



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS – CFM
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - PPGF**

JOSÉ JOAQUIM DE SOUZA MELO

**ESTUDO DA TRANSIÇÃO DE MOLHABILIDADE E DA
FORMAÇÃO DE NANOFIOS AMORFOS DE ÓXIDO DE
SILÍCIO EM ESTRUTURAS Au/Si**

**Florianópolis/SC
2010**

JOSÉ JOAQUIM DE SOUZA MELO

**ESTUDO DA TRANSIÇÃO DE MOLHABILIDADE E DA
FORMAÇÃO DE NANOFIOS AMORFOS DE ÓXIDO DE
SILÍCIO EM ESTRUTURAS Au/Si**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção de Grau de Doutor.

Orientadora: Prof. Dr. André Avelino Pasa

**Florianópolis / SC
2010**

*“Aplicar-se em grandes invenções,
iniciando pelos mínimos detalhes não
é tarefa para mentes comuns;
descobrir que maravilhas se
escondem em coisas triviais e infantis
é um trabalho para talentos
incomuns”*

Galileu Galilei

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por ter me abençoado em todos os momentos que pareceram mais difíceis me energizando para que superasse todos os obstáculos e desafios. Muito obrigado por mais essa conquista!

Ao meu orientador, Professor Doutor André Avelino Pasa, inicialmente pela aceitação em me orientar no Laboratório Filmes Finos e Superfície. Muito obrigado pela oportunidade, pela paciência e pelos ensinamentos. Além disso, acredito que construímos também uma amizade!!!

À minha mãe, Maria da Conceição de Souza Melo, que sempre me apoiou e me estimulou a estudar. A Senhora sempre será meu principal referencial de conduta e persistência. Muito obrigado minha querida mãe.

Às minhas irmãs, Amparo, Socorro e Cristina, por serem tão especiais para mim e por sempre estarem ao meu lado, seja qual for a situação. Obrigado pelo incentivo e por sempre acreditarem em mim. Amo vocês!

Aos meus colegas do laboratório, Zé Serbena, a Silvia, ao Dorito, ao Joãozinho e Alexandre pelas longas horas de conversa enquanto se preparava os filmes! Também sou grato ao Renê, ao Cristian, ao Vinicius e ao Javier pela renúncia as suas tarefas ou de suas folgas para me atender quando precisava caracterizar as amostras. Também, estendo minha gratidão aos “três mosqueteiros” Iuri, Milton e Jeison pelas dicas computacionais e pelas descontrações. Enfim a todos vocês que compõem o LFFS meu MUITO OBRIGADO!!!

Aos meus colegas do DF/IFMa, em particular, João Batista Almeida e Francisco Miranda Filho pelo empenho e assistência durante o meu afastamento.

As amigas conquistadas durante minha estada em Floripa, no qual destaco, o Edilson e a Rose, pelo constante apoio, incentivo e consideração incondicional.

Dedico este trabalho à minha esposa Suely; aos meus filhos Laís, Letícia e Filipe; e, à minha mãe Conceição pelo o amor, apoio e incentivo que em mim foi dado durante toda a realização deste doutorado.

RESUMO

Nesta tese de doutorado foram realizados repetidos experimentos com o objetivo de se investigar os efeitos da transição de molhabilidade e da formação de nanofios amorfos de óxido de silício em estruturas de Au/Si. Para tratamentos térmicos em chama de gás e em forno convencional, neste caso, em temperaturas controladas e inferiores a 950°C, observou-se a formação de aglomerados de Au na superfície do substrato monocristalino de Si. Estes resultados foram descritos com base no fenômeno conhecido como transição de molhabilidade (“dewetting” em inglês). Para a temperatura de 1050 °C, o tratamento térmico em forno sob atmosfera de Argônio foram observados nanofios de SiO₂ que cresceram a partir do consumo de Si do substrato e oxigênio do meio de tratamento térmico. A liberação de Si é devida a ação catalítica do Au e a corrosão da lâmina semicondutora é anisotrópica. Para nanofios com diâmetros entre 20 e 50 nm foram observadas nanoesferas monocristalinas de Au, com diâmetros na faixa de 15 a 20nm.

Palavras-chaves: Filmes Finos Metálicos; Transição de Molhabilidade; Nanofios Amorfos de Óxido de Silício.

ABSTRACT

In this doctorate thesis were carried out systematic experiments with the aim of investigating the effects of dewetting nanowires and the formation of amorphous silicon oxide structures in Au/Si.

For heat treatment with gas flame and in conventional furnace with quartz tube, in this case, and at controlled temperatures below 950 °C, were observed the formation of Au clusters on the surface of the substrate of monocrystalline Si. These results were described based on the phenomenon known as dewetting.

For the temperature of 1050 °C, whose thermal treatment furnace quartz tube under an atmosphere of argon were observed SiO₂ nanowires that grew from the Si substrate absorption and oxygen from the environment. The Si is due to the catalytic action of Au, and the anisotropic corrosion on the semiconducting blade. For nanowires with diameters between 20 and 50 nm were observed for monocrystalline Au nanospheres with diameters ranging from 15 to 20nm.

Keywords: Metallic Thin Films; Dewetting; Oxide Nanowires of Amorphous Silicon, Anisotropic Corrosion; Model Solid-Liquid-Solid.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1: Medida do Ângulo de Contato..... | 24 |
| Figura 2.2: Nanofio de SiO ₂ com núcleo de Au crescido sobre Si..... | 26 |
| Figura 2.3: A Seqüência de esquemas de (a) até (h) ilustra a formação de partículas esféricas de Au em nanofios de sílica, à medida que o nanofio cresce a partir de uma superfície [71]..... | 26 |
| Figura 2.4: Imagem de MEV de filme de Au com espessura de: (a) 30 nm; (b) 20 nm; (c) 15 nm; (d) 10 nm; (e) 7,5 nm e (f) 5 nm..... | 28 |
| Figura 2.5: Esquema da Ruptura do Contorno de Grão..... | 29 |
| Figura 2.6: Esquema de uma junção tripla de grãos..... | 30 |
| Figura 2.7: Imagem de MEV de filme de Au com espessura de 10nm após irradiação por feixe de elétrons sobre substrato um substrato periodicamente furado..... | 32 |
| Figura 2.8: Mecanismo de crescimento de nanofios de sílica (SiO ₂). (a) Superfície da lâmina de Si é coberta com partículas de Au e submetida a uma atmosfera contendo gás inerte (Ar ou N ₂) com baixa concentração de O ₂ . (b) Ilhas de Au/Si originando os nanofios de SiO ₂ . (c) Ilhas de Au em atmosfera contendo Si e O ₂ . (d) formação fios de sílica crescem mantendo o depósitos de Au o topo..... | 33 |
| Figura 2.9: Concentrações atômicas de cerca de 20 % de Si caracterizando o estado líquido ao se encontrar sob uma temperatura de 362°..... | 34 |
| Figura 2.10: Modelo simplificado da interação Au/Si, incluindo o processo parcial pertinente ao crescimento da camada de óxido..... | 35 |
| Figura 3.1 Remoção do óxido superficial das lâminas de Si em solução HF 5% vol..... | 37 |
| Figura 3.2: Esquema de um sistema de evaporação por feixe de elétrons, antes e após o acionamento de canhão de elétrons. Esta figura mostra o porta-amostra, o filamento de elétrons, o campo magnético produzido pelos imãs e o cadinho preenchido com o material fonte..... | 39 |
| Figura 3.3: Evaporadora de canhão de elétrons usada na deposição de Au sobre Si..... | 40 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.4: Maçaricos utilizados para o tratamento térmico com chama. | 41 |
| Figura 3.5: Tratamento térmico de amostra em chama de gás butano. | 42 |
| Figura 3.6: Fotos do forno de quartzo com gás argônio. | 43 |
| Figura 3.7: Difração de raios X em um plano atômico. | 44 |
| Figura 3.8: Difratometro de raio X Expert-Pro (DEFIS/UFSC) | 45 |
| Figura 3.9: Foto do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)..... | 46 |
| Figura 3.10: Foto do Microscópio eletrônico de transmissão. | 47 |
| Figura 3.11: Foto do Microscópio por Força Atômica. | 48 |
| | |
| Figura 4.1: Imagens de microscopia de força atômica de filmes de Au com espessuras da ordem de 50 nm evaporados por a) efeito Joule e por feixe de elétrons. c) e d) são perfis das alturas dos grãos para os dois métodos de evaporação utilizados. | 50 |
| Figura 4.2: Difratograma de raios X de filmes de Au, com 300 nm de espessura, sobre a) Si e b)SiO ₂ | 51 |
| Figura 4.3: Aglomeração em filme Au/Si obtida pelo tratamento térmico por chama de maçarico a uma temperatura superior a 600 °C. | 52 |
| Figura 4.4: Evolução da forma cilíndrica para a esférica dos aglomerados depois do tratamento térmico em chama de maçarico a uma temperatura estimada de 900 °C durante 20 minutos. | 53 |
| Figura 4.5: Decomposição do filme de Au/Si de 130 nm em aglomerados depois do tratamento térmico por chama de maçarico a uma temperatura superior a 600 °C durante 10 minutos. | 54 |
| Figura 4.6: Fragmentação da superfície de Au/Si de 100 nm por <i>flame annealing</i> em ilhas compactas. | 55 |
| Figura 4.7: Ilhas compactas formadas na superfície de Au/Si: a) Imagem das ilhas compactas semelhantes a imagem da fig. 4.6. b) A face plana de um grão selecionado da fig. 4.7a. | 56 |
| Figura 4.8: Imagem de AFM de ilhas formadas na superfície de Au/Si. a) Ilhas com cerca de 1 µm de diâmetro. b) Gráfico do perfil de altura entre duas ilhas. | 56 |
| Figura 4.9: Imagem de MEV de filmes de Au com espessuras de a) 50 nm, b)100 nm, c) 120 nm e d) 200 nm recozidos em ambiente de argônio a 850 °C por 30 minutos..... | 58 |
| Figura 4.10 - (a) Imagem ampliada de um Buraco na superfície do filme de Au. (b) Gráfico de EDS obtido de uma imagem de SEM..... | 59 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.11 - Superfície de Au evaporada sobre Si (a) antes do recozimento; e, recozida por (b) 30 min.; (c) 60 min.; (d) 90 min.; e, (e)120 minutos..... | 60 |
| Figura 4.12 - Formação de buracos após 30, 60, 90 e 120 minutos na superfície de Au/Si com espessura de 50nm. | 61 |
| Figura 4.13 - Imagem de MEV da superfície de Au/Si de 200 nm de espessura recozida a 850 °C por 90 min. (a) Antes da oxidação por solução piranha e remoção de Au em solução de água régia. (b) Depois do tratamento químico de oxidação e remoção do filme de Au. | 62 |
| Figura 4.14 - O Efeito da Temperatura na formação de padrões de aglomerados. | 63 |
| Figura 4.15 - Imagens de MEV da evolução de um filme com 50 nm de ouro depositado sobre Si-n depois de recozido a uma temperatura de 1050°C sob atmosfera de Argônio por: a) 30, b) 60, c) 90 e d) 120 minutos..... | 64 |
| Figura 4.16 - Nanofios obtidos na borda do filme de Au/ Si de 50 nm, a 1050 °C por 30 min. | 65 |
| Figura 4.17 - Imagem de MEV de filme de Au/Si de 100 nm de espessura recozido a 1050 °C em forno de tubo de quartzo sob atmosfera de Ar por 60 minutos..... | 65 |
| Figura 4.18 - Imagem de MEV de filme de Au/Si recozido a 1050 °C em forno de quartzo sob atmosfera de Ar por 90 minutos: a) Micrografia de elétrons secundários. b) Micrografia de elétrons retroespalhados. | 66 |
| Figura 4.19 - Imagens de MEV da região em que são formados os nanofios de SiO ₂ | 66 |
| Figura 4.20 - Imagens de MEV revelando estrutura vertical dos nanofios crescidos | 67 |
| Figura 4.21 - a) Imagem de MEV de elétrons retroespalhados e os mapeamentos dos elementos que compõe o sistema por EDS: b) O, c) Si e d) Au..... | 68 |
| Figura 4.22 - Gráfico de EDS da composição do nanofio..... | 68 |
| Figura 4.23 - Imagem de MEV da cratera promovida pela corrosão anisotrópica: a) formato hexagonal, b) Presença de Au nas laterais da cratera, c) Formato com consumo de Si embaixo da camada de SiO ₂ | 69 |
| Figura 4.24 - (a e b) Imagem de MEV do contato dos nanofios com as paredes da cratera; e, (c e d) Presença de nanopartículas em nanofios. | 70 |

Figura 4.25 - a) a imagem de MEV de nanofios com comprimentos superiores a 2 μm e contendo elevado número de nanoesferas. b) Imagens de TEM de partículas de ouro dentro de nanofios 71

Figura 4.26 - Imagens de TEM de alta resolução dos nanofios com esferas de Au: (a, b) Esferas de Au no interior dos nanofios; e, c) Os planos atômicos de uma das esferas.. 71

Figura 4.27 - Diagrama ilustrando a fragmentação das camadas de Au que sofreram a transição de molhabilidade em superfícies de Si. 73

Figura 4.28 - Crescimento dos nanofios a partir do modelo de reação considerando o Si no estado sólido, a fase Au_xSi no estado “líquido” e o O no estado gasoso, modelo conhecido como SLS. 74

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 19 |
| 2 REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA | 23 |
| 2.1 A TRANSIÇÃO DE MOLHABILIDADE..... | 23 |
| 2.2 - A INSTABILIDADE DE RAYLEIGH | 25 |
| 2.3 A TRANSIÇÃO DE MOLHABILIDADE EM FILMES FINOS | 27 |
| 2.3.1 Ruptura do Filme Metálico..... | 29 |
| 2.3.2 O Fenômeno da Aglomeração no Filme Metálico | 31 |
| 2.3.3 A Automontagem de Nanoestruturas | 31 |
| 2.4 NANOFIOS AMORFOS DE ÓXIDO DE SILÍCIO..... | 33 |
| 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS | 37 |
| 3.1 A PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS DE OURO | 37 |
| 3.1.1 Preparação do Suporte de Silício..... | 37 |
| 3.1.2 Processo de Evaporação de Filmes de Au sobre Si..... | 39 |
| 3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS DAS ESTRUTURAS AU/SI | 41 |
| 3.2.1 Tratamento Térmico por Chama de Gás | 41 |
| 3.2.2 Tratamento Térmico em Forno de Quartzo..... | 42 |
| 3.3 A CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AU/SI | 43 |
| 3.3.1 Caracterização por Difração de Raios X..... | 43 |
| 3.3.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica Varredura | 45 |
| 3.3.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão..... | 46 |
| 3.3.4 Caracterização por Microscopia por Força Atômica..... | 47 |
| 4 TRANSIÇÃO DE MOLHABILIDADE EM FILMES DE AU SOBRE SI E A FORMAÇÃO DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE SILÍCIO..... | 49 |
| 4.1 FILMES FINOS DE AU SOBRE SI..... | 49 |
| 4.2 TRANSIÇÃO DE MOLHABILIDADE | 51 |
| 4.2.1 Tratamento Térmico por Chama | 52 |
| 4.2.2 Tratamento Térmico em Forno de Quartzo em Atmosfera de Argônio para o sistema Au sobre Si..... | 57 |
| 4.2.3 Aglomeração em Função da Espessura | 57 |
| 4.2.4 – Aglomeração em Função do Tempo | 59 |
| 4.2.5 – Aglomeração em Função da Temperatura..... | 62 |

| | |
|--|-----------|
| 4.3 – FORMAÇÃO DE NANOFIOS AMORFOS DE SiO_2 | 63 |
| 4.4 – NANOPARTÍCULAS DE Au | 70 |
| 4.5 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 72 |
| 5 CONCLUSÕES..... | 75 |
| REFERÊNCIAS..... | 77 |

1 INTRODUÇÃO

Richard Feynman [1] durante a apresentação da palestra intitulada “There is Plenty of Room at the Bottom”, em 1959, discorreu sobre várias possibilidades de descobertas científicas e tecnológicas derivadas da exploração do universo nanoscópico, desde que houvesse técnicas e ferramentas para manipulação e análise dos materiais em escala atômica e molecular, fato que começou a se concretizar a partir dos anos 80, com o advento do Microscópio de Tunelamento (Scanning Tunneling Microscope, STM), que possibilitou estudar especificamente nanoestruturas e abriu a fronteira para a utilização de diversas técnicas de preparação e análise microscópica [2].

O estudo de nanoestruturas é de extrema relevância tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico devido ao tamanho reduzido que apresentam, o que as diferenciam em comportamento das estruturas macroscópicas. Pois, quando pelo menos uma das dimensões do sistema se torna nanoscópica, as propriedades físicas passam a sofrer influência de efeitos quânticos e de tamanho que são comportamentos não observáveis em estruturas com dimensões superiores a $0,1\mu\text{m}$, como, por exemplo, a condutância térmica quantizada em nanofios dielétricos [3] e a anisotropia magnética de forma em filmes ultrafinos [4-5] e nanofios [6-7].

Por isso as expectativas em relação às potenciais aplicações para nanoestruturas vêm crescendo a cada dia, sobretudo, por causa de características como tamanho reduzido, padrão de organização complexo e alta densidade de compactação que são aplicáveis em diversos campos de pesquisa e desenvolvimento tecnológico. Estudos relacionados a esse tema também são de interesse nas áreas de biologia molecular, medicina, engenharia ambiental, etc. Por conseguinte, há grande expectativa no que diz respeito ao impacto social e importância econômica das possíveis aplicações práticas de nanoestruturas. Entretanto, para tornar possível o surgimento de aplicações tecnológicas, ainda existem diversos aspectos científicos a serem explorados [2].

A utilização de métodos baseados em tratamentos térmicos vem contribuindo para a ampliação do conhecimento no campo de nanoestruturas. Um exemplo seriam os filmes metálicos formados em condições fora do equilíbrio e que apresentam instabilidades que levam a formação de ilhas dispersas na superfície do suporte devido a transição de molhabilidade em temperaturas inferiores a temperatura de fusão dos filmes [8, 9, 10, 11]. Sempre que a distância entre os aglomerados

apresentar um valor característico, o fenômeno pode ser descrito por instabilidade por capilaridade (ou de Rayleigh como também é conhecida) [12, 13, 14].

