

MARCUS ANTONIO SANTOLIN

**NANOLITOGRAFIA DO SILÍCIO UTILIZANDO
O MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA**

**Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada, para a obtenção
do título de *Magister Scientiae*.**

VIÇOSA

MINAS GERAIS – BRASIL

2009

MARCOS ANTÔNIO SANTOLIN

**NANOLITOGRAFIA DO SILÍCIO UTILIZANDO O MICROSCÓPIO DE FORÇA
ATÔMICA**

**Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Física Aplicada,
para obtenção do título de *Magister
Scientiae*.**

APROVADA: 2 de fevereiro de 2009.

**Prof. Marcos da Silva Couto
(co-orientador)**

**Prof. Maximiliano Luiz Munford
(co-orientador)**

Prof. Helder Soares Moreira

Prof. Gino Ceotto Filho

**Prof. Sukarno Olavo Ferreira
(Orientador)**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo dom da vida.

A toda minha família pelo apoio, colaboração e incentivo. Ao meu pai que não está entre nós, mas ainda olha por mim. A minha mãe e irmãs. Aos meus filhos Ester e Bruno que mesmo com pouca idade souberam compreender a minha ausência. A minha esposa Andressa pela compreensão e por ter sempre uma palavra de consolo e carinho nos momentos difíceis, sabendo me incentivar para seguir em frente.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa pela minha formação acadêmica. Em especial ao professor Doutor Sukarno Olavo Ferreira pelo constante incentivo, pela paciência, entusiasmo e orientação neste trabalho. A comissão orientadora.

Aos amigos da graduação e em especial aos da pós-graduação, os quais tornaram minha jornada muito mais agradável. Todos eles sempre terão uma presença garantida nas minhas recordações.

A Universidade Federal de Viçosa, a Escola Agrotécnica Federal de Alegre e a CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. Introdução	1
2.1 Microscópio de Varredura por Tunelamento	6
2.1.1 Corrente Constante.....	6
2.1.1 Altura Constante.....	7
2.2 Microscópio de Força Atômica.....	8
2.2.1 Os Componentes do AFM.....	10
A Sonda do AFM e o Sistema de Monitoramento	10
O Escâner do AFM.....	14
2.2.2 O Funcionamento do AFM	18
A Formação da Imagem	19
2.2.3 Os Modos de Operação	21
Modo Contato	21
Modo não contato.....	24
Modo semi contato.....	24
3. Litografia.....	27
3.1 Fotolitografia.....	28
3.2 Litografia por feixe de elétrons	30
3.3 Litografia por raios-X	31
3.4 Litografia por feixe de íons	31
3.5 Nanolitografia usando AFM	32

4. Metodologia	38
4.1 Microscópio de Varredura por Sonda NTEGRA.....	38
4.2 Operação do AFM.....	41
4.2.1 Instalação da sonda	42
4.2.2 Ajuste do sistema de detecção da deflexão do cantilever	42
4.2.3 Montagem da amostra.....	45
4.2.4 Preparando para medidas no modo semi-contato.....	47
4.2.5 Litografia elétrica.....	52
4.3 Amostras	53
4.4 Câmara para o controle de umidade.....	53
5. Resultados e discussões	57
5.1 Processo de controle de umidade.....	57
5.2 Processo de procura do melhor local para oxidação	61
5.3 Problemas na oxidação sobre o silício	63
5.4 Localização do padrão oxidado após corrosão.....	64
5.5 Estudo dos padrões oxidados após corrosão.....	66
5.6 Influência da tensão aplicada entre a sonda e a amostra na oxidação.....	68
5.7 Influência da velocidade da sonda na oxidação	69
5.8 Influência da intensidade de interação entre a ponta e a amostra na oxidação	72
6. Conclusões e Perspectivas.....	77
Referências Bibliográficas	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema do microscópio de varredura por sonda.....	4
Figura 2.2: Esquema das técnicas: (a) Corrente constante; (b) Altura constante. ²⁵	6
Figura 2.3: Esquema do primeiro microscópio de força atômica. ³²	8
Figura 2.4: Esquema do sistema de detecção da deflexão do cantilever proposto por Amer e Meyer. ³³	9
Figura 2.5: Esquema dos componentes básicos do AFM.	10
Figura 2.6: Esquemas do cantilever retangular e do cantilever triangular, respectivamente. ³⁴	11
Figura 2.7: Piezocerâmica plana. ³⁴	15
Figura 2.8: Piezo escâner tubular. ³⁴	15
Figura 2.9: Esquema de dependência da mudança no comprimento da cerâmica com a aplicação de campo elétrico. ³⁴	16
Figura 2.10: Diagrama de tempo da mudança da voltagem durante a varredura (linha contínua) e da correspondente variação no eixo z e plano xy (linha pontilhada). ³⁴	17
Figura 2.11: Diagrama de dependência da mudança de comprimento do piezo-tubo e da direção da aplicação da voltagem. ³⁴	17
Figura 2.12: Ilustração esquemática da sonda. ³⁴	18
Figura 2.13: Potencial de Lennard-Jones. ³⁴	19
Figura 2.14: Esquema do movimento da ponta sobre a amostra.....	19
Figura 2.15: Esquema do sistema óptico para detecção da deflexão do cantilever ³⁴	20
Figura 2.16: Esquema do fotodiodo dividido em quatro seções ³⁴	20
Figura 2.17: Esquema da interação dos modos de operação no AFM. ³⁴	21
Figura 2.18: Esquema do modo contato com força constante. ³⁴	22
Figura 2.19: Esquema do modo contato com altura constante. ³⁴	22
Figura 2.20: Esquema da deflexão do cantilever ΔZ em função da distância entre ponta e amostra. ³⁴	23

Figura 2.21: Esquema da deflexão (ΔZ) em função da distância (z), em amostra com menisco. ³⁴	24
Figura 2.22: Imagem usando AFM no modo semicontato. (a) Topográfica; (b) Contraste de fase. ³⁴	25
Figura 2.23: Diagrama de força-distância e oscilação do cantilever no modo semi contato. ³⁴	25
Figura 3.24: Esquema do processo de fotolitografia.....	28
Figura 3.25: Esquema da dissociação do H ₂ O. ⁶⁴	33
Figura 3.26: Esquema do menisco de água formado entre a ponta e a superfície. ⁶⁴	34
Figura 3.27: Esquema do funcionamento da litografia dip-pen. ⁶⁶	34
Figura 4.28: SPM modelo NTEGRA.....	38
Figura 4.29: SPM e sistema de amortecimento.....	39
Figura 4.30: a) SPM montado no modo AFM e b) AFM com cabeça de medida removida.....	40
Figura 4.31: Esquema interno e escâner do AFM. ⁵⁷	40
Figura 4.32: a) Cabeça de medida com laser (A) e fotodetector (B);	41
Figura 4.33: Sonda composta por: 1) chip; 2) cantilever; 3) ponta. ⁵⁷	41
Figura 4.34: Cabeça de medida e porta sonda.	42
Figura 4.35: Seqüência de instalação da sonda. ⁵⁷	42
Figura 4.36: Tela de controles do AFM.	43
Figura 4.37: Cabeça de medida e em destaque os parafusos de ajustes do feixe do laser. ⁵⁷	43
Figura 4.38: Padrão de difração. ⁵⁷	44
Figura 4.39: Painel com a tela de indicação do sinal do fotodiodo.....	44
Figura 4.40: Sinal do feixe do laser refletido no fotodiodo.	45
Figura 4.41: Porta amostra com contato elétrico.	45
Figura 4.42: Porta-amostra com eletrodo sobre a amostra.....	46

Figura 4.43: Suporte; suporte com porta amostra e escâner montado com o conjunto. ⁵⁷	46
Figura 4.44: AFM em destaque o parafuso que afasta e aproxima a amostra da sonda. ⁵⁷	46
Figura 4.45: Parte da tela de controles e em destaque o comando a ser acionado.....	47
Figura 4.46: Parte da tela de controle em destaque os comandos da tela <i>Resonance</i>	47
Figura 4.47: Representação gráfica da dependência entre a frequência e a magnitude. .	48
Figura 4.48: Representação gráfica da dependência entre a frequência e a magnitude. ⁵⁷	48
Figura 4.49: Parte da tela de controle em destaque o comando <i>approach</i>	49
Figura 4.50: Tela approach: Indicador da extensão do escâner (1) e Relatório do processo de aproximação (2).....	49
Figura 4.51: Parte da tela de controle. Em destaque o gráfico com oscilação.....	50
Figura 4.52: Parte da tela de controles. Em destaque o parâmetro <i>FB Gain</i>	50
Figura 4.53: Parte da tela de controles. Em destaque os comandos <i>Scan</i>	51
Figura 4.54: Parte da tela de controles com os comandos Approach.....	51
Figura 4.55: Tela de controles com os comandos da litografia.....	52
Figura 4.56: Representação de como foi dividida a lâmina de silício.	53
Figura 4.57: Câmara para controle de umidade.	54
Figura 4.58: Câmara de controle de umidade. Em destaque orifícios de entrada e saída de gás.	54
Figura 4.59: O umidificador.....	55
Figura 4.60: O desumidificador	56
Figura 5.61: Gráfico da evolução da umidade no interior da câmara usando o umidificador	58
Figura 5.62: Gráfico da evolução da umidade no interior da câmara usando o desumidificador.....	59

Figura 5.63: Gráfico da evolução da umidade relativa do ar no interior da câmara sem usar o umidificador.	60
Figura 5.64: Varredura em um local não adequado e varredura em um local adequado.	61
Figura 5.65: Representação de um perfil da primeira varredura da Figura 5.64.	62
Figura 5.66: Representação de um perfil da segunda varredura da Figura 5.64.	62
Figura 5.67: Esquema representando as varreduras de (20x20) μm^2 na de (100x100) μm^2 mais adequada.	63
Figura 5.68: Esquema representando os padrões oxidados na região de (5x5) μm^2 mais adequada.	63
Figura 5.69: Amostra com resíduos em pó deixados pela marcação com ponta de diamante.	65
Figura 5.70: Representação das varreduras de (100 x 100) μm^2 realizadas para localização dos padrões após corrosão.	66
Figura 5.71: Varredura do padrão oxidado e varredura do mesmo padrão após corrosão.	66
Figura 5.72: Perfil do padrão oxidado indicado na Figura 5.71.	67
Figura 5.73: Perfil do padrão após corrosão indicado na Figura 5.71.	67
Figura 5.74: Varredura indicando oxidação do silício para diferentes tensões aplicadas entre a sonda e a amostra.	68
Figura 5.75: Gráfico que relaciona a altura da camada oxidada com a tensão aplicada.	69
Figura 5.76: Varredura indicando oxidação do silício para diferentes frequências.	70
Figura 5.77: Gráfico que relaciona a altura da camada oxidada com a frequência.	71
Figura 5.78: Gráfico que relaciona a largura da camada oxidada com a frequência.	72
Figura 5.79: Varredura indicado oxidação do silício para diferentes amplitudes de oscilação livre.	73
Figura 5.80: Imagem em três dimensões da varredura da (Figura 5.79).	74

Figura 5.81: Perfil correspondente a 42% da amplitude de oscilação.	74
Figura 5.82: Perfil correspondente a 2% da amplitude oscilação.	75
Figura 5.83: Gráfico que relaciona a altura com a amplitude de oscilação.	75
Figura 5.84: Gráfico que relaciona a largura com a amplitude de oscilação.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Evolução da umidade relativa do ar no interior da câmara usando o umidificador.....	57
Tabela 5.2: Evolução da umidade relativa do ar no interior da câmara usando o desumidificador.....	58
Tabela 5.3: Evolução da umidade relativa do ar no interior da câmara sem usar o umidificador.....	59

RESUMO

SANTOLIN, Marcus Antonio, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2009. **Nanolitografia do silício utilizando o microscópio de força atômica.** Orientador: Sukarno Olavo Ferreira. Co-orientadores: Marcos da Silva Couto e Maximiliano Luis Munford.

A indústria de semicondutores está cada vez mais interessada na miniaturização dos dispositivos na faixa nanométrica. Como as técnicas de litografia tradicionais estão alcançando seus limites, cresce a demanda por novas, incluindo aquelas que utilizam equipamentos que operam por sonda, tal como o microscópio de força atômica (AFM). Uma das técnicas que usa o AFM para produzir nanolitografia sobre semicondutores é a oxidação anódica local (LAO) do silício (Si), um dos semicondutores mais utilizados na fabricação de nano-dispositivos. Em geral, a LAO é baseada num mecanismo de anodização assistido por um alto campo elétrico produzido pela diferença de potencial aplicada entre a sonda condutora e o silício. Durante a oxidação alguns dos parâmetros que devem ser controlados são: a velocidade de varredura, a força entre a ponta e a amostra, a umidade relativa do ar, a etapa de limpeza pré-oxidação, dentre outros. No nosso trabalho, investigamos a nano-oxidação anódica no silício pela técnica LAO utilizando sondas condutoras de carbeto de tungstênio. Para este estudo, foi construída uma câmara com controle da umidade relativa do ar adaptada ao AFM. Os resultados obtidos mostram que é possível fazer nano-oxidação com geometrias pré-especificadas em escalas micrométricas e nanométricas, de boa qualidade e estudar a dinâmica da sua rugosidade com eficácia.

ABSTRACT

SANTOLIN, Marcus Antonio, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2009. **Silicon nanolithography using a atomic force microscope**. Adviser: Sukarno Olavo Ferreira. Co-advisers: Marcos da Silva Couto and Maximiliano Luis Munford.

The semiconductor industry is increasingly interested in the miniaturization of devices in the nanometer range. As the traditional techniques of lithography are reaching their limits growth the demand for new, including those that use equipment operating by probe, such as the atomic force microscope (AFM). One of the techniques that uses AFM on to produce nanolithography in semiconductors is the local anodic oxidation (LAO) of silicon (Si), one of the most widely used semiconductors in the manufacture of nano-devices. In general, the LAO is based on a mechanism for anodizing assisted by a high electric field produced by a potential difference applied between the probe and the conductive silicon. During the oxidation some of the parameters to be controlled are the scanning speed, the force between the tip and the sample, the relative humidity, the pre-oxidation cleaning, among others. In our study, we investigated the anodic nano-oxidation of silicon by the LAO technique using tungsten carbide probes. For this study, a chamber with controlled relative humidity adapted to the AFM, was built. The results show that it is possible to make nano-oxidation with pre-specified geometries in the micrometric and nanometric scale, of good quality and to study the dynamics of its roughness effectively.

1. Introdução

A indústria de semicondutores está cada vez mais interessada na miniaturização dos dispositivos na faixa nanométrica e, no momento, existem diversas pesquisas em andamento visando a fabricação de dispositivos em escala atômica^{1, 2, 3, 4, 5}. Algumas técnicas de litografia convencional estão alcançando seus limites e a demanda por novas técnicas para produzir estruturas na faixa nanométrica e com alta capacidade de resolução se tornou importante incluindo a utilização de equipamentos que operam por sonda tais como o microscópio de varredura por tunelamento (STM – Scanning Tunneling Microscope)^{6, 7} e o microscópio de força atômica (AFM – Atomic Force Microscope)^{8, 9, 10, 11}.

Um das técnicas que usa AFM ou STM para produzir nanolitografia sobre semicondutores visando a fabricação de nanodispositivos é a oxidação anódica local (LAO – Local Anodic Oxidation)^{2, 3, 4, 5, 8, 9}. Um dos semicondutores mais utilizados na fabricação de nanodispositivos é o silício (Si)^{2, 6, 7, 12, 13, 14, 15}, que é também muito utilizado em transistores. Durante a oxidação sobre uma lâmina de silício, algumas de suas características devem ser controladas como a espessura, a rugosidade, a pureza e o crescimento, pois as propriedades da interface Si e SiO₂ determinam o desempenho e rendimento dos dispositivos semicondutores^{16, 17}.

Em geral, a oxidação local do silício é baseada em um mecanismo de anodização assistido por um alto campo elétrico ($< 10^7$ V/cm) produzido entre a sonda condutora e o silício. A anodização é limitada pela difusão do óxido devida ao alto campo elétrico (2×10^7 V/cm)^{18, 19}. Durante o processo de anodização, a espessura do óxido aumenta e o campo elétrico através do óxido diminui, cessando a oxidação^{18, 20}. É conhecido que a espessura do óxido gerado é uma função linear da tensão aplicada, ou uma função exponencial do tempo^{2, 4, 5, 8, 9, 10, 18}. Outros fatores podem influenciar a oxidação local como a velocidade de oxidação, a intensidade de interação entre a sonda e amostra de silício, a umidade relativa do ar, dentre outros. Outro parâmetro importante é a etapa de limpeza pré-oxidação. A maioria dos estudos utiliza superfícies de Si terminada em hidrogênio após imersão em ácido

fluorídrico diluído. Por outro lado, diversos autores têm também reportado o processo de anodização (LAO) em superfícies de Si oxidadas^{2, 3, 4, 8, 9, 18, 19, 20}.

Neste trabalho investigamos a nano-oxidação anódica do Si (111), assim como o controle dos parâmetros de qualidade (espessura, rugosidade e o crescimento) do óxido formado pela técnica LAO utilizando sondas condutoras. E também verificação destes parâmetros, após corrosão do óxido formado em solução de ácido fluorídrico diluído. Elaboramos um sistema de controle do AFM, variando a intensidade de interação entre a sonda e a amostra, a tensão aplicada, a velocidade de oxidação e a umidade relativa do ar, sendo que, para este último, foi construída uma câmara com controle da umidade relativa do ar adaptada ao AFM. Esse sistema simples e de baixo custo é de boa reprodutibilidade para nano-oxidação com geometrias pré-especificadas em áreas em escalas micrométricas e nanométricas.

Por fim, os resultados obtidos mostram que é possível fazer nano-oxidação de muito boa qualidade e estudar a dinâmica da sua rugosidade com eficácia, utilizando técnica e instrumento de relativos baixo custo.

Esta dissertação é dividida em seis capítulos. O primeiro refere-se a introdução geral deste trabalho. O segundo capítulo consiste em uma breve revisão sobre STM e AFM. Nesse capítulo são citados e descritos os modos de operação do AFM e com maiores detalhes o modo de contato intermitente.

No terceiro capítulo descrevemos brevemente a litografia, os tipos mais usados e os limites de cada técnica. Descreveremos especialmente, a nanolitografia usando AFM.

No quarto capítulo relatamos os procedimentos experimentais utilizados no processo de limpeza, os ajustes efetuados no AFM, o tipo de ponta, as amostras, o controle de umidade, dentre outros.

No quinto capítulo expomos os resultados obtidos neste trabalho, seguido da conclusão final.

2. Microscópio de Varredura por Sonda

O microscópio de varredura por sonda, ou SPM (Scanning Probe Microscope) é um dos mais poderosos equipamentos de pesquisa, o qual permite investigar a morfologia e as propriedades de superfícies sólidas com alta resolução espacial. Durante os últimos 10 anos a microscopia de varredura por sonda passou de uma técnica acessível somente a um número limitado de pesquisadores, para uma difundida e próspera técnica usada como ferramenta de pesquisa das propriedades de superfícies. Atualmente, praticamente todos os pesquisadores no campo da física de superfícies e na tecnologia de filmes finos aplicam esta técnica. O microscópio de varredura por sonda tem sido a base para o desenvolvimento de novos métodos na nanotecnologia, ou seja, a tecnologia de criação de estruturas em escalas nanométricas.

O microscópio de varredura por tunelamento, ou STM (Scanning Tunneling Microscope) foi o primeiro microscópio de varredura por sonda. Ele foi inventado em 1981 pelos cientistas Gerd Binnig e Heinrich Rohrer^{21, 22, 23}. Nesse trabalho eles mostraram um caminho simples e eficaz para estudar uma superfície com resolução atômica. Essa técnica foi completamente reconhecida depois da visualização da estrutura atômica da superfície de alguns materiais e particularmente, da reconstrução (7x7) da superfície (111) do silício²⁴. Em 1986, G. Binnig e H. Rohrer ganharam o Prêmio Nobel em Física pela invenção do microscópio de varredura por tunelamento.

Depois do microscópio de varredura por tunelamento, Binnig, Quate e Gerber inventaram, em 1986, o microscópio de força atômica (AFM), também conhecido como microscópio de varredura por força (SFM), que pode produzir imagens de superfícies condutoras e não condutoras²⁵. Outros microscópios, como o microscópio de força magnética (MFM), o microscópio ótico de varredura por campo próximo (SNOM) e muitos outros dispositivos que têm o mesmo princípio de funcionamento e que são denominados como microscópios de varredura por sonda (SPM), foram inventados em pouco tempo. Agora, o microscópio de varredura por sonda está desenvolvendo rapidamente a área de tecnologia e pesquisas científicas

aplicadas, sendo utilizado numa ampla variedade de disciplinas, incluindo praticamente todas as áreas de Ciência dos Materiais e de Superfícies.

A maioria dos SPMs não utilizam lentes para obtenção das imagens e não necessitam de fontes de luz, nem de um feixe de elétrons. Estas técnicas baseiam-se na varredura da superfície estudada por meio de sondas de dimensões muito reduzidas a distâncias muito pequenas (da ordem de alguns angstroms), proporcionando alta resolução espacial, tanto lateral como vertical, na visualização de superfícies em nível atômico de diferentes naturezas (metais, películas orgânicas, polímeros, amostras biológicas) em sistemas condutores e isolantes e em diversos meios (vácuo, pressão atmosférica, meios líquidos)²⁵. Apesar de fornecerem informações bastante diferentes entre si, todas as técnicas da família SPM se baseiam num mesmo princípio de operação que está esquematizado na Figura 2.1.

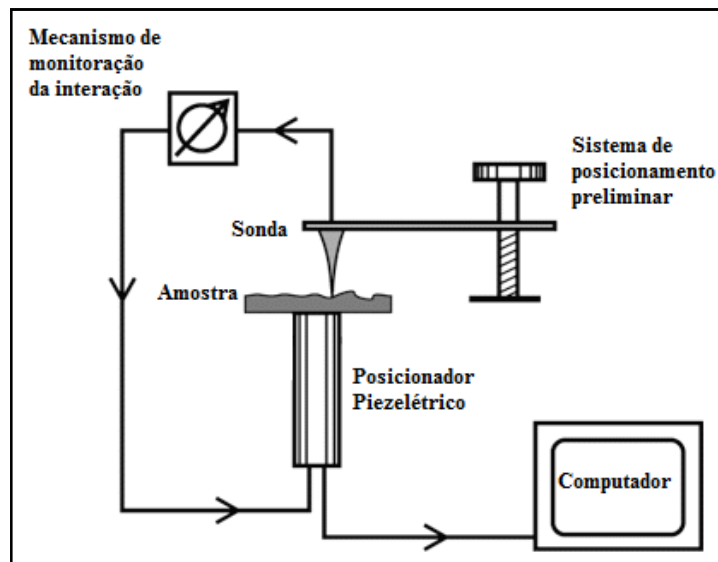


Figura 2.1: Esquema do microscópio de varredura por sonda.²⁵

O princípio de funcionamento da família SPM pode ser resumido da seguinte maneira: a sonda é colocada em contato, ou muito próxima, da superfície da amostra que se quer investigar, o que dá origem a uma interação altamente localizada entre a sonda e amostra. O posicionador piezoeletrico (escâner) produz a movimentação lateral da amostra em relação a sonda, descrevendo um padrão de varredura. Através do mecanismo de monitoração, detecta-se a variação da interação sonda-amostra durante a varredura e esta informação é passada a um sistema de realimentação que

controla a separação entre sonda e amostra. Todo processo é controlado por um computador, que movimenta o escâner, recebe os dados e a distribuição da variação entre sonda-amostra, forma a imagem topográfica da amostra. Com o objetivo de se posicionar a sonda sobre uma determinada região da amostra, o sistema possui um mecanismo de aproximação que coloca a sonda nas proximidades da localização desejada²⁶.

Utilizando-se o sistema básico descrito acima, foram desenvolvidas as diversas técnicas que compõem a família SPM. As técnicas mais comumente utilizadas serão descritas sucintamente a seguir, dando uma ênfase maior na microscopia de força atômica.

