAUL, H., A comparison of recent stopping power tables for light and medium-heavy ions with experimental data, and applications to radiotherapy dosimetry. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.** Vol 247 (2006), pp. 166 – 172.
23. KLAUMÜNZER, S., Ion tracks in quartz and vitreous silica. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.** Vol 225 (2004), pp. 136 – 153.
24. CHATTERJEE, A.; MAGEE, J. L., Relationship of the track structure of heavy particles to the physical distribution and chemical effects of radicals. **Sixth Symposium on Microdosimetry**, Brussels: J. Booz and H. Ebert. 1978.
25. TRAUTMANN, C. et al., Etching threshold for ion tracks in polyimide. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.** Vol 116 (1996), pp. 429-433.
26. ESPINOZA, G., GOLZARRI, J. I., VÁZQUEZ, C., FRAGOSO, R., CHADDERTON, L. T., CRUZ, S. A., AFM observations of latent fission tracks on surfaces: amorphous SiO₂ and quartz. **Radiation Measurements.** Vol 36 (2003), pp. 225 – 228.
27. TOULEMONDE, M., TRAUTMANN, C., BALANZAT, E., HJORT, K., WEIDINGER, A., Track formation and fabrication of nanostructures with MeV – ions beams. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.** Vol 216 (2004), pp. 1 – 8.
28. BAR, G. K., MEYERS, G., The Application of Atomic Force Microscopy to the Characterization of Industrial Polymer Materials. **MRS Bulletin.** Vol 29, N° 7 (2004), pp 464 – 470.
29. Disponível em: <http://crmht.cnrs-orleans.fr/pot/software/libraries/Reflectance-WN.html> (Último acesso em 15 de abril de 2007).
30. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Reflectivity> (Último acesso em 15 de abril de 2007).

31. SPARROW, E. M., CESS, R. D., **Radiation Heat Transfer**. Hemisphere Publishing Corporation, Washington, 1978. 361 p.
32. DUFFIE, J. A., **Solar engineering of thermal processes**. Wiley, New York, 1991, 919p.
33. BINNING, G., ROHER, H., GERBER, C., WEIBEL, W., Surface studies by scanning tunneling microscopy. **Phy. Rev. Lett.** Vol 49 (1982), pp. 57 – 60.
34. MEYER, E., HUG, H. G., BENNEWITZ, R., **Scanning Probe Microscopy: The lab on a Tip**. Springer: 2003. 210p.
35. Disponível em: <http://web.mit.edu/cortiz/www/afm.gif> (Último acesso em 21 de abril de 2006).
36. DIGITAL INSTRUMENTS, **Scanning Probe Microscopy Training Notebook**. Digital Instruments, 1997.
37. MARTIN, G. S., BERNAOLA, O. A., BERMÚDEZ, G. G., Comparative study of ion tracks profiles in amorphous SiO₂ by TEM and AFM observations. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B**. Vol 245 (2006), pp. 274 – 276.
38. PerkinElmer. Applications and Use of Integrating Spheres with the Lambda 650 and 850 UV/Vis and Lambda 950 UV/Vis/NIR Spectrophotometers. Disponível em: <http://www.perkinelmer.com>.
39. LABSPHERE. A guide to integrating sphere theory and applications. Disponível em <http://www.labsphere.com>
40. PerkinElmer. 150 mm Integrating Sphere Reflectance Accessory - User's Guide. Disponível em: <http://www.perkinelmer.com>.
41. LABSPHERE. A guide to reflectance coatings and materials. Disponível em <http://www.labsphere.com>.
42. COLLINS T, **ImageJ: Image Processing and Analysis in Java** – Manual for the WCIF ImageJ collection. Disponível em: <http://www.uhnresearch.ca/facilities/wcif/imagej/>

43. DOVE, B., **Image Tool: free image processing and analysis program.** Disponível em <<http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>>
44. KRENZINGER, A., **Contribucion al diseño de sistemas fotovoltaicos con paneles bifaciales en combinacion con reflectors difusos de caracter general.** Tese de doutorado, Universidad Politecnica de Madrid, 1987.
45. SIGRIST, A., BALZER, R., **Helv. Phys. Acta.** Vol 50 (1977), pp. 49.
46. FERNÁNDEZ NIELLO, J. O., et al., Spurious ionic charge states in a tandem accelerator. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.** Vol 223 – 224 (2004), pp. 242 – 246.
47. MUSKET, R. G., YOSHIYAMA, J. M., CONTOLINI, R. J., Vapor etching of ion tracks in fused silica. **Journal of Applied Physics.** Vol 91, N° 9 (2002), pp. 5760 – 5764.
48. VOLLMEYER, K., KOB, W., BINDER, K., Cooling-rate effects in amorphous silica: A computer-simulation study. **Physical Review B.** Vol 54, N° 22 (1996).
49. BUSCH, M. C., SLAOUI, A., SIFFERT, P., Structural and electrical damage induced by high – energy heavy ions in SiO₂/Si structures. **Journal of Applied Physics.** Vol 71, N° 6 (1992), pp. 2596 – 2601.
50. TOULEMONDE, M., DUFOUR, Ch., MEFTAH, A., PAUMIER, E., Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.** Vol 166 – 167 (2000), pp. 903 – 912.
51. LUCCHESI, R. R., Thermal spike model for heavy ion induced desorption from surfaces. **J. Chem. Phys.** Vol 86 (1987), pp. 443 – 453.
52. BRINGA, E. M., JOHNSON, R. E., Coulomb Explosion and Thermal Spikes. **Physical Review Letters.** Vol 88, N°16 (2002).
53. ROTARU, C. C., PHD thesis, University of Caen, France, 2004. Disponível em: <<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00005399>>.
54. SOLANKI, C. S., et al., Porous silicon layer transfer processes for solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells.** Vol 83, (2004), pp. 101 – 113.