A transição de molhabilidade é governada pela redução total da energia do sistema em relação às energias iniciais da superfície do filme e da interface entre o filme e o substrato. A transição de molhabilidade normalmente ocorre por difusão atômica no estado sólido [15, 16, 17, 18] provocando a formação de micro ou nanoestruturas sobre o substrato. Inicialmente a instabilidade dos filmes finos em superfícies era vista como um indicativo de que o filme metálico não poderia ser utilizado em temperaturas nas quais o fenômeno da transição de molhabilidade ocorreria. Posteriormente, mostrou-se como uma alternativa muito eficaz para a geração de padrões em superfícies [19]. O controle do processo de ruptura em filmes instáveis pode levar à obtenção de superfícies micro/nanoestruturadas aplicáveis à produção de dispositivos eletrônicos, óticos ou de biossensores [20, 21].

Comparada às outras técnicas de preparação de micro e nanoestruturas, a transição de molhabilidade apresenta como vantagens o baixo custo de produção e a simplicidade da execução, contudo, tem a desvantagem da auto-organização resultar em uma distribuição aleatória das ilhas na superfície, ou seja, resultando na formação de arranjos não periódicos [43]. Para evitar que isto ocorra na obtenção de nanoestruturas regulares, processos usuais de litografia pode ser utilizados [23,24,25, 26].

O estudo da transição de molhabilidade é muito freqüente em estruturas formadas por filmes finos de Au em superfícies de Si ou de SiO₂ [27, 28, 29]. No entanto, o fenômeno da molhabilidade ocorre para diferentes metais e superfícies [30, 31, 32].

Na teoria, a formação do padrão de ilhas na superfície do substrato por transição de molhabilidade pode ser descrita pela instabilidade de Rayleigh que explicaria a existência de distâncias características entre as ilhas formadas [33, 34, 35]. Na prática o que se observa é que a transição de molhabilidade de filmes finos policristalinos é fortemente influenciada por aspectos microestruturais como contornos de grão e junções triplas de grãos, resultando em padrões de superfície sem controle das posições relativas das ilhas [36, 37].

Neste trabalho, além da formação de ilhas de Au em superfícies de Si, foi investigada a formação de nanofios amorfos de SiO₂ na superfície de Au para temperaturas próximas a temperatura de fusão do metal (1064 °C). Foi observado também a presença, em alguns casos, de

partículas cristalinas e esféricas de Au. O transporte de massa para a formação dos nanofios é explicado pela atuação do Au como catalisador, diferentemente da grande maioria dos resultados da literatura que descrevem o crescimento de nanofios a base de Si em atmosferas contendo Si na fase gasosa [38, 39].

Os nanofios podem ser considerados como estruturas unidimensionais cujo diâmetro é um dos principais parâmetros físicos, podendo-se acrescentar também se a estrutura é amorfa ou cristalina. Para o futuro de dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e biochips são importantes a integração bem sucedida de nanofios com os substratos onde são crescidos e uma descrição adequada das propriedades físicas observadas [40].

Diversos pesquisadores lançaram-se na preparação de nanofios metálicos, principalmente para esclarecer os aspectos estruturais e eletrônicos, ainda que detalhes de formação não estejam completamente esclarecidos. Os trabalhos experimentais e teóricos têm apresentado resultados de condutância quantizada, formas estruturais de nanofios lineares não monoatômicos e, mais recentemente, efeitos magnéticos [41, 42, 43, 44, 45, 46]. Além disso, uma grande variedade de materiais tem sido usada para a fabricação de nanofios, como Si e Ge [47-48], GaAs, GaP, InP e InAs [49-50], ZnS, ZnSe e CdSe [56] e óxidos (ZnO, MgO, SiO₂) [50]. Foram também demonstradas aplicações incluindo transistores de efeito de campo [50], retificadores [52], fotossensores [53], biossensores [54], LEDs [52, 57], dispositivos lógicos [57, 54] e como substratos para fotocatalise e células fotovoltaicas [55].

2 REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA

Durante muitos anos as investigações sobre filmes finos estiveram muito mais concentradas em como se formar e produzir filmes estáveis, capazes de cobrir a superfície de forma homogênea, do que em como padronizar e utilizar superfícies formadas a partir da ruptura de filmes instáveis. Neste capítulo vamos tratar da ruptura de filmes finos em superfícies, promovendo a transição de molhabilidade pelo aquecimento térmico, que é um processo ainda em desenvolvimento [21,22]. A partir dos estudos de Jiran e Thompson [58,59], surgiram as primeiras idéias de investigação sobre os problemas de instabilidade de filmes finos de forma mais intensa e continuada, principalmente dos processos de ruptura de filmes metálicos [22, 60)]. Tal fato tem contribuído para que, atualmente, este campo de investigação esteja se concentrando tanto sobre filmes estáveis e sem defeitos, importantes para uma série de processos tecnológicos tal como aderência, recobrimento, pintura, lubrificação e flotação, quanto sobre o controle do processo de ruptura em filmes instáveis, que podem levar à obtenção de superfícies nanoestruturadas aplicáveis à produção de diversos dispositivos de múltiplas funções [19, 20].

Será também descrito neste capítulo os processos de formação de nanofios a partir de superfícies sólidas.

2.1 A TRANSIÇÃO DE MOLHABILIDADE

A molhabilidade é uma grandeza usualmente definida para líquidos em contato com superfícies sólidas e pode ser facilmente observada através do espalhamento espontâneo de uma gota de um líquido sobre uma superfície. No entanto, do ponto de vista microscópico, a molhabilidade reflete as interações atômicas e moleculares entre o líquido e o sólido [60]. A partir do estudo de molhabilidade as superfícies podem ser definidas como hidrofílicas e hidrofóbicas. Experimentalmente a molhabilidade pode ser quantificada pela medida do ângulo de contato formado entre a superfície e a linha tangente a superfície do líquido, conforme ilustrado na Figura 2.1. A molhabilidade pode ser classificada em molhabilidade total, parcial e não-molhabilidade, dependendo das condições de contato na interface líquido/sólido [61 - 66].

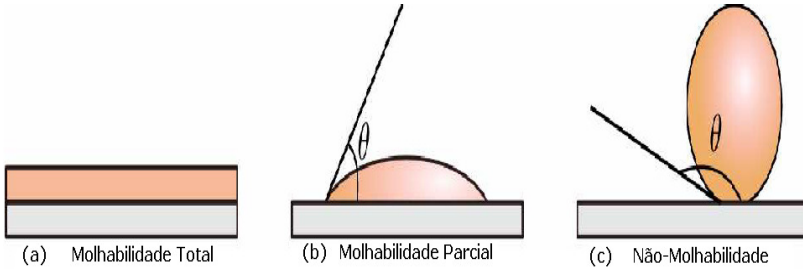


Figura 2.1: Medida do Ângulo de Contato.

Fonte: Figura adaptada da referência [66]

- (a) Quando a gota se espalha completamente, recobrendo toda a superfície, diz-se que se trata de uma molhabilidade total, pois $\theta = 0$.
- (b) Se a gota se espalha sobre a superfície até atingir um ângulo de contato em que θ for menor que 90° tem-se molhabilidade parcial;
- (c) E se a gota espalha-se sobre a superfície atingindo um ângulo de contato θ maior que 90° , ocorre a não-molhabilidade.

Em geral, os filmes finos, que podem ser tanto sólidos quanto líquidos, depositados sobre um substrato sólido são considerados estáveis sempre que não sofrem alterações morfológicas e estruturais significativas, mesmo que estejam presentes pequenas perturbações devido a processos difusivos de superfície ou pela fraca interação química com o substrato. Podendo, no entanto, tornarem-se suscetíveis a alterações morfológicas quando submetidos a tratamentos térmicos. Mudanças causadas por instabilidades morfológicas que se manifestam através da fragmentação dos filmes com a subsequente formação de ilhas isoladas, são descritas pela transição de molhabilidade [67].

A transição de molhabilidade (*dewetting* em inglês) é um processo que ocorre em interfaces líquido/sólido e líquido/líquido e que promove a ruptura do filme fino sobre o substrato. O fator que determina a transição de molhabilidade é normalmente denominado de fator de espalhamento S (de *spreading* em inglês) para uma gota de líquido que se espalha sobre a superfície de um substrato,

$$S = \gamma_{gs} - \gamma_{gl} - \gamma_{ls}, \quad (2.1)$$

Onde:

- γ_{gs} é a tensão superficial na interface gás/substrato, γ_{gl} a tensão superficial na interface gás/líquido e γ_{ls} a tensão superficial na interface líquido/substrato, sendo que para $S > 0$ tem-se espalhamento espontâneo e transição de molhabilidade para $S < 0$. Este critério é importante para muitas aplicações incluindo adesão, lubrificação, pintura, impressão e camadas protetoras. É importante ressaltar que para muitos casos mesmo para $S < 0$ o filme formado não sofre a transição de molhabilidade, ficando em um estado metaestável. A transição de molhabilidade só irá ocorrer nestes casos quando é elevada a temperatura do sistema por meio de tratamentos térmicos.

A transição de molhabilidade promove a fragmentação do filme contínuo em padrões irregulares de ilhas dispersas sobre a superfície. A distância entre as ilhas pode variar muito, pois o processo de transição de molhabilidade inicia-se em irregularidades (variações de espessura e defeitos). Em alguns casos a ruptura do filme fino pode ser explicada pela instabilidade de Rayleigh, que será descrita na próxima seção. Na prática, o que se observa na maioria dos casos é que a transição em filmes policristalinos é afetada pela microestrutura que apresenta contornos de grão [59].

2.2 - A INSTABILIDADE DE RAYLEIGH

Rayleigh estudou a instabilidade de fluidos e descreveu a ruptura de um fio de líquido (filamento líquido com forma cilíndrica) em uma linha de gotas [34]. Nichols e Mullins [68] realizaram um estudo similar considerando a difusão na superfície e no volume do cilindro e concluíram que a estabilidade da forma cilíndrica é determinada por variações infinitesimais no diâmetro ou perturbações periódicas longitudinais no diâmetro do cilindro com comprimento de onda λ . A fragmentação de tiras de Co submetidas a bombardeamento iônico em uma cadeia de “nanogotas” [10], por exemplo, pode ser explicada pela instabilidade de Rayleigh. Durante o tratamento térmico de um nanofio, a ruptura por aquecimento reduz a energia de interface pela formação de ilhas esféricas sempre que a o comprimento de onda λ for maior que a circunferência do nanofio, isto é para um raio r , $\lambda > 2\pi r$ [69].

A instabilidade de Rayleigh é sempre um processo a ser considerado para explicar a formação de ilhas em filmes finos que

devido à transição de molhabilidade tenham se fragmentado em filamentos. A formação de filamentos paralelos (fingering em inglês) é também considerada como uma instabilidade [70].

Na Figura [2.2] é mostrado um exemplo em que a fragmentação ocorre por processo diferente ao esperado por instabilidade de Rayleigh. Neste caso o nanofio é de SiO_2 com núcleo de Au. À medida que o nanofio cresce, por processo difusivo, formam-se as partículas esféricas de Au [71].

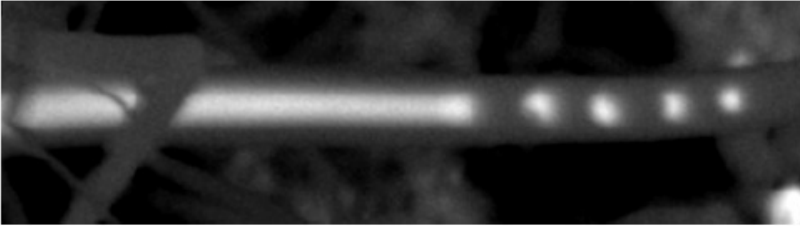


Figura 2.2: Nanofio de SiO_2 com núcleo de Au crescido sobre Si.

Os autores do trabalho [71] descreveram o processo de formação de partículas esféricas por difusão empregando um modelo semiquantitativo que está ilustrado na Figura 2.3.

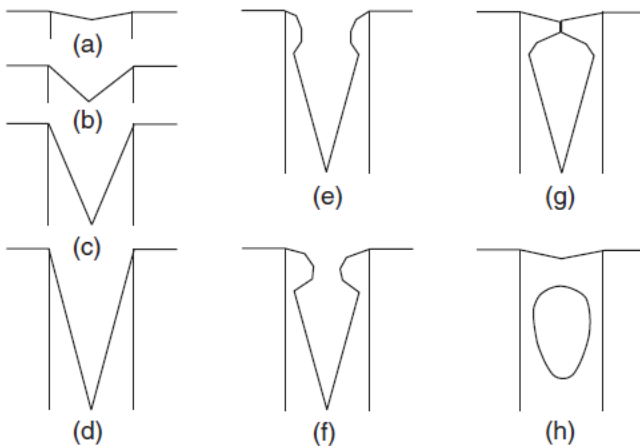


Figura 2.3: A Sequência de esquemas de (a) até (h) ilustra a formação de partículas esféricas de Au em nanofios de sílica, à medida que o nanofio cresce a partir de uma superfície [71].

2.3 A TRANSIÇÃO DE MOLHABILIDADE EM FILMES FINOS

Srolovitz e colaboradores [72,73] concluíram que a ruptura da superfície de filmes contínuos é causada pela evolução de buracos durante o processamento térmico das estruturas filme/substrato. Esta evolução seria uma consequência da ação de dois tipos de dinâmicas: a evaporação/condensação e a difusão superficial [18], o que diferencia em muito a transição de molhabilidade em filmes sólidos em relação a filmes líquidos. Isto é, a ruptura em filmes sólidos ocorre através do mecanismo de transporte de massa por difusão superficial, enquanto que nos filmes líquidos a ruptura é causada por flutuações hidrodinâmicas. Esta constatação implica também em afirmar que a transição de molhabilidade em filmes sólidos ocorre em temperaturas inferiores a temperatura de fusão do filme.

Por outro lado, deve-se ao tratamento térmico a promoção da difusão atômica que favorece o crescimento de perturbações numa quantidade razoável de tempo. A difusão superficial de átomos pode afetar fortemente a estrutura do filme metálico tornando sua superfície instável [10]. Entretanto, essa instabilidade pode ser considerada como um mecanismo de padronização de nanoestruturas através da combinação fusão/transição de molhabilidade/reorganização. Desse modo, a transição de molhabilidade em filmes finos favorece a criação de modelos morfológicos controlados, como também, uma padronização de auto-organização de nanopartículas [74].

Dentre os diversos tipos de filmes finos, os filmes metálicos são usualmente escolhidos para obter auto-organização por transição de molhabilidade. Os filmes de Au destacam-se, pois são facilmente obtidos e apresentam uma grande tendência à cristalinidade em planos (111) paralelos a superfície, quando depositados sobre suportes sólidos como sílica, silício e mica. Além disso, o Au é um metal inerte, pois não reage com o O_2 da atmosfera e nem com a maioria das espécies químicas, sendo comumente utilizado em estudos de catálise de interesse biológico, já que as células podem aderir à superfície áurea sem riscos de toxidez [75,76].

Na Figura 2.4 são mostradas imagens de superfícies de filmes finos de Au, com espessuras entre 5 e 30 nm, em SiO_2 após a transição de molhabilidade em filmes finos de induzida por feixe de elétrons. A densidade de nanopartículas formadas pelo processo de fragmentação da camada de Au é fortemente dependente da espessura do metal [26].

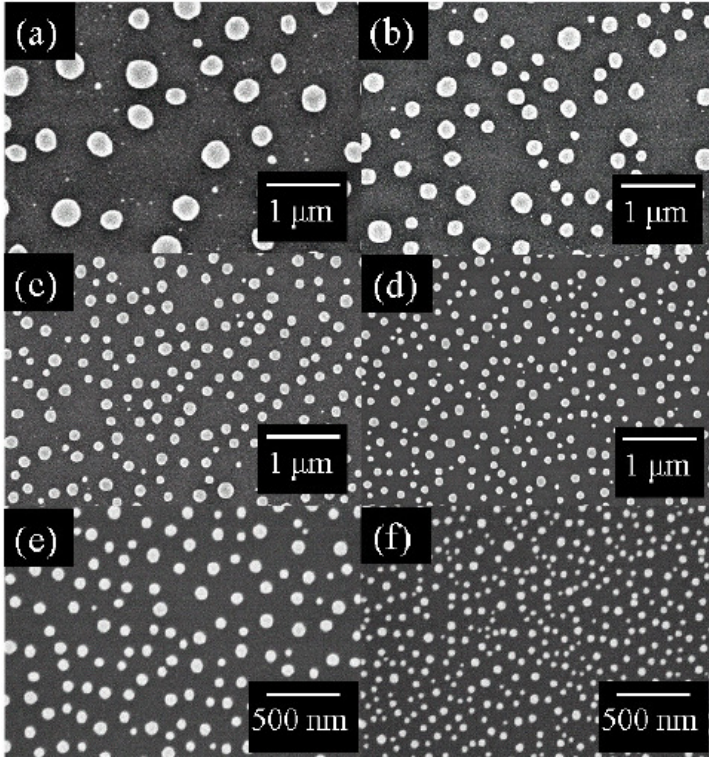


Figura 2.4: Imagem de MEV de filme de Au com espessura de: (a) 30 nm; (b) 20 nm; (c) 15 nm; (d) 10 nm; (e) 7,5 nm e (f) 5 nm.

Em filmes finos, a microestrutura inicial pode sofrer grandes modificações devido a tratamentos térmicos. Pode ocorrer, por exemplo, o crescimento dos grãos e o aumento da rugosidade superficial. Em filmes finos metálicos o efeito da transição de molhabilidade durante o tratamento térmico não se revela por deformações plásticas que favoreçam o processo de recristalização que torna os grãos maiores e livres de defeitos. O aquecimento prolongado e em temperaturas elevadas viabiliza o transporte de átomos, causando a ruptura de contornos de grão e manifestando a nucleação e o crescimento de buracos, mecanismos que levam a fragmentação e a formação de ilhas distribuídas aleatoriamente na superfície do substrato. Isto é, o efeito térmico causa a molhabilidade que leva para a ruptura da camada sobre o substrato [30]

2.3.1 Ruptura do Filme Metálico

Em temperatura ambiente, a superfície de um filme fino, poderá permanecer por muito tempo inalterada. Porém, em sistemas que sofrem a transição de molhabilidade, à medida que aumenta a temperatura, os átomos se movimentam, favorecendo a formação de cavidades ou buracos ao longo do filme, a partir das bordas ou de defeitos preexistentes.