2.1 Microscópio de Varredura por Tunelamento

O microscópio de varredura por tunelamento (ou STM - *Scanning Tunneling Microscope*) pode formar uma imagem de um átomo em uma superfície condutora ou semicondutora através da varredura da superfície por uma ponta metálica a uma altura da ordem de alguns angstroms, de maneira que haja uma corrente de tunelamento entre a ponta e a superfície da amostra^{26, 27, 28, 29}. Os principais modos de operação do STM (Figura 2.2) são: corrente constante e altura constante para aquisição de dados topográficos, acompanhadas por técnicas espectroscópicas na determinação da função trabalho e densidade local dos estados eletrônicos; e curvas $I(z)$ e $I(V)$ representando as propriedades químicas e eletrônicas da superfície³⁰.

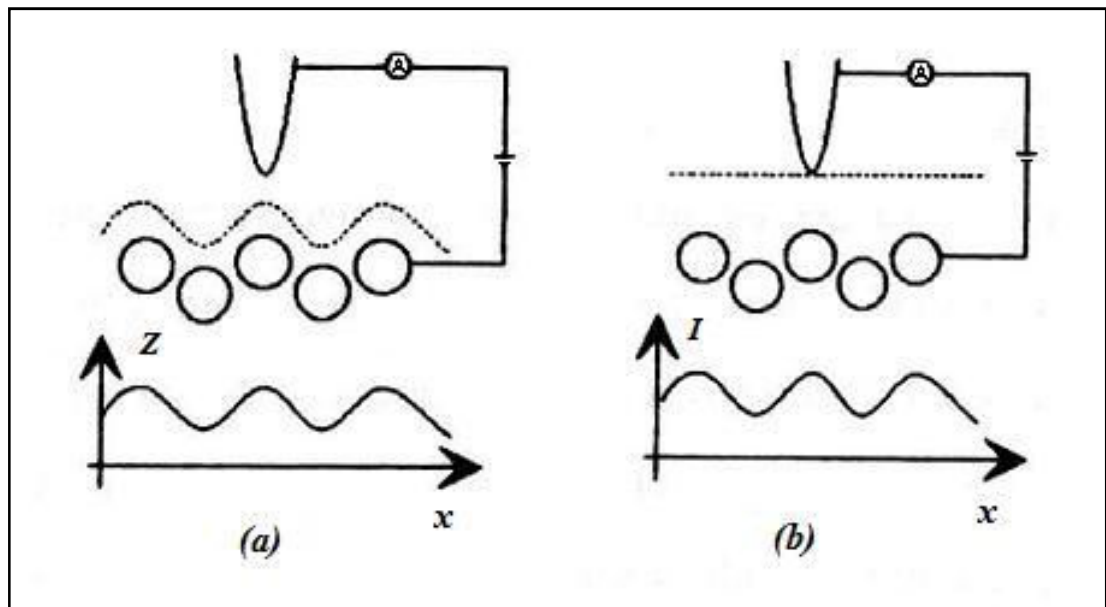


Figura 2.2: Esquema das técnicas: (a) Corrente constante; (b) Altura constante.²⁵

2.1.1 Corrente Constante

Neste modo uma voltagem é aplicada entre a ponta e uma amostra condutora e quando a amostra está a alguns angstroms de distância da ponta, aparece uma corrente de tunelamento. A relação entre a corrente de tunelamento e a distância é exponencial o que implica em grande precisão na determinação da distância ponta-

amostra através de medidas da corrente de tunelamento. A corrente é mantida constante através de um sistema de realimentação (*feedback*). Portanto, deslocamentos verticais do sensor (sinal do *feedback*) refletem a topografia da superfície. O STM permite resolução atômica em algumas amostras à temperatura ambiente. Pode ser aplicado para estudar superfícies condutoras, semi-condutores. A velocidade de varredura é limitada pelo fato de se ter de esperar o tempo de resposta do sistema de realimentação. Para correntes de tunelamento pequenas (por volta de 0,01 nA) torna-se possível a análise de superfícies pouco condutoras, especialmente as biológicas³¹.

2.1.1 Altura Constante

Neste modo faz-se a varredura da ponta condutora sobre uma amostra condutora mantendo a ponta sempre no mesmo plano. Dessa maneira a corrente de tunelamento entre a ponta e a superfície da amostra não está relacionada à topografia. Não se pode mais calcular diferenças de altura, uma vez que obtemos a imagem da superfície através da variação de corrente³¹. Pelo fato de não ser preciso ajustar a altura da ponta, neste modo a velocidade de varredura pode ser maior (não está limitada pelo tempo de resposta do sistema *feedback*). Este modo só pode ser aplicado a uma superfície bem plana, pois a ponta pode se chocar com superfícies cujas ondulações (ou picos) são maiores do que 5-10 Å e ser danificada.

A principal desvantagem do STM reside no fato de ser limitado a amostras que são condutoras ou a amostras não condutoras cobertas com uma camada condutora. Além disso, há a complexidade da interpretação dos resultados obtidos em algumas superfícies, uma vez que a imagem não é um resultado somente da topografia da amostra, mas depende da densidade de estados eletrônicos, da voltagem aplicada, do valor da corrente, entre outros³¹.

Outros tipos de imagens podem ser adquiridas com o STM para obter maiores detalhes sobre a estrutura da superfície. Um maior aprofundamento pode ser encontrado nas referências citadas.

2.2 Microscópio de Força Atômica

Apesar de todo sucesso do microscópio de varredura por tunelamento era óbvio que este possuía algumas limitações. Por exemplo, o STM só pode investigar amostras condutoras ou cobertas por uma camada condutora. Estas limitações foram superadas com a invenção do microscópio de força atômica (AFM) em 1986 por Gerd Binnig, Calvin F. Quate e Christopher Gerber³². Este equipamento foi o primeiro microscópio capaz de formar imagens topográficas de superfícies não condutoras, utilizando um STM (Figura 2.3) incorporado para medir a deflexão do cantilever devido à variação da intensidade de interação entre a sonda e superfície da amostra.

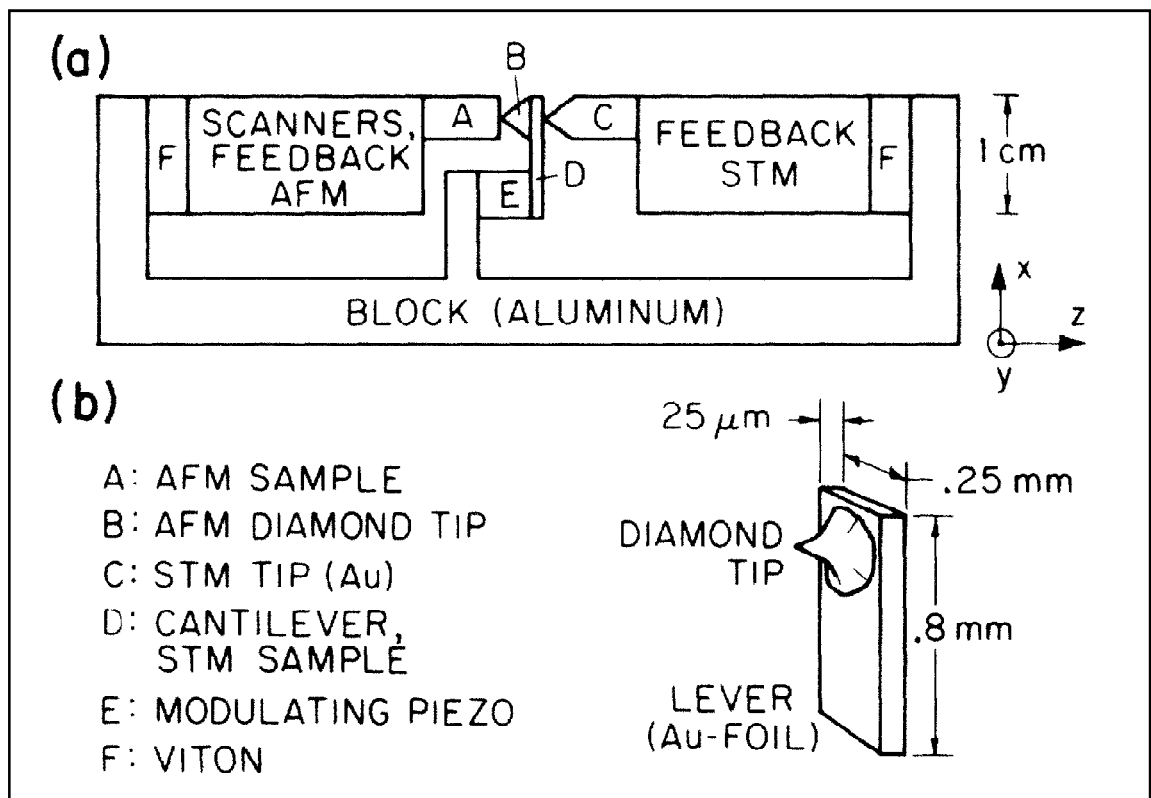


Figura 2.3: Esquema do primeiro microscópio de força atômica.³²

Para registrar a deflexão do cantilever muitos métodos foram usados. Atualmente o método mais utilizado é o inventado por Amer e Meyer³³ (Figura 2.4),

no qual um sistema ótico registra a deflexão do cantilever do microscópio de força atômica durante a varredura da superfície a ser investigada.

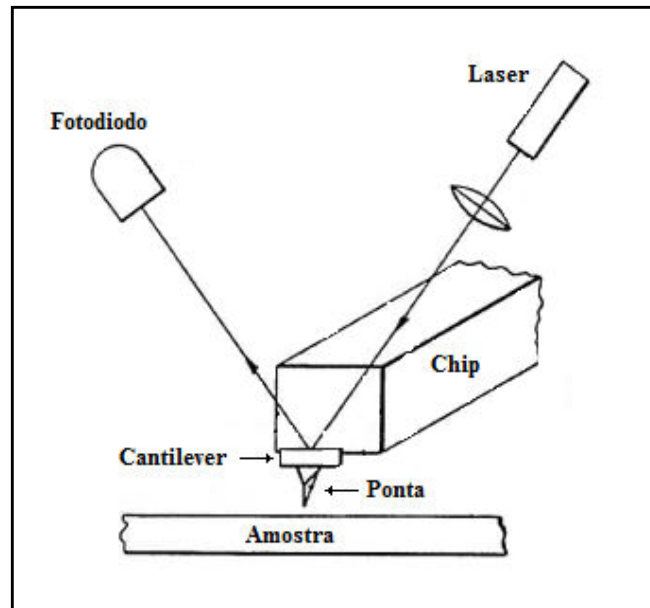


Figura 2.4: Esquema do sistema de detecção da deflexão do cantilever proposto por Amer e Meyer.³³

O sistema ótico é composto de um laser que emite um feixe que reflete na extremidade do cantilever e a reflexão do feixe intercepta o centro do fotodiodo, preferencialmente formado por quatro seções. As informações adquiridas pelo detector são repassadas para um computador para processar os dados e fornecer a imagem topográfica da superfície com resolução atômica. Os detectores sensíveis à posição atualmente usados permitem não só medir a deflexão do cantilever, devido a interação entre a ponta e a amostra, mas também a sua torção, devido a forças laterais entre a sonda e a superfície.

O cantilever não só deflete devido a interação direta entre a ponta e a amostra, mas também devido principalmente as forças do tipo Van der Waals. Dependendo da região onde ocorre a interação da ponta com a amostra e as forças envolvidas, podemos definir os vários modos de operação do AFM.

Os três modos de operação do AFM são: Contato (domínio de forças repulsivas), não-contato (domínio de forças atrativas) ou semi-contato (domínio, ora de forças atrativas, ora de forças repulsivas).

2.2.1 Os Componentes do AFM

Um AFM é um instrumento aparentemente simples que requer uma considerável soma de engenharia de construção, a fim de obter imagens com resolução nanométrica. Os componentes básicos de um AFM (Figura 2.5) são: sonda, sistema de monitoramento da deflexão do cantilever, escâner, computador e sistema de controle.

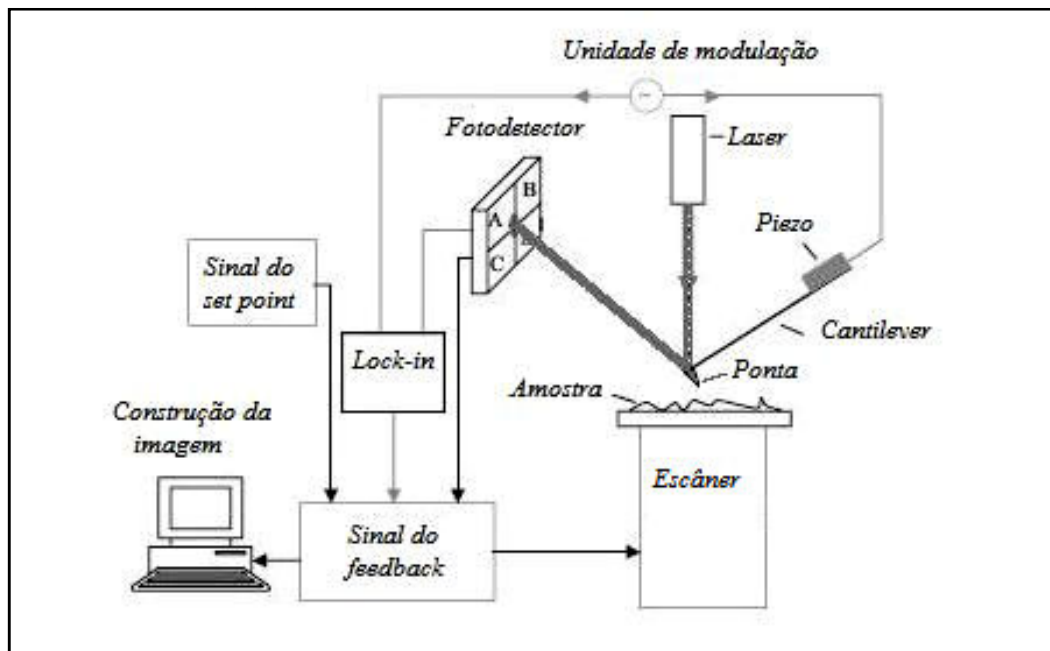


Figura 2.5: Esquema dos componentes básicos do AFM.

A Sonda do AFM e o Sistema de Monitoramento

A imagem obtida com o uso do microscópio de força atômica depende especialmente da sonda, a qual possui uma microalavanca (cantilever) com uma ponta afiada na sua extremidade (Figura 2.6). Tais sondas são produzidas por um processo tecnológico complexo incluindo fotolitografia, implantação iônica e corrosão química do silício, onde camadas de SiO_2 ou Si_3N_4 são depositados sobre um wafer de silício.

Uma extremidade do cantilever está firmemente fixada a uma base, que o sustenta. Na outra extremidade, que está livre para se mover, está localizada a ponta.

Toda a extensão da base e do cantilever é recoberta por uma camada de alumínio ou ouro, para melhorar as propriedades de reflexão. O ângulo próximo do ápice da ponta é de 10° a 40°. O raio de curvatura da ponta do AFM é da ordem de 1 a 50 nm, dependendo do tipo e da tecnologia de fabricação. Quando usamos o AFM para medidas elétricas é aplicada sobre a ponta uma camada de um desses materiais: Au, Pt, Cr, W, Mo, Ti, W₂C e outros, para torná-la condutora. Quando usamos o AFM para medidas magnéticas recobrimos a ponta com um desses materiais ferromagnéticos: Co, Fe, CoCr, FeCr, CoPt e outros³⁴.

A força de interação (F) entre a ponta e a superfície pode ser aproximadamente calculada pela Lei de Hooke: $F = k \times \Delta Z$,

onde k é a constante elástica do cantilever e ΔZ é o deslocamento da ponta correspondente à deflexão do cantilever produzida pela interação com a superfície³⁵. O valor de k varia entre 10⁻³ e 10 N/m, dependendo do material e geometria do cantilever. Um valor típico para k é 10 N m⁻¹ que significa que podemos medir uma força de 10⁻¹¹ N. Com esta sensibilidade o cantilever agora tem um lugar concreto e relevante no mundo experimental.

A frequência de ressonância do cantilever é importante durante a operação do AFM. A frequência dos principais modos está usualmente na faixa de 10 a 1000 kHz, dependendo principalmente do meio nos quais eles operam. O valor no vácuo está entre 10³ e 10⁴. No ar está entre 300 e 500, e em líquidos entre 10 e 100.

Basicamente, são dois tipos de sondas usadas no AFM: As sondas com cantilever de forma retangular e as de cantilever de forma triangular (Figura 2.6).

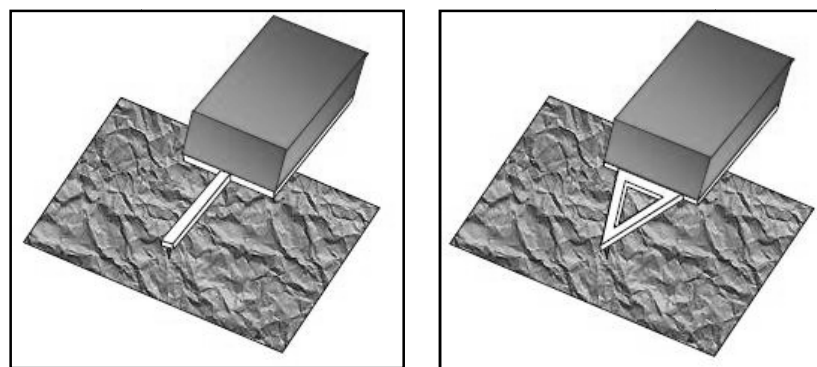


Figura 2.6: Esquemas do cantilever retangular e do cantilever triangular, respectivamente.³⁴

O cantilever é o coração do microscópio de força atômica³⁶. É formado frequentemente pelo etching anisotrópico de um cristal de silício. Os tipos de sistemas que detectam a deflexão do cantilever estão discutidos na revisão feita por Sarid e Elings³⁷. O mais comum é o óptico³⁸ onde a deflexão do cantilever é monitorada por um fotodiodo dividido em quatro seções. Em outro sistema empregado por Rugar³⁹ uma única fibra óptica é posicionada perto da superfície do topo do cantilever. É usada a reflexão desta superfície para monitorar a posição do cantilever. Quando uma força é aplicada na ponta, o cantilever é inclinado e o espaçamento entre o fim da fibra e a superfície do cantilever é alterado. Esta alteração é refletida no padrão de interferência. Schonenberger e Alvarado⁴⁰ exploram a interferência entre duas fibras ópticas refletidas da superfície do topo do cantilever. Uma posicionada perto da ponta, registra a deflexão máxima. A outra fibra, posicionada na base estacionária, fornece a referência para o interferômetro. O sistema usado por Martin et al.⁴¹ consiste em um laser, interferômetro e sonda que são insensíveis a flutuações térmicas. Podemos medir a amplitude e a variações de fase para correntes tão pequena quanto 10^{-4} Å. Um sensor que pode ser integrado no cantilever foi introduzido por Tortonese e colaboradores⁴², quando eles fabricaram um elemento piezoresistente como parte integrante do cantilever. As mudanças na resistência deste elemento, com o dobrar do cantilever, são usadas para sentir a deflexão. Nos sistemas ópticos a deflexão é tão pequena que variações de 0,1 Å podem ser medidas em uma largura da banda de 1 kHz. Isto pode ser refinado para alcançar níveis de 0,01 e até mesmo 0,001 Å. Todos estes sensores, como por exemplo os usados por Tortonese, têm desvantagens quando eles forem usados como parte do cantilever. A mais recente inovação em sensores⁴³, como sugerida por Manalis, pode superar algumas destas desvantagens. Manalis sugere a fabricação de um conjunto interdígital para manejo acoplado no cantilever. Sendo que a superfície do conjunto de manejo é cauterizada abaixo do plano do cantilever para formar uma grade de difração, para que o feixe de luz colida e a intensidade da difração do feixe seja proporcional à deflexão da ponta. A sensibilidade do cantilever será 0,02 Å, que é comparável a outros sistemas baseados em interferência óptica.

Em várias aplicações⁴⁴ as pontas não são necessárias, mas na maioria dos casos eles fazem um papel crucial. O material que é feito as pontas varia desde

isolantes como o nitreto de silício, metais como a platina e semicondutores como silício. Muitas pontas também são feitas de carbono. Keller e Chi-Chung⁴⁵ desenvolveram uma ponta de carbono expondo a superfície do cantilever ao feixe de elétrons do SEM. Este processo decompõe os hidrocarbonetos na atmosfera que cerca a ponta. O carbono depositado constrói a forma estreita e fina da ponta. Kelly et al.⁴⁶ descobriram que moléculas de C₆₀ podiam ser colocadas nas pontas para melhorar o desempenho. Neste processo são depositadas camadas monomoleculares de C₆₀ sobre a superfície do grafite altamente orientado (HOPG) onde eles são delicadamente ligados. Quando a ponta de platina é colocada em contato com o filme molecular, as moléculas são adsorvidas sobre a ponta. A forte interação do C₆₀ e da platina estabiliza as moléculas contra difusão ao longo da superfície. O grupo de Halas achou possível produzir pontas com uma única molécula de C₆₀ na ponta. A qualidade das imagens com uma ponta feita desta maneira é muito alta, e freqüentemente alcança resolução atômica. O mais recente (e mais notável) avanço no design de pontas vem do grupo de Smalley⁴⁷. Eles melhoraram o desempenho de uma ponta convencional prendendo um único nanotubo de carbono no seu ápice. A extremidade cilíndrica do nanotubo tem um diâmetro de 1-20 nm. Baseados em suas evidências, eles reportaram que os nanotubos podiam ser a solução dos artefatos provenientes da geometria das pontas.

Apesar de todo esse esforço, que se estendeu por uma década, ainda não havia um instrumento livre de limitações. Martin e Wickramasinghe⁴⁸ da IBM no seu artigo, varredura por sonda reportaram que: A varredura por sonda é uma ordem de grandeza mais lenta quando comparada com o microscópio eletrônico de varredura. A ponta do SPM que varre de 10-100 µm/s leva um tempo muito longo para adquirir a imagem. Além disso, a imagem é limitada a pequenas áreas, tipicamente (100 x 100) µm. Esta limitação pode ser melhorada de dois modos: (1) aumentando a velocidade de varredura; e (2) aumentando o número de pontas. Com uma fileira de cantilever nós podemos usá-los em paralelo para melhorar a taxa de dados. Minne e colaboradores⁴⁹ aumentaram a velocidade de varredura fabricando um cantilever com óxido de zinco (ZnO) para substituir o piezotubo. ZnO, um material piezoelétrico, é depositado como um filme fino (3,5 µm) no cantilever. Uma voltagem atravessa o filme, fazendo-o expandir ou contrair, dobrando o

cantilever. O ponto importante está relacionado com a ressonância mecânica do cantilever, que é uma ordem de grandeza maior, que a dos tubos piezoelétricos usados para varreduras em instrumentos comerciais. A frequência de ressonância do piezotubo de 1 kHz, é baixa quando comparada à ressonância do cantilever de ZnO que é 50 kHz. Isto significa que a velocidade de varredura pode ser proporcionalmente aumentada como manifestado por Manalis e colaboradores⁵⁰. Eles alcançaram velocidades de 10 mm/s. A varredura foi realizada no modo de força constante, sob controle do feedback, com a ponta em contato com a amostra. O filme de ZnO torna possível fabricar um cantilever com o atuador (o elemento piezoelétrico) e com o sensor integrados. Integração deste tipo foi usada por Minne para fabricar uma fileira com dois cantileveres⁵¹. Esta fileira com dois cantileveres foi usada para fazer imagens duas vezes mais rápidas do que quando feita com um único cantilever. Expandindo o número de cantileveres e um aumento adicional na velocidade de varredura, resolverá o problema de processamento para estes instrumentos. Vários outros pesquisadores^{52,53,54}, também construíram cantileveres com atuadores integrados, mais ainda não conseguiram colocar as fileiras de sondas em paralelo.

O Escâner do AFM

No microscópio de força atômica é necessário controlar a distância de trabalho entre a ponta e a amostra e o movimento da ponta sobre a superfície da amostra com alta precisão (frações de angstroms), para fazer a ponta trabalhar corretamente. Este problema foi solucionado com a ajuda de transdutores especiais, ou elementos piezoelétricos (escâner). Os escâneres do microscópio de força atômica são feitos de material piezoelétrico. O material piezoelétrico muda de tamanho na presença de um campo elétrico externo.

As piezocerâmicas são materiais policristalinos polarizados, obtidas da pulverização de cristais ferroelétricos. Para polarizar a maioria das cerâmicas, deve-se elevar sua temperatura até 300 °C e depois resfriar lentamente em campo elétrico de forte (aproximadamente 3kV/cm). Depois deste resfriamento, a piezocerâmica

conserva a polarização induzida e torna-se capaz de mudar de tamanho (o aumento ou redução depende da direção de polarização e do campo elétrico aplicado).