55. BILYALOV, R. R., et al., Porous silicon as an intermediate layer for thin – films solar cell. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. Vol 65, (2001), pp. 477 – 485.
56. LLOPIS, F., TOBÍAS, I., Influence of Texture Feature Size on the Optical Performance of Silicon Solar Cells. **Prog. Photovolt: Res. Appl.** Vol 13 (2005), pp. 27 – 36.
57. WEBER, K. J., BLAKERS, A. W., A Novel Silicon Texturization Method Based on Etching Through a Silicon Nitride Mask. **Prog. Photovolt: Res. Appl.** Vol 13 (2005), pp. 691 – 695.
58. XI, J.-Q., et al., Optical thin film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection. **Nature Photonics**. Vol 1 (2007), pp. 176 – 179.

APÊNDICE

- **Artigo submetido na revista “*Journal of applied physics*”:**

Nanoporous SiO₂/Si thin layers produced by ion bombardment: dependence on the ion energy and criterion for etchability

A. Dallanora¹, T. Marcondes, G. Bermudez², P. F. P. Fichtner³, C. Trautmann⁴, M. Toulemonde⁵ and R. M. Papaléo¹

¹Faculty of Physics, Catholic University of Rio Grande do Sul, Av. Ipiranga 6681, 90619-900 Porto Alegre; Brazil

²Laboratório Tandar, CNEA, Buenos Aires, Argentina.

³Dep. of Metalurgy, Engineering School, Federal University of Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, Brazil

⁴Gesellschaft für Schwerionenforschung, Planckstr. 1, D-64291 Darmstadt, Germany

⁵CIRIL-GANIL, Rue Claude Bloch, BP 5133, Caen Cedex 5-F-14070, France.

ABSTRACT

Gold ions with energies from 0.005 to 11.1 MeV/u and ions with different Z at constant velocity (0.1 MeV/u) were used to bombard vitreous SiO₂ films thermally grown onto Si wafers. Subsequent chemical etching was performed to produce conical holes in the films with openings from few tens to ~150 nm. The diameter of the conical cavities, the cone angle, and the size dispersion were determined as a function of energy loss dE/dx for a fixed etching condition. Track etching appeared at an *electronic* stopping power S_e^{th} of ~2.0 keV/nm, independently of the value of the nuclear stopping of the ion (even when $S_n \approx S_e^{th}$). A relatively sharp change in the cone angle and hole-size dispersion is observed for energy losses larger than ~4 keV/nm, defining the transition to a fully cylindrical damage-track geometry. The evolution of the etched track radii as a function of specific energy is well reproduced by inelastic thermal spike calculations, assuming the etchable track results from a zone which contains sufficient energy for melting. The threshold dE/dx for uniform track etching is also correctly predicted, if the formation of a molten region in a radius of at least 3 nm is used as the criterion.

Key-words: nanopores, ion tracks, silicon oxide

1. Introduction

The damaged region created around swift heavy-ion trajectories in dielectric materials often exhibits a different chemical reactivity than the unmodified surroundings. Therefore, when the bombarded region is exposed to an appropriate etching agent, the ion tracks can be developed to tailor micro- or nanostructures on surfaces or to modify materials properties [1, 2]. The most basic physical criterion of etchability involves the knowledge of a threshold stopping power above which a continuous trail of (sufficient) damage is produced in the lattice [3]. Reported values for the threshold of chemical etching in amorphous silicon oxide (a-SiO₂) vary from 7 keV/nm [4] down to 4 keV/nm at lower velocities [5-7], showing that it is dependent on the ion velocity. For a recent review on ion tracks in SiO₂, see [8]. Often the type of defects responsible for the enhanced etching rate along the track of an energetic charged particle in a given material is much more difficult to define. The enhanced etching rate of bombarded a-SiO₂ has been tentatively attributed to the creation of three-membered and four-membered planar rings of SiO₄ tetrahedra along the track, with little evidence for a major role of E' or oxygen deficient centers [9,10]. The increased number of small rings, with reduced mean bridging bond angle, has been linked to the observed densification of up to 3% of irradiated a-SiO₂ at large irradiation fluences [10, 11]. Even with a reduced free volume, the stressed bonds around the small ring structures, may explain the increased etching rate along the track.

Different morphologies were observed for the damage spatial distribution along the ion penetration depth (e.g., by using transmission electron microscopy [12]), before continuity is developed. Continuity of damage is not required for successful etching of tracks, but for uniform or narrow pore size distributions [3,13]. Data on damage cross-sections of different materials, combined with TEM observations, indicate that a track radius larger than ~3nm corresponds to a continuous damage track [14].

As most of the investigations on ion track etching were carried out for beams of heavy ions at high velocities, here we continue our effort [15] to investigate the useful regime of low velocities (0.1 MeV/u or lower), available at standard medium-energies ion implanters [7,15,16]. In the wake of such heavy ions, sufficiently high density of excitations in the track is still achievable in thin layers, what is suitable for thin film processing. As compared to a recent work limited to SEM observations of the etched surface [7], our work provides SFM

measurements, complemented by some TEM observations in cross section, determining the evolution of the size opening and cone angle of the pores as a function of dE/dx . Moreover, a broader range of ion energies is explored, covering the regions of predominance of nuclear energy loss up to the almost fully electronic stopping regime. This allows the evaluation of possible synergistic effects between the nuclear and electronic fractions of the deposited energy in the formation of etchable ion tracks in the regime of low velocities (where the nuclear stopping is comparable or higher than the electronic fraction). Furthermore, we apply the inelastic thermal-spike model of Toulemonde et al. [4, 17] to rationalize the data on etched pore morphology and size uniformity as a function of dE/dx .