Jiran e Thompson [58, 59] propuseram um modelo em que a decomposição do filme fino metálico em aglomerados de ilhas ocorria através de uma rápida difusão nas áreas mais finas do filme, causando a remoção de material e a formação de buracos. Eles também modelaram o crescimento dos buracos e propuseram uma taxa constante de crescimento e uma dependência ao inverso do cubo da espessura. (h^{-3} , onde h é a espessura inicial do filme) [58]. Essa espessura explica a diferença de velocidade de propagação do buraco entre as áreas mais finas das mais espessas do filme. Além disso, também propuseram o estágio de nucleação dos buracos como a aglomeração que se forma no filme fino, originando o mecanismo de ruptura do contorno de grão [59]. Na Figura 2.5 observa-se que o contorno de grão inicia sua ruptura numa direção perpendicular a superfície (livre horizontal) do filme através do equilíbrio das forças na junção tripla, onde a forma, dessa ruptura, pode ser obtida pelo aumento do ângulo da ponta de curvatura ϕ em função do tempo t , à medida que a energia superficial diminui. O ângulo θ representa a inclinação do contorno de grão devida às energias de superfícies assimétricas.

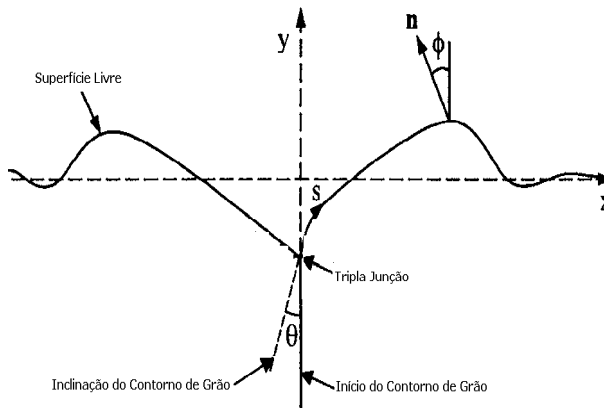


Figura 2.5: Esquema da Ruptura do Contorno de Grão.

Por outro lado, a junção tripla que consiste no ponto de contato entre o contorno de grão com a interface filme-substrato ou da interseção do contorno entre três grãos adjacentes, descreve a tendência da formação de cavidades ao longo destas interseções na superfície continua do filme, no qual se estabiliza quando ocorre um equilíbrio de forças na superfície de dois grãos e/ou entre uma superfície e dois grãos. Esta junção tripla também representa o local preferencial ao longo da ruptura do contorno de grão para a nucleação heterogênea de buracos, por causa da continuidade do tratamento sob temperaturas elevadas, como mostrado na Figura 2.6.

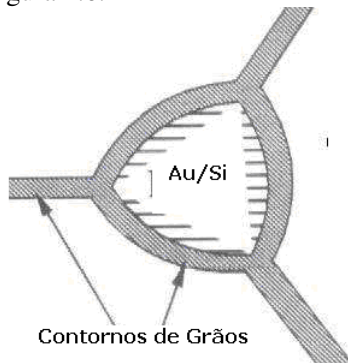


Figura 2.6: Esquema de uma junção tripla de grãos.

A continuidade deste mecanismo revela a origem do fenômeno de capilaridade caracterizado pelo descobrimento do substrato devido a difusão atômica, manifestando a formação de aglomerados de ilhas por causa da redução da energia de superfície nos contornos de grãos [78, 79].

Esses *contornos* são defeitos extensos que apresentam densidades atômicas diminutas, número de coordenação e distâncias interatômicas alterados. Além disso, exercem uma grande influência nas propriedades dos materiais por se encontrarem numa região de relativa desordem estrutural, separando dois grãos vizinhos (que podem ter orientações diferentes). Quando aquecidos, favorecem a formação de buracos no filme metálico com a exposição de parte da superfície do substrato. A medida que aumenta o tempo e temperatura de tratamento, estes buracos crescem e dão forma ao padrão de aglomerados/ilhas de metal sobre o substrato que é característico de sistemas que sofreram a transição de molhabilidade [80, 81].

A transição de molhabilidade já foi observada em filmes metálicos de Au [80, 82], Cu [83], Pd [84], Pt e Ag [85].

2.3.2 O Fenômeno da Aglomeração no Filme Metálico

A aglomeração é um fenômeno ativado termicamente caracterizado pela fragmentação do filme metálico contínuo para promover a redução da energia livre do sistema filme/substrato e que pode ocorrer bem abaixo do ponto de fusão do material. Este processo tem como possíveis forças motrizes a redução da energia interfacial do filme/substrato e/ou filme/superfície e da tensão interna.

O mecanismo da aglomeração é iniciado através da nucleação de buracos, que pode se apresentar de forma homogênea ou heterogênea [86, 32]. Ou seja, através:

- (a) da nucleação homogênea, causada por pequenas flutuações térmicas que podem atuar como um núcleo para a formação de buracos;
- (b) da nucleação heterogênea, que inicia de um defeito existente na superfície do filme ou na interface filme/substrato.

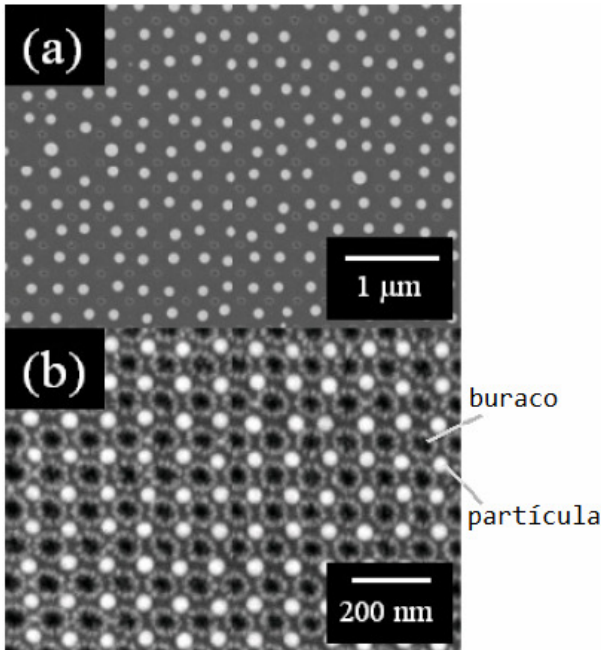
No entanto, como há possibilidade da nucleação homogênea ser considerada como um defeito do filme [11, 87], a nucleação heterogênea é aceita como meio de formação dos buracos, confirmando o que prevê o modelo de Mullins [88], no qual uma superfície inicialmente plana é estável contra perturbações de pequena amplitude e, portanto, incapaz de formar buracos espontaneamente. Deste modo, defeitos no filme, tais como contornos de grãos [89], junção tripla [90], buracos [91] e bolhas de gás [92] podem atuar como fontes de nucleação heterogênea dos buracos, o que favorece a ruptura do contorno de grão, tornando a aglomeração como sendo o efeito desta ruptura na superfície contínua do filme metálico para qualquer tipo de material quando submetido a elevadas temperaturas desde que não seja igual ou maior que seu ponto de fusão. Além disso, é prevista uma maior eficácia da nucleação heterogênea em filmes metálicos quando há energia suficiente de ativação, tanto por aquecimento quanto por relaxação de tensões da rede, criando as condições necessárias de ocorrência do processo de transição de molhabilidade.

2.3.3 A Automontagem de Nanoestruturas

A automontagem, também chamada de auto-ordenamento ou auto-organização, é o ordenamento de estruturas do sistema, neste caso

os aglomerados metálicos, sem qualquer interferência ou manipulação externa[93]. Em outras palavras, é o ordenamento que ocorre espontaneamente. Assim, sistemas capazes de se ordenar espontaneamente sob determinadas condições são muito interessantes do ponto de vista da formação de nanoestruturas, o que tem motivado muitas pesquisas neste campo [66].

Alguns pesquisadores vêm utilizando a transição de molhabilidade associada com padrões específicos de direcionamento, da automontagem, a fim de obter a formação de redes de nanopartículas bem definidas, tornando o sistema útil para aplicações em microeletrônica [94]. Na Figura 2.7 é mostrada a formação de partículas de ouro, em arranjo regular, sobre substratos de SiO₂ [26], induzida por feixe de elétrons. A camada de Au é depositada sobre superfícies com buracos em arranjo simétrico previamente formados na superfície do substrato. As nanopartículas de Au se localizam nas regiões entre os buracos.



Nota: A distancia entre os buracos são de (a) 300 nm e (b) 100 nm.

Figura 2.7: Imagem de MEV de filme de Au com espessura de 10nm após irradiação por feixe de elétrons sobre substrato um substrato periodicamente furado.

2.4 NANOFIOS AMORFOS DE ÓXIDO DE SILÍCIO

Como já dito, os nanofios têm despertado o interesse científico e tecnológico por causa de suas propriedades físicas e aplicabilidade. No entanto, muitos pesquisadores ainda consideram como ponto-chave a descrição de novas técnicas de preparação de nanofios, bem como a determinação das propriedades físicas e químicas para potenciais aplicações [96, 97].

Nesta seção será descrita a formação de nanofios de SiO_2 em superfícies com o emprego de catalisadores metálicos com base em modelos conhecidos como sólido/líquido/sólido (SLS), vapor/líquido/sólido (VLS), vapor/sólido (VS), e outros [98]. Para a identificação do modelo deve-se levar em conta as diferentes fases que um determinado elemento assume ao longo de todo o processo. Figura 2.8 são ilustrados dois exemplos de crescimento de nanofios de sílica pelos processos SLS e VLS. Em (a) e (b) é esquematizado o processo SLS para o elemento Si. As ilhas de Au reagem com o Si sólido do substrato formando a liga eutética Au-Si (considerada como fase líquida). O Si da liga com o O_2 da atmosfera para formar SiO_2 (sólido). Em (c) e (d), as ilhas de Au-Si permanecem no topo dos nanofios de sílica. O Si da fase gasosa passa pela liga e solidifica no nanofio. É importante ressaltar que a fase “líquida” catalisa a reação de formação do SiO_2 [71].

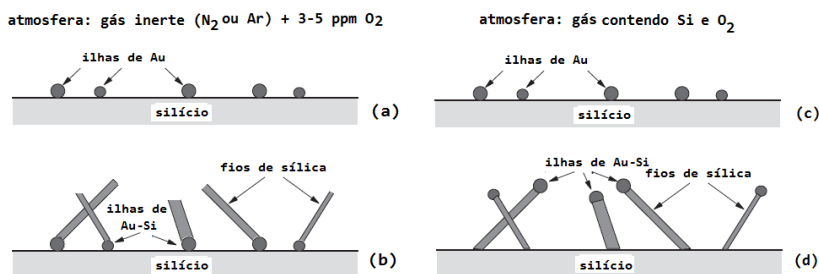


Figura 2.8: Mecanismo de crescimento de nanofios de sílica (SiO_2). (a) Superfície da lâmina de Si é coberta com partículas de Au e submetida a uma atmosfera contendo gás inerte (Ar ou N_2) com baixa concentração de O_2 . (b) Ilhas de Au/Si originando os nanofios de SiO_2 . (c) Ilhas de Au em atmosfera contendo Si e O_2 . (d) formação fios de sílica crescem mantendo o depósitos de Au o topo.

Fonte: Figura adaptada da referencia [71].

A liga Au-Si que se forma, para concentrações atômicas de Si de cerca de 20 %, é considerada no estado líquido para temperaturas acima de 362 °C, conforme dados obtidos do diagrama de fase para este sistema e mostrado na Figura 2.9.

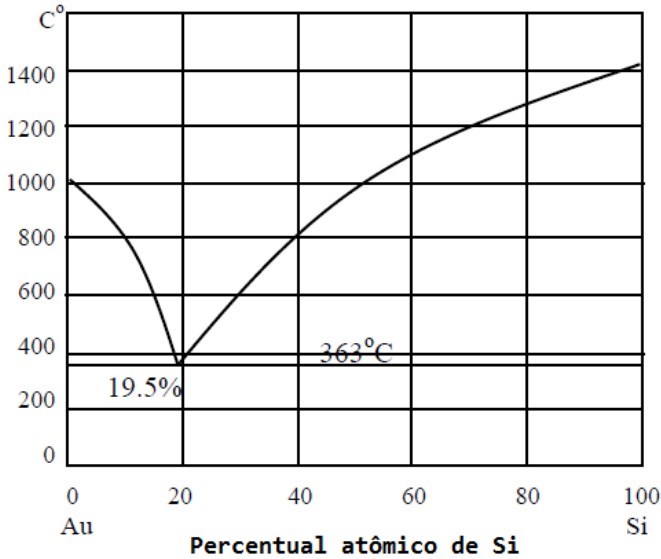


Figura 2.9: Concentrações atômicas de cerca de 20 % de Si caracterizando o estado líquido ao se encontrar sob uma temperatura de 362°.

Apesar do modelo descrito acima assumir que a fase Au-Si esteja no estado líquido é bem conhecido para a estrutura Au/Si que a fase Au_4Si se forma a temperaturas próximas da temperatura ambiente e que o transporte de Si pode ocorrer pelos contornos de grão, em fase sólida, conforme descrito pelo modelo apresentado na Figura 2.11 (retirado da referência [99]). Neste modelo é assumido que a fase Au_4Si quebra as ligações do Si no substrato e atua como um canal de rápida difusão de Si para a superfície para reagir com o O_2 da atmosfera e formar uma camada de sílica. O modelo foi desenvolvido para a formação de camadas planas de SiO_2 , mas pode ser diretamente aplicado para a formação de nanofios deste material.

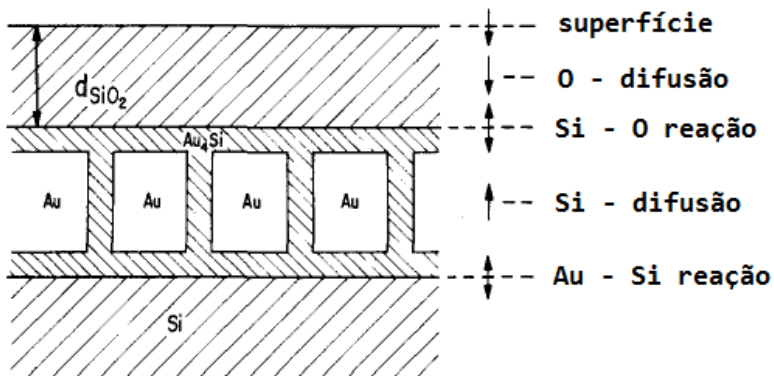


Figura 2.10: Modelo simplificado da interação Au/Si, incluindo o processo parcial pertinente ao crescimento da camada de óxido.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo descreve-se os procedimentos experimentais realizados neste trabalho para o estudo da transição de molhabilidade e para a formação de nanofios de SiO₂ em estruturas Au/Si submetidas a tratamentos térmicos em temperaturas elevadas. Três procedimentos foram desenvolvidos: preparação dos filmes de Au sobre substratos de Si; tratamento térmico dos filmes por chama e em forno de quartzo; e a caracterização das amostras.

3.1 A PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS DE OURO

3.1.1 *Preparação do Suporte de Silício*

Os substratos utilizados foram preparados a partir de lâminas de silício monocristalino com apenas uma face polida. Para utilização das lâminas de silício como substratos é necessário remover, por ataque químico em solução de ácido fluorídrico, a camada superficial de óxido de silício. A figura 3.1 ilustra o processo de remoção do óxido superficial. Após a etapa de remoção os substratos são imediatamente transferidos para a câmara de deposição, a fim de serem usados como suportes na evaporação dos filmes de ouro.

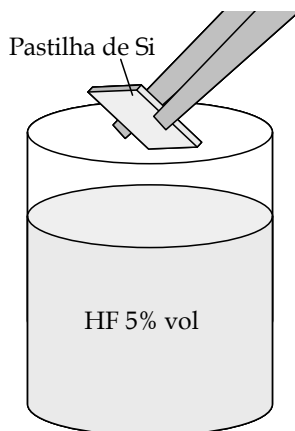


Figura 3.1 Remoção do óxido superficial das lâminas de Si em solução HF 5%vol.

As etapas seguidas são:

- a. Imerge-se a lâmina de silício em 50 ml de ácido fluorídrico, numa proporção de 9:1 (45 ml de H₂O deionizada + 5 ml de HF 48%) por 15 segundos
- b. Enxágua-se a lâmina em água deionizada para retirar resíduos da solução.
- c. Seca-se com jato de nitrogênio.

Por outro lado, a fim de se verificar a viabilidade de utilização da transição de molhabilidade como promotor de padrões em superfícies para posterior eletrodeposição de metais ou outros materiais em regiões específicas, foi realizado um teste que consistiu em oxidar quimicamente o silício em solução piranha e a subsequente remoção do Au em solução de água régia.

A solução piranha é uma mistura de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Como a mistura é um oxidante forte, foi chamada de “piranha”, sendo bastante utilizada para remover principalmente quantidades de gordura presentes na superfície das lâminas de silício.

A solução de água régia é uma mistura de ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO₃), tendo o nome desta mistura advindo da propriedade de dissolver os metais nobres. Esta solução é utilizada em diversos procedimentos analíticos por causa de sua capacidade de dissolver praticamente quase todos os metais, principalmente quando aquecida, e também pelo fato de ser uma mistura de fácil obtenção, a água régia tem uso muito difundido em processos industriais e laboratoriais, como em solubilização de amostras, ou na extração de metais de uma amostra, para posterior análise química e determinação de seus teores, desde que seja utilizada logo que se mistura os dois ácidos, pois esta perde sua força rapidamente. Os vapores exalados são constituídos por uma mistura em equilíbrio de cloreto de nitrosila, cloro e óxido nítrico. À medida que estes vapores vão se perdendo para a atmosfera, o poder reagente da água régia vai perdendo sua validade. Todavia, nenhum dos ácidos constituintes da água régia pode atacar o ouro isoladamente, cada ácido executa uma tarefa diferente. O ácido nítrico é um potente oxidante, que pode dissolver uma quantidade minúscula, praticamente indetectável de ouro, formando íons de ouro. O ácido clorídrico, por sua vez, proporciona íons cloretos, que reagem com os íons de ouro, retirando o ouro da dissolução, o que permite, ao ouro adicional, continuar oxidando-se.

3.1.2 Processo de Evaporação de Filmes de Au sobre Si

Para a evaporação dos filmes de Au sobre os substratos de Si utilizou-se processo de deposição física em fase gasosa, do inglês *physical vapor deposition* (PVD), conhecido por evaporação. Este processo é normalmente realizado em vácuo para garantir a pureza das camadas evaporadas, em pressões na câmara de evaporação da ordem de 10^{-5} a 10^{-8} Torr [100, 101]. Os parâmetros importantes decorrentes da evaporação de filmes finos são a taxa e temperatura de deposição, espessura, homogeneidade e uniformidade.