Considere uma piezocerâmica plana (Figura 2.7) em um campo elétrico externo. O vetor polarização e o vetor campo elétrico aplicado estão ambos, na direção do eixo x . Teremos uma deformação da piezocerâmica paralela e perpendicular ao campo elétrico aplicado.

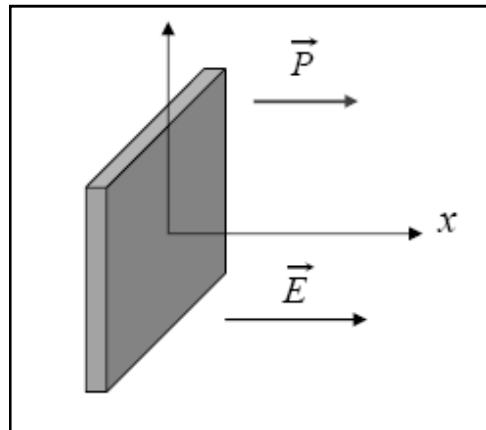


Figura 2.7: Piezocerâmica plana.³⁴

Os piezoelementos tubulares (Figura 2.8) permitem obter um movimento suficientemente grande com uma pequena variação de voltagem. Piezoelementos tubulares são cilindros ocos de paredes finas com eletrodos (camadas finas de metal), na superfície interna e externa do tubo, e as extremidades descobertas. Sob a influência de uma diferença de potencial entre os eletrodos interno e externo o tubo muda de comprimento. A estrutura do escâner tubular e a distribuição dos eletrodos estão como na Figura 2.8. O vetor polarização está na direção radial.

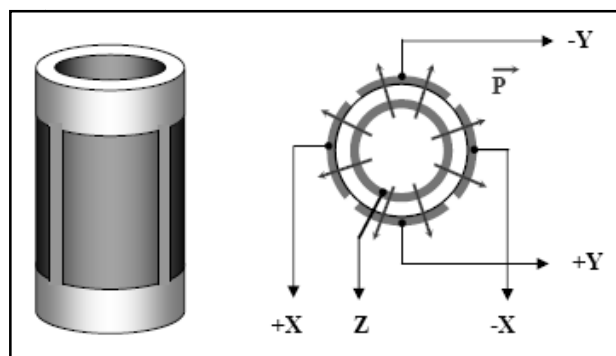


Figura 2.8: Piezo escâner tubular.³⁴

O eletrodo interno é contínuo. O eletrodo externo é dividido simetricamente em quatro secções. Quando uma voltagem é aplicada em secção opostas do eletrodo externo (referente ao eletrodo interno) parte do tubo reduz de comprimento (quando a direção do campo elétrico coincide com a direção da polarização), e aumenta (quando a direção do campo e da polarização são opostas). Isto faz o tubo dobrar. A varredura no plano xy é feita desta maneira. Mudando o potencial do eletrodo interno referente a todas as secções externas resulta no aumento ou redução do tubo ao longo do eixo z . Deste modo, possibilita englobar as três coordenadas com apenas um piezo tubo. Frequentemente os elementos de varredura têm estruturas mais complexas, porém o princípio de funcionamento é o mesmo.

Apesar do número de vantagens tecnológicas as piezocerâmicas têm algumas desvantagens. Uma delas é que as propriedades piezelétricas não são lineares (Figura 2.9). Geralmente sob um alto campo elétrico as piezocerâmicas apresentam uma dependência não linear com a variação do campo, isto é, com a variação da voltagem.

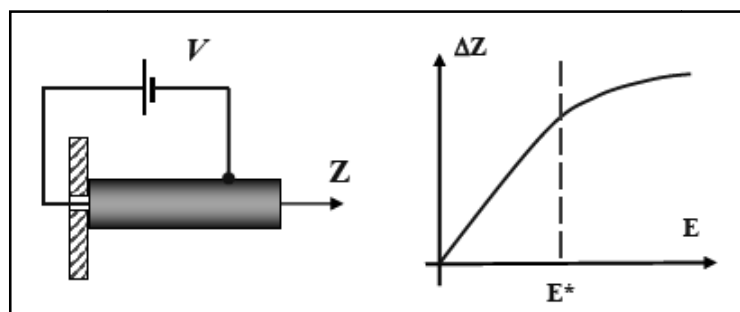


Figura 2.9: Esquema de dependência da mudança no comprimento da cerâmica com a aplicação de campo elétrico.³⁴

Tipicamente os valores do campo E^* , que não podem ser negligenciados, estão por volta de 100 V/mm. Portanto o campo elétrico aplicado E deve ser menor do que E^* . Outra desvantagem das piezocerâmicas é chamada *creep* (Figura 2.10), uma demora na resposta devido a mudança repentina no valor do campo elétrico aplicado.

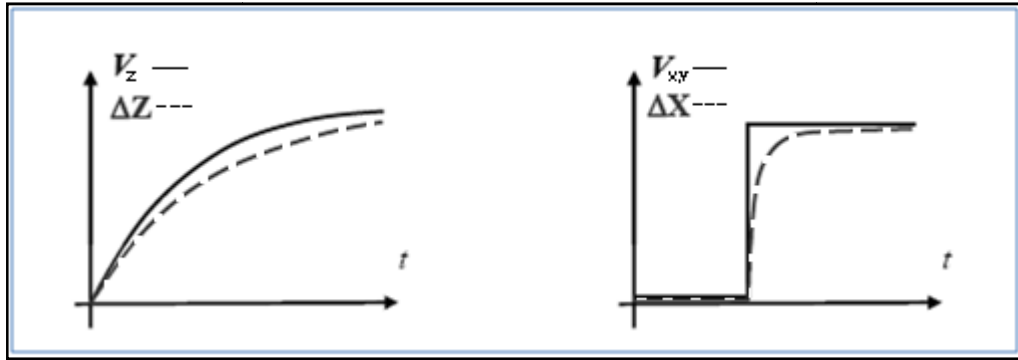


Figura 2.10: Diagrama de tempo da mudança da voltagem durante a varredura (linha contínua) e da correspondente variação no eixo z e plano xy (linha pontilhada).³⁴

O *creep* resulta no aparecimento de distorções geométricas nas imagens de SPM. Especificamente ocorrem fortes influências, no estágio inicial do processo de varredura, ou depois de um grande deslocamento do ponto inicial da área de varredura.

Outra desvantagem das piezocerâmicas é a presença da histerese (Figura 2.11). A deformação da piezocerâmica depende do sinal do campo elétrico aplicado.

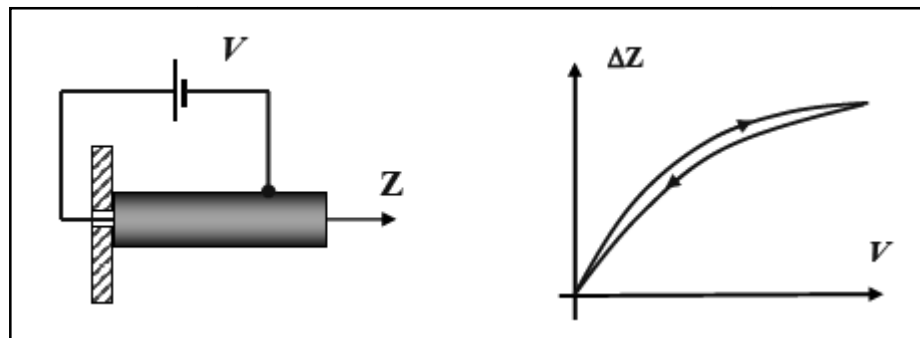


Figura 2.11: Diagrama de dependência da mudança de comprimento do piezo-tubo e da direção da aplicação da voltagem.³⁴

Portanto, a piezocerâmica descreve, no plano $(\Delta Z, V)$, trajetórias diferentes de ida e volta. Para evitar a distorção da imagem causada pela histerese, a informação é armazenada, na varredura da amostra, somente enquanto percorre uma das partes da trajetória $\Delta Z = f(V)$.

2.2.2 O Funcionamento do AFM

O princípio de funcionamento do AFM está na medida da força de interação entre a ponta e a superfície da amostra usando uma sonda especial formada por um cantilever elástico com uma ponta afiada na extremidade (Figura 2.12). A força aplicada na ponta pela superfície resulta na deflexão do cantilever. Medindo essa deflexão, é possível calcular a força de interação entre a ponta e a superfície.

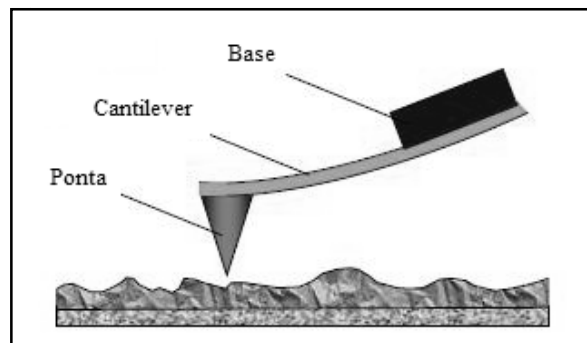


Figura 2.12: Ilustração esquemática da sonda.³⁴

As forças de interação medidas pelo AFM podem ser qualitativamente explicadas considerando, por exemplo, as forças de van der Waals⁵⁵. A energia potencial de van der Waals entre dois átomos, localizados a uma distância r um do outro é dada pelo potencial de Lennard-Jones (Figura 2.13), onde temos uma componente de atração a “grandes” distâncias (entre uma e algumas dezenas de nanômetros) causada basicamente pela interação dipolo-dipolo e uma segunda de repulsão de curto alcance devido ao princípio de exclusão de Pauli⁵⁶. Seja r_0 a distância entre os átomos onde o valor da energia é mínimo. Então, podemos calcular a força de interação entre a ponta e a amostra. Efetivamente a interação entre a ponta e a amostra é muito mais complexa, porém, as características básicas são as mesmas: a ponta do AFM é atraída pela amostra a grande distância e repelida a pequena distância.

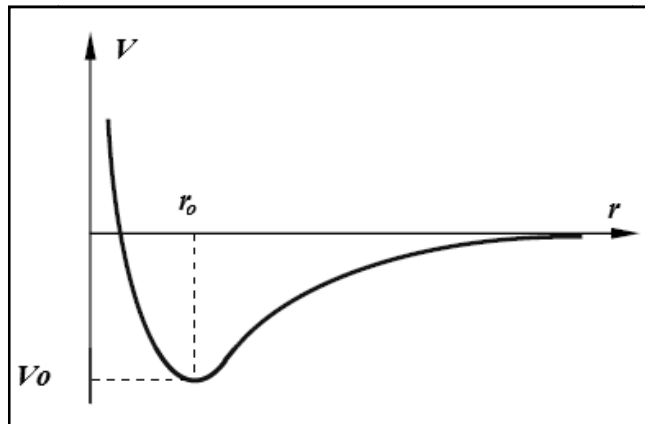


Figura 2.13: Potencial de Lennard-Jones.³⁴

A Formação da Imagem

A amostra é analisada movendo a ponta sobre a sua superfície. A ponta vai ao longo da primeira linha, andando em pequenos passos e a cada passo realiza uma medida. No fim de cada linha, a ponta passa para a próxima linha a ser analisada e assim, sucessivamente até o fim da área pré-estabelecida para análise (Figura 2.14). Geralmente a informação da superfície é armazenada, somente no movimento de ida da ponta, mas há casos em que no final de cada linha, a ponta volta sobre ela e então passa para a próxima linha a ser analisada e as informações do retorno da ponta também são armazenadas.

Na varredura existem dois tipos de aquisição de dados, uma lenta que corresponde à varredura das linhas paralelas, e a rápida que corresponde à varredura ponto a ponto em uma determinada linha (Figura 2.14).

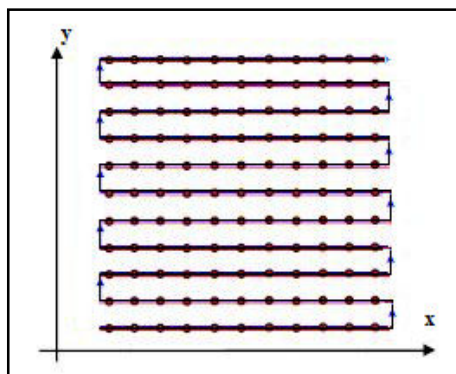


Figura 2.14: Esquema do movimento da ponta sobre a amostra.

A aquisição da topografia da superfície pode ser feita pelo registro da pequena deflexão do cantilever elástico. Para este propósito o método óptico (Figura 2.15) é amplamente usado na microscopia de força atômica.

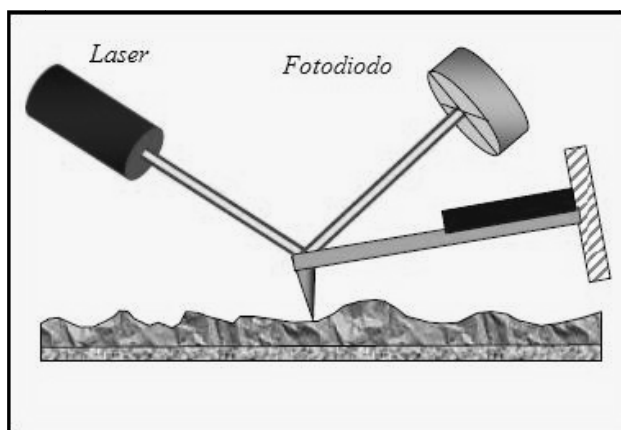


Figura 2.15: Esquema do sistema óptico para detecção da deflexão do cantilever³⁴.

O sistema óptico é alinhado para que o feixe emitido pelo laser esteja focado no cantilever e a reflexão do feixe incida no centro do fotodetector. O fotodiodo (Figura 2.16) é dividido em quatro seções que são usadas para o posicionamento do cantilever. Duas quantidades podem ser medidas pelo sistema óptico: a deflexão e a torção do cantilever. Qualquer alteração na posição inicial do feixe no fotodetector é proporcional à deflexão do cantilever devido a uma força normal e ou lateral à superfície entre a ponta e a amostra³⁴.

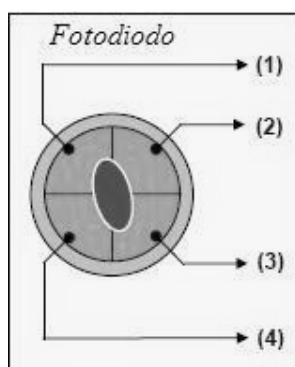


Figura 2.16: Esquema do fotodiodo dividido em quatro seções³⁴.

A resolução lateral do microscópio de força atômica (AFM) é definida pelo raio de curvatura da ponta e pela sensibilidade do sistema na detecção da deflexão do cantilever. Atualmente o AFM é projetado para obter resolução atômica³⁴.

2.2.3 Os Modos de Operação

Um sensor de força em um AFM só pode trabalhar se a sonda interagir com o campo de força associado com a superfície. No ar a interação entre a sonda e a superfície, pode ocorrer em três regiões do potencial de energia entre a sonda e a superfície da amostra, definindo três modos de operação do AFM. A (Figura 2.17) abaixo esquematiza estes modos de operação.

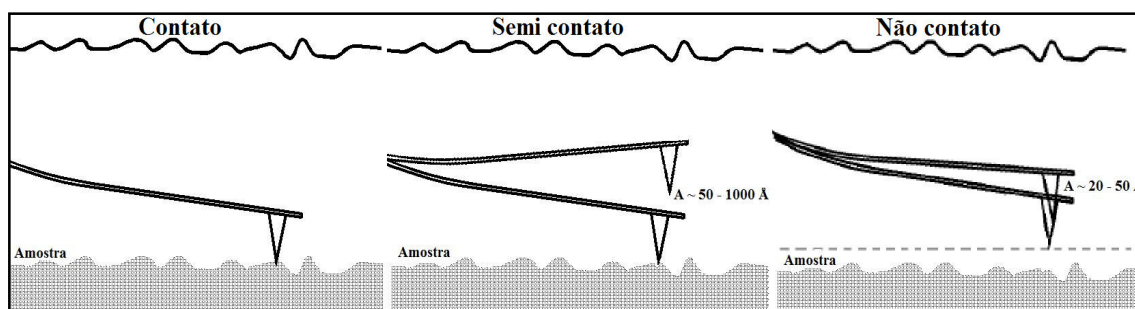


Figura 2.17: Esquema da interação dos modos de operação no AFM.³⁴

Modo Contato

No modo contato o ápice da ponta está em contato direto com a superfície, e a força atrativa, que atua entre os átomos da ponta e da amostra, é contrabalanceada pela força elástica produzida pela deflexão do cantilever. Os cantileveres usados no modo contato são relativamente moles, possibilitando alta sensibilidade entre a ponta e a amostra.

O modo contato pode ser feito usando força constante ou distância média constante entre a ponta e a amostra. Durante a varredura no modo de força constante o sistema de realimentação mantém constante a deflexão do cantilever e, conseqüentemente, também a força de interação (Figura 2.18). Deste modo, o

sistema de realimentação, controla a voltagem aplicada no eletrodo Z do escâner e a distribuição da variação da voltagem sobre a superfície da amostra será proporcional a sua topografia.

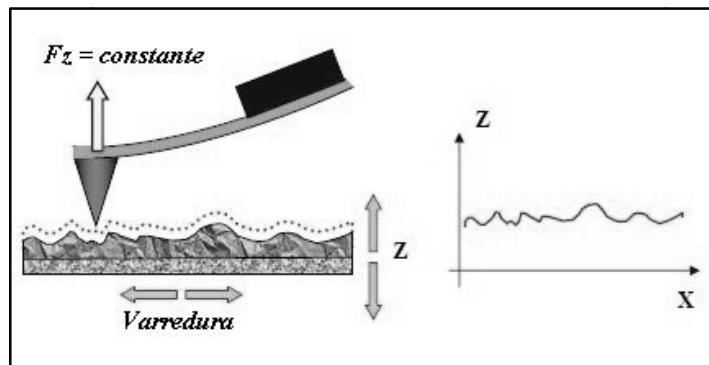


Figura 2.18: Esquema do modo contato com força constante.³⁴

No modo de varredura com a distância média constante entre a ponta e a amostra ($Z = \text{constante}$), que também é chamado modo de altura constante, a sonda move na altura média (Z_{med}) sobre a amostra (Figura 2.19) e a deflexão do cantilever (ΔZ), é proporcional à força aplicada em todos os pontos. A imagem neste caso descreve a distribuição espacial da força de interação entre a ponta e a amostra. Este modo é mais usado quando a rugosidade da amostra é muito pequena (alguns angstroms).

A desvantagem do modo contato é a interação mecânica direta da ponta com a amostra. Isto freqüentemente resulta na quebra de pontas e/ou danificação da superfície da amostra. O modo contato deve ser evitado em amostras moles, tais como materiais biológicos e orgânicos.

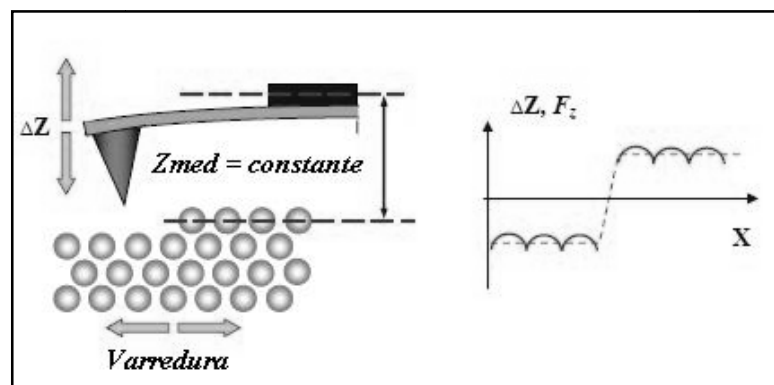


Figura 2.19: Esquema do modo contato com altura constante.³⁴

Com a ajuda do microscópio de força atômica é possível estudar os detalhes das características da força de interação local, revelando informação das propriedades superficiais das amostras. Com este propósito são medidas as curvas de força. Estas curvas dependem da deflexão do cantilever (ΔZ) e conseqüentemente, da interação da força na coordenada z , ou seja, da distância entre a ponta e a amostra. Uma curva típica é mostrada na (Figura 2.20). Durante a aproximação da superfície a ponta entra no alcance da força atrativa. Neste caso o cantilever curva na direção da superfície (Figura 2.20(a)). Durante uma aproximação adicional da ponta e da amostra, a ponta começa a experimentar uma força repulsiva, e o cantilever curva na direção oposta à superfície (Figura 2.20(b)). A declividade da curva é determinada pelas propriedades elástica da amostra e do cantilever. Se a interação for perfeitamente elástica, as curvas registradas durante a aproximação e afastamento coincidem (Figura 2.20(c)).

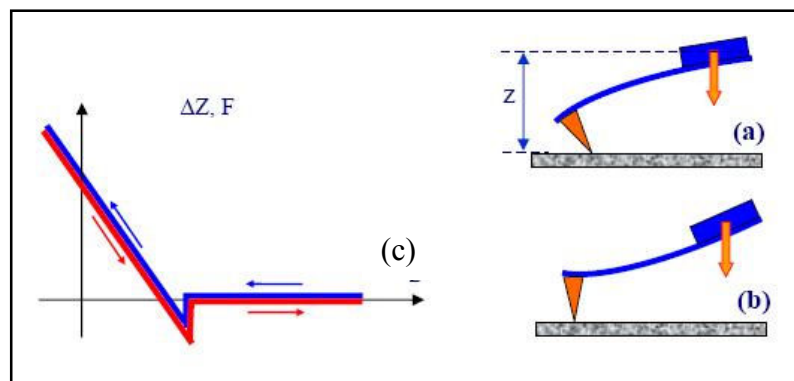


Figura 2.20: Esquema da deflexão do cantilever ΔZ em função da distância entre ponta e amostra.³⁴

Para amostras macias, como filmes de material orgânico, estruturas biológicas e outras, e também para amostras com camada adsorvida de vários materiais, a forma da curva é mais complexa. Neste caso a forma da curva é influenciada pela capilaridade e por efeitos elásticos. Na (Figura 2.21) temos um exemplo deste tipo de curva, para uma amostra coberta por uma camada de líquido, onde a histerese produzida pelo efeito de capilaridade é visível. A ponta é molhada pelo líquido, e um menisco é formado. A ponta submerge e é influenciada pela força de tensão superficial do líquido. Durante o retorno a separação da ponta e do líquido aumenta. Neste modo a forma da curva possibilita a obtenção de informações da

interação entre a ponta e a superfície, para o estudo local da dureza da amostra e a distribuição das forças de adesão.

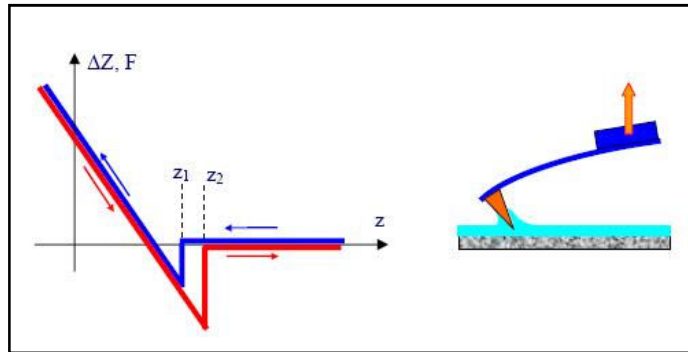


Figura 2.21: Esquema da deflexão (ΔZ) em função da distância (z), em amostra com menisco.³⁴

Modo não contato

No modo não contato a amplitude de oscilação do cantilever é pequena (aproximadamente 1 nm). Durante a aproximação da ponta à superfície, o cantilever é influenciado por um campo de força não uniforme. Então, este método fornece uma medida das interações de Van der Waals, eletrostática e magnética, próximas da superfície da amostra. Esta força de interação pode ser muito pequena (aproximadamente 10^{-12} N), isso permite investigação de objetos muito sensíveis sem qualquer destruição ou deslocamento.

Modo semi contato

A formação das imagens no AFM no modo semi contato é feita como segue. O piezoelétrico faz o cantilever oscilar na frequência ω , perto da frequência de ressonância, e com amplitude A_0 . Durante a varredura o sistema de realimentação (feedback) mantém constante a amplitude de oscilação para um valor A_θ , fixado pelo operador ($A_\theta < A_0$). A voltagem no sistema de realimentação, que alimenta o eletrodo Z do escaner, é registrada na memória do computador como imagem topográfica da amostra. Simultaneamente, a mudança de fase da oscilação do cantilever é também registrada como imagem de contraste de fase. Como exemplo (Figura 2.22), a

topografia e a imagem de contraste de fase de um filme de polietileno, obtido no modo semi contato⁵⁷.