2. Experimental

Oxide layers of around 450 nm were thermally grown onto Si (100) surfaces. A standard RCA cleaning was performed before oxide growth in a dry oxygen atmosphere at 1100°C. Targets were bombarded in vacuum ($\sim 3 \times 10^{-6}$ torr) and at normal incidence by beams from three different accelerators (the 3MV Tandem of Porto Alegre, Brazil, the 20 MV Tandem at Buenos Aires, Argentina, and the UNILAC accelerator at GSI, Darmstadt, Germany). Low fluences (10^8 - 10^9 ions/cm²) were used to minimize track overlap. Unfortunately at the lowest energy irradiations (performed at Porto Alegre) no good agreement between the nominal fluence set at the automatic fluence control of the machine and the observed fluence (estimated by direct counting of the etched tracks) could be achieved. The current integrator system has poor control at the 10^8 ions/cm² level, resulting in fluences always higher (by a factor of 2-10) than the nominal fluences. In one set of experiments, ¹⁹⁷Au ions with energies from 1 to 2200 MeV were used. A second group of samples was irradiated by ions of different atomic numbers Z (¹⁹⁷Au, ¹³⁰Te, ⁷⁵As, ³²S, ¹⁹F), but with the same velocity (0.1 MeV/u). The irradiation parameters and stopping data are summarized in Table I. Experimental values for the electronic energy loss of 12-37 MeV Au ions in C and Al foils [17] are in good agreement with SRIM 2003 values [18], and may also be reasonable for SiO₂. At lower velocities, no data is available for Au ions and we have tried different theoretical estimations (Schiwietz and Grande, CASP 3.2 [20] and Arista [21]) to compare to SRIM2003 extrapolations. The values obtained from the different codes may

easily vary by a factor of two or more, for Au energies below 5 MeV. CASP calculations at low velocities are not very precise and stopping values tend to be much smaller than measured ones. For the lighter ions (3.2 MeV S and 1.9 MeV F), the discrepancies between SRIM 2003 and CASP 3.2 are much smaller and the agreement with experimental data is good [18]. Considering the facts above, we chose to use the SRIM 2003 values in all plots. However, one should keep in mind the uncertainties in $(dE/dx)_e$ at $E < 0.05$ MeV/u may be large for heavy ions.

Samples were etched in a 4% aqueous hydrofluoric acid (HF) solution at room temperatures (20-24 °C) for a time $t_e = 5$ min. The two sets of samples (fixed Z and fixed velocity) were etched in sequence from the same initial volume of solution, using fresh fractions of the solution for each target. After etching, the samples were immediately washed in deionised water and dried with dry nitrogen gas. Further details on the processing of the pores are given in Ref. [15]. The surfaces were imaged by scanning force microscopy (SFM, NanoScope IIIa, Digital Instruments) in the TappingMode™ under ambient conditions. Transmission electron microscopy (TEM) observations were performed at 200 kV in cross-section specimens prepared by ion milling. Mean values of the etched pores diameter D and cone angle 2β , in the case of SFM data, were obtained from 50-100 tracks for each ion energy. Cone angles extracted from cross-section TEM images are, in principle, more accurate than those measured from SFM images due to probed tip convolution effects. However, the position of the cones in the cross-section planes is random in TEM (and not always clearly identifiable), what introduces uncertainties in the determination of β . Furthermore, at $\beta \sim 80^\circ$, only SFM could identify clearly the shallow cavities.

3. Results

a) Cavity size

In Figs. 1 and 2, sets of SFM images of etched samples irradiated by different ions at various energies are shown. In the case of 1-2 MeV Au and 1.9 MeV F ($(dE/dx)_e < 2$ keV/nm, Fig. 1a-c), most of the ion impacts do not result in an etchable track and only a few shallow and ill-defined holes with irregular contours seems to appear on the SFM images. These holes are hard to analyze quantitatively, because their boundaries merge with the asperities of the surface roughness (Fig. 1 g,h) and may result in substantial overestimation of their combined

diameters. Because of the low etching efficiency and the uncertainties mentioned above, the average hole size was taken as zero for such ions. Thus, there is virtually no chemical etching for irradiations with ions with $(dE/dx)_e \sim 1.5$ keV/nm or lower. On the other hand, a distribution of clearly distinguishable conical cavities appear at energies around 3 MeV for Au and S ions, corresponding to electronic stopping powers, $(dE/dx)_e > 2$ keV/nm.

Above 2 keV/nm, an approximately linear increase in the mean pore diameters with S_e is seen for both series of irradiations: with constant and variable velocities (Fig. 3). The radius of the *etchable* track increases steeply with dE/dx up to ~ 5 keV/nm; then increase slowly at larger dE/dx to reach a maximum at ~ 12 keV/nm. The almost constancy of the sizes of the etched holes for $20 \text{ keV/nm} > S_e > 10 \text{ keV/nm}$ indicates that the *etchable* tracks in this regime are continuous and of similar sizes. The maximum size of the etchable track occurs below the stopping power maximum, this being a characteristic found in many different phenomena related to ion-solid interactions, such as the maximum sputtering ion yield [22], maximum crater size [23], maximum cell inactivation cross-section [24] and maximum damage cross-sections [25]. For high velocities, despite the further increase in dE/dx , there is an effective decrease of the energy density deposited initially in the tracks due to the higher energy of emitted secondary electrons, what is often called the velocity effect. In our data, this effect is evident for velocities higher than 0.45 MeV/u (~ 90 MeV).

The dispersion of the hole size distribution as a function of the stopping power is shown in Fig. 4. The standard deviation of the hole diameters is 15% or higher for stopping powers smaller than 4 keV/nm, becoming less than 5% above this threshold. A large distribution of hole sizes is a sign of discontinuous tracks [13] (from the point of view of etching), because of spatial fluctuations in the track structure close to the threshold of etchability. For example, all tiny holes seen in Fig. 2a originate from ion tracks for which the minimum damage for etchability is obtained at a certain depth z_e below the surface. In this case, initially the HF removes, at a similar rate, the track and its surroundings and no opening is produced. The exposure time of the etchable track to the etchant is reduced, as compared to an etchable track that starts at the surface, by an amount z_e/v_b , resulting in smaller holes. The longer the time it takes to reach an etchable structure, the narrower the pore will be.

Whilst the threshold for etchability (following the mild criteria of appearance of cavities) could be taken at S_e values around 2.0 keV/nm, a higher S_e threshold, around 4.5 keV/nm can also be defined for the production of a well-defined, low-dispersion hole distribution, what is of importance in applications of etched tracks.

b) Cone angles

TEM and SFM cross-sections of holes produced on the surface of SiO₂ films bombarded by Au ions of various energies are shown in Fig. 5 and Fig 1 g,h. The cone angle evolution in the threshold regime is clearly seen. For $E > 20$ MeV the morphology of the cavities (not shown) does not change. The mean half cone angle of the pores for all different irradiations is shown as a function of $(dE/dx)_e$ in Fig. 6. Close to the threshold of etchability (~ 1.5 - 2.0 keV/nm) wide pores with $\beta \sim 80^\circ$ or higher are observed. The shallow and wide-angled conical holes observed show the etching velocity in the track v_t is near the bulk etching velocity v_b . This is a signature for a low density of defects along the track [1,2]. A transition regime is clearly seen between $2 < (dE/dx)_e < 4.5$ keV/nm. For higher energy losses, the half cone angle stabilizes around 18 - 20° , typical for tracks of high-energy heavy-ions in SiO₂ [16]. The constancy of the cone angles and the low level of size dispersion of the pores suggest that a *continuous* trail of critical damage along the ion track is only reached for $dE/dx > 4.5$ keV/nm, in quite in good agreement with the previous work of Jensen et al. [7].