Neste trabalho, todos os filmes de ouro foram evaporados empregando as técnicas de aquecimento por feixe de elétrons e por efeito Joule, como descrito a seguir.

a) A Evaporação por Feixe de Elétrons e por Efeito Joule

Na técnica de evaporação por efeito Joule o material fonte é colocado em cadinho que será aquecido, diretamente ou indiretamente, pela passagem de corrente elétrica. Este tipo de evaporação é muito útil na produção de filmes metálicos por garantir uma boa reprodutibilidade e baixo custo de implementação e de manutenção.

A técnica de evaporação por feixe de elétrons é ilustrada na Figura 3.2. O material fonte é colocado em um cadinho refrigerado a água e sofre a incidência de um feixe de elétrons. Apenas a parte central do material a ser evaporado é aquecida. As laterais, próximas ao cadinho permanecem sólidas.

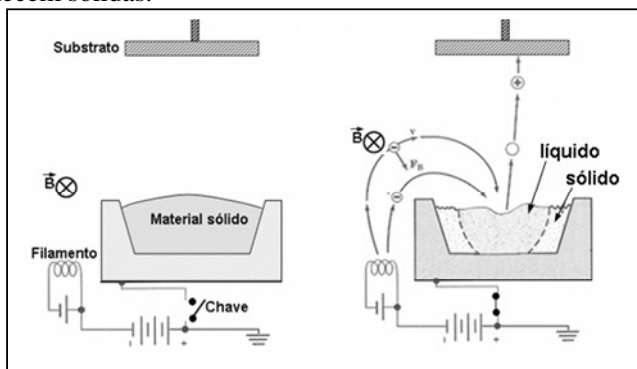


Figura 3.2: Esquema de um sistema de evaporação por feixe de elétrons, antes e após o acionamento de canhão de elétrons. Esta figura mostra o porta-amostra, o filamento de elétrons, o campo magnético produzido pelos ímãs e o cadinho preenchido com o material fonte.

Fonte: Adaptado de D. L. Smith [102].

b) A Deposição do Filme de Ouro sobre Silício

A deposição por feixe de elétrons dos filmes finos de ouro sobre os substratos de silício foram realizadas numa evaporadora modelo 150-0040 3Kw e-Gun, Thermoionics Laboratory Inc., que permite obter taxas controladas de deposição e pressões de base de 1×10^{-8} Torr, mostrada na foto da Figura 3.3.



Figura 3.3: Evaporadora de canhão de elétrons usada na deposição de Au sobre Si.

Por feixe de elétrons a espessura dos filmes foi controlada pela massa de Au colocada no cadinho e a pressão de base sempre foi inferior a 10^{-8} Torr. Por feixe de elétrons os parâmetros utilizados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de Deposição de Filmes de Au/Si.

| Parâmetro | Valor |
|----------------------------|--------------------|
| Pressão de Trabalho (Torr) | 1×10^{-6} |
| Espessura (nm) | 50 – 100 – 200 |
| Taxa (Å/s) | 1 – 15 - 30 |

3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS DAS ESTRUTURAS AU/SI

Os tratamentos térmicos foram realizados para promover a transição de molhabilidade descrita no capítulo 1. Foram utilizadas duas técnicas diferentes, por chama de gás em ambiente e em forno com tubo de quartzo em atmosfera de argônio, conforme descrito a seguir.

3.2.1 Tratamento Térmico por Chama de Gás

Neste tratamento térmico as amostras foram submetidas a uma chama de gás butano. Foram testados três tipos de maçaricos, ilustrados na Figura 3.4, que se diferenciavam pelas temperaturas atingidas pelas chamas, que variaram em uma faixa muito ampla de 300 a 900 °C.

**Figura 3.4:** Maçaricos utilizados para o tratamento térmico com chama.

No tratamento térmico por chama, conhecido em inglês por *flame annealing*. A amostra é colocada dentro da chama de gás e dependendo da posição na chama pode ficar incandescente ou não, permanecendo por tempos da ordem de 1 a 3 minutos. É um processo de custo muito baixo e de rápido processamento das amostras. Na Figura 3.7 é ilustrado o processo de tratamento térmico por chama para uma amostra de Au/Si que atingiu o estado incandescente (para o Si este estado é obtido para temperatura acima de 600 °C).

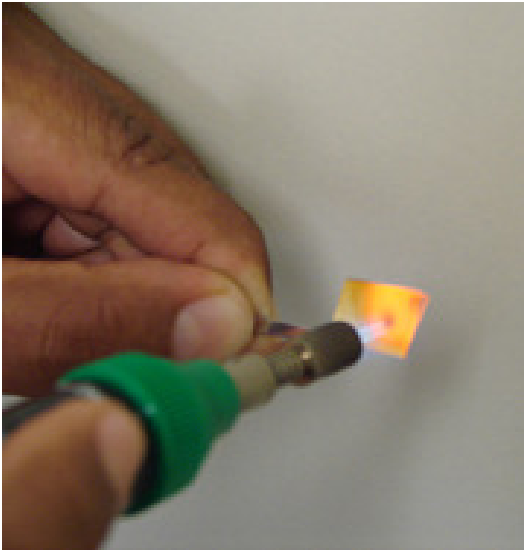


Figura 3.5: Tratamento térmico de amostra em chama de gás butano.

3.2.2 Tratamento Térmico em Forno de Quartzo

O tratamento térmico em forno de quartzo é realizado de forma controlada, isto é, tanto a temperatura quanto a atmosfera no interior do forno são pré-estabelecidas. O forno possui um termopar e um controlador de temperatura que permite escolher a rampa de subida e de descida da temperatura e a temperatura durante o tratamento térmico. Para o controle da atmosfera foi introduzido gás Ar com pureza mínima de 99%. O forno foi fabricado pela empresa Jung e projetado para realizar tratamentos térmicos até 1500°C. Na Figura 3.6 é apresentado o forno com o tubo de quartzo.



Figura 3.6: Fotos do forno de quartzo com gás argônio.

O programador de temperatura do forno é um controlador eletrônico N1100 fabricado pela NOVUS. O sistema PID (Proporcional Integral Derivativo) do controlador permite programar a temperatura da rampa de subida e descida, a temperatura de trabalho e o tempo de processamento térmico.

3.3 A CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AU/SI

Nesta investigação foram utilizadas as técnicas de difração de raios X, para determinar a estrutura cristalina, e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) para a identificação da morfologia e estrutura, antes e após os tratamentos térmicos. A composição foi determinada por medidas de dispersão em energia (em inglês, Energy Dispersive Spectroscopy – EDS).

3.3.1 Caracterização por Difração de Raios X

O fenômeno da difração de raios-X pode ser explicado de forma sucinta através de um feixe de raios-X que é refletido pelos planos atômicos do cristal. Assim, o espalhamento e a conseqüente difração de raios-X é um processo que pode ser analisado em diferentes níveis. No mais básico deles, há o espalhamento de raios-X por um elétron. Esse espalhamento pode ser coerente ou incoerente. No espalhamento

coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Trata-se de uma colisão elástica. No espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida. Ela não mantém a fase nem a energia (é o chamado Efeito Compton). A colisão é inelástica, e a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada traduz-se em ganho de temperatura (vibração do átomo). Quando duas ondas em fase incidem no átomo, pode acontecer a conformação, no qual se observa que para que ocorra uma interferência construtiva das ondas espalhadas é necessário que seja obedecida a condição definida pela Lei de Bragg, expressa pela equação:

$$n.\lambda = 2.d .sen \theta \quad (3.3)$$

Onde:

λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é o espaçamento interplanar, θ é o ângulo de incidência e n um número inteiro, conforme mostra a figura 3.7.

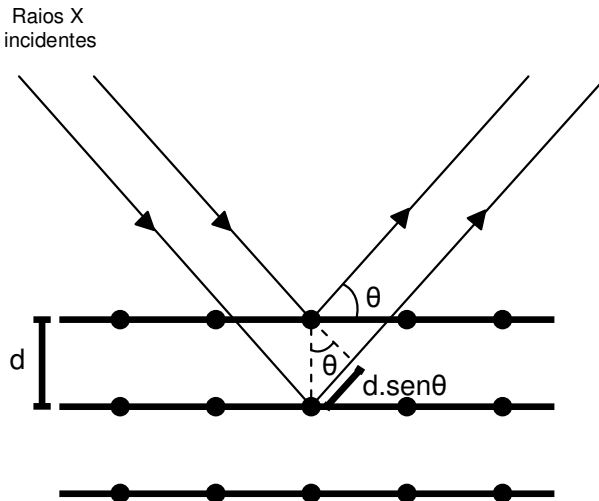


Figura 3.7: Difração de raios X em um plano atômico.

A análise de um espectro de difração (difratograma) permite obter informações sobre o arranjo atômico do cristal, ou seja, simetrias e distâncias atômicas.

As medidas de difração foram obtidas num difratômetro Expert-Pro da Pananalytical, com radiação de $\text{CuK}_\alpha=0.15406$ nm. A figura 3.8 mostra o difratômetro de raios-X usado na obtenção das medidas, o qual é pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina.



Figura 3.8: Difratômetro de raio X Expert-Pro (DEFIS/UFSC)

3.3.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica Varredura

A microscopia eletrônica de varredura está baseada na varredura de um feixe de elétrons sobre uma superfície e na detecção dos elétrons secundários ou retroespalhados para a formação da imagem da superfície. Este tipo de microscopia apresenta uma excelente profundidade de foco, permitindo uma visualização tridimensional da morfologia da amostra e magnificações que poder ser da ordem de até 300 mil vezes. A caracterização da superfície das amostras produzidas foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC com o uso de um microscópio eletrônico de varredura (SEM) JEOL JSM-6390LV, como mostra a figura 3.9.



Figura 3.9: Foto do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

3.3.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy – TEM*) está baseada na análise do feixe de elétrons transmitido através da amostra. Assim, neste trabalho, as medidas foram feitas num microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução, fabricado pela JEOL modelo JEM-2100, com canhão de elétrons de LaB6 e operado a 200kV, como mostrado na foto da figura 3.10, pertencente ao Laboratório Central de Microscopia da Universidade Federal de Santa Catarina. Tendo os nanofios (das amostras) sido extraídos do substrato de Si através de uma pinça e colocadas em uma grade de Cu de 200 Mesh.

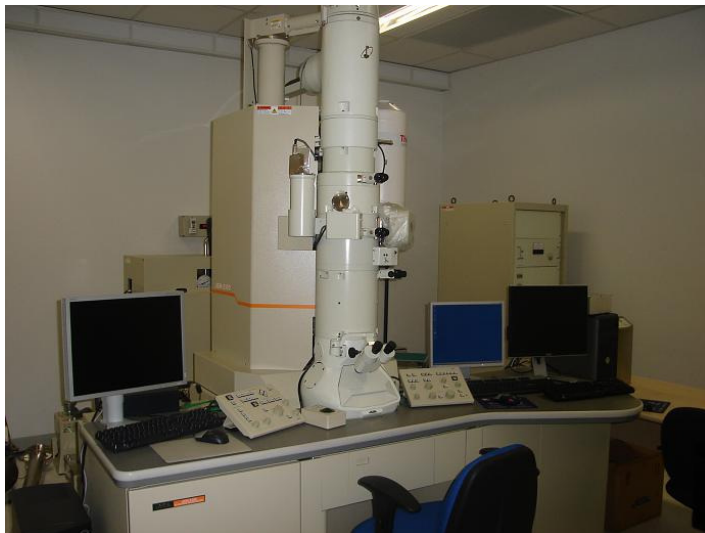


Figura 3.10: Foto do Microscópio eletrônico de transmissão.

Os elétrons que atravessam a amostra permitem obter informações importantes dos nanofios preparados nesta tese, como diâmetro, forma cilíndrica, cristalinidade e presença ou não de nanopartículas cristalinas. A composição das amostras foi caracterizada através da detecção da energia dos raios-X emitidos devido a ionização dos átomos pelos elétrons incidentes. Esta técnica é conhecida como espectroscopia por dispersão em energia (*Energy Dispersive Spectroscopy – EDS*).

3.3.4 Caracterização por Microscopia por Força Atômica

O Microscópio de Força Atômica (Atomic Force Microscopy – AFM) tem um princípio simples de funcionamento e a sua melhor propriedade, não compartilhada com nenhum outro aparelho de observação, nessa escala, é a visão da superfície dos objetos em três dimensões.

Um AFM é composto basicamente por uma ponta ou sonda que varre a superfície da amostra em estudo. Mede-se a força de interação entre os átomos da ponta e os da superfície em diferentes regiões e os resultados são apresentados na forma de imagens topográficas da amostra.

Essas forças são de vários tipos, mas fundamentalmente resumem-se em forças atrativas de van der Waals – de origem química – que agem a distâncias entre 100 e algumas unidades de nanômetros (1 nanômetro = 10^{-9} metros) e forças repulsivas que agem quando a ponta aproxima-se muito da superfície e os átomos da sonda e da amostra estão tão próximos que começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui e acaba anulando-a quando a distância entre átomos é da ordem de alguns Ångströms. Quando as forças se tornam positivas, diz-se que o AFM está operando no modo contato.

O AFM opera medindo as forças entre a ponteira e a superfície e convertendo os valores de força em distância, para que possa ser realizado o mapeamento das alturas das estruturas existentes na superfície do material medido. Na figura 3.11 é mostrado o AFM utilizado nesta tese de doutorado, modelo Pico Scan fabricado pela Molecular Imaging.



Figura 3.11: Foto do Microscópio por Força Atômica.

4 TRANSIÇÃO DE MOLHABILIDADE EM FILMES DE AU SOBRE SI E A FORMAÇÃO DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE SILÍCIO

Este capítulo relata o processo de transição de molhabilidade que resulta na aglomeração de filmes finos de Au depositados por evaporação sobre substratos de Si e a formação de nanofios de óxido de Si. Os tratamentos térmicos que promovem a transição de molhabilidade e a formação dos nanofios foram realizados por aquecimento por chama (“*flame annealing*”) e recozimento em forno de quartzo em atmosfera de argônio. A seguir descrevem-se estes tratamentos e seus efeitos sobre o sistema Au/Si.

4.1 FILMES FINOS DE AU SOBRE SI

Na Figura 4.1 são apresentados os dados de microscopia de força atômica para as camadas de ouro evaporadas a) por efeito Joule e b) por feixe de elétrons, com espessuras típicas para este trabalho de cerca de 50 nm. Em ambos os casos se observa uma densidade elevada de grãos (~1000 grãos/ μm^2). Em c) e d) são apresentados os perfis de alturas das camadas depositadas que permitem afirmar que as rugosidades dos filmes são da mesma ordem de grandeza e que os tamanhos de grão para os filmes evaporados por efeito Joule são um pouco menores (~30 nm) que os filmes produzidos por feixe de elétrons (~50 nm). A partir destes resultados não será realizada menção específica para identificar as amostras segundo a forma de preparação do filme metálico, isto é, se foi por evaporação por efeito Joule ou por feixe de elétrons.

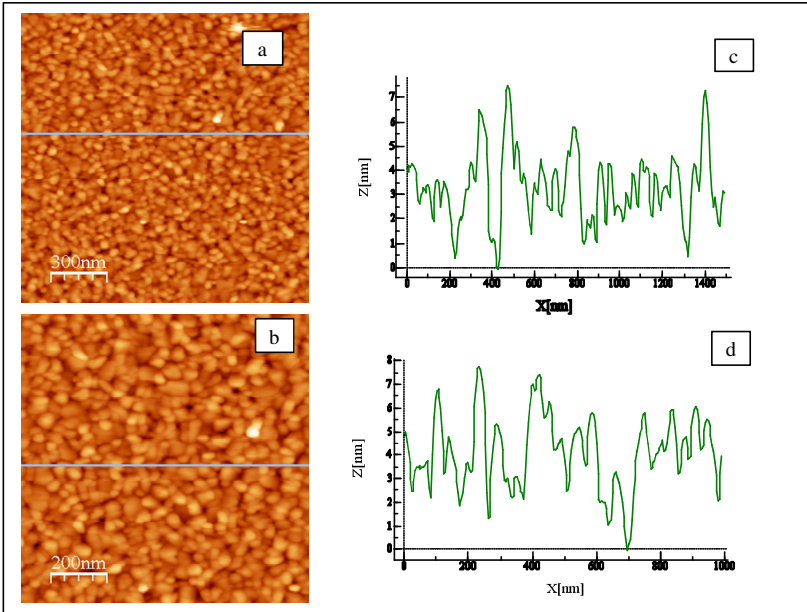


Figura 4.1: Imagens de microscopia de força atômica de filmes de Au com espessuras da ordem de 50 nm evaporados por a) efeito Joule e por feixe de elétrons. c) e d) são perfis das alturas dos grãos para os dois métodos de evaporação utilizados.

Na Figura 4.2 são apresentados difratogramas de raios X de filmes finos de Au, antes e após a etapa de tratamento térmico em chama, sobre silício submetido as etapas de a) decapagem com HF e b) decapagem com HF seguida de oxidação em solução piranha. Em ambos os casos se observa que após o tratamento térmico, o depósito de Au fica texturizado na direção [111], pois aparecem apenas picos de difração dos planos (111) e (222). A presença da camada de óxido também influencia a textura da camada de Au que se forma na superfície, pois a razão entre a intensidade do pico (111) e de picos referentes a outros planos do cristal é maior do que no caso de camadas de Au crescidas sobre Si sem óxido superficial

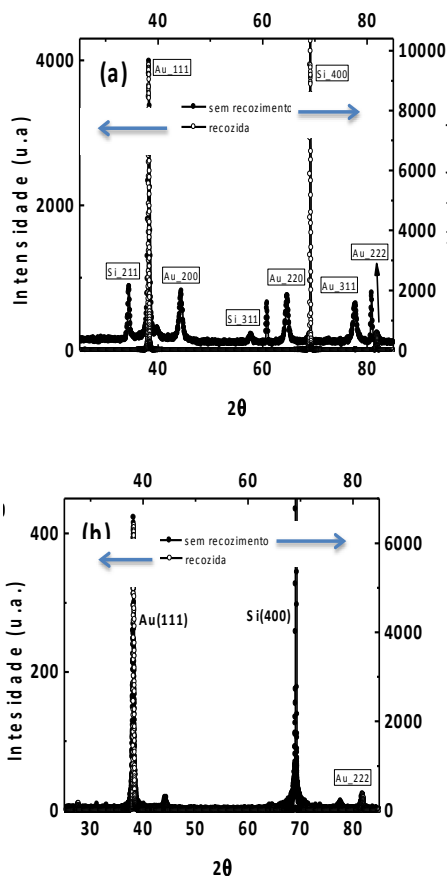


Figura 4.2: Difratograma de raios X de filmes de Au, com 300 nm de espessura, sobre a) Si e b) SiO₂.