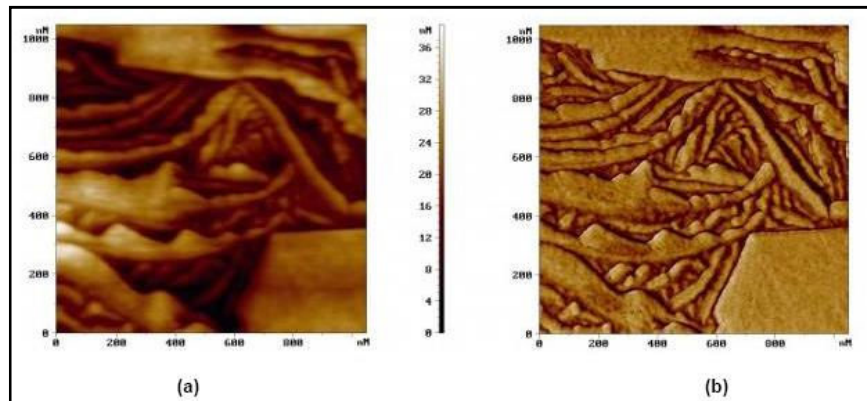


Figura 2.22: Imagem usando AFM no modo semicontato. (a) Topográfica; (b) Contraste de fase.³⁴

Para a detecção da mudança na amplitude e na fase da oscilação do cantilever no modo não contato é necessária alta sensibilidade e estabilidade do sistema de realimentação (feedback). Na prática o modo semi contato, também chamado modo contato intermitente ou “tapping mode”, é usado com maior frequência. Nesta técnica a oscilação do cantilever é próxima da frequência de ressonância com uma amplitude entre 10 e 100 nanômetros. O cantilever é aproximado da superfície, quando a amplitude de oscilação do cantilever diminui, encontramos em contato com a superfície da amostra, correspondendo à região de repulsão no diagrama de força-distância (Figura 2.23).

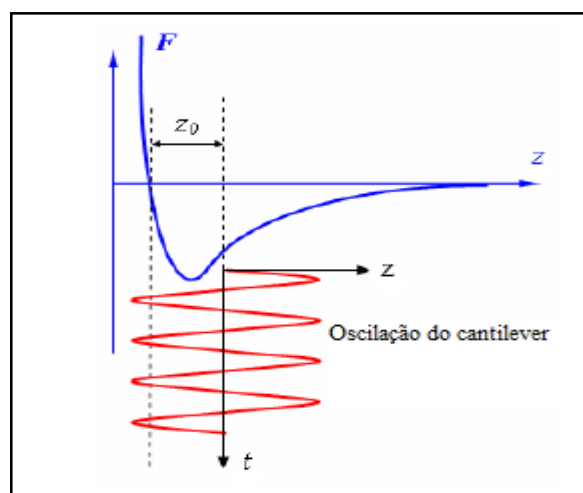


Figura 2.23: Diagrama de força-distância e oscilação do cantilever no modo semi contato.³⁴

Durante a varredura de uma superfície, as mudanças da amplitude e fase da oscilação do cantilever são registradas. A interação do cantilever com a superfície no modo semi contato consiste nas forças de Van der Waals, adicionadas às forças elásticas que atuam durante o contato com a superfície. Seja z_0 a distância coberta pela ponta da posição de equilíbrio até o contato com a superfície, onde a origem da coordenada z é a superfície da amostra. Note que o modo semi contato é realizado somente quando a distância z_0 é menor do que a amplitude de oscilação do cantilever (Figura 2.23).

A teoria do modo semi contato é muito mais complexa do que a teoria do modo não contato, pois neste caso o movimento descrito pelo cantilever é essencialmente não linear. Porém, as características deste modo são similares às do modo não contato, ou seja, a amplitude e a fase da oscilação do cantilever dependem da interação da ponta com a superfície. Então, neste modo a dureza local da amostra tem influência na amplitude e na mudança de fase.

3. Litografia

A litografia, ou literalmente escrita em pedra, é uma técnica antiga que foi desenvolvida há mais de 100 anos pela indústria gráfica. Foi inventado por Alois Senefelder em 1796. É um método utilizado para imprimir textos ou imagens sobre uma superfície lisa como o papel ou outro material. Hoje a litografia vem sendo usada e aperfeiçoada pela indústria eletrônica de semicondutores, para a microfabricação de circuitos integrados e sistemas microeletromecânicos. Logo após ter sido usada e aperfeiçoada por estas indústrias chegou a produzir dispositivos com 250 nm e em menos de 4 anos as dimensões chegaram a 100 nm. Mas a primeira aplicação destes dispositivos num processador mais moderno de 8 bits, foi só em 1972 e usava 3500 transistores de 10 μm cada um. Depois de dez anos o Intel 286, já usava 134000 destes dispositivos com 1,5 μm cada um. O primeiro processador Pentium em 2002, já continha três milhões destes dispositivos. No Pentium 4 eram 44 milhões e sua dimensão foi para 130 nm. Recentemente foi lançado o Playstation 3 que possuem 234 milhões destes dispositivos com 45 nm cada um. Os transistores, elementos básicos dos circuitos integrados são constituídos de padrões de filmes finos de metais, dielétricos e semicondutores depositados sobre um substrato, sendo o silício o material mais usado atualmente. Os padrões que representam as partes funcionais eletrônicas dos dispositivos são definidos sobre o substrato. A litografia utilizada por estas indústrias consiste em imprimir sobre o substrato um padrão já existente em vidro ou metal (máscara) ou na memória de um computador, dependendo do tipo de litografia. Isto se faz através do uso de um material chamado resiste que é sensível a incidência de um feixe de radiação ultravioleta, ou de raios-X, ou de elétrons, ou mesmo de íons. Cada caso define um tipo deferente de litografia: fotolitografia, litografia por raios-X, por feixe eletrônico e por feixe iônico respectivamente. A seguir são descritas sucintamente cada uma delas e com maiores detalhes a nanolitografia utilizando sonda do AFM.

3.1 Fotolitografia

A fotolitografia, uma das principais tecnologias associadas à fabricação de semicondutores, envolve a impressão de um padrão sobre uma superfície. A litografia ótica ou fotolitografia, que tem sido a técnica predominante desde o advento dos semicondutores, é a capacidade de produzir padrões abaixo de 100 nm com o uso de radiação com comprimento de onda muito curto (atualmente 193 nm). No processo de litografia ótica, por meio do qual os componentes são "impressos" nos chips⁵⁸. O resultado são linhas bem definidas e perfeitamente espaçadas.

São muitos os passos envolvidos no processo de fotolitografia como, por exemplo, a limpeza da amostra; formação da camada de barreira; aplicação do fotoresiste; alinhamento da máscara; exposição e desenvolvimento. A seguir são descritos os principais passos na litografia para construção de um transistor simples. A (Figura 3.24) ilustra um esquema resumido desse processo.

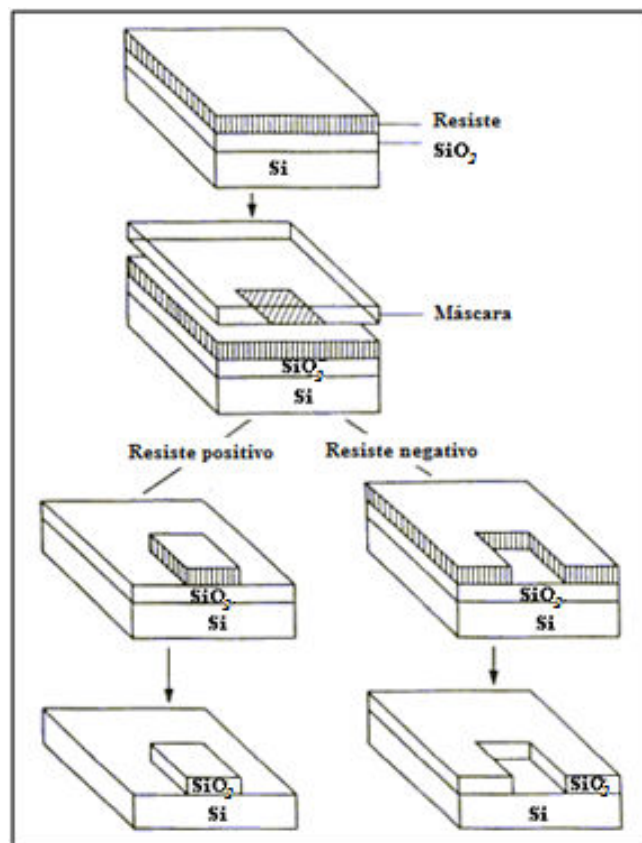


Figura 3.24: Esquema do processo de fotolitografia.

No primeiro passo, as lâminas são limpas para remover partículas de material, bem como qualquer rastro e impurezas orgânicas, iônicas, e metálicas. Depois da limpeza, o dióxido de silício, que serve como uma camada de barreira é depositado na superfície da lâmina. Depois disso o fotoresiste é aplicado na sua superfície e a amostra é colocada numa centrífuga de alta velocidade. Esta técnica que é conhecida como “Spin Casting”, produz uma camada uniforme e fina de fotoresiste sobre a lâmina de silício.

Existem dois tipos de fotoresiste: o positivo e o negativo. O resiste positivo ao ser exposto a luz ultravioleta, muda a sua estrutura química, tornando-o mais solúvel ao revelador. Então, o resiste exposto é retirado pela solução do revelador, sobrando uma janela do material não exposto a luz. Desta maneira a máscara, contém uma cópia exata do padrão que ficou na lâmina de silício.

O resiste negativo se comporta de maneira oposta. Exposição à luz UV torna-o mais difícil de ser dissolvido. Então o revelador remove apenas a porção não exposta à luz UV. Desta maneira a máscara contém o inverso (ou negativo fotográfico) do padrão a ser transferido. A (Figura 3.24) mostra as diferenças de padrões gerados com uso de resiste positivo e negativo.

O resiste negativo foi o primeiro a ser usado no processamento de circuitos integrados, mas o resiste positivo tornou-se gradualmente mais difundido, pois oferece um controle melhor das características geométricas dos padrões produzidos. O resiste positivo é agora o tipo predominante usado na fabricação de circuitos integrados.

Depois de remover as partes mais solúveis da camada fotossensível (o resiste) através de um banho químico, temos algumas áreas do dióxido de silício expostas, e outras que continuam cobertas pelo que restou do resiste.

A lâmina de silício passa por um novo banho químico (baseado em compostos diferentes), que remove as partes do dióxido de silício que não estão protegidas pela camada fotossensível. Sendo que o restante continua intacto.

Finalmente, é removida a parte que restou da camada fotossensível. Como temos substâncias diferentes, é possível remover uma camada de cada vez, ora o

dióxido de silício, ora a própria camada fotossensível. Com isto é possível criar as estruturas necessárias para formar os transistores.

Cada transistor é formado por várias camadas, dependendo do projeto do processador. Neste exemplo, temos um transistor simples, mas os processadores atuais utilizam um número muito maior de camadas, mais de vinte em alguns casos, dependendo da densidade que o fabricante pretende alcançar.

Dependendo da radiação que vai incidir sobre o resiste podemos definir os tipos de fotolitografia, definindo também o limite de resolução (ultra-violeta, elétrons, raios-X, íons). As menores estruturas que podem ser fabricadas pelo processo de fotolitografia são limitadas pelo tipo de radiação utilizado. Esse limite está em torno de 45 nm.

3.2 Litografia por feixe de elétrons

A litografia de feixe de elétrons utiliza um feixe de elétrons em vez da luz ultravioleta, assim conseguimos uma resolução melhor, mas necessitamos de alto vácuo, por isso, é mais utilizada na fabricação de máscaras que serão usadas na litografia óptica. O comprimento de onda de um feixe de elétrons é menor que o de um feixe de luz ultravioleta, possibilitando a inscrição de um padrão com mais detalhes. Devido à irradiação dos elétrons, localmente o material muda de propriedade, o que pode ser utilizado para fazer a remoção da camada superficial do material (*etching* selectivo)⁵⁹. Esta remoção pode ser conseguida recorrendo a substâncias químicas que dissolvem ou corroem a superfície ou a fortes fontes de energia que quebram as ligações moleculares, tais como feixes de elétrons. As partes da superfície que se quer manter e resguardar deste processo de *etching* são protegidas previamente com uma máscara resistente a este processo, mantendo assim intactas as áreas desejadas.

3.3 Litografia por raios-X

A litografia por raios-X faz uso de um feixe paralelo de raios-X gerado num cíclotron. Um feixe de raios-X oferece uma maior capacidade de penetração na camada resistente do material em comparação com as outras técnicas de litografia, possibilitando a fabricação de nano estruturas tridimensionais. Esse tipo de litografia é usado para gerar estruturas de até algumas centenas de angstroms, mas requer uma complexa máscara de absorção.

A máscara consiste de uma membrana transparente a raios-X e que suporta um filme com um padrão feito de um material que absorve fortemente os raios-X. A máscara é colocada sobre o substrato recoberto com um resiste sensível à radiação. Uma fonte de raios-X produzidos por um cíclotron focalizados sobre um alvo ilumina a máscara projetando sobre o filme de resiste sensível a sombra dos raios-X absorvidos. Este é o único esquema realizável com raios-X, uma vez que, lentes e espelhos para colimação são impossíveis de serem fabricados⁶⁰.

3.4 Litografia por feixe de íons

A litografia por feixe de íons é importante na litografia na faixa nanométrica. Ela pode ser usada para gravar diretamente sobre o substrato, como também para a geração de máscaras. Deste modo ela poderá substituir a litografia por feixe de elétrons. Ela pode ser também usada para a implantação de íons ou para o desgaste do substrato. Camadas de óxido podem ser gravadas diretamente sem o uso de resiste, devido a elevadas taxas de ataque, proporcionadas pelo feixe de íons. Os feixes de íons focados podem ser usados para exposição de resistes e para mudar as propriedades elétricas e mecânicas de semicondutores através da implantação de íons.

3.5 Nanolitografia usando AFM

Nanolitografia refere-se à fabricação de estruturas em escala nanométrica, ou seja, desde o diâmetro de um átomo até dezenas de nanômetros. A nanolitografia é usada principalmente na fabricação de circuitos integrados feitos de material semicondutor.⁶¹ O transistor foi o primeiro dispositivo que utilizou esta escala. A forma mais comum é um interruptor simples, o transistor de efeito de campo (FET). Logo após sua invenção chegou a ter um comprimento de apenas 250 nm e em menos de 4 anos as dimensões chegaram a 100 nm. O primeiro processador Pentium tinha três milhões de FETs.⁶² Já no Pentium quatro eram 44 milhões. Hoje o FET evolui lentamente pelas melhorias na litografia óptica. Com o desenvolvimento de novas tecnologias estes dispositivos serão cada vez mais aperfeiçoados. Isto acontecerá quando as suas dimensões estiverem reduzidas abaixo dos 30 nm. Muitos especialistas acreditam que o limite da técnica tradicional de litografia óptica seja 30 nm. Dispositivos com essas dimensões requererão uma mudança revolucionária no processo de fabricação. Não está claro como estes dispositivos serão incorporados nos sistemas, mas está claro que devem ser desenvolvidas novas tecnologias para fabricar múltiplas cópias de estruturas em nanoescala.^{62,63}

Com o atual desenvolvimento dos mecanismos de nanoescala e a necessidade de criar dispositivos com dimensões cada vez menores em superfícies e as ferramentas atuais de litografia são inadequadas ou muito caras. A substituição por uma litografia com maior resolução torna-se fundamental.⁶⁴

A nanolitografia usando o Microscópio de Força Atômica (AFM) é uma tecnologia emergente, elogiada pelo seu potencial e pelo custo-benefício, para criar características menores do que 50 nm, ou ainda abaixo de 10 nm, em silício ou em outros substratos. Porém, a reprodução de características na superfície de amostras ainda é uma questão a ser investigada pelos pesquisadores para alcançar o potencial desta ferramenta.⁶⁴

Litografia usando o AFM utiliza pontas eletricamente condutoras para realizar oxidação anódica criando características na superfície alvo. Devido à umidade atmosférica ambiente, a camada de água existente na superfície do

substrato fornece o oxigênio necessário à oxidação⁶⁵. Um menisco de água é formado entre a ponta e a amostra devido à pequena distância (ao redor 5 nm) entre eles. Uma voltagem é aplicada na ponta para gerar um campo elétrico forte na ordem de 10^9 V/m que causa a difusão dos íons hidróxidos, direcionando esses íons do menisco de água para a superfície (Figura 3.25).⁶⁴

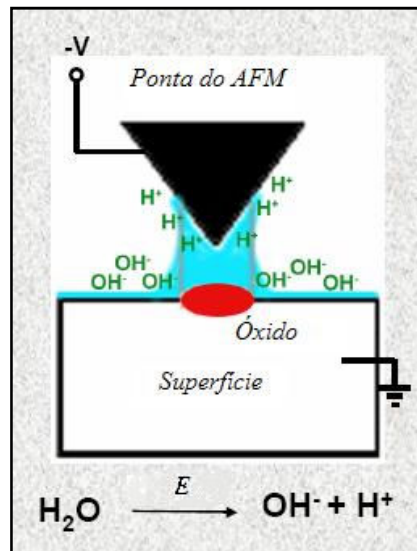


Figura 3.25: Esquema da dissociação do H₂O.⁶⁴

Usando o modo semi-contato durante a oxidação promove uma vida útil longa da ponta e uma boa reprodução dos padrões na superfície do substrato. A largura e altura do padrão oxidado podem ser variadas mudando a voltagem aplicada na ponta, como também variando a força aplicada sobre a amostra, a velocidade de oxidação e a umidade. Para conseguir melhores resultados e com boa reprodução destes padrões, tem que ser usada uma ponta hidrofílica e um substrato hidrofóbico (Figura 3.26). Para ter padrões oxidados com dimensões reduzidas, devemos produzir oxidação em uma série de pontos, em lugar de linhas na superfície. Isto pode ser feito usando o modo semi-contato e posicionando a ponta próxima da superfície para formar um menisco de água entre a ponta e amostra. Este menisco pode ser estirado para limitar a difusão de íons hidróxido, assim resultando em padrões com dimensões mais reduzidas.⁶⁴

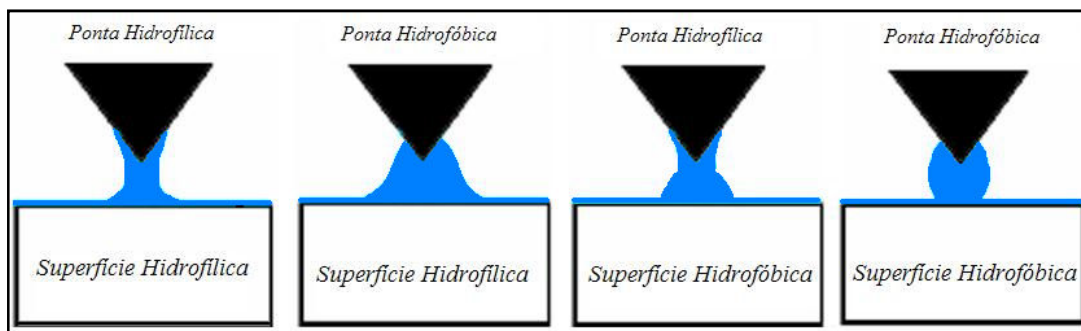


Figura 3.26: Esquema do menisco de água formado entre a ponta e a superfície.⁶⁴

Atualmente existe um vasto leque de técnicas diferentes denominadas por litografia. Por exemplo, a ponta de um microscópio de força atômica pode ser usada como “caneta”. Nesse caso a ponta é revestida por um filme fino de moléculas, que à medida que a ponta se desloca, as moléculas migram da ponta para a superfície formando um padrão nanoscópico na mesma (Figura 3.27). Este tipo de litografia é denominado litografia *dip-pen*.⁶⁶

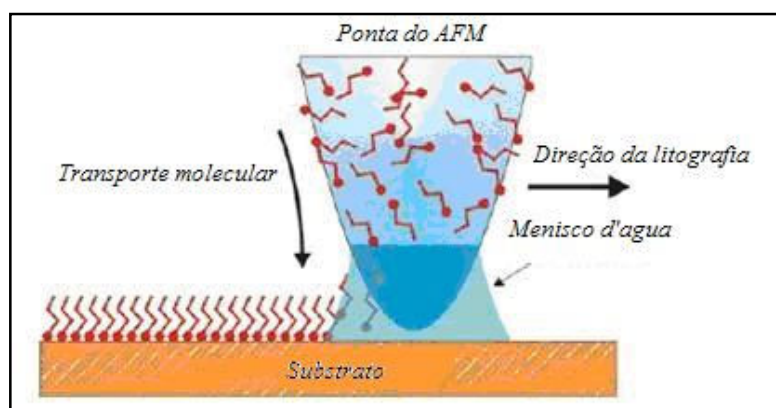


Figura 3.27: Esquema do funcionamento da litografia *dip-pen*.⁶⁶

Durante as duas últimas décadas, o interesse por nanolitografia e as físicas de nanoestruturas (estruturas com dimensões abaixo de 100 nm) aumentaram enormemente. O surgimento destas atividades foi influenciado pela invenção do microscópio de varredura por tunelamento (STM) e o microscópio de força atômica (AFM), que permitem fazer imagens com resolução atômica. A litografia de varredura por sonda (SPL) é uma área emergente da pesquisa na qual o STM ou AFM são usados para produzir padrões em escala nanométrica.⁶²

O material apresentado no livro de Marrian forma a base para muitos pesquisadores. McCord e Pease⁶⁷ no seu trabalho expuseram o resiste, a elétrons de baixa energia da ponta de varredura⁶⁸, onde eles escreveram linhas de 20-30 nm de largura com elétrons a 25 eV. Majumdar e colaboradores⁶⁹ usaram elétrons de uma ponta coberta por metal do cantilever para escrever linhas em polimetilmetacrilato (PMMA). Esse é um sistema versátil que é freqüentemente usado. Dagata e seu grupo⁷⁰ abriram um novo caminho quando mostraram que um intenso campo na ponta pudesse ser usado para oxidar seletivamente a superfície do silício passivado. Uma superfície do silício exposta ao ar formará uma camada de óxido com espessura de 20 Å. A formação do óxido nativo pode ser inibida através da superfície passivada com uma monocamada de hidrogênio. No processo descrito por Dagata o campo elétrico na ponta dessorve (ocorre dessorção, ou seja, libertação) os átomos de hidrogênio e expõe o silício limpo às moléculas de água. A oxidação da superfície exposta é aumentada pelo campo elétrico. O campo aumenta o crescimento produzindo uma camada de óxido com espessura de 40-50 Å. O padrão pode ser transferido para o substrato pela oxidação, que age como inibidor de posteriores oxidações ou ocorre ainda mais lentamente do que em silício em solução com KOH. Snow e Campbell⁷¹ em seu trabalho observaram que aumentando o campo elétrico aumenta a oxidação do silício. Eles fabricaram um transistor⁷². O desempenho deste dispositivo não era competitivo com dispositivos convencionais, no entanto, foi fabricado com litografia por sonda. Na ocasião esta forma de litografia foi limitada a padrões na superfície do silício cristalino, mas isso mudou com o trabalho do grupo de Kramer⁷³ da Philips. Eles mostraram que filmes amorfos de silício passivado poderiam ser oxidados seletivamente com o campo elétrico da ponta. Isso é a base para um sistema de litografia semelhante ao sistema convencional que emprega fotoresiste, já que silício amorfo pode ser depositado a temperaturas moderadas em vários tipos de substrato. Isto foi confirmado no trabalho de Minne e colaboradores⁷⁴ onde padronizaram filmes amorfos de silício para fabricar dispositivo. Foi um transistor de efeito de campo (n-MOSFET) com um comprimento de 0,1 µm, que estava além do alcance da litografia óptica da época. A qualidade do dispositivo era competitiva com dispositivos semelhantes fabricados com litografia de feixe de elétrons (EBL). O seu dispositivo possuía uma

condutância de 280 mS/mm, comparável com o valor de 500 mS/mm para dispositivos semelhantes feitos com EBL. Mais recentemente Minne⁷⁴ empregou uma fileira com dois cantileveres para fazer padrões no silício cristalino com o processo desenvolvido por Dagata.