4. Discussion

a) Track etchability and nuclear stopping

In order to evaluate the role of the nuclear stopping on the etching behavior of the ion tracks in SiO₂, the mean cavity diameter presented in Fig. 3 was replotted in Fig. 7 in the threshold regime ($dE/dx < 4$ keV/nm), covering Au irradiations in the energy range of 1-20 MeV. In Fig. 7, the total and the electronic stopping powers are in the y-axis and the mean cavity diameter appear in the x-axis. The total energy loss of Au ions in the energy range between 1 and 20 MeV (Table I, SRIM 2003 data) is practically constant and the nuclear component is decreasing. Fig 7 clearly illustrates that the hole diameter does not correlate with the total stopping.

Moreover, if the nuclear energy deposition was *detrimental* (by annealing or rearranging of the damage introduced by the energy deposited electronically) to the etching process, differences should be observed in the etching behavior of samples bombarded by 4-5 MeV Au and those by 3.2 MeV S, because such beams have, essentially, the same electronic stopping (close to threshold), but very different nuclear stoppings (~ 2 keV/nm for Au versus

~ 0.05 keV/nm, for S). Such differences are not seen, as already noted. If, on the other hand, the nuclear energy deposition was *favorable* to the etching process, we should see differences in the etching behavior of samples bombarded by 1 MeV Au and 1.9 MeV F. Both ions have a similar $S_e \sim 1.4$ keV/nm close to the threshold, but for Au $S_n \sim 3$ keV/nm and for F $S_n \sim 0.02$ keV/nm. Despite such differences, both ions showed a sub-threshold behavior. In fact, the requirement for an observable etching is a minimum *electronic* stopping of around 2keV/nm, no matter the value of the nuclear stopping. We also note that no major differences were seen in the size dispersion or cone angle between irradiations with ions with similar electronic stopping but different nuclear stopping. That is, the threshold for continuity seems also to be independent of the nuclear stopping, even when the nuclear is larger than the electronic energy loss.

Thus, our data suggest that nuclear damage has a negligible action on the *etchable* type of damage created along the “electronic” track: *no* clear synergism effects between the nuclear and electronic energy deposition processes seems to take part, at least in what concerns track etching. This is an interesting observation, considering that nuclear displacement energy has found to be much more (500 to 1000 times) efficient than ionization energy in creating stable point defects in a-SiO₂ [10].

b) Criterion for etchability and the inelastic thermal spike model

The simplest phenomenological criterion of etchability of ion tracks which can be put forward is based on the knowledge of a minimum or threshold stopping power. However, as mentioned previously, because of the importance of the spatial distribution of the deposited energy, such dE/dx threshold is not unique, but varies with the ion velocity (see also Table II). Here we employ the inelastic thermal spike model to calculate the critical *energy density* ϵ_{etch} needed to produce an etchable damaged structure. The inelastic thermal spike model is the only model available to describe quantitatively the threshold of damage creation and the track size in insulators taking into account the incident ion velocity [3,17, Me05 , To06]. It tries to establish a link between the initial energy deposition on the electrons and the resulting damage creation in the lattice by introducing the electron-phonon mean free path λ that characterises the length of energy diffusion on the electrons prior to its transfer to the lattice. In this model, it is assumed that the induced track size results from a cylinder zone which contains sufficient energy E_m for melting (defined by the energy to reach the melting

temperature plus the latent heat of fusion). Recently applied in vitreous SiO₂, the track size could be successfully predicted using $\lambda = 3$ nm and the energy for melting of a-SiO₂, $E_m = 0.4$ eV/at, as parameters [4, Me05].

The description proposed here is also based on the assumption that ϵ_{etch} is the average energy per atom needed to produce a melt in a-SiO₂ ($\epsilon_{etch}=0.4$ eV/at). Having the proper energy density is a necessary condition, but may not be sufficient for successful *homogeneous* etching. Data on damage cross-sections coupled to TEM observations have shown that only when a certain effective minimum damage radius is reached, a continuous trail of damage appears. The same is expected to hold for a stable and continuous etchable structure to be formed. This radius can be inferred from combined experimental determinations of track damage cross sections, TEM observations and measurements of $(dE/dx)_e$ thresholds of chemical etching. Relevant data for several materials are reported in Table 2. First, chemical etching comes out always at larger S_e values than the threshold of damage creation. Typically, etchability appears when the induced damage cross section is $\sim 8 \times 10^{-14}$ cm², corresponding to an effective damage radius of ~ 1.6 nm. Increasing $(dE/dx)_e$, the cylindrical damage becomes continuous with a radius larger than ~ 3 nm, as observed by TEM [14] and etching becomes efficient with a small size-dispersion. As seen in the Table 2, these critical radii for a continuous trail of damage are roughly independent of the material under consideration. Thus here we adopt a melt zone of radius $R_m \sim 3$ nm to define the start of a continuous track regime and, accordingly, efficient chemical etching.