4.2 TRANSIÇÃO DE MOLHABILIDADE

De acordo com a literatura [35 - 37, 39 - 41, 45], o tratamento térmico por chama ('flame annealing') ou em forno induz à transição de molhabilidade (TM) na interface entre um filme fino metálico e o substrato, tornando-o instável e deformando-o por ruptura nos contornos de grãos, favorecendo a formação de estruturas micro ou nanométricas sobre o substrato, conforme descrito na seção 2.1. Todavia, a ocorrência desta instabilidade requer inicialmente uma superfície contínua de filme

metálico, neste caso, de ouro, assim como temperaturas elevadas, porém, abaixo do ponto de fusão do material que constitui o filme.

4.2.1 Tratamento Térmico por Chama

a) Au sobre Si

Nesta seção serão apresentados os resultados de amostras de filmes de Au evaporados sobre substrato de Si submetido a etapa de remoção de óxido com HF. A Figura 4.3 mostra imagem de MEV de filme fino de ouro sobre silício, evaporado por feixe de elétrons com uma espessura de 20 nm, aquecido pela chama de maçarico em temperatura superior a 600 °C, em três etapas de cinco minutos intercaladas por intervalos de dois minutos entre cada aquecimento. Observa-se que o filme de Au se rompeu formando aglomerados de ilhas devido a uma forte transferência de massa. É difícil avaliar neste caso se os buracos se formaram em contornos de grão e evoluíram, uma vez que as distâncias entre aglomerados é muito superior aos tamanhos de grão observados nos filmes como depositados (ver seção anterior). Observa-se também que os aglomerados de Au apresentam padrões regulares (quadrados) com diferentes tamanhos.

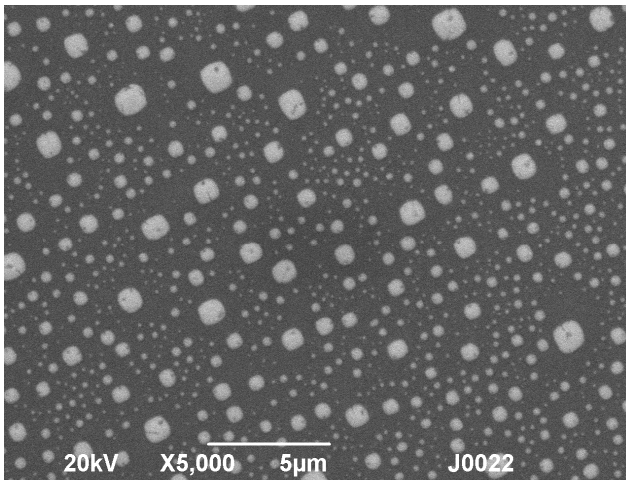


Figura 4.3: Aglomeração em filme Au/Si obtida pelo tratamento térmico por chama de maçarico a uma temperatura superior a 600 °C.

O mesmo padrão da Figura 4.3 é observado em outras amostras submetidas ao tratamento em chama de gás, no entanto, com grande variação do tamanho das ilhas formadas. Na Figura 4.4 é mostrada a superfície de uma amostra de Au/Si com 138 nm de espessura submetida ao tratamento térmico por chama de maçarico a temperatura $> 600^{\circ}\text{C}$ por 20 minutos, sem repetição de etapas de recozimento. Neste caso se observa a formação de ilhas retangulares com lado menor com medida superior a $10\ \mu\text{m}$. Pode-se observar nesta imagem em melhor detalhe que as ilhas apresentam meandros com formato retilíneo, característicos de estruturas cristalinas, e em concordância com os resultados de raios-X que indicam a formação de grãos cristalinos na direção [111].

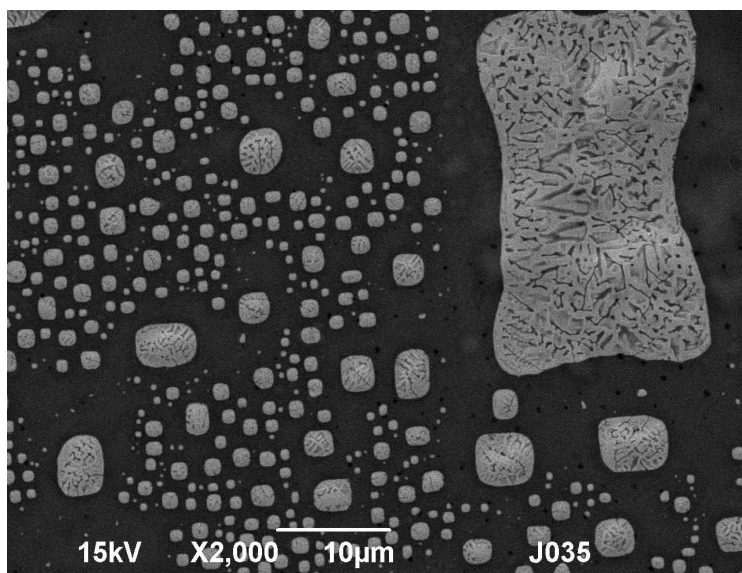


Figura 4.4: Evolução da forma cilíndrica para a esférica dos aglomerados depois do tratamento térmico em chama de maçarico a uma temperatura estimada de 900°C durante 20 minutos.

Na Figura 4.5 é mostrado um fato interessante, que surge devido ao consumo diferenciado de Au em algumas ilhas, isto é, nas regiões onde possíveis flutuações de temperatura da chama de gás tenham induzido a formação de ilhas grandes, observa-se ao redor destas uma grande depleção de Au. Já nas regiões onde ocorreu a formação de ilhas

pequenas, são formados aglomerados de Au mais densos. Este resultado é explicado pelo fato de que a quantidade inicial e final de Au é a mesma.

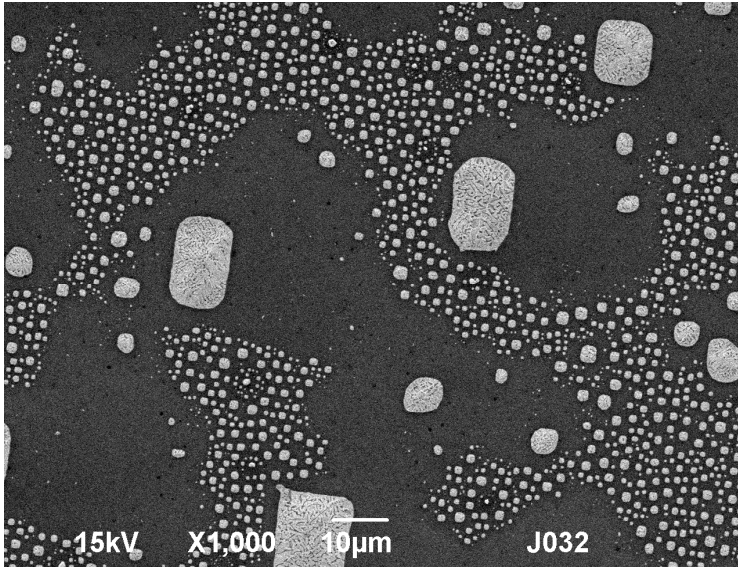


Figura 4.5: Decomposição do filme de Au/Si de 130 nm em aglomerados depois do tratamento térmico por chama de maçarico a uma temperatura superior a 600 °C durante 10 minutos.

b) Au sobre SiO₂/Si

Alguns testes foram realizados em amostras com o filme de Au evaporado sobre camadas de óxido de silício sobre silício. As camadas de óxido foram formadas espontaneamente, pela exposição ao ar dos substratos, ou através de imersão das lâminas de silício em solução piranha. Nestes casos foi observado a formação de ilhas compactas (sem os meandros observados anteriormente), como as mostradas na Figura 4.6.

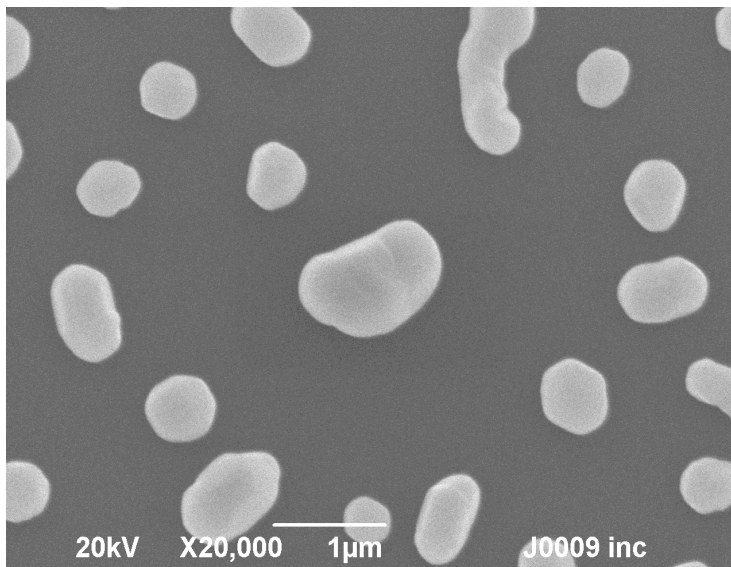


Figura 4.6: Fragmentação da superfície de Au/Si de 100 nm por *flame annealing* em ilhas compactas.

Na Figura 4.7a é mostrada uma imagem AFM, muito similar a imagem de MEV da Figura 4.6, com ilhas compactas de Au. Na imagem da Figura 4.7b foi selecionado apenas um grão e conclui-se que é monocristalino, pois a face medida é extremamente plana (tem rugosidade muito baixa e da ordem de décimos de nanômetros, conforme perfil de altura não mostrado nesta tese), além de ser observado na lateral do grão as arestas dos planos paralelos a superfícies empilhados ao longo do crescimento do pilar de Au.

Na Figura 4.8 é apresentada imagem de ilhas com cerca de 1 μm de diâmetro e o perfil de altura de duas ilhas. Constata-se que as alturas medidas são muito superiores a espessura da inicial da camada de Au, que era originalmente de 100 nm, indicando mais uma vez que a quantidade de Au envolvida no processo de fragmentação das camadas permanece constante.

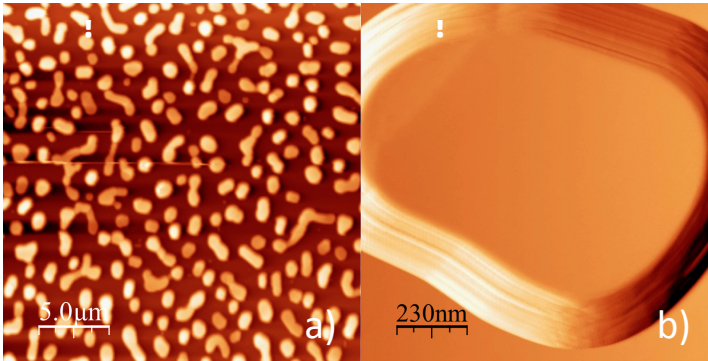


Figura 4.7: Ilhas compactas formadas na superfície de Au/Si: a) Imagem das ilhas compactas semelhantes a imagem da fig. 4.6. b) A face plana de um grão selecionado da fig. 4.7a

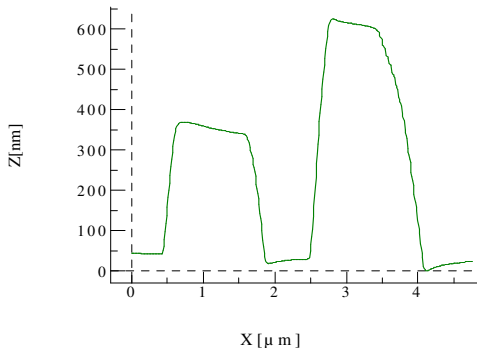
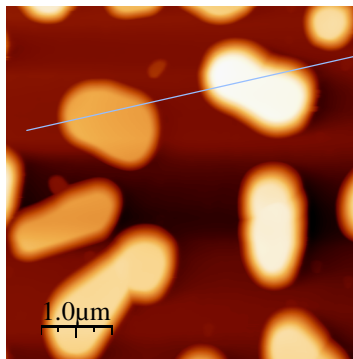


Figura 4.8: Imagem de AFM de ilhas formadas na superfície de Au/Si. a) Ilhas com cerca de 1 μm de diâmetro. b) Gráfico do perfil de altura entre duas ilhas.

A formação de ilhas compactas por transição de molhabilidade em Au sobre SiO₂/Si também foi observada experimentalmente por V. L. de los Santos et al. [106]. Esses autores mostraram que temperaturas elevadas ou tempos de tratamento prolongados levam a formação de ilhas com formato hexagonal, com orientação [111], dispersas aleatoriamente na superfície, tanto no que se refere a posição espacial quanto a orientação entre os hexágonos. Apesar de ser um artigo recente, a transição de molhabilidade não é mencionada e a explicação para o fenômeno observado é baseada na hipótese de que as tensões presentes no filme de Au são relaxadas em locais aleatórios, nos quais a concentração de defeitos (puntiformes e estendidos) é elevada. Estes locais seriam adequados para a nucleação das ilhas de Au, que cresceriam em tamanho pela agregação de novos átomos de Au. Esta hipótese seria contrária ao que está sendo considerado para a transição de molhabilidade, em que os buracos no filme metálico seriam originados nestes pontos de concentração de defeitos.

4.2.2 Tratamento Térmico em Forno de Quartzo em Atmosfera de Argônio para o sistema Au sobre Si

O tratamento térmico em chama de gás é normalmente uma técnica satisfatória para aumentar o tamanho dos grãos de ouro e planificar a superfície, desde que a chama tenha temperaturas aproximadas de 400 °C [83, 84]. Temperaturas acima desta, dependendo dos materiais sólidos que constituem o filme e o substrato, causarão a fragmentação do filme metálico. Para estudar de forma sistemática o efeito da molhabilidade sobre estruturas de Au sobre Si hidrofóbico (sem camada de óxido superficial) decidiu-se pela realização de tratamentos térmicos em forno convencional tubular, com temperatura controlada e em atmosfera de argônio (Ar). Nesta condição experimental foi possível estudar a influência da temperatura, do tempo de tratamento térmico e da espessura das camadas de Au sobre a interação entre camadas no sistema Au/Si.

4.2.3 Aglomeração em Função da Espessura

Para se estudar o efeito da espessura na formação de padrões por transição de molhabilidade (TM) vai ser mantida constante a temperatura e o tempo de recozimento, variando-se apenas a espessura

do filme. Como a fragmentação da superfície do filme e a subsequente formação de aglomerados ocorrem para temperaturas iguais ou superiores a metade da temperatura do ponto de fusão do material que constitui o filme [40], fixou-se esta temperatura e também a duração de recozimento respectivamente em 850 °C e 30 minutos.

A figura 4.9 mostra a morfologia das superfícies de amostras tratadas termicamente a 850 °C por 30 minutos com espessuras de Au de 50, 100, 120 e 200 nm. Observa-se que para a espessura de 50 nm ocorreu a total fragmentação do filme de Au com a formação de ilhas, semelhantemente ao que se sucedeu quando as amostras foram submetidas a aquecimento com chama de gás.

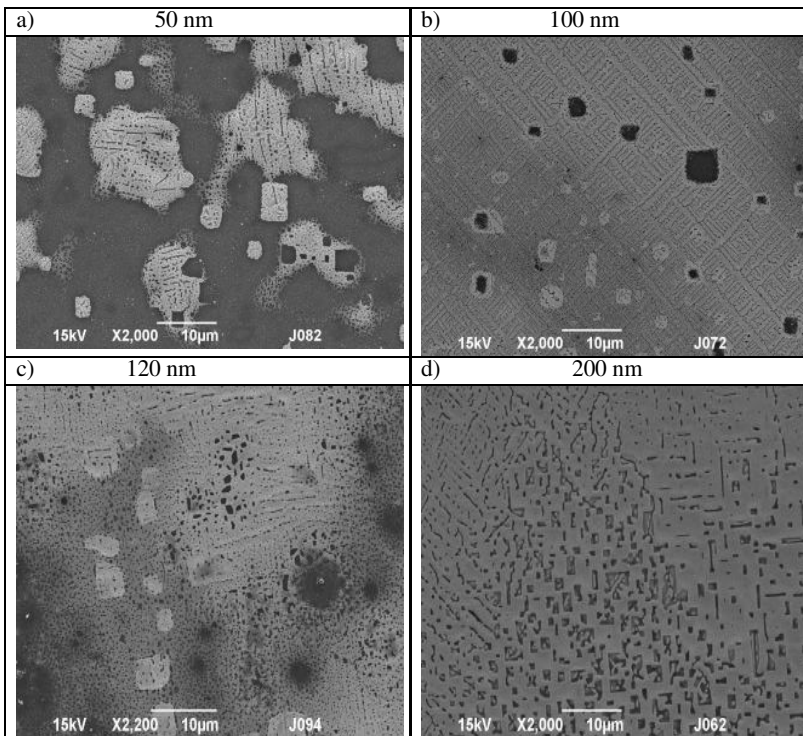


Figura 4.9: Imagem de MEV de filmes de Au com espessuras de a) 50 nm, b) 100 nm, c) 120 nm e d) 200 nm recozidos em ambiente de argônio a 850 °C por 30 minutos.

Com o aumento da espessura, constata-se o surgimento de buracos com formato retangular que indicam a ocorrência da transição

de molhabilidade, mas que as estruturas formadas não cresceram suficientemente na vertical para que as ilhas ficassem isoladas. Isto significaria que quanto mais espesso for o filme, maior deve ser a temperatura ou, equivalentemente, mais longo deve ser o recozimento para se obter a formação de aglomerados isolados.

A Figura 4.10 mostra a medida MEV de um buraco com magnificação de 8.500x (figura (a)) e um perfil EDS de concentração dos elementos Si e Au obtido ao longo da linha indicada na imagem. Este perfil (figura (b)) confirma o que é observado pelo contraste na imagem, de que nas regiões escuras a quantidade de Au é reduzida drasticamente.

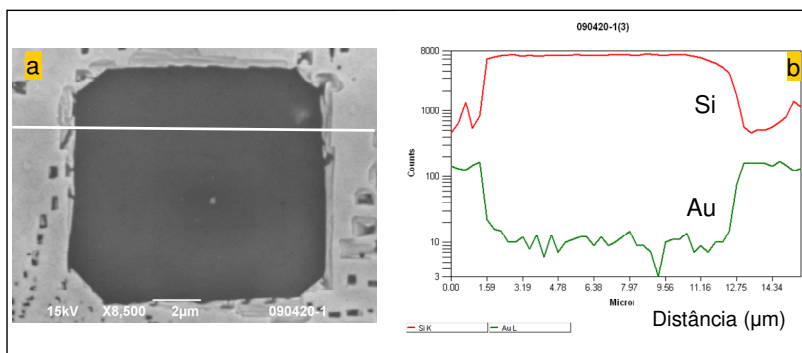


Figura 4.10 - (a) Imagem ampliada de um Buraco na superfície do filme de Au.
(b) Gráfico de EDS obtido de uma imagem de SEM.