Nos laboratórios de pesquisa da Nikon, Sugimura⁷⁵ ampliou o cenário quando informou que o titânio (Ti) poderia ser oxidado seletivamente com o campo elétrico da ponta da sonda de varredura. Este foi um processo de anodização semelhante ao processo que acontece quando a superfície é colocada em solução. A fonte das espécies que forma o óxido é uma fina camada de água na superfície da amostra. Novamente o óxido formado atua como limitador do óxido a ser formado. Matsumoto⁷⁶ usou a técnica para construir um transistor eletrônico simples (SET). Primeiro, depositou um filme de Ti de 15 nm de espessura, em um substrato isolante e usou o campo elétrico da ponta para oxidar um estreito canal no filme de Ti. O óxido penetrou por toda a espessura do filme. Matsumoto construiu um dispositivo com canais isolantes que cercam uma ilha central. Os canais oxidados eram de 15 nm de largura. Snow e Campbell⁷⁷ deram uma reviravolta no processo de anodização do Ti e estabeleceram que a oxidação pudesse ser controlada pelo sistema de realimentação (feedback). Eles depositaram um filme de Ti em um substrato isolante e fizeram linhas de 1 µm em um filme de metal com litografia óptica e então procederam a oxidação do metal com o campo elétrico da ponta. Varrendo com um campo elétrico alto converteram o Ti para óxido nas laterais do canal, diminuindo sua largura. O controle do sistema de realimentação (feedback) foi alcançado pelo monitoramento da resistência da linha, bem como a diminuição de sua largura. O aumento na resistência era a medida direta da largura da linha. Como a corrente que atravessa a linha era independente da corrente na ponta, isso poderia ser usado para monitorar a largura e fornecer um sinal para o circuito do sistema de realimentação. Quando a resistência alcançar o nível desejado na ponta, a oxidação termina, cessando a voltagem na ponta. Snow era capaz de produzir linhas controladas com menos de 10 nm de largura. Song e colaboradores⁷⁸ no Estado do Arizona descobriram que os filmes de cromo podem ser oxidados seletivamente com o campo elétrico da ponta. Mais tarde, Snow e colaboradores⁷⁹ informaram que o aumento do campo aumenta a oxidação, ou anodização, de filmes de alumínio. Eles

usaram o sistema de controle, mencionado acima, para fabricar um canal no Al de largura igual a um único átomo. Isto é seguramente o limite para qualquer outra forma de litografia.

As pesquisas avançaram, mas produção em larga escala ainda era uma questão a ser investigada. Para isso desenvolveram fileiras de cantileveres, colocados em paralelo, operando independentemente e varrendo com velocidades altas, seria a chave da inovação tecnológica. Alguns pesquisadores tiveram sucesso aumentando a velocidade de varredura por sonda para escrever usando um atuador piezoelétrico, em lugar do piezotubo usado em instrumentos comerciais do passado. Isto aumentou a frequência de ressonância do mecanismo de varredura em duas ordens de grandeza e contou com a capacidade de varrer com sonda a velocidades de 1 cm/s, em lugar das velocidades de 10-100 $\mu\text{m/s}$ desses instrumentos. Este sistema permitiu registrar imagens de grandes áreas. E usaram também o aumento da velocidade, junto com o paralelismo, para aumentar o processamento do sistema de litografia.⁶²

No trabalho de Quate e colaboradores⁸⁰ de 1996 foi construído uma fileira de 50 cantileveres medindo 1 cm. Cada cantilever continha seu próprio atuador de alta velocidade e sensor, que significa que cada cantilever poderia ser operado independentemente dos outros. Quate usou quatro destes cantileveres para registrar imagens de alta velocidade. Porém para saltar de 4 para 50 cantileveres requereria controle automatizado por computador. Este foi um problema que limitou o progresso do seu grupo. Eles previram que uma fileira completamente funcional que medisse um centímetro seria um marco importante para a fabricação de dispositivos eletrônicos usando o AFM como ferramenta para a litografia. Eles notaram que 1 cm está na mesma escala dos Microchips de Circuitos Integrados (IC). E ainda conjecturaram que se pudessem estudar a imagem do total do chip em um tempo razoável, isto interessaria a indústria de semicondutor. A litografia de varredura por sonda teria potencial para ser um método simples e barato, capaz de escrever linhas com menos de 0,1 μm de largura. Usando a mesma tecnologia e as mesmas máscaras usadas na fabricação de circuitos integrados convencionais.

4. Metodologia

Neste capítulo são descritos os equipamentos e os procedimentos experimentais empregados ao longo do trabalho. Inicialmente é apresentado o microscópio de força atômica, a sonda utilizada, a câmara de controle de umidade e o processo de umidificação e desumidificação do ar no seu interior. Na seqüência, é descrita a amostra, os processos de clivagem e limpeza, os parâmetros variados no AFM no momento da oxidação e outros.

4.1 Microscópio de Varredura por Sonda NTEGRA

O laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da UFV está equipado com o microscópio de varredura por sonda modelo NTEGRA Probe Nanolaboratory (Figura 4.28), da Molecular Devices and Tools for NanoTechnology (NT-MDT).

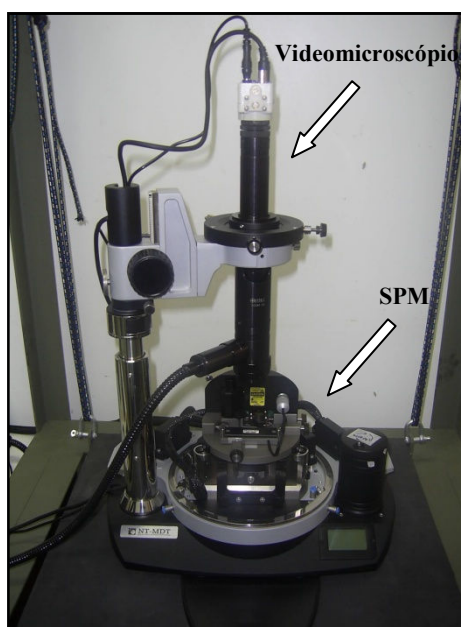


Figura 4.28: SPM modelo NTEGRA.

O equipamento foi montado sobre um sistema de amortecimento de vibrações externas, dotado de cordas elásticas presas no suporte do SPM (Figura 4.29).

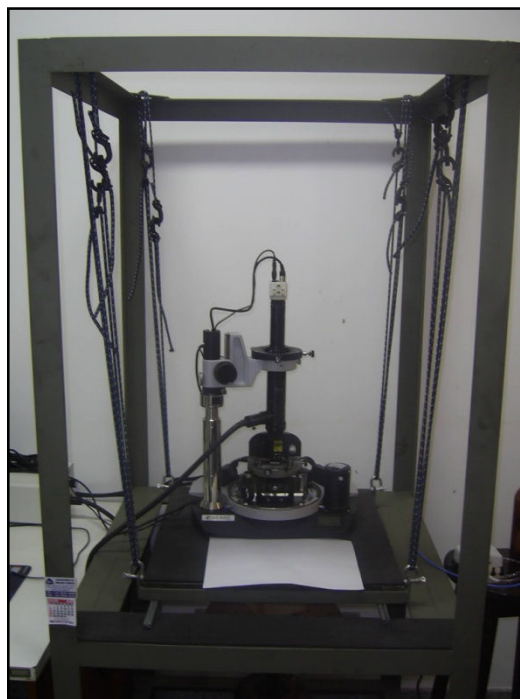


Figura 4.29: SPM e sistema de amortecimento.

O microscópio da NTEGRA (Figura 4.30) é muito versátil e pode ser operado em diferentes modos para executar tarefas as mais variadas no campo da microscopia de varredura por sonda. É capaz de executar mais de 40 modos de medida, o que permite analisar propriedades físicas e químicas da superfície com alta precisão e resolução. É possível fazer experiências no ar, como também em líquidos e em ambiente controlado. No ar ele pode ser usado nos seguintes modos de medidas: AFM (contato, semi-contato e não contato), microscopia de força lateral, imagem de fase, modelação de força, imagem de força de adesão, litografia de força e de corrente (oxidação anódica local) com AFM, STM, litografia usando STM, microscópio de força magnética, microscopia de força eletrostática, microscopia de varredura por capacitância, microscopia de varredura Kelvin, entre outros. Em líquidos pode ser usado nos seguintes modos: AFM (contato e semi-contato), microscopia de força lateral, imagem de fase, modulação de força, imagem de força de adesão, litografia com AFM. Possui um microscópio óptico acoplado (Figura

4.28) com resolução de 1 μm , com campo de visão que vai de 4,5 até 0,4 mm de diâmetro, que auxilia na aproximação inicial entre sonda e amostra e também na localização da região a ser analisada.

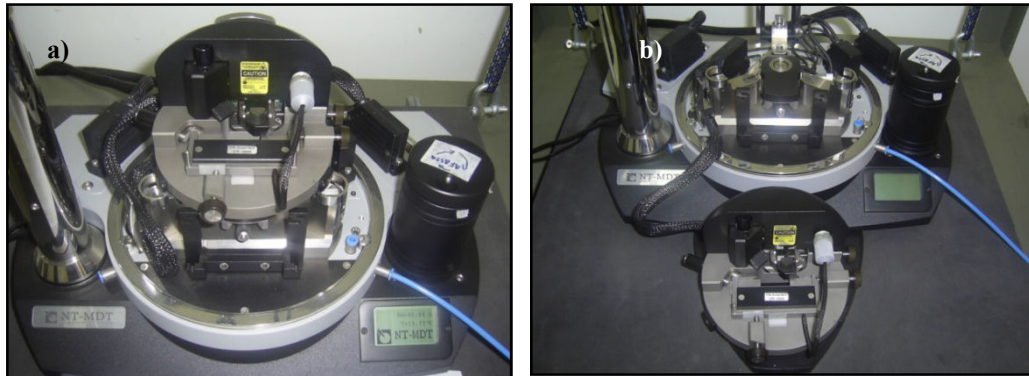


Figura 4.30: a) SPM montado no modo AFM e b) AFM com cabeça de medida removida.

O microscópio da NTEGRA é ideal para investigar amostras com resolução extremamente alta (nível atômico-molecular). Permite analisar amostras de até 40 mm de diâmetro e 15 mm de altura, com até 100 g. O escâner instalado no microscópio (Figura 4.31) é o tubular, sendo que o seu alcance máximo é de $(100 \times 100 \times 10) \mu\text{m}^3$. A resolução lateral (XY) está entre 0,05 e 1 nm e a resolução vertical (Z) está entre 0,005 e 0,01 nm. Há um sensor de controle (closed loop) que localiza o real deslocamento do escâner e compensam imperfeições da piezocerâmica como a não-linearidade, creep e histerese. Este controle é importante para fazer manipulações e litografias.

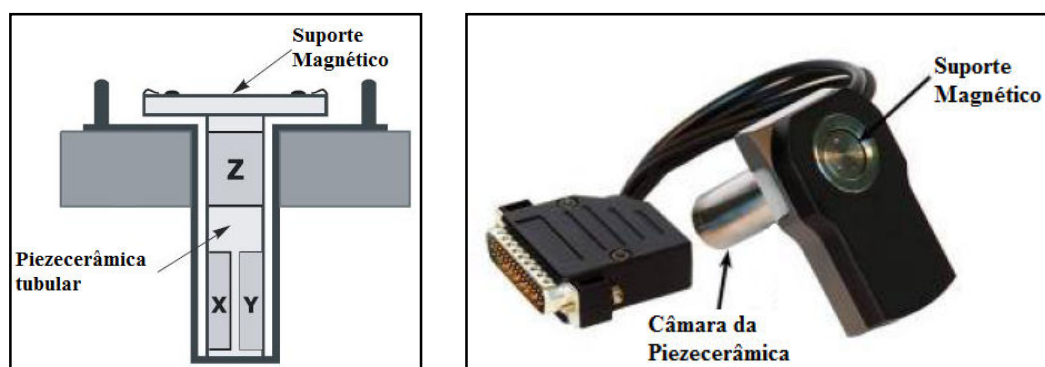


Figura 4.31: Esquema interno e escâner do AFM.⁵⁷

Todas as experiências realizadas neste trabalho foram no modo semi-contato com o uso de uma câmara de controle de umidade. A cabeça de medida possui um porta-sonda como mostra em destaque a Figura 4.32.

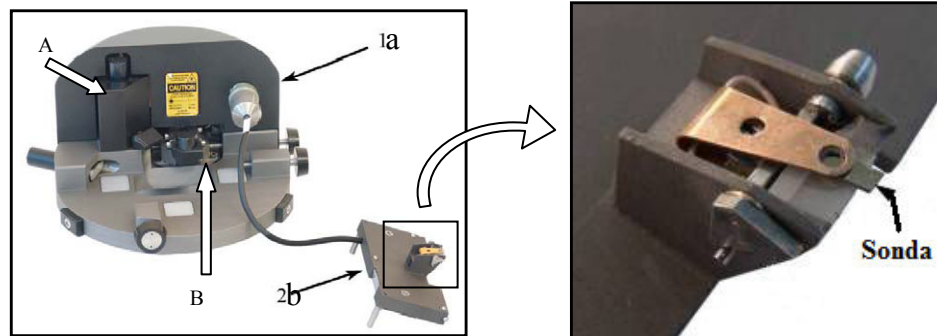


Figura 4.32: a) Cabeça de medida com laser (A) e fotodetector (B); b) Porta sonda com sonda.⁵⁷

O cantilever de silício (Figura 4.33) usado é o retangular de constante de força média e frequência de ressonância respectivamente iguais a 5,5 N/m e 150 kHz, possuindo uma camada de ouro para aumentar as propriedades refletivas e uma ponta recoberta por uma camada condutora de carbeto de tungstênio (W_2C).

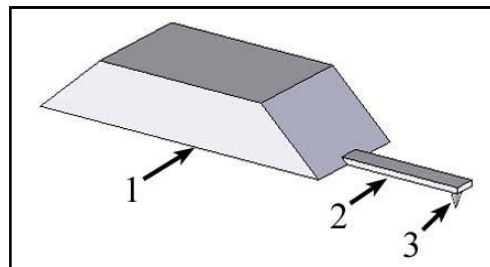


Figura 4.33: Sonda composta por: 1) chip; 2) cantilever; 3) ponta.⁵⁷

4.2 Operação do AFM

Nesta seção são descritos os procedimentos de preparação gerais para executar medidas e litografia com AFM.

4.2.1 Instalação da sonda

Para instalar ou trocar a sonda, o porta sonda deve ser removido e colocado próximo da cabeça de medida sem desconectar o cabo como na Figura 4.34.



Figura 4.34: Cabeça de medida e porta sonda.

E para colocar ou trocar a sonda deve-se girar a trapézio para erguer a haste, então colocar a sonda cuidadosamente a sonda sob ela e finalmente girar o trapézio para prender a sonda sob a haste como podemos ver na Figura 4.35. Após a instalação da sonda o próximo passo é o ajuste do sistema de detecção da deflexão do cantilever.

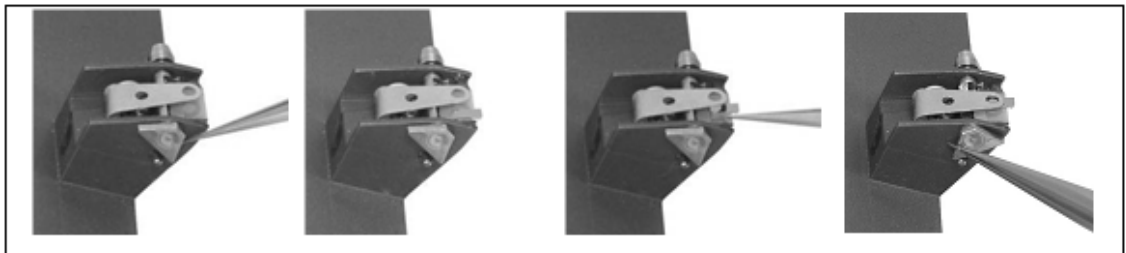


Figura 4.35: Seqüência de instalação da sonda.⁵⁷

4.2.2 Ajuste do sistema de detecção da deflexão do cantilever

Para ajustar o sistema de detecção da deflexão do cantilever, primeiro deve-se abrir o programa de controle do AFM, em seguida ligar o módulo de controle e

executar o programa “Nova.exe”, assim aparecerá a tela de controles como na (Figura 4.36).

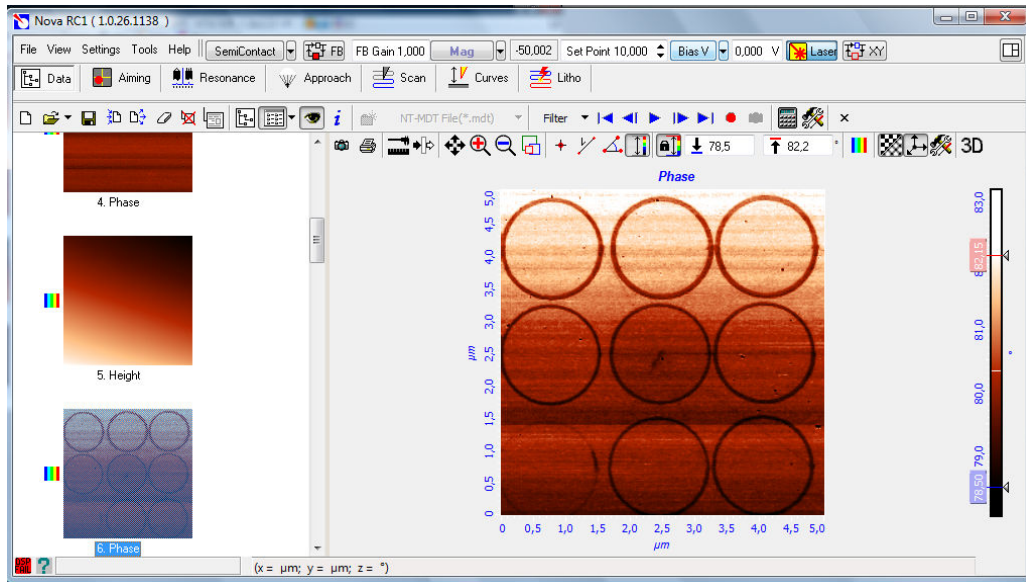


Figura 4.36: Tela de controles do AFM.

Para ajustar o feixe do laser deve-se alinhá-lo sobre a extremidade do cantilever e para isso a cabeça de medida, onde está instalado o porta-amostra, têm quatro parafusos, sendo que dois parafusos (1 e 2) ajustam a sonda e dois parafusos (3 e 4) ajustam o fotodiodo como mostra a Figura 4.37.

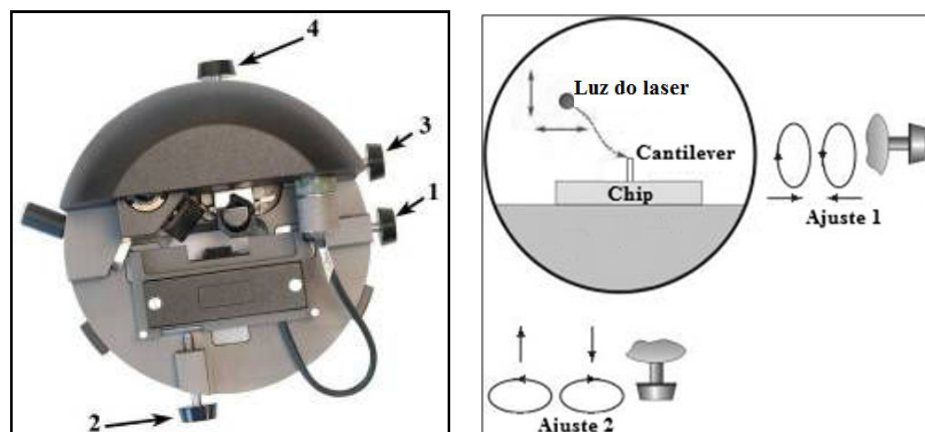


Figura 4.37: Cabeça de medida e em destaque os parafusos de ajustes do feixe do laser.⁵⁷

Utilizando os parafusos (1 e 2), o alinhamento do laser sobre o cantilever retangular ocorre quando temos um padrão de difração como mostrado na Figura 4.38.

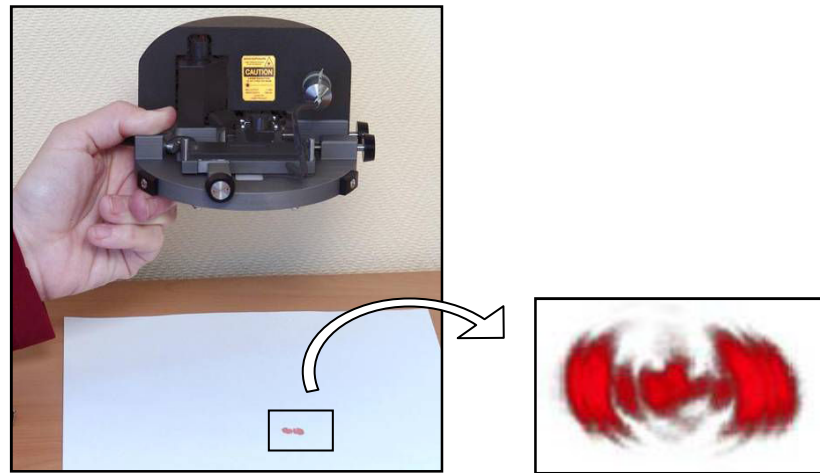


Figura 4.38: Padrão de difração.⁵⁷

Para ajustar a posição do laser em relação ao fotodiodo, deve-se abrir na tela de controles o comando *Aiming* como indicado na Figura 4.39. Usando os parafusos 3 e 4 ajusta-se o fotodiodo para que o feixe do laser refletido do cantilever, intercepte sua parte central.

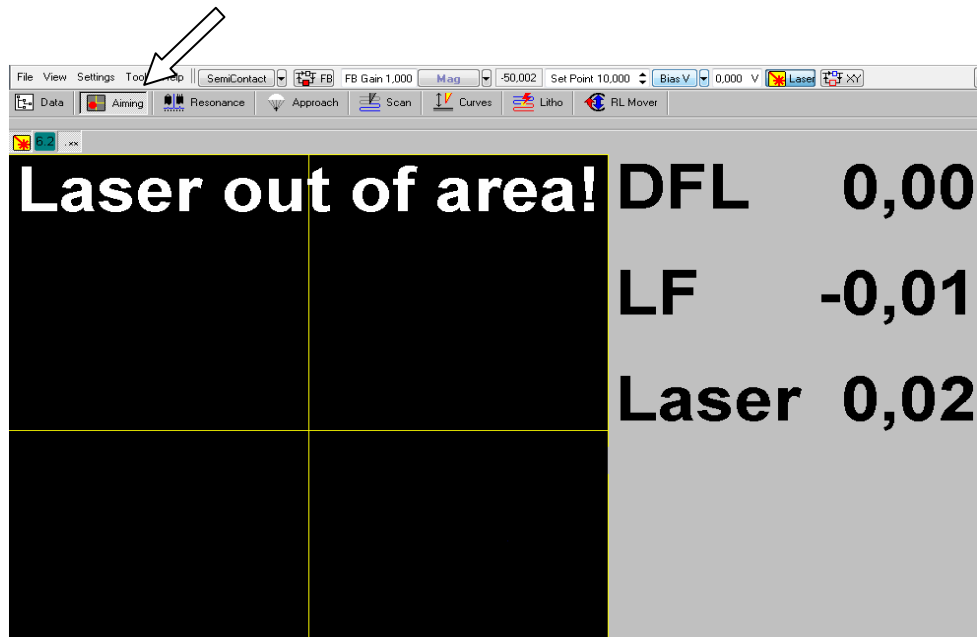


Figura 4.39: Painel com a tela de indicação do sinal do fotodiodo.

Os valores dos sinais da DFL (deflexão) e da FL (força lateral) devem estar próximos de zero e a magnitude total do sinal do laser deve estar entre 20 e 50 nA (Figura 4.40).