The i-TS model was applied to the Au beams of different velocities and to the set of ions with constant velocity and different Z to extract the melt radii (R_m) and define the onset of the different etching regimes. The extracted radii are plotted versus beam energy for the case of Au ions in Fig. 8, together with the electronic, nuclear and total energy losses. From 0.1 MeV till ~ 4 MeV ($dE/dx=2.2$ keV/nm), the calculated R_m are always smaller than 1.6 nm and, accordingly, chemical etching is expected to be inhibited or weak, as observed. Above 25 MeV (and up to ~ 10 GeV), $R_m > 3$ nm thus chemical etching is expected to result in homogeneous etched-track radius distribution. In the intermediate energy region (4 - 25 MeV), R_m lies in between 1.6 and 3 nm, chemical etching is possible but shall result in an inhomogeneous distribution of etched track radii. This description is quite in agreement with the observations of this work and results from Jensen et al. Calculations performed for the ions of S, As, Te and Au at 0.1 MeV/u (constant velocity) gave R_m values of 1.6, 2.5, 2.8, 2.9 nm, respectively, using $(dE/dx)_e$ values given by SRIM2003. They all correspond to the

intermediate regime of radii where the chemical etching produces inhomogeneous etched track radii and half cone angle β larger than 20° , again in good agreement with the experimental data.

Thus here we confirm that we can adopt a melt zone of radius $R_m \sim 3$ nm to define the start of a continuous track regime and, accordingly, efficient chemical etching. The calculations also allow us to construct the curve of the different thresholds as a function of the ion specific energy for a-SiO₂ (Fig. 9, solid lines). Data obtained for damage creation and the chemical etching of vitreous silica appears as solid circles.

It is also important to note that the shape of the curves of the melt radii versus energy as given by the i-TS model, and the etched track radii versus energy are similar. Both encompass a region of steady increase at low energies (up to ~ 100 MeV), followed by a plateau between 100-1000 MeV, and then decrease of the radii at very large energies. Such a correlation shows that minute variations in the initial size of the damage yields substantial differences in the size of etched the track and gives support to the idea that melting of the a-SiO₂ structure is directly linked to the etchability of the ion tracks.

CONCLUSIONS

The etching behaviour of thin a-SiO₂ films thermally grown onto Si wafers has been investigated in a broad range of ion energies and compared to predictions based on the inelastic thermal spike model of Toulemonde et. al. Particular attention was given to the morphology and size fluctuations of the cavities and possible combined effects of the nuclear and electronic energy loss for the etchability of the ion tracks at low energies. The requirement for an observable etching is a minimum *electronic* stopping of around 2keV/nm, *irrespective* to the value of the nuclear stopping (even when $S_n \approx S_e^{th}$). The nuclear damage (consisting mainly in point defects) has a negligible action on the etchable type of damage created along the “electronic” track. The sharp change in the cone angle and hole-size dispersion, observed for energy losses larger than ~ 4 keV/nm, defines the transition to a fully cylindrical damage-track geometry and uniform track etching. The evolution of the etched track radii as a function of specific energy were well reproduced by inelastic thermal spike calculations, assuming the etchable track results from a zone which contains sufficient energy for melting. The thresholds dE/dx for the appearance and for uniform track etching were also

correctly predicted, if the formation of a molten region in a radius of at least 1.6 and 3 nm, respectively, were used as the criterion.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to acknowledge the financial support of the Brazilian agencies CNPq, CAPES and FAPERGS, and DAAD (Germany).

REFERENCES

- [1] R. L. Fleischer, P. Price and R. M. Walker, Nuclear tracks in solids (Univ. of California Press, Berkeley, 1975).
- [2] R. Spohr, Ion Tracks and Microtechnology (Vieweg, Braunschweig, 1990).
- [3] M. Toulemonde, N. Enault, Jin Yun Fan and F. Studer J. Appl. Phys. 68(1990)1545
- [4]. C. C. Rotaru, PhD thesis, University of Caen, France, 2004. (<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00005399>)
- [5] A. Sigrist, R. Balzer, Helv. Phys. Acta 50 (1977) 49.
- [6] S. Kumar, S. Chander, J. S. Yadav, A. P. Sharma, Nucl. Instr. and Meth. 228 (1984) 506
- [7] J. Jensen, A. Razpet, M. Skupinski, G. Possnert, Nucl. Instr. and Meth. in Phys Res. B 246(2006) 119; Nucl. Instr. and Meth. in Phys Res. B 245 (2006) 269.
- [8] S. Klaumünzer, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 225 (2004) 136
- [9] K. Awazu, S. Ishii, K. Shima, Sroorda, and J.L. Brebner, Phys. Rev. B 62 (2000) 3689
- [10] R. A. B. Devine, Nucl. Instr. and Meth. in Phys Res. B 91 (1994) 378.
- [11] M.C. Busch, A. Slaoui, P. Siffert, E. Dooryhee and M. Toulemonde J. Appl. Phys. 71(1992)2596
- [12] Ch. Houpert, F. Studer, D.Groult, and M. Toulemonde, Nucl. Instr. and Meth B 39 (1989) 720.
- [13] C. Trautmann, R. Spohr, S. Bouffard, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 116 (1996) 429.
- [14] M. Toulemonde, S. Bouffard and F. Studer Nucl . Instr. and Meth. in Phys. Res. B 91 (1994) 108.
- [15] C. Milanez Silva, P. Varisco, A. Moehlecke, P. F. P. Fichtner, R. M. Papaléo, J. Eriksson, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 206 (2003) 486
- [16] R. G. Musket, J. M. Yoshiyama, R. J. Contolini, and J. D. Porter, J. Appl. Phys. 91 (2002) 5760
- [17] M. Toulemonde, C. Dufour, A. Meftah and E. Paumier Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 166-167 (2000) 903
- [18] J. Jokinen, Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B 124 (1997) 447.
- [19] H. Paul, Available from: www.exphys.unilinz.ac.at/Stopping
- [20] P. Grande and G. Schiwietz, Phys Rev. A 58 (1998) 3796.
- [21] N. R. Arista, Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B 195 (2002) 91
- [22] A. Albers, K. Wien, P. Dück, W. Treu, H. Voit, Nucl. Instr. and Meth. 198 (1982) 69.
- [23] R. M. Papaléo, in: D. Fink (ed.), Fundamentals of Ion Irradiated Polymers, Springer-Verlag, 2004, p.207.

- [24] G. Kraft, in: Terrestrial space radiation and its biological effects, P. D. McCormick et al. (ed.), Plenum Press, pp 163-184, 1988
- [25] A. Meftah, F. Brisard, J. M. Costantini, M. Hage-Ali, J. P> Stoquert, F. Studer, and M. Toulemonde, Phys. Rev. B 48 (1993) 920.
- [25] R. G. Musket, J. M. Yoshiyama, R. J. Contolini, and J. D. Porter, J. Appl. Phys. 91 (2002) 5760.