4.2.4 – Aglomeração em Função do Tempo

Figura 4.11 mostra a morfologia da superfície do filme de Au com 200 nm de espessura antes e após recozimento a 850 ° C por 30, 60, 90 e 120 minutos. Observou-se que para 30 minutos de tratamento já se estabelece o padrão de fragmentação da camada metálica esperado para filmes mais espessos. Com o aumento do tratamento térmico a morfologia evolui para um arranjo mais ordenado com os meandros formando 90 graus entre si.

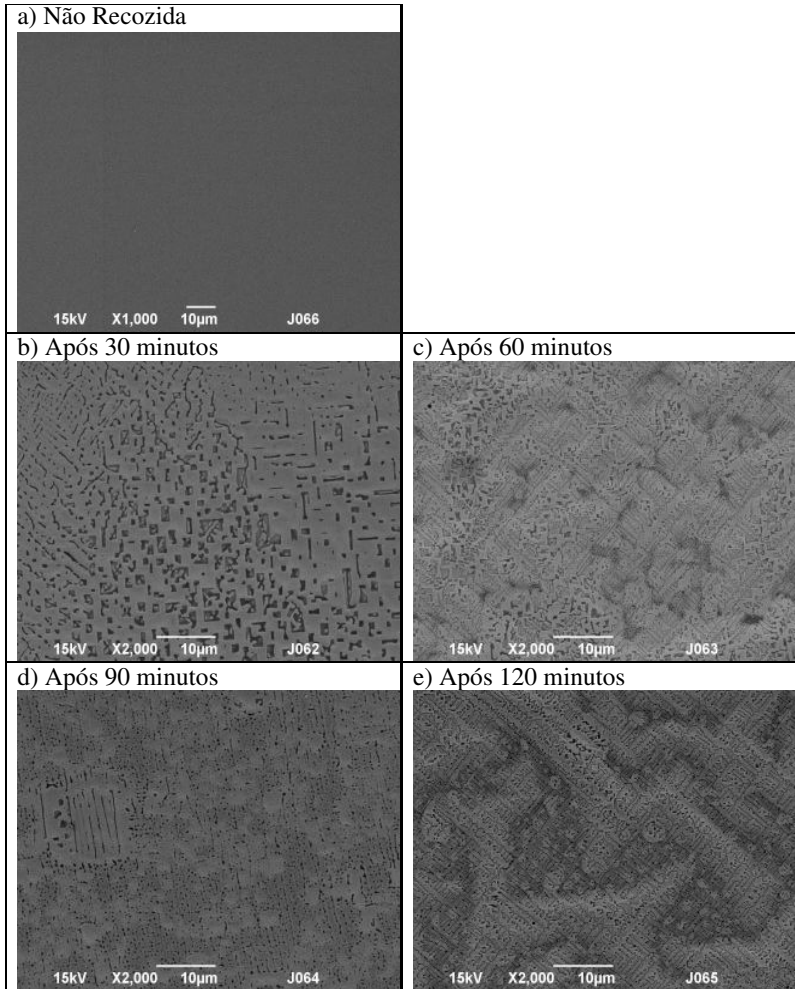


Figura 4.11 - Superfície de Au evaporada sobre Si (a) antes do recozimento; e, recozida por (b) 30 min.; (c) 60 min.; (d) 90 min.; e, (e)120 minutos.

Tomando-se uma amostra de um filme de Au/Si com 50 nm de espessura, observou-se que, depois do recozimento no forno de quartzo sob atmosfera controlada de argônio a 850 °C por 30, 60, 90 e 120 minutos, o efeito da transição de molhabilidade (TM) se manifesta semelhantemente ao já observado, ou seja, formação de regiões de Au isoladas, e que o aumento do tempo de tratamento térmico, aumentaria o isolamento entre as ilhas, conforme mostra a figura 4.12. Na imagem da

amostra tratada por 60 minutos o padrão é diferente das outras amostras desta série, com ilhas de formato bem definido e bem isoladas, talvez por alguma uniformidade em temperatura ou em espessura da camada de Au.

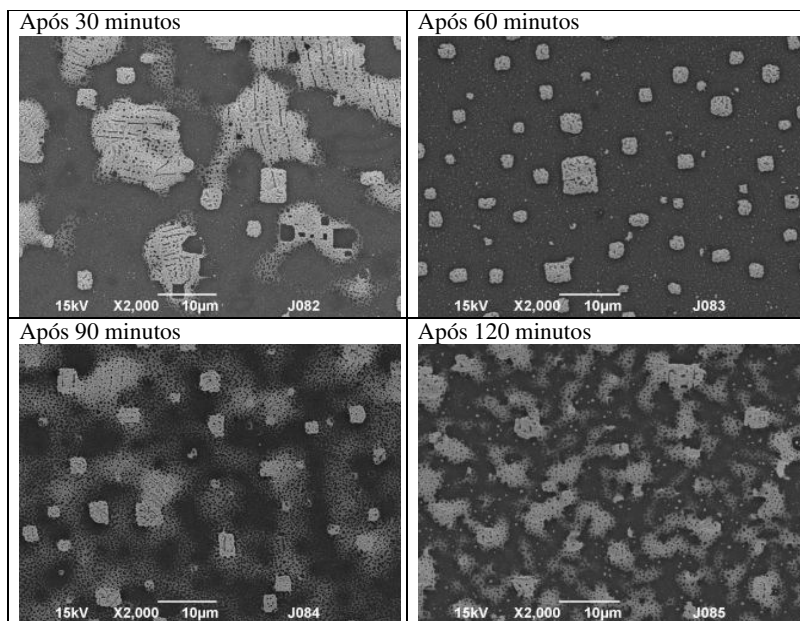


Figura 4.12 - Formação de buracos após 30, 60, 90 e 120 minutos na superfície de Au/Si com espessura de 50nm.

Para testar a viabilidade de utilizar a transição de molhabilidade para gerar padrões nas superfícies para posterior eletrodeposição de metais ou outros materiais em regiões específicas, foi realizado um teste em amostra com morfologia semelhante a apresentada na figura 4.11 (d). O teste consistiu em oxidar quimicamente o silício em solução piranha e a subsequente remoção do Au em água régia. Nas figuras 4.134a e 4.14b são mostradas as micrografias antes e após as etapas de oxidação e remoção, respectivamente. Constata-se que a imagem em 4.13b corresponde a negativa da imagem em 4.14a, restando na superfície somente os meandros de SiO_2 formados na etapa de oxidação com água régia. Estes meandros atuariam como uma máscara mecânica em processos posteriores de eletrodeposição, viabilizando o crescimento de depósitos nas regiões onde o Si ficou exposto. Neste caso, a transição

de molhabilidade poderia ser considerada como um processo litográfico para a geração de padrões em superfícies.

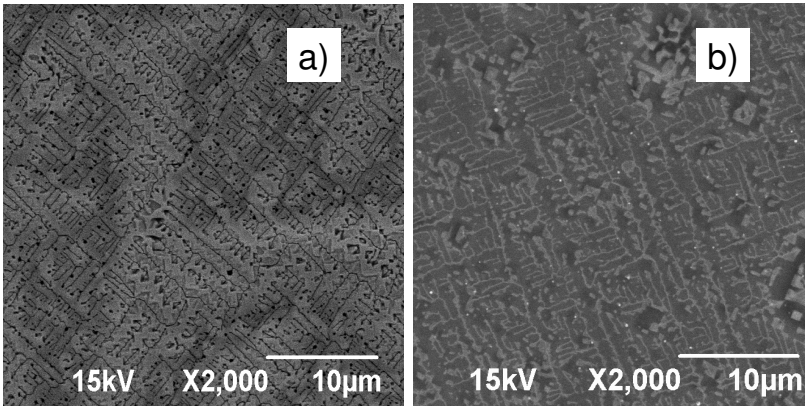


Figura 4.13 - Imagem de MEV da superfície de Au/Si de 200 nm de espessura recozida a 850 °C por 90 min. (a) Antes da oxidação por solução piranha e remoção de Au em solução de água régia. (b) Depois do tratamento químico de oxidação e remoção do filme de Au.

4.2.5 – *Agglomeração em Função da Temperatura*

Para se estudar o efeito da temperatura sobre a fragmentação das camadas de Au/Si, recozeu-se uma série de amostras com espessura de 120 nm de metal nas temperaturas de 850, 950 e 1050 °C, por 30 minutos. Na figura 4.14a e 4.14b constata-se que o sistema evoluiu para a formação do padrão esperado, com o surgimento de buracos de Au e de meandros perpendiculares entre si. O fato mais significativo é observado para a temperatura de 1050 °C (figura 4.14c) onde ocorreu a formação de ilhas isoladas de Au e o aparecimento de estruturas filamentosas com origem na superfície. Neste conjunto de amostras fica claro que a temperatura promove uma alta difusão de átomos de Au, favorecendo o isolamento dos aglomerados de Au. Por outro lado, com a elevação da temperatura de recozimento para 1050 °C, valor muito próximo do ponto de fusão do filme de Au de 1064 °C, ocorreu a formação de ramificações que serão descritas na próxima seção.

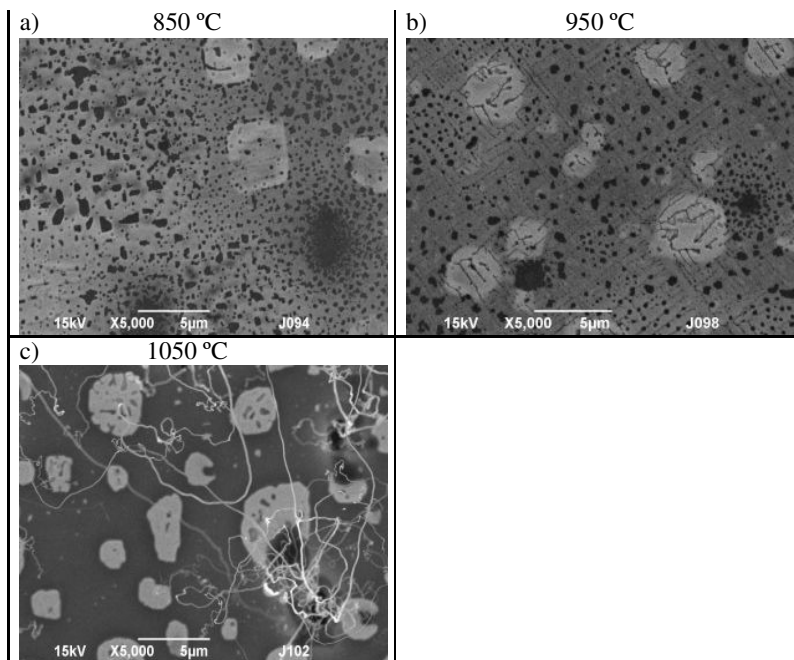


Figura 4.14 - O Efeito da Temperatura na formação de padrões de aglomerados.

4.3 – FORMAÇÃO DE NANOFIOS AMORFOS DE SiO_2

Como já dito na introdução desta tese, a nanociência tem por finalidade investigar as propriedades físicas e químicas em escala nanométrica dos materiais a fim de fornecer informações para futuras aplicações [1-3]. Nesta seção vamos estudar a formação de nanofios, tendo em definição que nanofios é qualquer porção de material com diâmetro regular e muito reduzido em relação ao comprimento, e sendo o diâmetro da ordem de 100 nm ou inferior.

Nesta seção serão descritos os nanofios obtidos a partir de filmes de Au sobre Si, com espessuras de 50 e 150 nm, submetidos a tratamentos térmicos em forno de quartzo com atmosfera controlada de argônio de 1050 °C, por 30, 60, 90 e 120 minutos. Observou-se que as amostras recozidas a 850 e 950 °C, em intervalos de 30 a 120 minutos, apresentaram somente a formação de buracos, caracterizando a instabilidade por transição de molhabilidade, enquanto que as tratadas a

1050 °C evidenciaram a formação de nanofios sobre a superfície das estruturas de Au/Si.

Na figura 4.15 é mostrada uma sequencia temporal de 30 a 120 minutos, em que a evolução dos nanofios na superfície das amostras pode ser observada. Os fios se formam em núcleos dispersos e crescem em comprimento e em número.

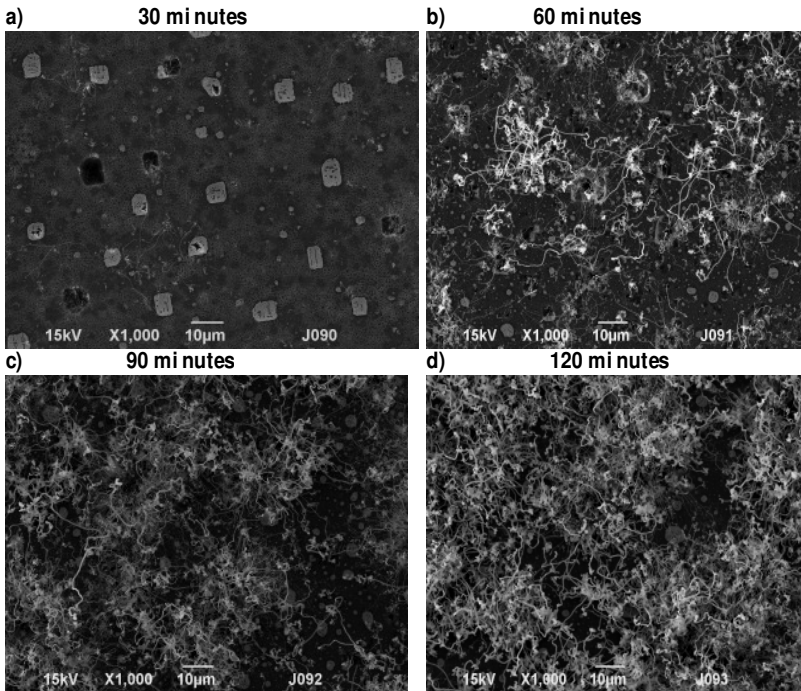


Figura 4.15 - Imagens de MEV da evolução de um filme com 50 nm de ouro depositado sobre Si-n depois de recozido a uma temperatura de 1050°C sob atmosfera de Argônio por: a) 30, b) 60, c) 90 e d) 120 minutos.

Na figura 4.16, são mostrados nanofios obtidos na borda de uma amostra, os quais cresceram verticalmente. Neste exemplo pode-se observar que a maioria dos fios cresce com diâmetros semelhantes e que para tempos de 30 minutos podem ser atingidos comprimentos de mais de 100 µm.

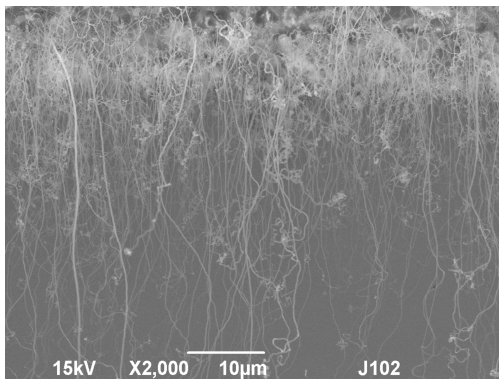


Figura 4.16 - Nanofios obtidos na borda do filme de Au/ Si de 50 nm, a 1050 °C por 30 min.

Na figura 4.17 é mostrada uma sequência de imagens para uma mesma amostra, em função da magnificação. Nesta sequência pode se observar que podem ser geradas densidades elevadas de nanofios retorcidos e que alguns possuem diâmetros de até meio micron.

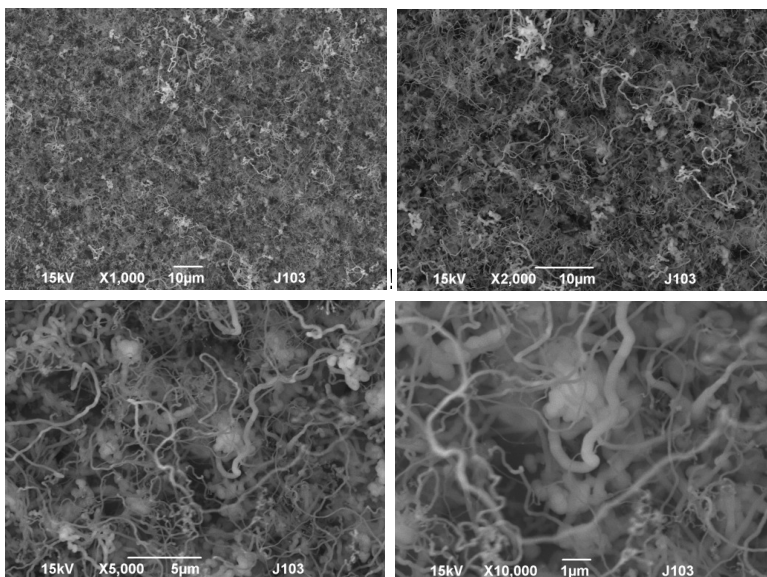


Figura 4.17 - Imagem de MEV de filme de Au/Si de 100 nm de espessura recozido a 1050 °C em forno de tubo de quartzo sob atmosfera de Ar por 60 minutos.

Na Figura 4.18 são apresentadas micrografias de elétrons a) secundários e b) retroespalhados. Estas imagens ressaltam a diferença de massa entre os elementos da amostra, deixando mais brilhantes as regiões onde a concentração de Au é maior, como pode ser observado nas ilhas claras na imagem b).

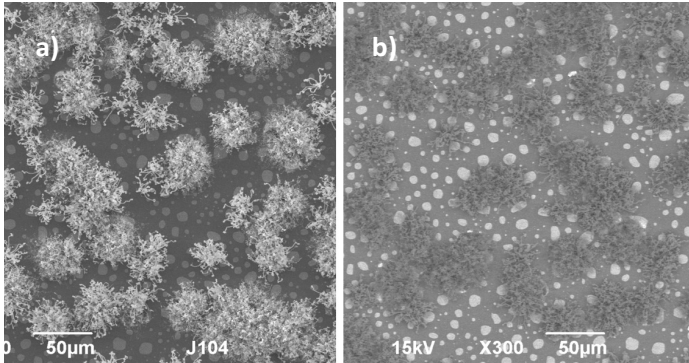


Figura 4.18 - Imagem de MEV de filme de Au/Si recozido a 1050 °C em forno de quartzo sob atmosfera de Ar por 90 minutos: a) Micrografia de elétrons secundários. b) Micrografia de elétrons retroespalhados.