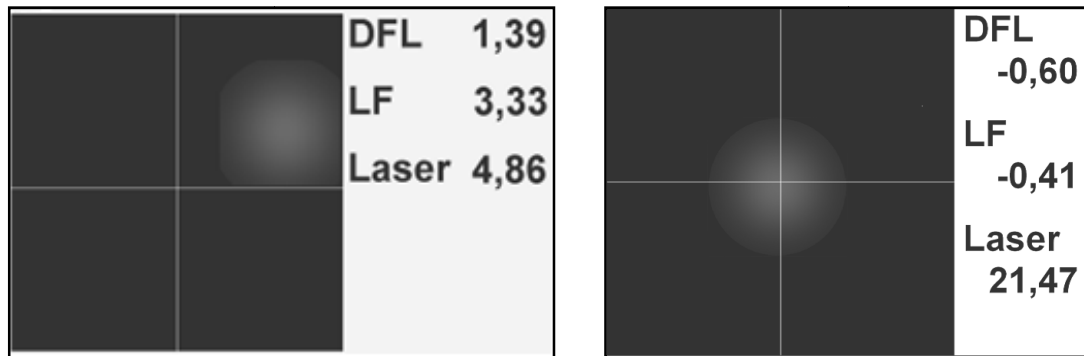


Figura 4.40: Sinal do feixe do laser refletido no fotodiodo.

Depois que o porta-sonda for ajustado e o fotodiodo alinhado (Figura 4.40), antes de colocar a amostra, deve-se alinhar o escâner com a cabeça de medida, de tal modo que a sonda seja posicionada no eixo do escâner, reduzindo a inclinação da superfície da amostra durante a varredura.

4.2.3 Montagem da amostra

O porta-amostra (Figura 4.41) utilizado nos experimentos é um suporte de safira com um eletrodo para o contato elétrico entre a amostra e a sonda.

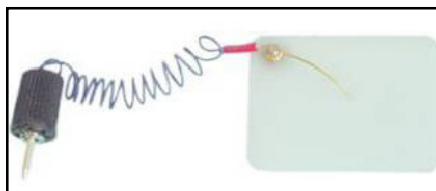


Figura 4.41: Porta amostra com contato elétrico.

A amostra é fixada com uma fita adesiva dupla face. Uma das extremidades do eletrodo (Figura 4.42) é colocado sobre a amostra e a outra extremidade é ligada

no microscópio. Assim pode-se variar a tensão entre a sonda e amostra, dentro do limite do microscópio NTEGRA que é de zero a 10 V.

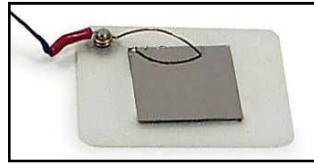


Figura 4.42: Porta-amostra com eletrodo sobre a amostra.

Um suporte é utilizado para prender o porta-amostra. Então este conjunto é colocado no centro do suporte magnético do escâner (Figura 4.43).

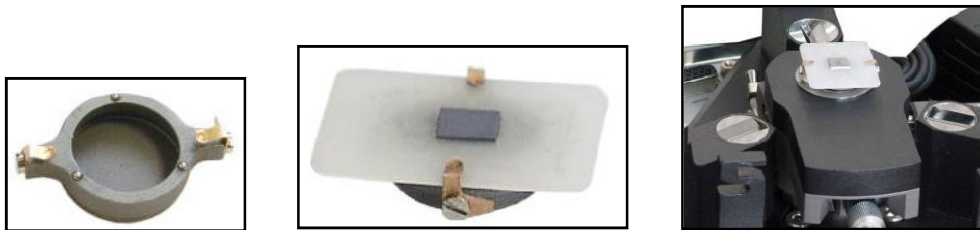


Figura 4.43: Suporte; suporte com porta amostra e escâner montado com o conjunto.⁵⁷

Agora, com a amostra e com a cabeça de medida nos seus lugares. Deve-se fazer uma aproximação inicial entre a sonda e a amostra, tomando cuidado para não danificá-las. Esta aproximação é manual e a distância entre a sonda e a amostra deve ser de 0,5 a 1 mm. Para isso o parafuso (1) da Figura 4.44, deve ser girado, sendo que girando-o no sentido horário a amostra e a sonda serão afastadas e girando-o no sentido anti-horário elas serão aproximadas.



Figura 4.44: AFM em destaque o parafuso que afasta e aproxima a amostra da sonda.⁵⁷

4.2.4 Preparando para medidas no modo semi-contato

Executados os procedimentos descritos nos itens anteriores deve-se selecionar o modo semi-contato na tela de controles como mostra a (Figura 4.45).

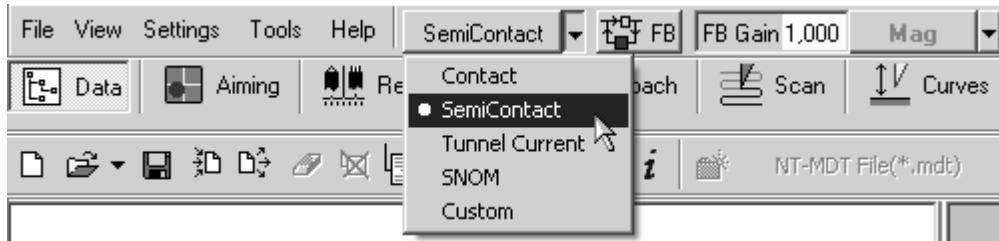


Figura 4.45: Parte da tela de controles e em destaque o comando a ser acionado.

Fixando a frequência do piezoatuador

O próximo passo é fixar a frequência de operação do piezoatuador e para isso é preciso acionar o comando como indicado na Figura 4.46, colocar a frequência de vibração do piezoatuador ressonância entre valores próximos da frequência de ressonância do cantilever utilizado e, assim, a procura da frequência será automática.

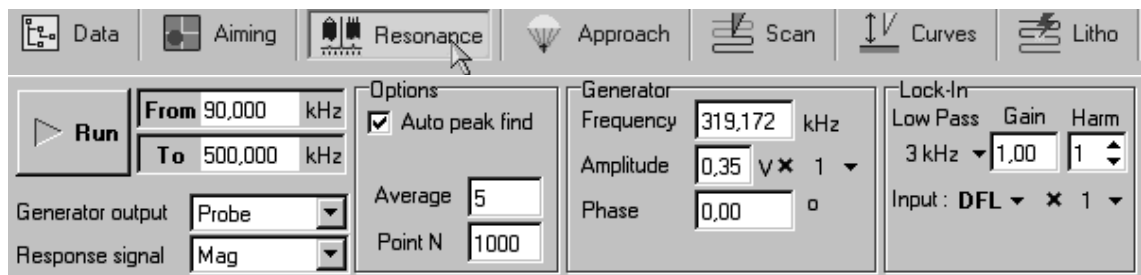


Figura 4.46: Parte da tela de controle em destaque os comandos da tela *Resonance*.

Como resultado desse procedimento aparecerá na tela um gráfico como o mostrado na Figura 4.47. Este gráfico relaciona a frequência do piezoatuador com a amplitude de oscilação do cantilever.

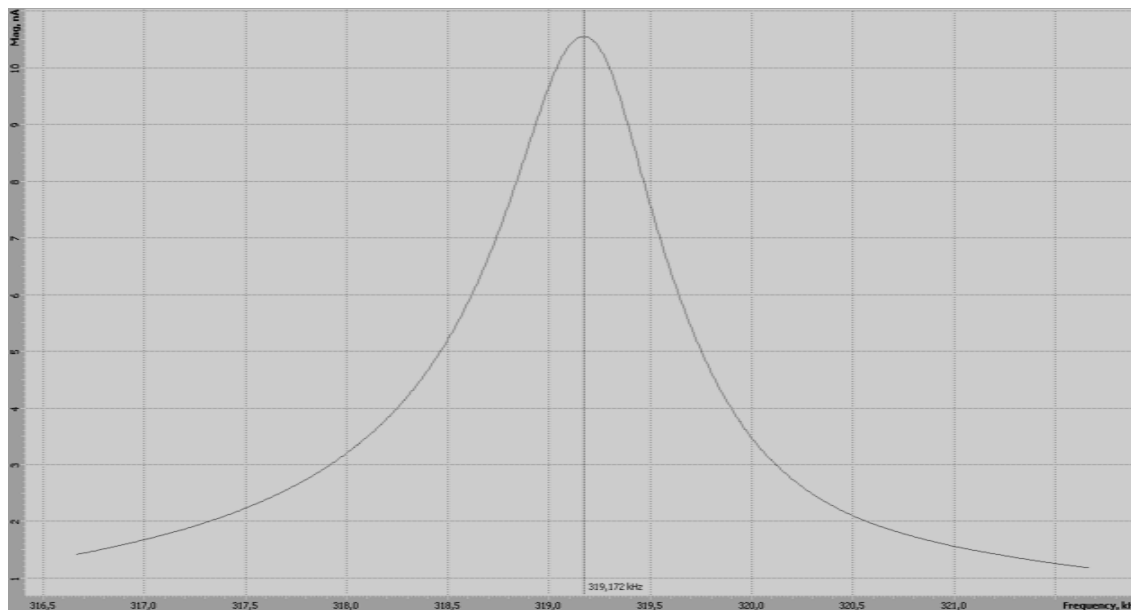


Figura 4.47: Representação gráfica da dependência entre a frequência e a magnitude.

Se a forma da curva de ressonância, especialmente próxima do cume, for semelhante aos exemplos da Figura 4.48, é necessário ajustar a amplitude de oscilação e ou o ganho do amplificador *lock-in*. Normalmente, aumentando a amplitude e diminuindo o ganho do amplificador estas distorções serão eliminadas.

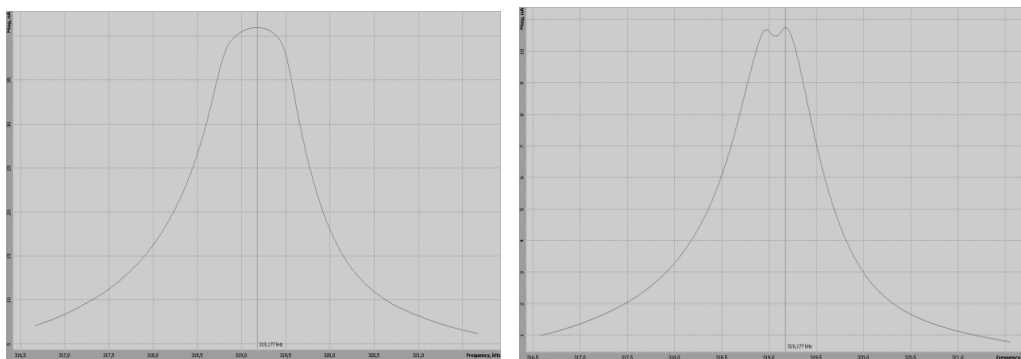


Figura 4.48: Representação gráfica da dependência entre a frequência e a magnitude.⁵⁷

Aproximação entre amostra e sonda

Depois da aproximação manual, deve-se selecionar *Approach* na tela de controle como mostrado na Figura 4.49 e acionar *Landing* para a aproximação automática entre a sonda e a amostra. O programa gasta de 10 a 30 segundos para

isso. Aparece durante esta etapa um gráfico como da Figura 4.50, indicando que o valor da magnitude, decresce até o nível do parâmetro *Set Point* (metade da magnitude total, quando acionado o botão *Auto Set Point*), nota-se que esta posição é aproximadamente igual à metade da variação da extensão do escâner, indicado também nesta mesma figura.

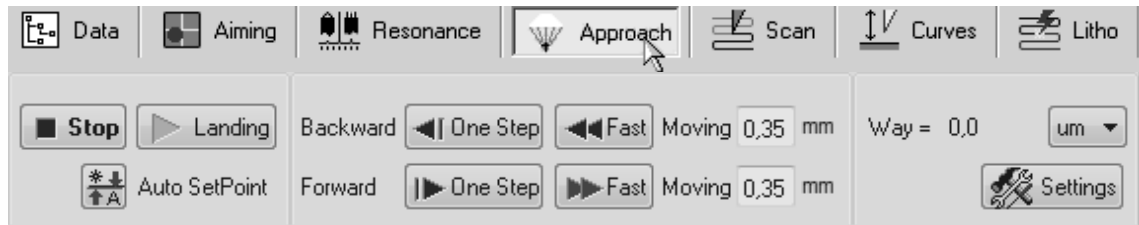


Figura 4.49: Parte da tela de controle em destaque o comando *approach*.

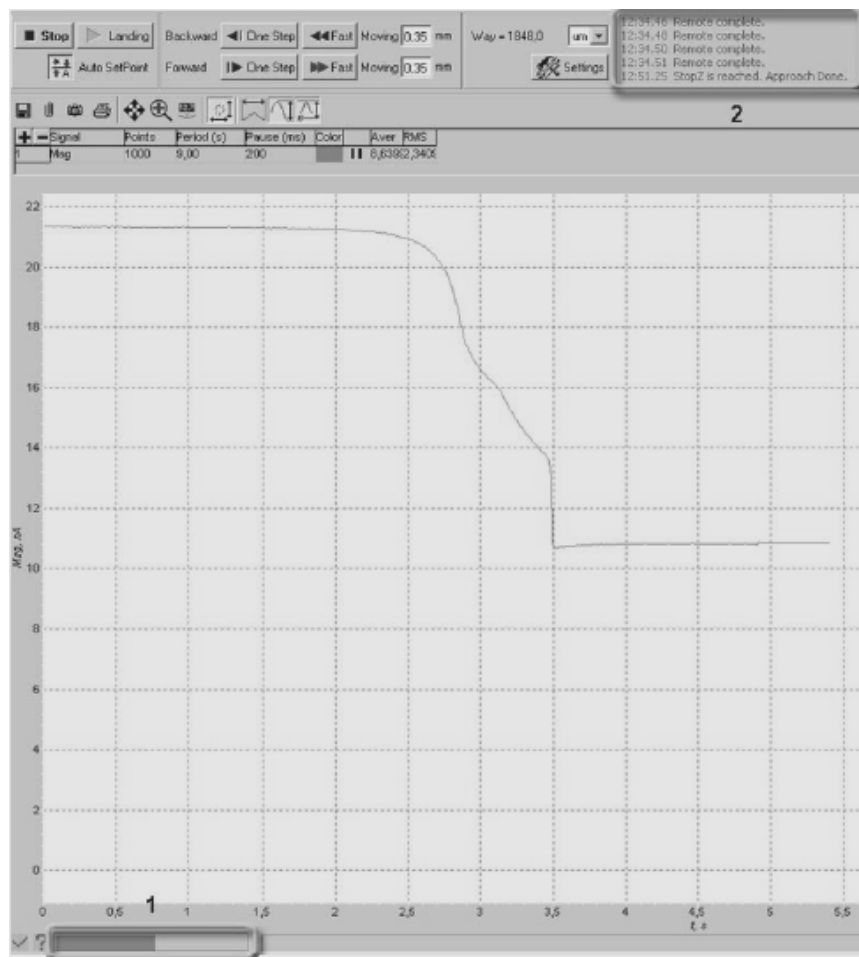


Figura 4.50: Tela *approach*: Indicador da extensão do escâner (1) e Relatório do processo de aproximação (2).

Quando este gráfico apresentar oscilações como representadas na (Figura 4.51) o valor do parâmetro *FB Gain*

Figura 4.52) deve ser reduzido até que as vibrações cessem. Normalmente o ganho do sistema de realimentação (FB Gain) deve ficar entre 0,5 e 0,7 e quando for preciso um valor menor, este nunca deve ser inferior a 0,3.

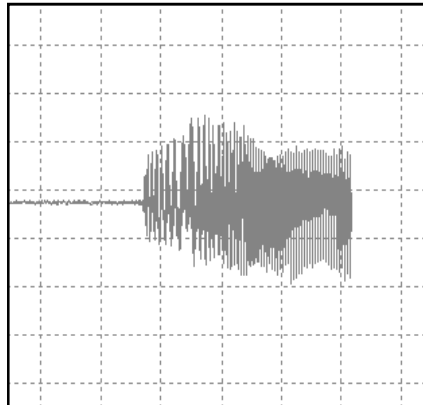


Figura 4.51: Parte da tela de controle. Em destaque o gráfico com oscilação.

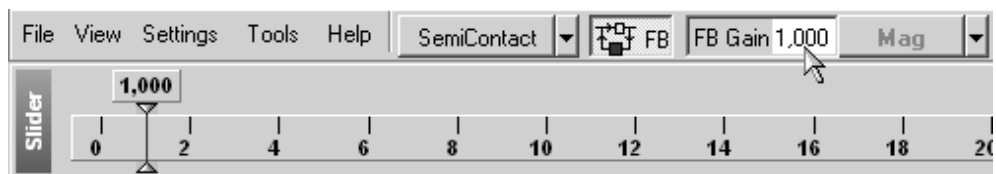


Figura 4.52: Parte da tela de controles. Em destaque o parâmetro *FB Gain*.

Parâmetros da varredura

Para começar a varredura no modo semi-contato, deve-se abrir a tela de controles como mostrada na Figura 4.53 e selecionar *Semicontact Topography* na lista *Mode*.

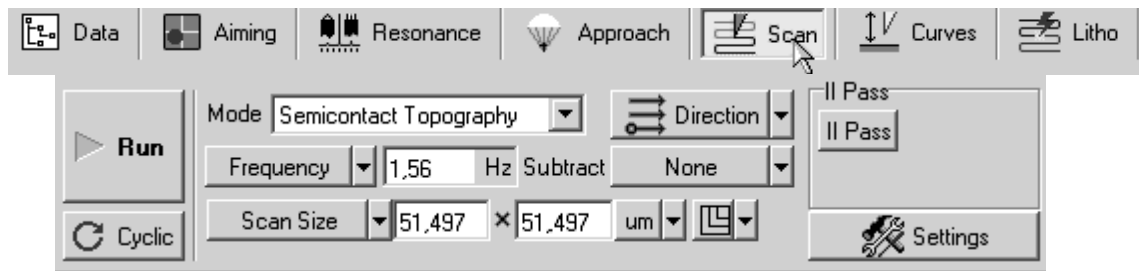


Figura 4.53: Parte da tela de controles. Em destaque os comandos *Scan*.

Os parâmetros da varredura que devem ser regulados são: a velocidade da sonda que normalmente é usada entre 110 e 430 $\mu\text{m/s}$, que corresponde a frequência da sonda entre 0,5 e 2 Hz e o tamanho da área, limitada pelo escâner no máximo em $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$. A varredura é feita automaticamente, sendo que se pode interromper a varredura a qualquer momento. Ainda durante a varredura podem ser alterados os valores do *Set Point*, do ganho do sistema de realimentação (*feedback*) e da velocidade de varredura influenciando a qualidade da imagem obtida.

Finalizando as medidas e salvando os dados

Terminando a varredura, deve-se afastar a amostra da sonda, para isso deve-se utilizar o comando *Approach* como representado na Figura 4.54.



Figura 4.54: Parte da tela de controles com os comandos *Approach*.

Para salvar os dados no disco rígido do computador, deve-se selecionar *File* – *Save* no menu principal. E salvar o arquivo com um nome seguido da extensão **.mdt*.

4.2.5 Litografia elétrica

A litografia elétrica é baseada no efeito produzido pelo campo elétrico na área de contato entre a ponta da sonda e a amostra. Quando um potencial é aplicado entre a ponta e a amostra isto pode ser suficiente para causar modificação da superfície local.

As amostras podem ser condutoras ou semicondutoras. Um porta-amostra com contato elétrico deve ser usado para aplicação de potencial entre a sonda e a amostra. As sondas de litografia elétrica com camada condutora de TiN, W₂C devem ser usadas.

Executando o comando *Litho* é mostrada a tela ilustrada na Figura 4.55. Esta tela permite escolher o modo de operação (*vector* ou *raster*), o método (*bias* ou *set point*), o padrão (*template*) e outros parâmetros como a frequência (ou velocidade de oxidação), o tamanho da área e os níveis de tensão aplicados durante a oxidação.

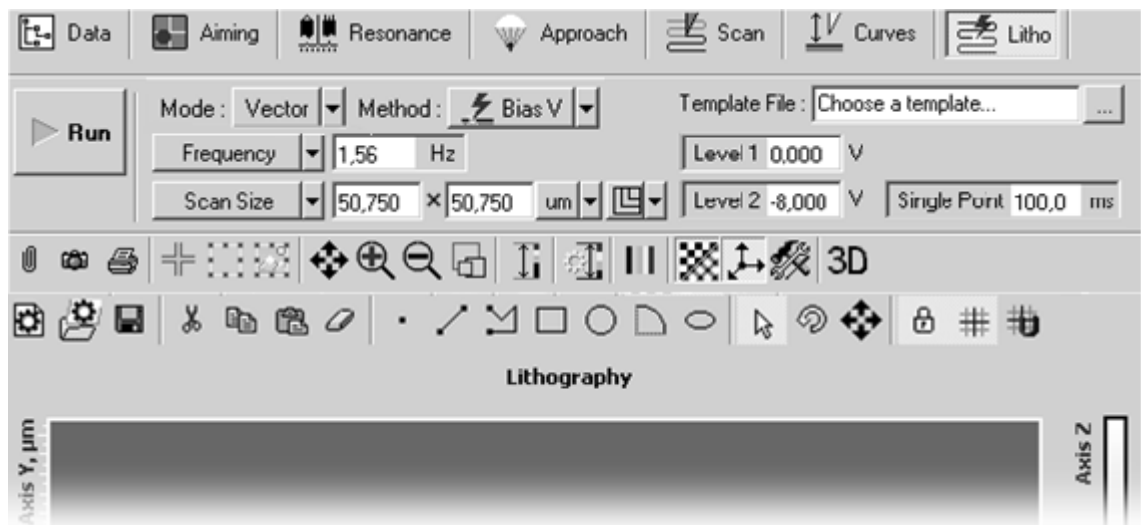


Figura 4.55: Tela de controles com os comandos da litografia.

Neste trabalho utilizamos o modo *vector* (que permite utilizar praticamente qualquer figura para gerar o padrão) e o método *bias* (que permite aplicar valores predefinidos de tensão durante a varredura para produzir a oxidação). Os parâmetros velocidade de varredura (frequência), intensidade de interação (valor do *set point* utilizado na aproximação em relação à amplitude de oscilação livre) e voltagem

aplicada entre a ponta e a amostra foram variados para investigar a sua influência nas características dos perfis oxidados.

4.3 Amostras

As lâminas de silício (111) de 76,2 mm de diâmetro, espessura de 508 μm , resistência elétrica de 0,015 Ω/cm , do tipo N e dopadas com antimônio, que foram utilizadas como substrato para os experimentos passaram por um processo de clivagem, sendo divididas em pequenas áreas quadradas de um centímetro de lado, como representado na Figura 4.56.

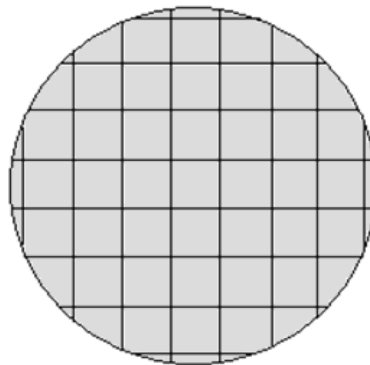


Figura 4.56: Representação de como foi dividida a lâmina de silício.

Antes da utilização, para a retirada de qualquer impureza e do óxido nativo de sua superfície, estas amostras passaram por um processo de limpeza no banho de ultra-som por cinco minutos em uma solução aquosa com 5 % de ácido fluorídrico.

4.4 Câmara para o controle de umidade

Um dos parâmetros importantes na oxidação anódica usando a sonda do AFM é a umidade relativa do ar, para um controle eficaz desta umidade se fez necessário a construção de uma câmara que isola o microscópio de força atômica do

ambiente externo e, por meio de válvulas, controla a umidade relativa do ar dentro desta câmara.

A câmara foi construída em PVC e aço. Um tubo de PVC foi torneado para ficar com as dimensões do encaixe que o AFM possui. Na base deste tubo foi colocado anel de borracha para a vedação. A superfície lateral e uma extremidade do tubo foram revestidas por uma folha de aço, sendo que foi deixada uma janela de vidro na parte superior para observação com o vídeo microscópio. A câmara tem 20 cm de diâmetro externo e 18 cm de altura. Além disso, foi colocada espuma na parte interna da câmara para absorver vibrações como pode ser observado na Figura 4.57 e na Figura 4.58.



Figura 4.57: Câmara para controle de umidade.

Pode ser observado na Figura 4.58 que o microscópio de força atômica possui dois orifícios independentes (A) e (B) de entrada e saída de gás, o que permite um ajuste dinâmico das condições de operação.