Table I. Stopping powers for the different beams used in this study. Data from SRIM 2003 and CASP 3.2.

E (MeV)	S_e (eV/Å)		S_n (eV/Å)	S_{total} (eV/Å)	
	SRIM 2003 ^a	CASP 3.2 ^b	SRIM 2003 ^a	SRIM 2003 ^a	CASP + SRIM
1	132		298	430	1
2	164	27	252	416	279
3	190	45	217	407	262
4	209	67	193	402	260
5	224	91	174	398	265
10	265	214	120	385	334
20	360	456	78	438	534
50	810	977	41	851	1018
85	1192	1263	26	1218	1289
118	1400	1444	21	1421	1465
2200	2031	2079	1.9	2033	2081
1.9 (F)	148	106	1.7	150	108
3.2 (S)	216	191	4.7	221	196
7.5 (As)	315	300	18	333	318
13 (Te)	349	384	39	388	413

^aData from SRIM 2003.26

^b Data from calculations from the program CASP 3.2 [19]. The calculations were done averaging over the equilibrium charge state distribution and using oscillator strength tables from Hartree-Fock calculations.

Table II S_e thresholds of damage creation and chemical etchings and the corresponding track radii deduced from TEM and cross section measurements for the materials given in column 1. The column 2 and 3 gives the beam incident energy and the $(dE/dx)_e$ threshold of damage creation respectively. The column 4 presents the $(dE/dx)_e$ threshold for beginning of the chemical etching and the corresponding effective track radii derived from the damage cross section data. The thresholds for efficient chemical etching are presented in column 5 in correlation with the effective latent track radii

1 Target	2 E_{beam} (MeV/u)	3 Threshold $(dE/dx)_e$ for damage creation (keV/nm)	4 Beginning of etching		5 Efficient etching	
			threshold $(dE/dx)_e$ (keV/nm)	R_{eff} (nm)	threshold $(dE/dx)_e$ (keV/nm)	R_{eff} (nm)
$Y_3Fe_5O_{12}^g$	~15	7	~11	1.7 ± 0.3	17 ± 3	3.5 ± 0.4
c-SiO ₂ ^f	~0.15 to 1	2	4.6	1.5 ± 0.3	~7	2.7 ± 0.4
a-Fe ₈₅ B ₁₃ ^h	~35	15	-	-	35 ± 5	3.5 ± 0.5
a-SiO ₂ ^b	0.12		-	-	~4.4	
a-SiO ₂ ^e	0.1		~2	0.25	~5	
a-SiO ₂ ^d	5	2.5	-	-	~7±1	2.5 ± 0.4
a-SiO ₂ ^c	3	2	-	-		
a-SiO ₂ ^a	0.025	0.6	-	-		

^a van Dillen et al. NIMB175-177(2001)350

^b A. Sigrist and R. Balzer Helv. Phys. Acta 50(1977)49

^c Benyagoub et al. NIMB65(1992)228

^d Rotaru et al. Thesis 2004

^e Jensen-NIMB243-2006-119 and NIMB245-2006-269

^f SiO₂ crystalline quartz [Meffah 1994, Sigrist 1977 above ^b],

^g Y₃Fe₅O₁₂ Meftah 1993 and [To90 M. Toulemonde, N. Enault, Jin Yun Fan and F. Studer, J. Appl. Phys. 68(1990)1545],

^h a-FeB [Tr96: C. Trautmann, C. Dufour, E. Paumier, R. Spohr, M. Toulemonde NIMB 107(1996)397].

[Ro04] PhD thesis corresponding to a radius of 2.5 ± 0.4 nm deduced from measurement of angle by infrared voir Busch.

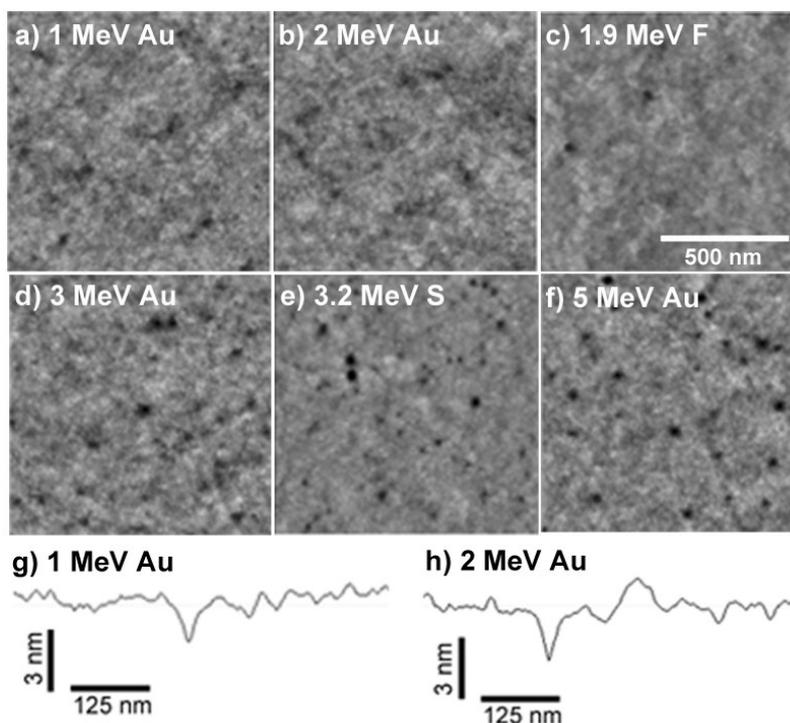


Figure 1 : Series of SFM images showing etched SiO_2 surfaces after bombardment with ions near the threshold of etchability. The grey scale covers contrast in the range of 0-15 nm. The fluence was not the same in all samples. SFM profiles for the samples bombarded with (g) 1 and (h) 2 MeV Au ions are also shown. The profiles were drawn along a line containing presumably a cavity induced by the ions.