A figura 4.19 mostra os instantes iniciais de formação dos nanofios, isto é, quando a densidade de fios ainda não é muito elevada. Neste resultado constata-se que os nanofios se formam em regiões onde a espessura de Au não é muito grande, como pode ser inferido do contraste nas imagens mostradas. Na figura 4.19b é apresentada uma magnificação da região indicada em 4.19a, enfatizando que os nanofios ocorrem em regiões menos espessas em Au.

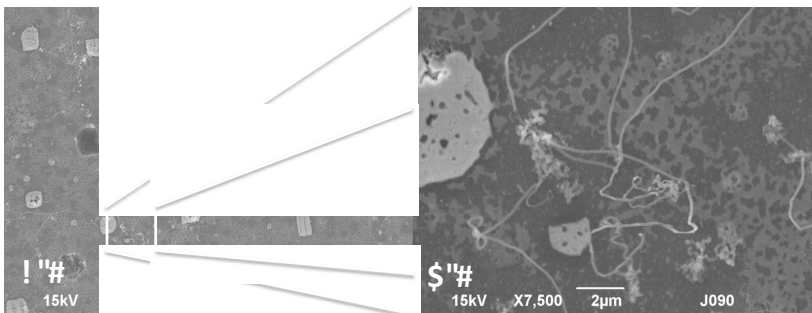


Figura 4.19 - Imagens de MEV da região em que são formados os nanofios de SiO₂.

Na Figura 4.20 são apresentadas vistas laterais de amostras para tornar possível a visualização da estrutura vertical dos nanofios formados. Em a) ficam evidenciados o crescimento dos nanofios como “arbustos”, o consumo de Si para a formação dos nanofios e a presença de Au na superfície da cratera que se estabeleceu. Em b), observa-se uma camada plana na superfície do Si, provavelmente SiO_2 formada pela existência de alguma contaminação com este elemento na atmosfera de Ar, alguns nanofios saindo da superfície e Au enterrado embaixo dos nanofios.

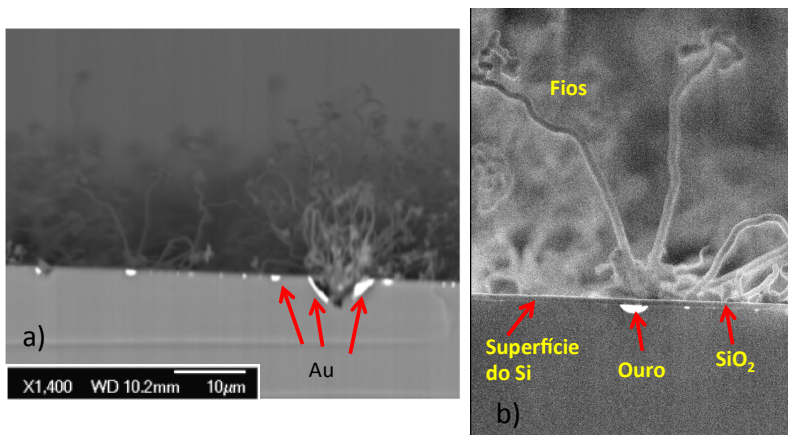


Figura 4.20 - Imagens de MEV revelando estrutura vertical dos nanofios crescidos

A Figura 4.21 mostra a imagem de elétrons secundários a) e dos mapeamentos EDS de cada elemento constituinte do sistema, ou seja, em b) o oxigênio (O); em c) o silício (Si); e em d) o ouro (Au). Nestes mapeamentos constata-se que os fios e a camada plana na interface são constituídos basicamente de Si e O, e que o Au está enterrado no substrato de Si.

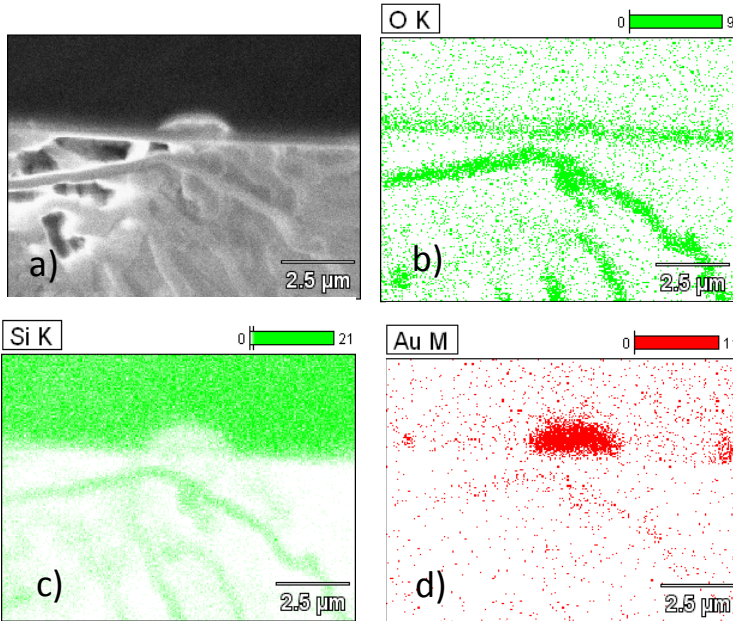


Figura 4.21 - a) Imagem de MEV de elétrons retroespalhados e os mapeamentos dos elementos que compõe o sistema por EDS: b) O, c) Si e d) Au.

O gráfico da Figura 4.22 foi obtido em apenas 1 nanofio e indica Si e O como constituintes. O cálculo da concentração foi de cerca de 30 % at. de Si e 70 % at. de O, muito próximo dos valores esperados para o composto SiO_2 .

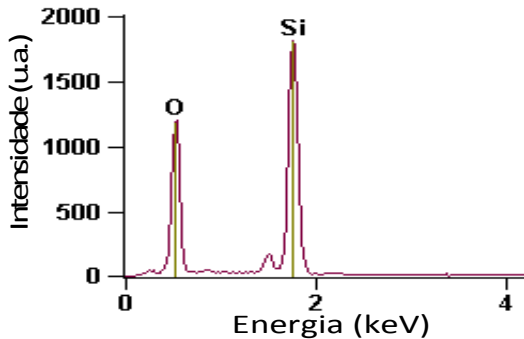


Figura 4.22 - Gráfico de EDS da composição do nanofio.

Na figura 4.23a é mostrada uma cratera com formato, neste caso um hexagonal, característico de corrosão anisotrópica do Si. Em 4.23b é apresentada imagem obtida com elétrons retroespalhados para indicar a presença de Au nas laterais da cratera. Na imagem 4.23c, também obtida com elétrons espalhados, observa-se uma cratera com formato triangular e que o consumo de Si do substrato ocorre por baixo da camada de SiO_2 , a qual pode ser facilmente observada na imagem. A corrosão anisotrópica ocorre ao longo dos planos atômicos (111) em substratos (100) e é usualmente observada quando o Si é atacado por soluções de KOH [107].

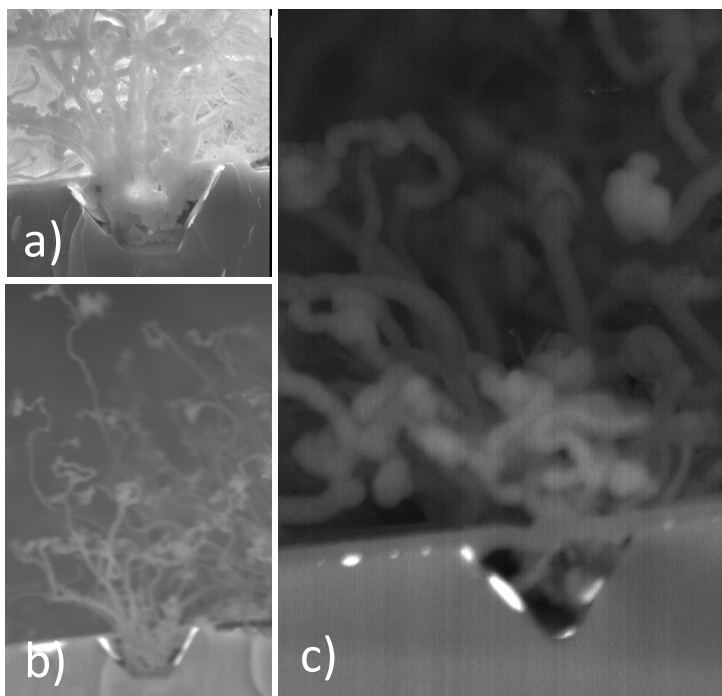


Figura 4.23 - Imagem de MEV da cratera promovida pela corrosão anisotrópica: a) formato hexagonal, b) Presença de Au nas laterais da cratera, c) Formato com consumo de Si embaixo da camada de SiO_2

Na figura 4.24 a) e b) são apresentadas imagens da borda da cratera para ilustrar o contato dos nanofios com as paredes desta estrutura. Isto é, para indicar os pontos de origem dos nanofios observados. As imagens 4.24 c) e d) são de elétrons retroespalhados e

identificam a presença de nanopartículas em alguns dos nanofios. A imagem d) é apenas uma ampliação da c) e que, pelo contraste, permitiria interpretar que as nanopartículas seriam de Au.

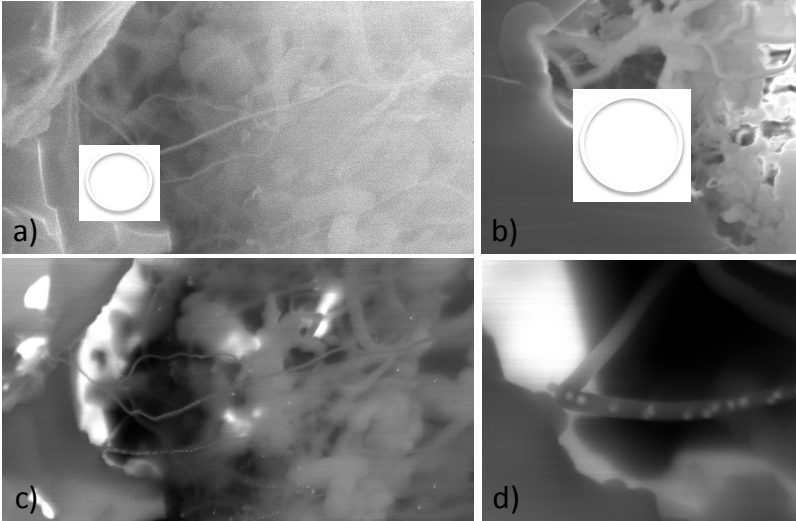


Figura 4.24 - (a e b) Imagem de MEV do contato dos nanofios com as paredes da cratera; e, (c e d) Presença de nanopartículas em nanofios.

4.4 – NANOPARTÍCULAS DE AU

Conforme descrito brevemente na seção anterior, foram observadas nanopartículas em alguns dos nanofios crescidos neste trabalho. Na Figura 4.25 são apresentadas imagens adicionais de nanofios com nanoesferas. Em 4.25 a) a imagem de SEM mostra fios com comprimentos superiores a $2\ \mu\text{m}$ e um número elevado de nanoesferas. Em 4.25 b) a imagem de TEM permite contatar com contraste elevado a presença das nanopartículas. Através da análise de muitas imagens constatou-se que estas nanopartículas aparecem somente em fios com diâmetros da ordem de 27 a 42 nm. No entanto, por alguma razão desconhecida, muitos fios com diâmetros nesta faixa não apresentam as nanoesferas de Au.

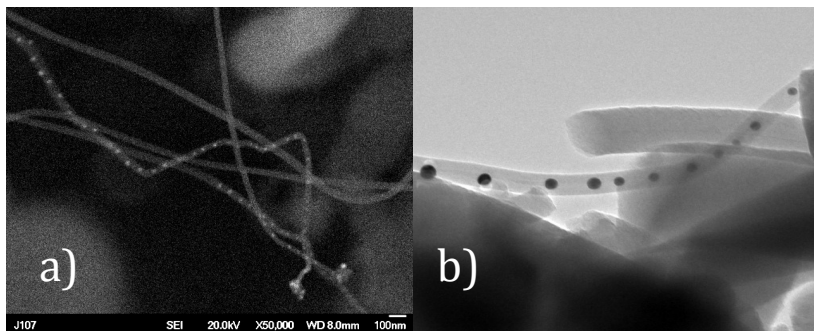


Figura 4.25 - a) a imagem de MEV de nanofios com comprimentos superiores a 2 μm e contendo elevado número de nanoesferas. b) Imagens de TEM de partículas de ouro dentro de nanofios .

Na figura 4.26 são apresentadas imagens de TEM de alta resolução de nanofios com esferas de Au. A imagem 4.26 c) permite observar os planos atômicos das esferas. A análise detalhada desta última imagem permitiu calcular uma distância interplanar de 0,23 nm que corresponderia a distância entre os planos (111) do Au. Análise de EDS no TEM permitiu também concluir que as esferas são de Au. O fato de que não se observa planos nos fios de SiO_2 é devido ao fato que este material é amorfo.

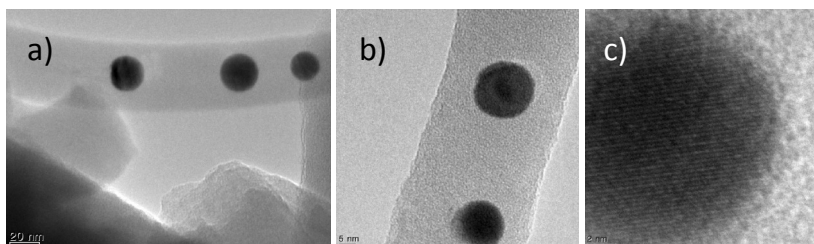


Figura 4.26 - Imagens de TEM de alta resolução dos nanofios com esferas de Au: (a, b) Esferas de Au no interior dos nanofios; e, c) Os planos atômicos de uma das esferas.

A análise dos dados de diâmetro dos fios, diâmetro das esferas e distância entre esferas (medidas a partir do centro de cada esfera) é colocada na Tabela 2. A maior variação é observada para a distância entre as esferas e a menor para o diâmetro das esferas.

Tabela 2 – Nanofios e nanoesferas

| Grandeza | Intervalo de variação |
|------------------------------|------------------------------|
| Diâmetro dos fios (nm) | 27 - 42 |
| Diâmetro das esferas (nm) | 16 - 20 |
| Distância entre esferas (nm) | 47 a 100 |

4.5 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados de camadas de Au sobre Si submetidas a transição de molhabilidade podem ser descritos de forma sucinta através do diagrama apresentado na figura 4.27. Este diagrama representa a fragmentação da camada de Au, formando ilhas, pela ação da temperatura. A ruptura da camada de Au indica que o sistema busca minimizar a energia de interface, reduzindo a área de contato com a superfície de Si. Para baixas temperaturas, o sistema permanece como se estivesse em estado supersaturado e o aquecimento promove a transição para o novo estado, em que a molhabilidade é extremamente reduzida.

Foram estudados os efeitos da temperatura e da espessura de Au. Sempre que a camada tiver espessura de 100 nm ou superior, é esperado o surgimento de buracos com formato quadrado, revelando a superfície do substrato, ao invés de ilhas isoladas de Au. As ilhas não são compactas, apresentando meandros com bordas retilíneas, indicando a cristalização do Au na direção [111], conforme constatado por difração de raios X. Na presença de uma camada de SiO₂ na interface, são observados pilares com alturas de até 600 nm, para espessura iniciais de Au de 100 nm. Foi testado também a viabilidade de utilizar a transição de molhabilidade para gerar padrões de litografia em superfícies. Neste caso, para a maioria das aplicações, seria necessário desenvolver uma metodologia que possibilitasse criar padrões regulares na superfície do substrato de Si.

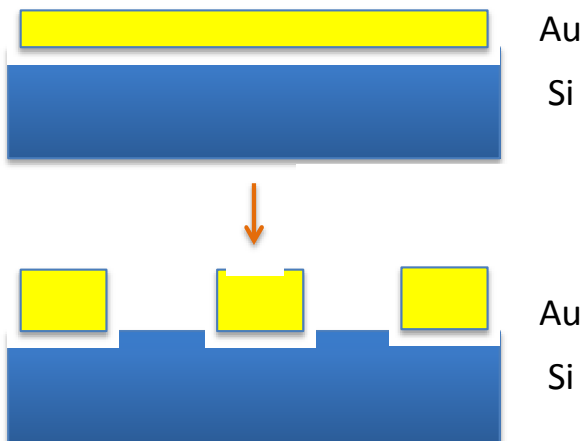


Figura 4.27 - Diagrama ilustrando a fragmentação das camadas de Au que sofreram a transição de molhabilidade em superfícies de Si.

Em amostras tratadas a 1050 °C foi observada a formação de nanofios. Através de medidas de EDS constatou-se que os nanofios eram formados de óxido de silício amorfo. Observou-se também que os nanofios são nucleados em regiões onde a espessura de Au não é muito espessa, e que crescem consumindo o Si do substrato. Estes resultados seriam suficientes para que o modelo vapor/líquido/sólido (SLS), apresentado na seção 2.4, pudesse ser empregado para descrever os resultados. Isto é, a liga “líquida” Au_xSi que se forma libera Si para difundir e permite a rápida difusão deste elemento para reagir com o O, existente na atmosfera de Ar como contaminante. Forma-se uma camada de SiO_2 na superfície do Au, conforme modelo apresentado na figura 2.10, e possibilita a nucleação de nanofios de SiO_2 . Os nanofios crescem com diâmetros muito distintos, variando de algumas dezenas a centenas de nanômetros, a partir da reação que ocorre na base do nanofios. Como são formadas crateras com geometria de triângulo que evolui para hexágono, semelhantemente ao que ocorre na corrosão anisotrópica de Si (100), pode-se afirmar que os átomos de Si dos planos (111) migram para a base do nanofio para reagirem com o O. Na Figura 4.29 a) e b) é ilustrado o modelo de SLS que descreve os resultados obtidos para amostras de Au sobre Si (100) tratadas em Ar em temperatura de 1050 °C.