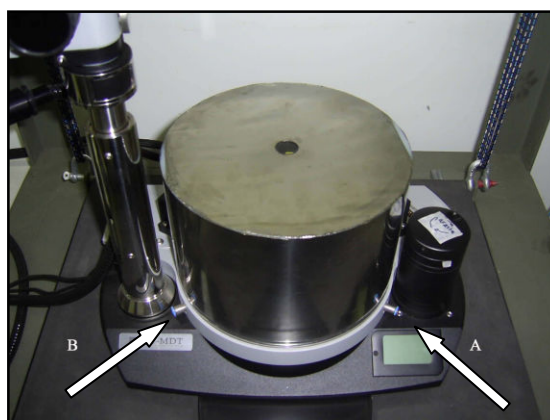


Figura 4.58: Câmara de controle de umidade. Em destaque orifícios de entrada e saída de gás.

Para o controle efetivo da umidade na região interna da câmara foram elaborados dois dispositivos: um umidificador e um desumidificador.

O umidificador (Figura 4.59) utiliza um compressor de ar para aquário que injeta ar dentro de um recipiente contendo água. O ar úmido que sai, vai por um tubo até um dos orifícios do AFM, umedecendo o ar de dentro da câmara. Usando um sistema de válvulas manuais conseguimos controlar a quantidade do ar úmido que é injetado, fazendo a umidade variar desde a umidade do ambiente externo até o limite suportado pelo AFM (85 % de umidade relativa do ar).



Figura 4.59: O umidificador

O desumidificador (Figura 4.60), que utiliza o mesmo compressor, que injeta o ar dentro de um recipiente contendo sílica. O ar seco que sai, vai por um tubo até um dos orifícios do AFM, desumidificando o ar de dentro da câmara. Usando o mesmo sistema de válvulas manuais conseguimos controlar a quantidade de ar seco que é injetado, fazendo a umidade variar desde a umidade do ambiente externo até o limite suportado pelo AFM (15 % de umidade relativa do ar).



Figura 4.60: O desumidificador

Foram feitos vários testes que verificam a eficácia destes dispositivos e estes serão apresentados no próximo capítulo. Usando-os podemos controlar a umidade de dentro da câmara com eficácia, dentro dos limites do microscópio de força atômica (entre 15 e 85 %) e mantê-la estável pelo tempo necessário para a realização dos experimentos.

5. Resultados e discussões

Neste capítulo são descritos os resultados e discussões dos experimentos. São apresentados: o processo de controle de umidade do microscópio de força atômica, o processo de procura do melhor local para a oxidação, bem como os problemas na realização da oxidação utilizando a sonda do AFM sobre silício, todo o mecanismo para encontrar a oxidação após corrosão com ácido fluorídrico e as influências da velocidade de oxidação, da tensão e da força aplicada entre a sonda e a amostra na oxidação.

5.1 Processo de controle de umidade

A oxidação anódica local é muito influenciada pela umidade relativa do ar e, devido a esta influência, a câmara construída para o controle de umidade passou por vários testes para verificar sua eficácia. A seguir são descritos estes testes.

O primeiro teste foi feito para verificar a rapidez com que o umidificador responde quando desejamos aumentar a umidade do ar de dentro da câmara. Sendo a temperatura e umidade relativa do ar do ambiente, respectivamente iguais a 27°C e 60%, o umidificador aumentou a umidade de dentro da câmara para 70% em 12 minutos (Tabela 5.1).

Na Tabela 5.1 e na Figura 5.61 estão relacionados os intervalos de tempo para atingir cada uma das umidades relativas do ar no interior da câmara usando o umidificador.

Δt (minutos)	0	5	12	26	53	107
UR (%)	60	65	70	75	80	85

Tabela 5.1: Evolução da umidade relativa do ar no interior da câmara usando o umidificador.

Foi observado que o umidificador responde melhor para aumentos de umidade próxima da umidade do ambiente do que para umidades mais elevadas. A seguir verificou-se o tempo para a umidade do ar de dentro da câmara voltar à umidade ambiente. Apenas bombeando ar ambiente, que mantinha os mesmo parâmetros anteriores, a umidade passou de 85% para 60% em 12 minutos. Foi observado que neste caso a desumidificação ocorre mais rapidamente do que a umidificação.

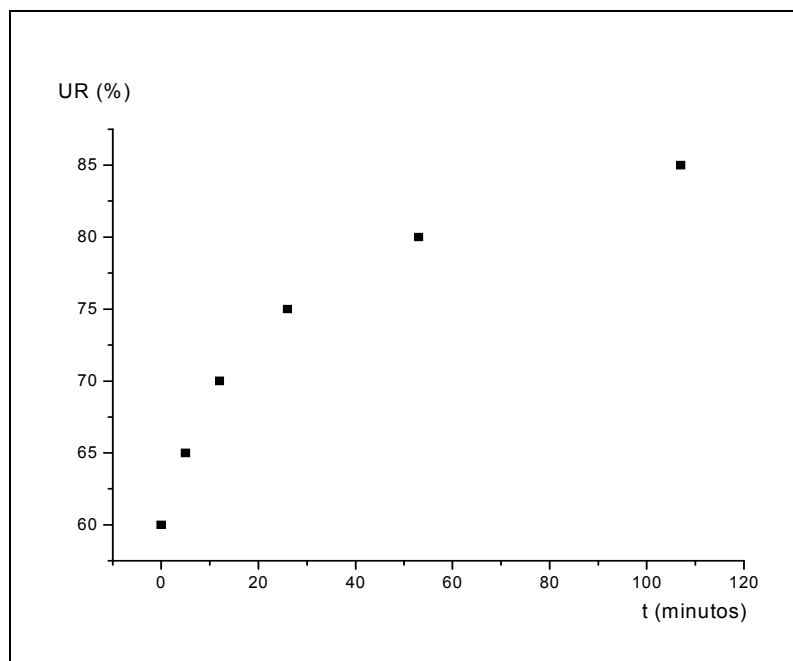


Figura 5.61: Gráfico da evolução da umidade no interior da câmara usando o umidificador

A seguir verificou-se o tempo de resposta do desumidificador. Sendo a temperatura e umidade relativa do ar ambiente, respectivamente iguais a 26 °C e 63 %, o desumidificador diminuiu a umidade para 43 % em 3 minutos [Tabela 5.2].

Na Tabela 5.2 e na Figura 5.62 estão relacionados os intervalos de tempo para atingir cada uma das umidades relativas do ar no interior da câmara usando o desumidificador.

Δt (minutos)	0	3	6	9	12	15	25	35	45	55	75	95
UR (%)	63	43	37	34	31	30	26	24	23	22	21	20

Tabela 5.2: Evolução da umidade relativa do ar no interior da câmara usando o desumidificador.

Foi observado que o desumidificador responde melhor para reduções de umidade próxima da umidade do ambiente do que para umidades mais baixas.

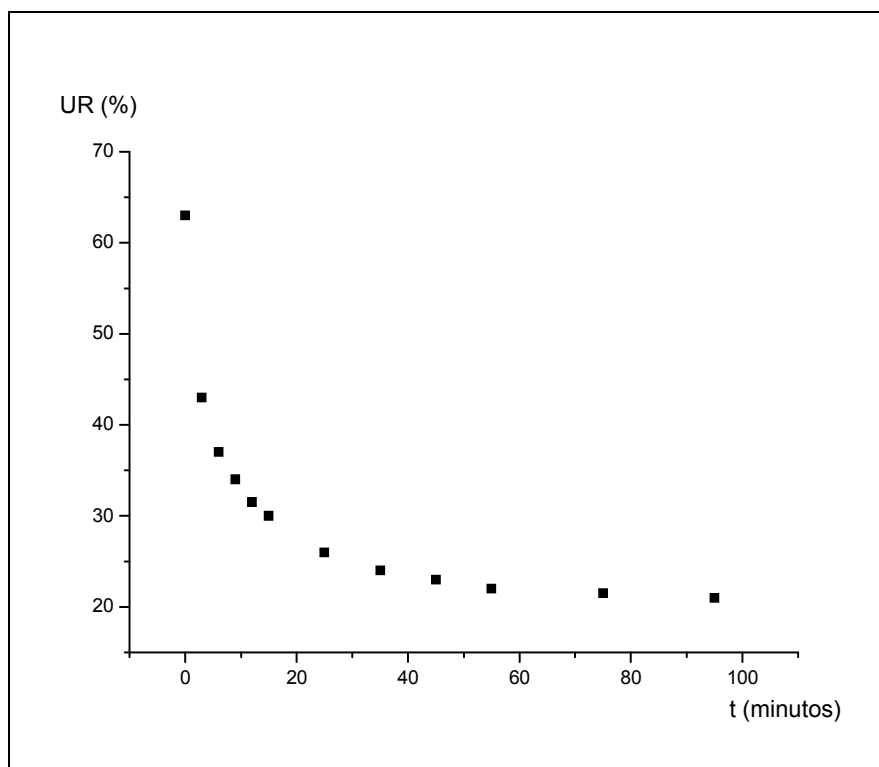


Figura 5.62: Gráfico da evolução da umidade no interior da câmara usando o desumidificador.

A seguir verificou-se o tempo para a umidade do ar de dentro da câmara voltar à umidade ambiente. Agora com temperatura e umidade relativa do ar do ambiente, respectivamente iguais a 26°C e 55%. A umidade no interior da câmara passou de 21% para 55% em aproximadamente 2 horas, apenas bombeando ar ambiente para o seu interior (Tabela 5.3).

Na Tabela 5.3 e na Figura 5.63 estão relacionados os intervalos de tempo para atingir cada uma das umidades relativas do ar no interior da câmara sem usar o umidificador.

Δt (minutos)	0	9	18	27	40	65	125
UR (%)	21	38,5	43,5	48	50	52	55

Tabela 5.3: Evolução da umidade relativa do ar no interior da câmara sem usar o umidificador.

Foi também observado neste caso [Figura 5.63] que a desumidificação ocorre mais rapidamente do que a umidificação.

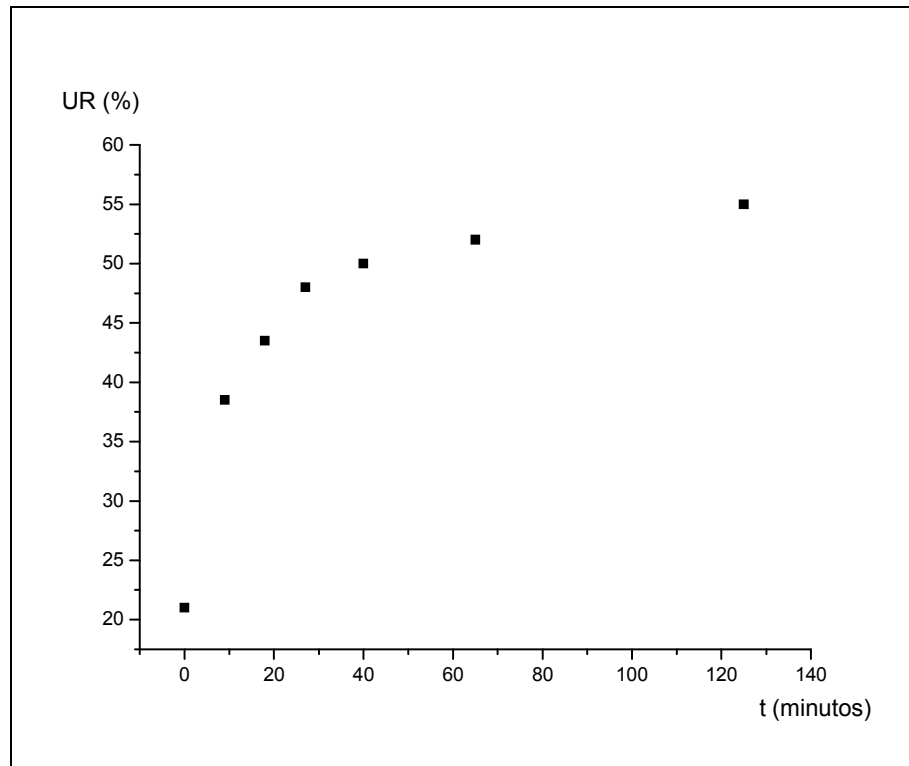


Figura 5.63: Gráfico da evolução da umidade relativa do ar no interior da câmara sem usar o umidificador.

Testamos novamente o umidificador, agora verificando o tempo que a umidade relativa do ar permanece constante dentro da câmara. Com a temperatura e umidade relativa do ar do ambiente, respectivamente iguais a 26°C e 65%, o umidificador aumentou a umidade para 75 % dentro da câmara. Foram reguladas as válvulas do umidificador e a umidade permaneceu em $75,0 \% \pm 0,3$ durante uma hora e 45 minutos.

Testamos novamente o desumidificador verificando o tempo que a umidade relativa do ar permanece constante dentro da câmara. Com a temperatura e a umidade relativa do ar do ambiente, respectivamente iguais a 27 °C e 68 %, o desumidificador diminuiu a umidade para 58 % dentro da câmara. Foram reguladas as válvulas do desumidificador e a umidade permaneceu em $58,0 \% \pm 0,3$ durante uma hora e 50 minutos. Nos dois casos os tempos são mais do que suficientes para

realizar os experimentos de litografia com AFM, que nunca foi maior do que 15 minutos.

5.2 Processo de procura do melhor local para oxidação

Para fazer litografia sobre o silício é preciso uma área com pequena rugosidade e livre de impurezas. Isto é necessário por que a altura máxima do padrão oxidado é 2nm. Além disso, a amostra de silício deve estar livre do óxido nativo para não prejudicar o contato elétrico da sonda com a sua superfície.

Apesar do processo de limpeza no banho de ultra-som por cinco minutos em uma solução aquosa com 5% de ácido fluorídrico, muitas vezes este procedimento não resulta numa amostra totalmente uniforme, com alguns locais ainda restando muita impureza como pode ser comparado nas varreduras da Figura 5.64.

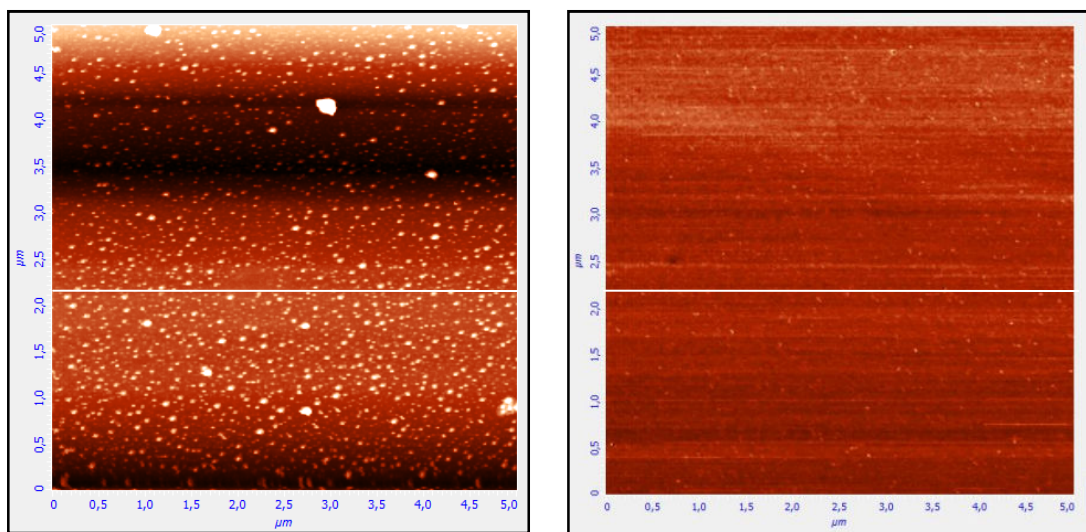


Figura 5.64: Varredura em um local não adequado e varredura em um local adequado.

Pode ser visto as diferenças de alturas comparando o perfil da Figura 5.65 com o perfil da Figura 5.66.

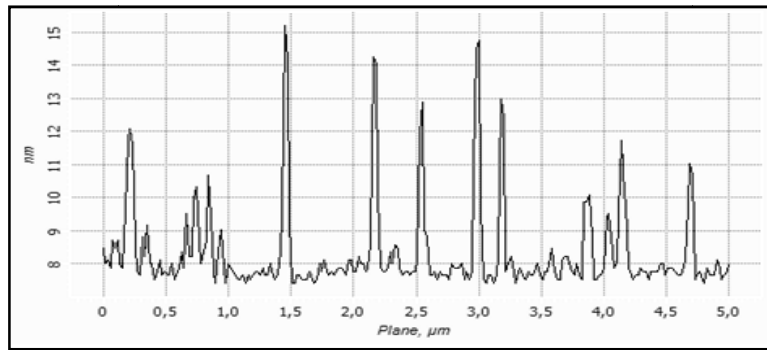


Figura 5.65: Representação de um perfil da primeira varredura da Figura 5.64.

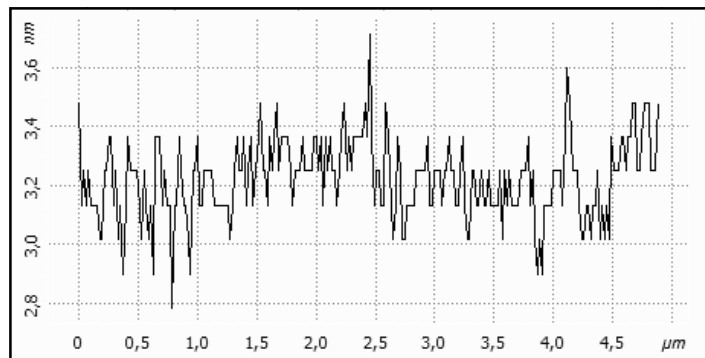


Figura 5.66: Representação de um perfil da segunda varredura da Figura 5.64.

Observa-se que no primeiro caso (Figura 5.65) existem picos cuja altura é de até 7 nm, portanto, muito mais altos que o maior valor do perfil que seria oxidado. No segundo caso (Figura 5.66) existem picos cuja altura é de até 0,2 nm, portanto, muito abaixo do perfil que seria oxidado.

Então, torna-se importante escolher um local adequado para realizar a oxidação. Por isso antes de fazer uma varredura usando o microscópio de força atômica, era usado o vídeo-microscópio para achar um local adequado dentro da sua resolução de 1 μm e campo de visão de 4,5 a 0,4 mm.

Depois disso eram feitas quatro varreduras de $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$, que é o limite do escâner usado no AFM. Após escolher a mais adequada, eram feitas quatro varreduras de $(20 \times 20) \mu\text{m}^2$, como representado na Figura 5.67.

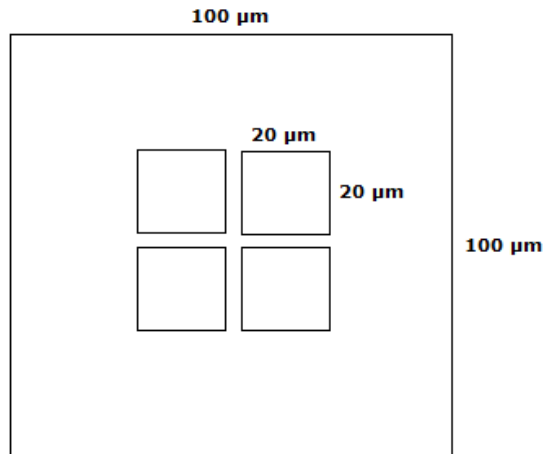


Figura 5.67: Esquema representando as varreduras de $(20 \times 20) \mu\text{m}^2$ na de $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ mais adequada.

Agora, escolhendo a melhor destas eram feitas mais quatro varreduras de $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ e em cada uma delas realizava-se a oxidação anódica em forma de padrões circulares de $1,5 \mu\text{m}$ de diâmetro, como representado na Figura 5.68.

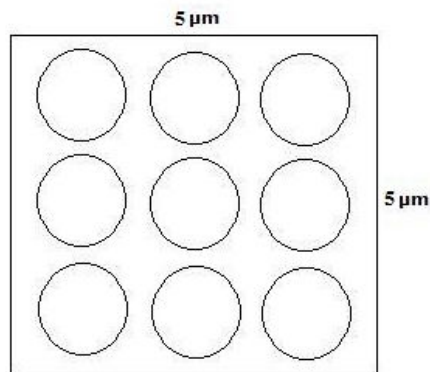


Figura 5.68: Esquema representando os padrões oxidados na região de $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ mais adequada.

5.3 Problemas na oxidação sobre o silício

Depois de todos esses cuidados na localização de um local adequado para realizar a oxidação, mesmo assim algumas vezes não era possível oxidar. Foi feita

uma minuciosa procura dos problemas que poderiam estar influenciando ou atrapalhando a oxidação.

O primeiro fator a ser verificado foi a possibilidade de falha na condução elétrica entre o eletrodo do porta-amostra com a amostra e da sonda com a amostra. Depois de vários testes foi verificado que após 4h o contato elétrico se perde, devido a formação de óxido nativo e também devido a pequena faixa de variação de potencial que dispomos. Então, para evitar este problema as experiências foram realizadas imediatamente após a limpeza da amostra e usando o maior valor de potencial que dispomos.

O próximo fator investigado foi o processo de limpeza, pois como já mencionado anteriormente, a área a ser oxidada deve estar livre de impurezas e do óxido nativo. Depois de vários testes foi preparada uma amostra e usada uma solução com ácido fluorídrico e o tempo de limpeza no ultra-som foi aumentado de 3 minutos para 5 minutos. Com isso foi produzida uma amostra com rugosidade menor e mais limpa.

Depois de todos os testes, a oxidação do silício algumas vezes ainda não obtinha sucesso. Como já era previsto, a falha na oxidação do silício não era causada apenas por um fator isolado mais por um conjunto deles, porém os principais foram: o contato elétrico, pequena faixa de potencial que dispomos e a limpeza da amostra.

5.4 Localização do padrão oxidado após corrosão

O estudo das oxidações se completa quando os padrões oxidados são analisados após corrosão com solução de ácido fluorídrico. Para esta análise estes padrões devem ser encontrados e esta localização torna-se difícil, pois ao retirarmos a amostra do AFM para fazer a corrosão é muito difícil localizar os padrões oxidados, pois eles são feitos em uma área de apenas $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ em uma amostra de $(1 \times 1) \text{cm}^2$. Além disso, o limite máximo de varredura do escâner é de $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$. Por isso várias tentativas foram feitas para encontrar o melhor processo de localização. A seguir são descritas duas delas.

Em uma destas tentativas, foi feita uma marcação sobre o porta-amostra para colocar a amostra sempre na mesma posição e sobre a amostra de silício foi feita uma cruz com ponta de diamante antes da limpeza, para que depois da litografia e corrosão em ácido fluorídrico, tínhamos uma referencia para localizar com o vídeo microscópio, o padrão corroído e fazer nova varredura sobre o local com AFM. Esta tentativa não foi bem sucedida, pois os riscos deixam resíduos em pó que se espalham e aderem sobre a amostra, deixando-a muito rugosa, como observado na Figura 5.69, dificultando a varredura e, assim impossibilitando a realização da oxidação.

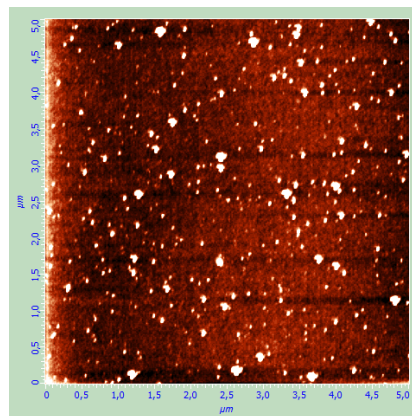


Figura 5.69: Amostra com resíduos em pó deixados pela marcação com ponta de diamante.

Em outra tentativa foi feita uma marcação sobre o porta-amostra e também na amostra para colocá-los sempre na mesma posição. E com o auxílio do vídeo microscópio foi gravado o local onde foram feitas as oxidações e neste vídeo foram localizadas características na amostra para que sirvam como ponto de referência para posterior localização dos padrões oxidados após corrosão.

Depois da localização dos pontos de referência com o vídeo microscópio eram realizadas várias varreduras de $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ até que toda a área de aproximadamente $(0,5 \times 0,5) \text{mm}^2$, onde possivelmente se encontra a oxidação, fosse encontrada (Figura 5.70). Depois de encontrá-la realizávamos uma varredura de $(20 \times 20) \mu\text{m}^2$ sobre esta área e em seguida uma varredura de $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ exatamente sobre os padrões oxidados, para enfim, fazer o estudo desses padrões.