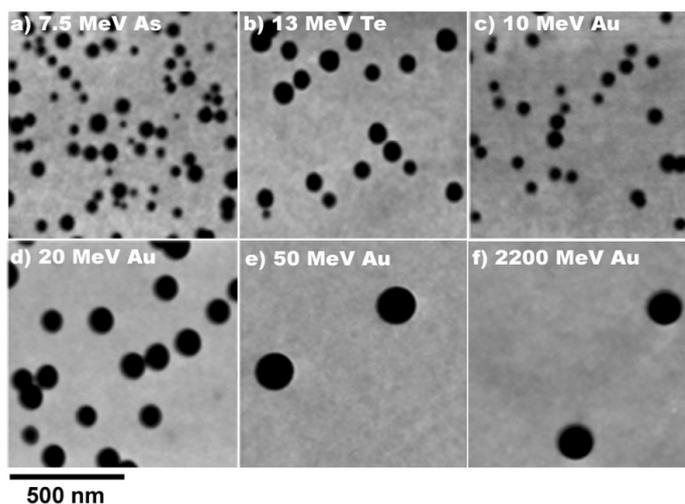


Figure 2. Series of SFM images showing the evolution of the etched tracks as a function of the electronic stopping power, from just above the threshold up to the fully-developed track regime. a), b) and d) Ions at constant velocity (0.1 MeV/u). c), e), f) Ions with fixed Z at variable velocities. The fluence was not the same in all irradiations. The grey scale covers contrast in the range of 0-25 nm in a), b), d) and 0-50 nm in c), e), f).

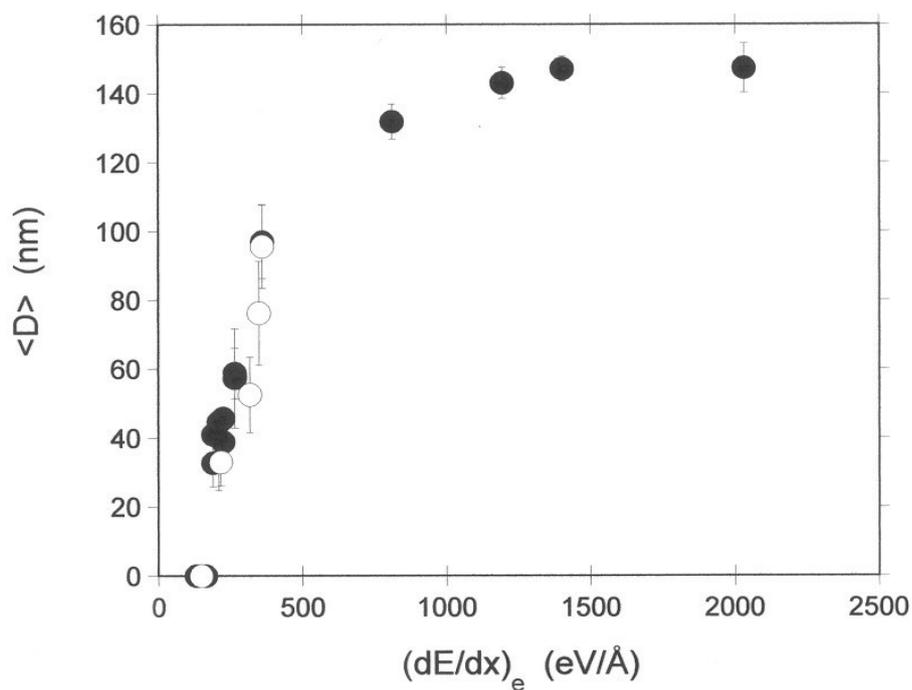


Figure 3. Mean diameter of etched tracks in SiO₂/Si films as a function of the electronic stopping power. Filled circles are data for Au ions and open circles for ions at constant velocity.

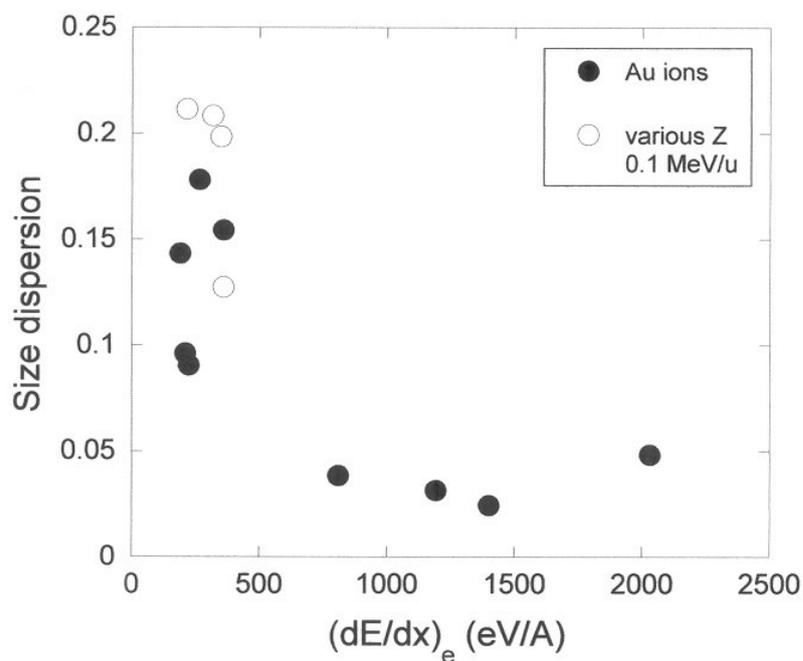


Figure 4. Relative size dispersion (σ_D/D) of the distribution of etched holes as a function of the electronic stopping. Filled circles are data for Au ions and open circles for ions at constant velocity.

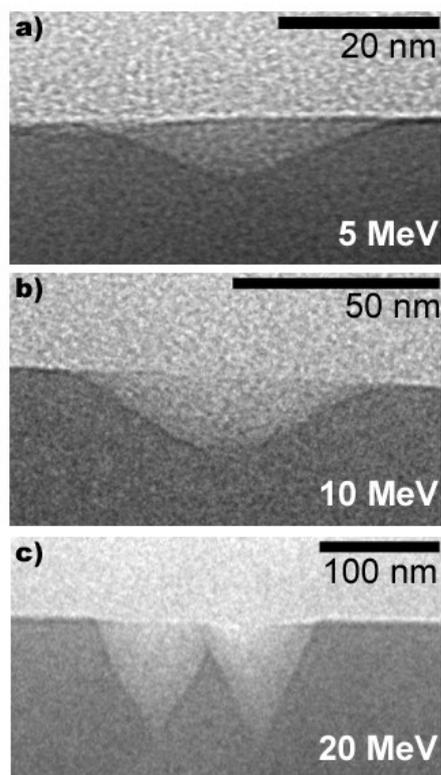


Figure 5. TEM cross-section images of cavities obtained after bombardment with Au ions of (a) 5 MeV, (b) 10 MeV, and (c) 20 MeV.