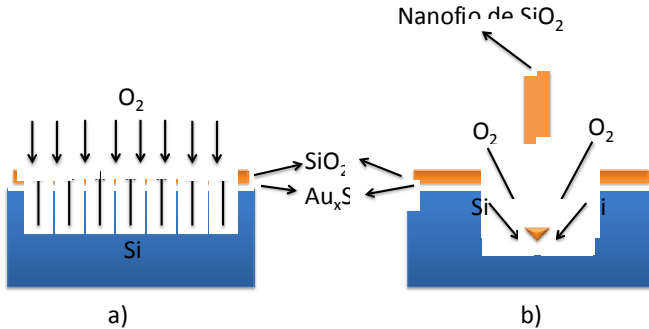


Figura 4.28 - Crescimento dos nanofios a partir do modelo de reação considerando o Si no estado sólido, a fase Au_xSi no estado “líquido” e o O no estado gasoso, modelo conhecido como SLS.

Com relação aos nanofios foi observado também que:

- i. podem ser formados com densidades elevadas, recobrendo de nanofios toda a superfície;
- ii. os nanofios crescem paralelos na borda de filmes de Au;
- iii. em camadas espessas de Au não ocorre o crescimento de nanofios;
- iv. em nanofios com diâmetros de algumas dezenas de nanômetro é observada a presença de nanoesferas monocristalinas de Au.

Para as nanoesferas de Au foi observado que possuem diâmetro que praticamente não varia de nanofio para nanofio analisado, que ocorrem em nanofios com diâmetros da ordem de dezenas de nanômetros, e que a grandeza que mais variou foi a distância entre as esferas, no intervalo de 50 a 100 nm. Pela teoria de instabilidade de Rayleigh, a distância entre as nanoesferas deveria ser de cerca de duas a três vezes o diâmetro da própria nanoesfera. Os valores observados para as distâncias são um pouco superiores aos determinados por este critério, indicando que as esferas não seriam geradas por instabilidades. Além disso, para aplicar a instabilidade de Rayleigh teríamos que assumir que os nanofios com núcleos de Au seriam formados e que a ruptura ocorreria posteriormente para minimizar a energia de superfície. Já o modelo de formação das nanoesferas por difusão, apresentado na seção 2.2, que não depende do surgimento de uma instabilidade, explica o surgimento das nanoesferas com uma distância regular entre elas, como observado, por exemplo, na Figura 4.25 a).

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram descritos os processos de formação de padrões de Au em superfícies de Si e de SiO₂/Si por transição de molhabilidade e de nanofios de SiO₂, com ou sem esferas de Au, a partir da reação entre átomos de Si, liberados pela liga Au_xSi, e O, presentes na atmosfera de tratamento térmico.

Para camadas não muito espessas de Au ocorreu a formação de ilhas isoladas e para camadas mais espessas a formação de buracos retangulares expondo a superfície do substrato. As camadas de Au apresentam orientação [111] e meandros formando ângulos retos entre si, no caso de superfícies de Si. Para superfícies de SiO₂ sobre Si, são observadas ilhas de Au compactas e monocristalinas. O surgimento de regiões do substrato sem recobrimento de Au é explicado pela transição de molhabilidade, semelhantemente ao que ocorre com películas líquidas em superfícies hidrofóbicas. A camada metálica, depositada fora do equilíbrio sobre uma superfície “hidrofóbica” de semicondutor, quando aquecida, minimiza a energia de interface reduzindo a área de contato, ou seja, se fragmento em ilhas.

Para os nanofios formados, os resultados foram descritos pelo modelo SLS e a presença de nanoesferas de Au pelo modelo de difusão, ao invés de invocar a teoria de instabilidades de Rayleigh. O modelo SLS descreve o crescimento a partir da reação entre Si e O na base dos nanofios, sempre que estiver presente a camada catalisadora de Au_xSi. O consumo de Si do substrato é evidenciado pela formação de crateras, que crescem ao longo do consumo de planos atômicos de Si com índices de Miller $h=1$, $k=1$ e $l=1$.

Este trabalho de doutorado serviu como uma base exploratória do sistema Au/Si que permitirá estudos posteriores para a determinação de potenciais aplicações dos padrões de Au e dos nanofios, em processos de litografia, como suporte de elevada área específica para catalise.

REFERÊNCIAS

- 1 - R. P. Feynman. Caltech's Engineering and Science, ed altech's Eng. and Sci.,1960
- 2 – M. L. Munford. Eletrodeposição de Nanoestruturas Metálicas em Silício Monocristalino. Tese de Doutorado. Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
- 3 - D. P. Yu, Q. L. Hang, Y. Hing, H. Z. Zhang, Z. G. Bai, J. J. Wang, Y. H. Zow, W. Qian, G. C. Xiong, S. Q. Feng. *App. Phys. Lett.* 73(21), p. 3076, 1998.
- 4 – F. Sato. Estudo de dinâmica molecular de nanofios orgânicos e nanofios metálicos, 126 p. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, 2007
- 5 - T. J. Trenler, K.M. Hickman, S.C. Geol, A. M. Viano, P.C. Gibbons, W.E. Buhro, *Science*, 270, p 1791, 1995).
- 6 - Y. Li., Y. Ding, Z. Wang, *Adv. Mater.*, 11, p 847, 1999
- 7 - X.F. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J.F. Wang, C.M. Lieber. *Nature*, 409, p.66, 2001).
- 8 – A. A. Stekolnikov & F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, 72, 125326, 2005.
- 9 – K. Mougin, Z. Zheng, N. Piazzon, E. Gnecco, H. Haidara. *Journal of Colloid and Interface Science* 333 (719–724) 2009.
- 10 - J. Lian, L. Wang, X. Sun, Q. Yu, R.C. Ewing, *Nano Lett.* 6 (1047) 2006.
- 11 - C. Redon, F. Brochard-Wyart, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* 66 (715) 1991.
- 12 – K. Yasuhiko and K. Takahisa. *Nanotechnology* **19** (255605) 2008 (5pp)
- 13 – M. Aizawa and J.M. Buriak. *Chem. Mater.* **19** (5090) 2007

- 14 – F. Gonçalves. Método Semi-Lagrangiano das Curvas de Nível na Captura de Interfaces Móveis em Meios Porosos. Tese (doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Nova Friburgo, 2006.
- 15 – J. N. V. S. Estudo Experimental da Difusão do Ni no Cr_2O_3 por Espectroscopia de Massa de Íons Secundários.. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Ouro Preto, Rede Temática em Engenharia de Materiais. Ouro Preto (MG), 2007.
- 16 – A. Harrison. Fractals in chemistry. 1a ed., Oxford University Press: Oxford, 88p., 1995.
- 17 – T. Müller, K.H. Heinig; B. Schimidt. Mat. Sci. Eng. C. 19 (p 209), 2002.
- 18 – A. El-Azab, S. Gan, Y. Liang, Surf. Sci. 506 (93) 2002.
- 19 - R. Seemann; S. Herminghaus; C. Neto; S. Schlagowski; D. Podzimek; R. Konrad; H. Mantz; K. Jacobs. Journal of Physics: Condensed Matter 17, S267-S290, 2005.
- 20 – R. Seemann; S. Herminghaus; K. Jacobs. Physical Review Letters 86, 5534-5537, 2001
- 21 – Z. Zhang; Z.Wang; R. Xing; Y. Han. Surface Science 539, 129-136, 2003.
- 22 – N. Lu; X. Chen; D. Molenda; A. Naber; H. Fuchs; D. V. Talapin; H. Weller; J. Müller; J.M. Lupton; J. Feldmann; A.L. Rogach; L. Chi. Nano Letters 4, 885-888, 2004.
- 23 – J. Basu; C.B. Carter; R. Divakar; B. Mukherjee; N. Ravishankar. Applied Phys. Lett., 94, 171114, 2009.
- 24 – Y.J. Oh; C. A. Ross; Y. S. Jung; Y. Wang; C. V. Thompson. Small 5 (860), 2009.
- 25 – C.M. Müller; F.C.F. Mornaghini; R. Spolenak. Nanotechnology 19, 485306 (12pp), 2008.
- 26 – Y. Kojima and T. Kato. Nanotechnology 19, 255605 (5pp), 2008.

- 27 - E. Dornel; J-C. Barbé; F. de Crécy; G. Lacolle. Phys. Ver. B 73, (115427), 2006.
- 28 - M. Czubanowski, C. Tegenkamp, W. Ernst; H. Pfnür, Appl. Phys. Lett. 84 (350), 2004.
- 29 - C. M. Kennefick and R. Raj, Acta Metall. 37 (2947), 1989.
- 30 - K. Sieradzki; K. Bailey; T. L. Alford, Appl. Phys. Lett. 79 (3401), 2001.
- 31 - J.-Y. Kwon; T.-S. Yoon; K.-B. Kim; S.-H. Min, J. Appl. Phys. 93 (3270), 2003.
- 32 - S. L. Firebaugh; K. F. Jensen; M. A. Schmidt, J. Microelectromech. Syst. 7 (128), 1998.
- 33 - H. Wong; P. W. Voorhees; M. J. Miksis; S. H. Davis, Acta Mater. 48 (1719), 2000.
- 34 - L. Rayleigh, Proc. London Math. Soc., 10, p.4, 1879.
- 35 - C. Herring, J. Appl. Phys. 21 (301), 1950.
- 36 - D. Kim; L. G. Amanda; C. V. Thompson. Appl. Phys. Lett. 95, 251903 (2009).
- 37 - O. Pierre-Louis; A. Chame; Y. Saito. Phys. Ver. Lett. 103(195501), 2009.
- 38 - D.P. Yua; Y.J. Xinga; Q.L. Hanga; H.F. Yana; J. Xua; Z.H. Xib; S.Q. Fenga. Zhysica E 9 9305{309}, 2001.
- 39 - H.F. Yan; Y.J. Xing; Q.L. Hang; D.P. Yu; Y.P. Wang; J. Xu; Z.H. Xi; S.Q. Feng. Chemical Physics Letters 323 (224–228), 2000.
- 40 - J. B. Hannon; S. Kodamboka; F. M. Ross; R. M. Tromp. Nature, 69 (440), 2006.
- 41 – J. L. Charlis. Physics in less than three dimensions. Contemporary

- Physics, 3 (111-127), 1992.
- 42 – Costa-Krämer et al. Surf. Sci. Letters, 342 (1144), 1995.
- 43 – L. T. Lee,; C.A.P. Leite; F. Galembeck. Langmuir 20, 4430-4435, 2004.
- 44 – R.T. Pötzschke, G. Staikov, W.J. Lorenz and W. Wiesbeck. Journal of The Electrochemical Society, 146 (1), 141,1999.
- 45 – B.A. Joyce. Rep. Prog. Phys.,48, 1637, 1985.
- 46 - Oepen H. P. and J. Kirschner; Current Opinion in Solid State & Materials Science; 4 (217), 1999.
- 47 - Y. Wu & P. Yang , Chem. Mater, 12, p.605, 2000
- 48 - A. M. Morales & C.M. Lieber, science, 279, p. 208, 1998.
- 49 - W. Han, S. Fan, W. Li, Y. Hu, Science, 277, p 1287, 1997.
- 50 - M.H. Huang, Y. Wu., H. Feick, E. Webber, P. Yang, Adv. Mater, 13, p. 113, 2000.
- 51 - Cui & C.M. Lieber, Science, p. 851, 2001.
- 52 - J.F. Wang, M.S. Gudiksen, X.F. Duan, Y.Cui, C.M. Lieber. Science, 293, p. 1455, 2001.
- 53 - Y. Cui, Q.Q. Wei, H. k. Park, C. M. Lieber. Science, 293, p. 1289, 2001.
- 54 - A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanish, C. Dekker. Science, 294, p. 1317, 2001.
- 55 - Y. Wu, H. Yan, P. Yang. Topics in Catalysis,19(2), p. 197, 2002.
- 56 - Y. N. Xia, P.D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y.D. Yin, F. Kin, Y.Q. Yan. Adv. Mater., 15, 353, 2003.
- 57 - Y. Huang, X. Duan, Y.Ci, L.J. Lauhan, K. Kim, C.M. Lieber,

- Science, 294, p.1313, 2001.
- 58 - E. Jiran and C.V. Thompson. J. Electron. Mater., 19, p.1153, 1990.
- 59 - E. Jiran and C.V. Thompson. Thin Solid Films, 208, p.23, 1992.
- 60 - C. Luo, R.Xing, Y. Han. Surface Science 552, 139-148, 2004.
- 61- Young, T. Philosophical Transactions of the Royal Society of London 95, 65-87, 1805
- 62 - A. Dupré. Théorie Mécanique de la Chaleur. Gauthier-Villars, Paris, 1869.
- 63 - A. M. Cazabat. How does a droplet spread? Contemporary Physics, 28(4):347_364, 1987.
- 64 - P. G. de Gennes. Wetting: Statics and dynamics. Review of Modern Physics, 57(3):827-863, 1985.
- 65 - A. Marmur. Wetting on real surfaces. Journal of Imaging Science and Technology, 44(5):406_409, 2000.
- 66 - C.A. Rezende. Auto-organização de nanopartículas utilizando padrões formados por transição de molhabilidade, 236 p., Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- 67 – E. Frantzeskakis. Analysis of Potential Applications for the Templated Dewetting of Metal Thin Films. Dissertação de Mestrado. MIT, 2005.
- 68 - F.A. Nichols and W.W. Mullins, Trans. Metall. Soc. AIME, 233 p. 1840, 1965.
- 69 - Plateau, J. *Transl. Annu. Rep. Smithsonian Inst.*, 1863.
- 70 - W. Kan and H. Wong, J. Appl. Phys. **97**, 043515 (2005)
- 71 - N H Fletcher, R G Elliman and T-H Kim, Gold bead-strings in silica nanowires: a simple diffusion model, Nanotechnology 20 (2009) 085613.

- 72 - D.J. Srolovitz, M.G. Goldiner, JOM 3 (31), 1995.
- 73 - D. J. Srolovitz and S. A. Safran, Journal of Applied Physics, 60,247, 1986.
- 74 – T. Kizuka, Y. Takatani, K. Asaka, R. Yoshizaki. Phys. Rev. B, 72 (035333), 2005.
- 75 - R.F. Carvalhal. Desenvolvimento de Sensor Biomimético Empregando Monocamada Auto-organizada de Tióis sobre Eletrodos de Ouro. Dissertação de Mestrado (Unicamp) 2005.
- 76 - R.S. Freire; C.A.Pessoa; L.T. Kubota. Química Nova, Vol.26,3,381, 2003.
- 77 - D. Min and H. Wong. J. Appl. Phys. 99 (023515), 2006.
- 78 – R. Birringer, H. Gleiter in: Haberland (Ed.) Clusters of atoms and molecules II. Springer Series in Chemical Physics. 56(1994)p.384.
- 79 - H. Gleiter. “Materials with Ultrafine Microstructure: Retrospective and Perspective” Nanostructured Materials:1(1992)p.1.
- 80 - R. E. Hummel, R. T. DeHoff, S. Matts-Goho, and W. M. Goho, Thin Solid Films, 78, 1, 1981.
- 81 - C.W. Corti, R.J. Holliday, D.T. Thompson, Gold Bull. 35 (2002) 111. 724 K. Mougin et al. / Journal of Colloid and Interface Science 333 (2009) 719–724.
- 82 – Menezes R.D. Estabilidade e Plasticidade de Nanofios de Si. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 2006.
- 83 - J. Szekely, A. W. Neumann, and Y. K. Chuang. The rate of capillary penetration and the applicability of the Washburn equation. Journal of Colloid and Interface Science, 32(2), 1971.
- 84 - Jang-Yeon Kwon, Tae-Sik Yoon, Ki-Bum Kim, and Seok-Hong Min, Journal of Applied Physics, 93, 3270, 2003.
- 85 - H.C. Kim, T.L. Alford, D.R. Alle, Appl. Phys. Lett. 81(2002) 4287

- 86 - M. Eriksson, L. Olsson, U. Helmersson, R. Erlandsson, L.-G. Ekedahl, *Thin Solid Films*, 342, 297, 1999.
- 87 – S. Herminghaus, K. Jacobs, K. Meche, J. Bischof, A. Fery, M. Ibn-Elhadj, S. Schlagowski, *Science* 282 (1998) 916.
- 88 – Liu, H.; Biegelsen, D. K.; Johnson, N. M.; Ponce, F. A.; W. Pease, R. F. *Appl. Phys. Lett.* **64** (1385),1994.
- 89 – W.W. Mullins, *Journal of Applied Physics*, 28, 333, 1957
- 90 – Zhang, Y. G.; Wang, N. L.; He, R. R.; Liu, J.; Zhang, X. Z.; Zhu, J. *Journal Cryst. Growth* **233** (803), 2001.
- 91 – M. Dreyer, A. Delgado, and H. J. Rath. Capillary rise of liquid between parallel plates under microgravity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 163:158, 1994.
- 92 – F. M. Ross, J. Tersoff, M. C. Reuter. *Phys. Rev. Lett.*, 95, 146104 (2005)
- 93 - K. G. Kornev and A. V. Neimark. Spontaneous penetration of liquids into capillaries and porous membranes revisited. *Journal of Colloid and Interface Science*, 235:101,113, 2000.
- 94 – M. Stange, M. E. Dreyer, and H. J. Rath. Capillary driven flow in circular cylindrical tubes. *Physics of Fluids*, *Phys. Fluids* **15**, 2587 (2003).
- 95 – Haken, H. *Information and self organization: a macroscopic approach to complex systems*. 1a ed. rev., Springer-Verlag: Berlin, 222 p., 2000.
- 96 – J. Hu, M. Ouyang, P. Yang, C.M. Lieber, *Nature* 399 (1999) 48.
- 97 – P. Jiang, Z.-F Liu, S.-M. Cai, *Langmuir* 18 (2002) 4495.
- 98 – N.Wang, Y. Cai, R.Q. Zhang. *Materials Science and Engineering R* 60 (1–51), 2008.
- 99 – A. A. Pasa, H. Paes, Jr., and W. Losch, Au/Si interface:

Experiments on substrate influence, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (374), 1992.

- 100 – A. de Siervo, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- 101 – Leybold UC533, “Information on Electron-Beam Evaporation”, 1989.
- 102 - SMITH, D. L. *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. United States. McGraw-Hill, 1995. p. 574-581.
- 103 - W.W. Mullins. *J. Appl. Phys.*, 30, p.77, 1959.
- 104 – Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C. J. Barrelet, D. C. Bell, C. M. Leber. *Nanolettters*, 4, (433), 2004.
- 105 - V. L. de los Santos, D. Lee, J. Seo, F. L. Leon, D. A. Bustamante, S. Suzuki, Y. Majima, T. Mitrelias, A. Ionescu, and C. H. W. Barnes, *Surf. Sci.* 603(2978), 2009.
- 106 – J.F.S da Silva. Estudo da corrosão anisotrópica de silício frente a soluções de KOH e sais metálicos. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 2008.
- 107 – K. E. Petersen, *Proc. IEEE* 70, 420 (1982).