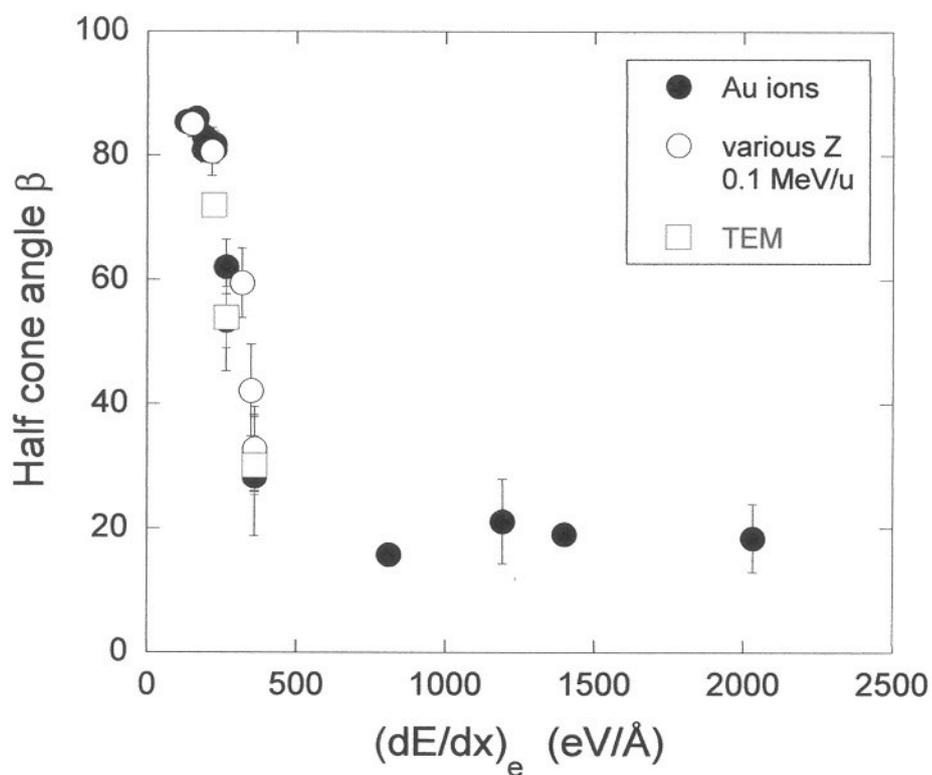


Figure 6 Mean half cone angle of etched holes as a function of the electronic stopping power. Filled circles are data for Au ions and open circles for ions at constant velocity. Squares are data from TEM for samples bombarded by Au ions.

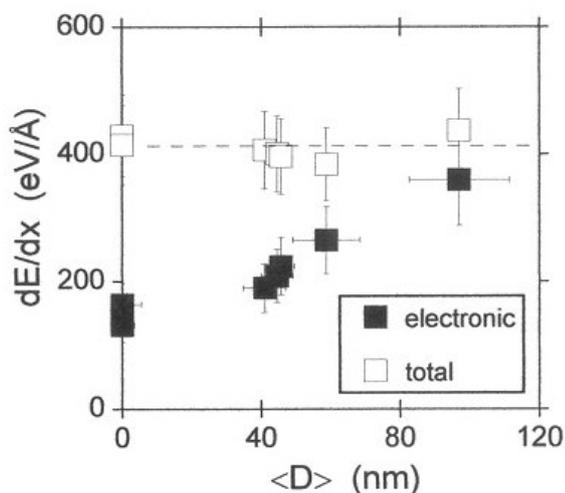


Figure 7 . Correlation between the electronic and total energy loss and the mean cavity diameter $\langle D \rangle$ in the threshold regime (Au irradiations in the energy range of 1-20 MeV). In order to better evidenciate the role of the electronic and nuclear stopping in the etchability of the ion tracks, the total (open squares) and the electronic stopping power (filled squares) are in the y-axis and the mean cavity diameter in the x-axis. The dominant role of the electronic stopping in the etching behaviour is evident.

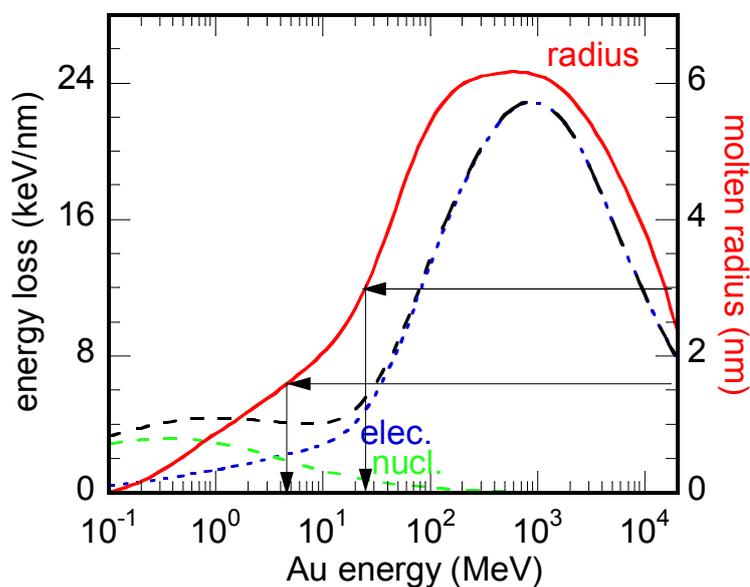


Fig. 8: Calculated melt radii from the thermal spike for Au irradiation and the energy losses in a-SiO₂ (electronic, nuclear and total) versus beam energy. The lines corresponding to 1.6 nm and 3 nm radii are also plotted.