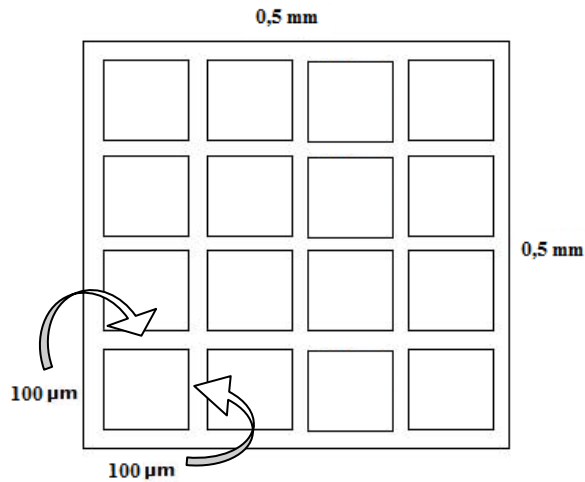


Figura 5.70: Representação das varreduras de $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ realizadas para localização dos padrões após corrosão.

5.5 Estudo dos padrões oxidados após corrosão.

Depois da localização destes padrões oxidados como descrito anteriormente. O estudo é baseado nos efeitos que a tensão entre a sonda e a amostra, a velocidade da sonda na oxidação e a força entre a ponta e a amostra têm nas medidas das dimensões das linhas destes padrões. A comparação entre o padrão oxidado e o mesmo padrão após corrosão em solução de 5% de ácido fluorídrico, por 5 minutos, estão representados na Figura 5.71.

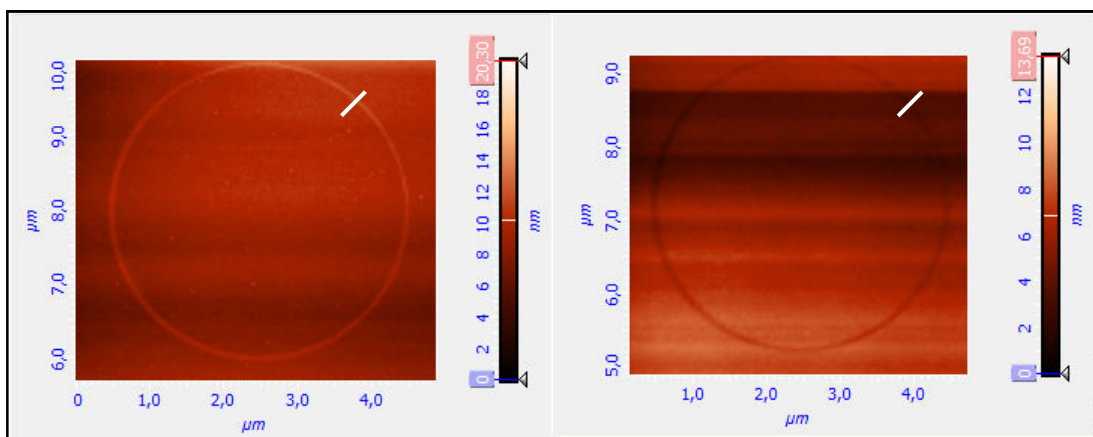


Figura 5.71: Varredura do padrão oxidado e varredura do mesmo padrão após corrosão.

Todas as larguras das linhas são medidas sempre na altura ou profundidade média. Para determinar a largura e altura média de cada padrão foram feitas uma média de oito perfis das larguras e alturas das linhas e seus respectivos erros. A seguir podemos ver dois exemplos de perfis na posição indicada em cada varredura da Figura 5.71. O primeiro representa um perfil do padrão oxidado (Figura 5.72) e o segundo representa um do padrão corroído (Figura 5.73) indicados na Figura 5.71.

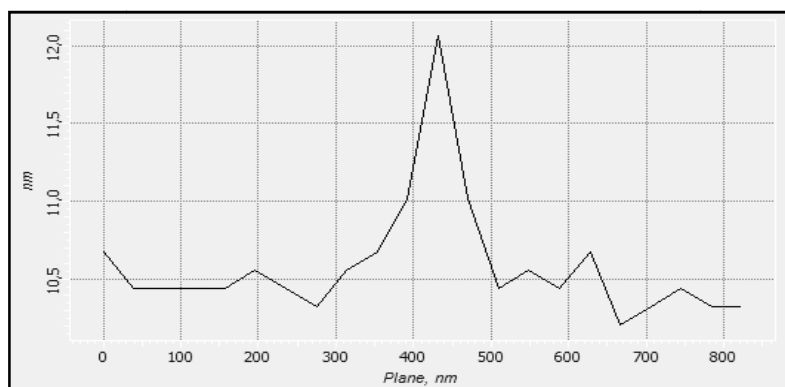


Figura 5.72: Perfil do padrão oxidado indicado na [Figura 5.71].

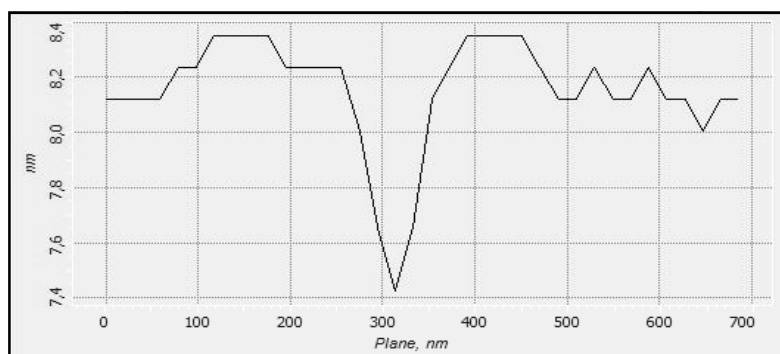


Figura 5.73: Perfil do padrão após corrosão indicado na [Figura 5.71].

Fazendo a média, como descrito anteriormente, foi obtido que a largura e altura da oxidação no primeiro padrão, são respectivamente (43 ± 4) nm e $(1,6 \pm 0,1)$ nm e que a largura e a profundidade da oxidação após corrosão do segundo padrão são, respectivamente, (41 ± 6) nm e $(0,8 \pm 0,1)$ nm.

Foi verificado que: o padrão oxidado na superfície e sob ela é totalmente removido, a parte oxidada sob a superfície corresponde, aproximadamente à metade da oxidação da superfície e a largura do padrão oxidado corresponde,

aproximadamente, à largura do padrão corroído. Este resultado concorda com o reportado na literatura: o total de óxido formado é igual a 1,5 vezes o da superfície.

5.6 Influência da tensão aplicada entre a sonda e a amostra na oxidação

A tensão aplicada entre a sonda e a amostra é um parâmetro muito importante na oxidação do silício. Para verificar a influência desta tensão na oxidação, foi utilizada a umidade em 75%, a intensidade de interação em 75% do total e a velocidade de oxidação em 15,5 $\mu\text{m/s}$. Foi verificado que quanto maior a tensão maior as dimensões das linhas dos padrões oxidados e que a tensão mínima para ocorrer a oxidação é de 5V. Este resultado concorda com o reportado na literatura.

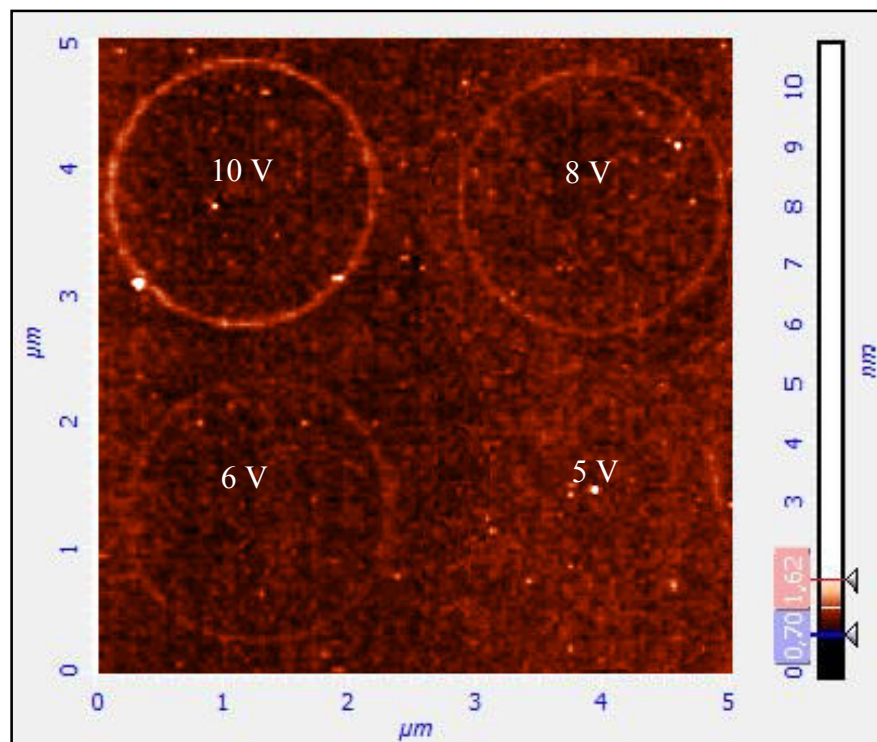


Figura 5.74: Varredura indicando oxidação do silício para diferentes tensões aplicadas entre a sonda e a amostra.

Como o AFM não possui uma faixa maior de tensão, limitada dentro de uma variação de 0V a 10V e a escala de variação de tensão se tornou menor, devido a

impossibilidade de oxidar abaixo de 6V, não foi feito um estudo mais detalhado para a influência da tensão aplicada entre a sonda e a amostra, para este estudo necessitaríamos de uma fonte externa para aumentar a escala de variação da tensão. Desta maneira, foi utilizada a tensão máxima de 10V em todos os experimentos.

Olhando os padrões de cima para baixo e da esquerda para direita na Figura 5.74, onde a tensão aplicada entre a sonda e a amostra foi de: 10V, 8V, 6V e 5V.

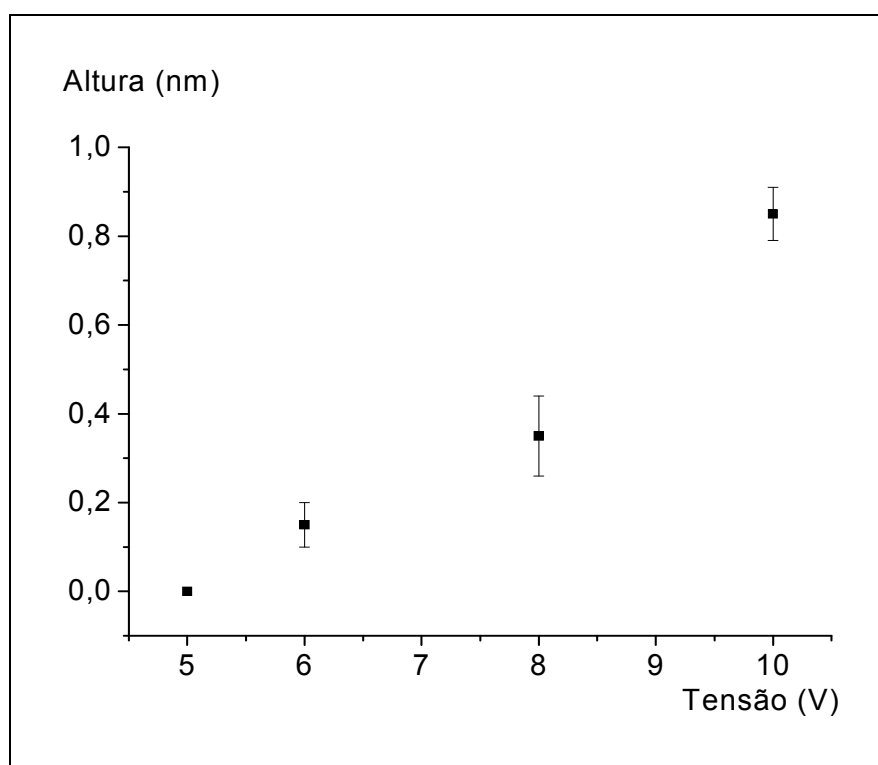


Figura 5.75: Gráfico que relaciona a altura da camada oxidada com a tensão aplicada.

A Figura 5.75 relaciona a altura da camada oxidada com a tensão aplicada na sonda sobre a amostra. Analisando este gráfico percebe-se que a altura da camada oxidada aumenta com o aumento da tensão e para oxidar um padrão é necessária uma tensão maior do que 6V, pois abaixo deste valor não ocorre oxidação.

5.7 Influência da velocidade da sonda na oxidação

A largura e altura da camada de óxido formada podem ser controladas através da velocidade da sonda na oxidação. Para verificar a influência deste

parâmetro foram realizados vários experimentos variando-se a frequência que aparece na tela de controles entre os valores de 0,03 a 0,27 Hz, que corresponde à velocidade da sonda entre 6,8 a 58,9 $\mu\text{m/s}$, mantendo-se todos os outros parâmetros constantes. Foi mantida em 10 V a tensão entre a sonda e a amostra, a umidade relativa do ar de dentro da câmara permaneceu em $(75,0 \pm 0,3)\%$ durante todo o experimento e a intensidade de interação entre a sonda e amostra foi deixada em 75 % do seu total.

Olhando os padrões de baixo para cima e da esquerda para direita na imagem topográfica da Figura 5.76, onde a velocidade da sonda, que corresponde a cada frequência foi variada entre os valores 0,03Hz a 0,27Hz. Foi observado que a altura e largura do óxido formado variam inversamente com a velocidade da sonda.

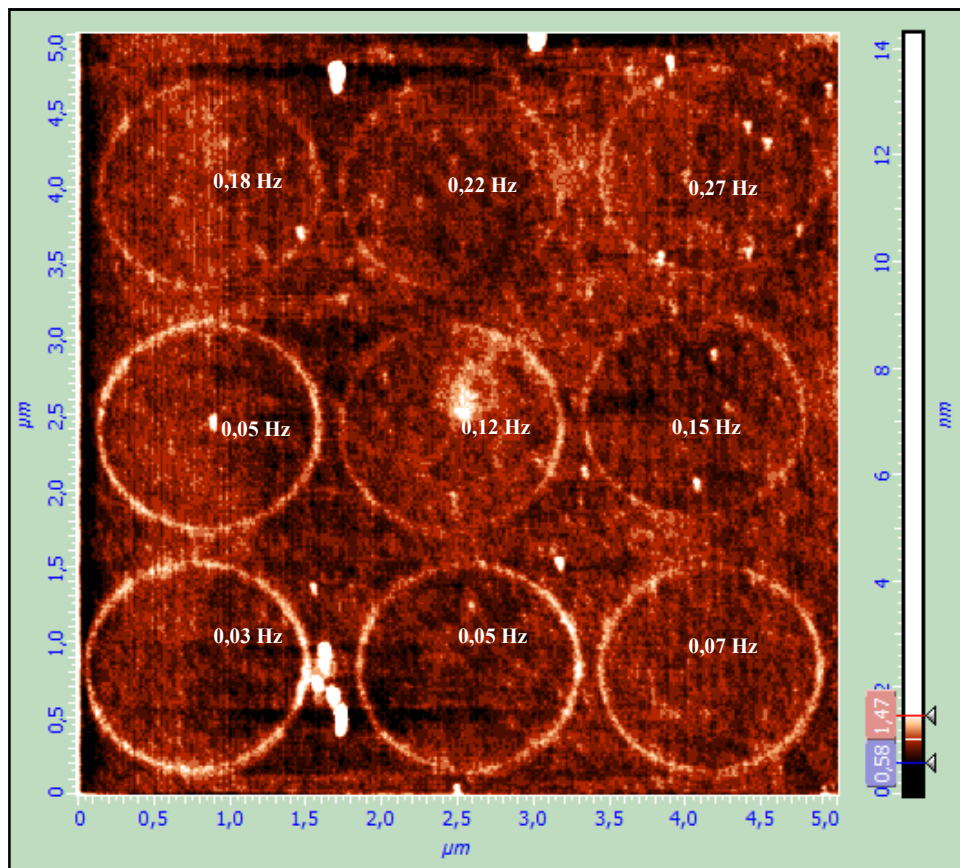


Figura 5.76: Varredura indicando oxidação do silício para diferentes frequências.

Medindo as dimensões de cada um dos padrões, usando o programa do AFM, foi montada uma tabela com os valores médios calculados de oito perfis de cada padrão, das alturas e larguras com seus respectivos erros. Esses valores deram origem a dois gráficos apresentados na Figura 5.77 e Figura 5.78.

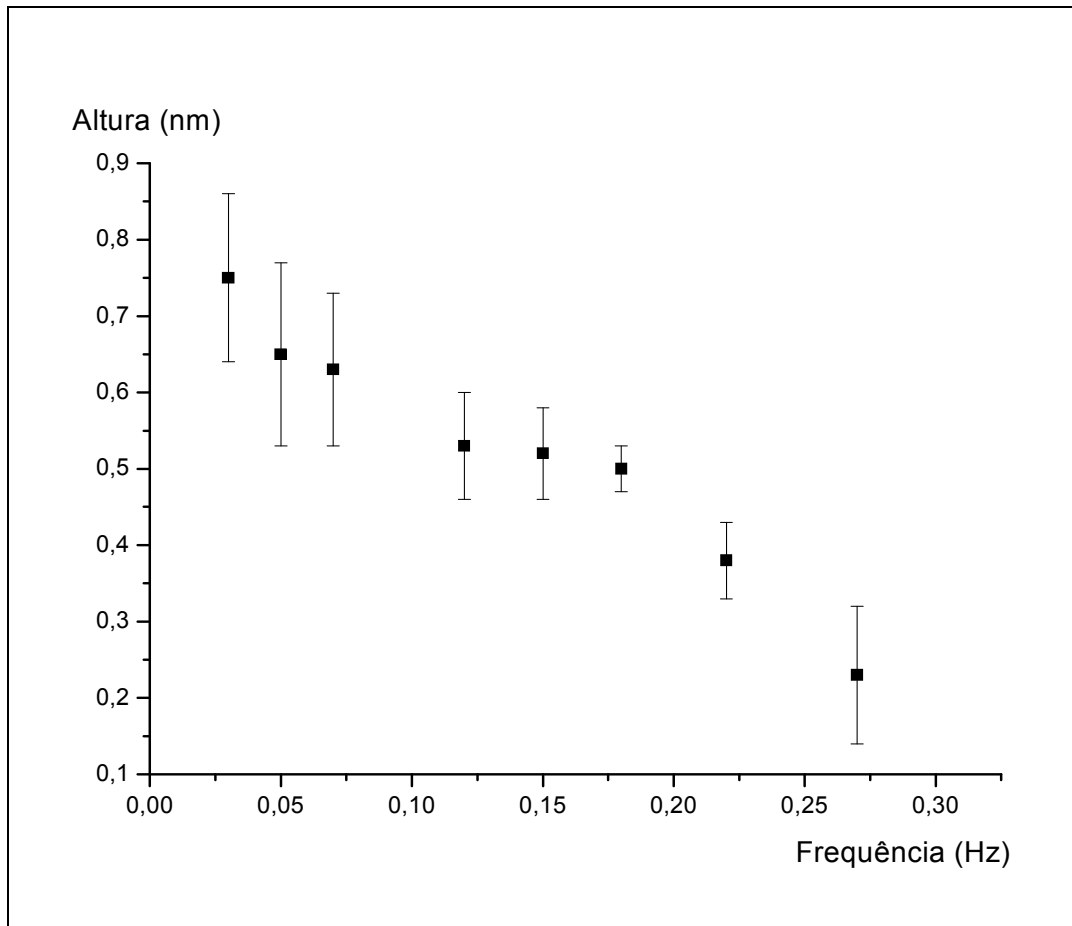


Figura 5.77: Gráfico que relaciona a altura da camada oxidada com a frequência.

O gráfico da Figura 5.77 relaciona a altura da camada oxidada com a velocidade da sonda sobre a amostra. Analisando este gráfico percebe-se que a altura da camada oxidada diminui com o aumento da velocidade.

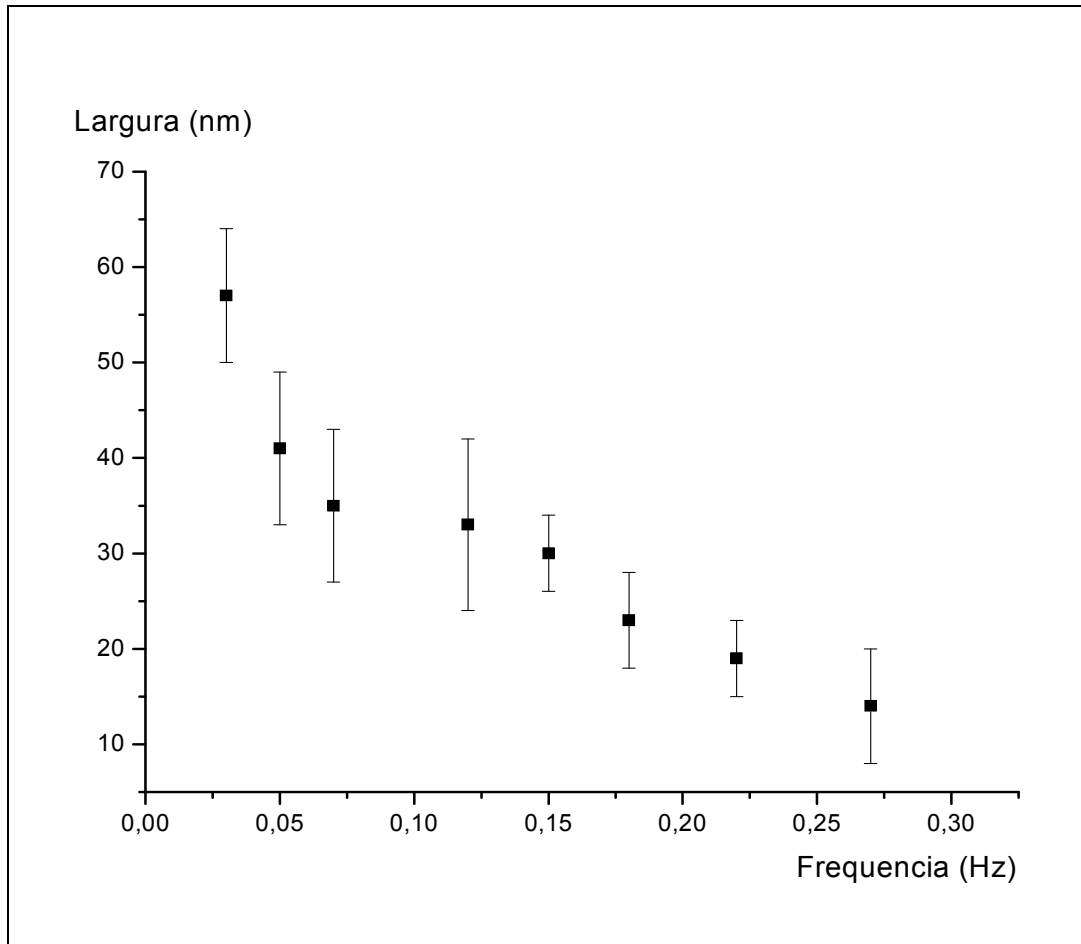


Figura 5.78: Gráfico que relaciona a largura da camada oxidada com a freqüência.

O gráfico da Figura 5.78 relaciona a largura da camada oxidada com a velocidade da sonda sobre a amostra. Analisando este gráfico percebe-se que a largura diminui com o aumento da velocidade. Confirmando que quanto maior a velocidade, menores são as dimensões da camada oxidada.

5.8 Influência da intensidade de interação entre a ponta e a amostra na oxidação

A largura e altura da camada de óxido formada também podem ser controladas através da intensidade de interação entre a sonda e a amostra. Para

verificar a influência deste parâmetro foram realizados vários experimentos variando a intensidade de interação entre a sonda e a amostra através da alteração do valor do *set-point* do sistema de aproximação entre 50 e 2% do valor da amplitude de oscilação antes da aproximação e mantendo todos os outros parâmetros constantes. Quanto menor for este valor, maior será a interação entre a ponta e a amostra, pois a redução da amplitude de oscilação significa que a ponta está mais próxima da superfície. Foi mantida em 10 V a tensão entre a sonda e a amostra, a umidade relativa do ar de dentro da câmara permaneceu em $(75,0 \pm 0,3) \%$ durante todo o experimento e a velocidade da sonda ficou em $6,8 \mu\text{m/s}$ corresponde a uma frequência de 0,03 Hz.

Observando os padrões de baixo para cima e da esquerda para direita na imagem topografia em duas dimensões (Figura 5.79) e na mesma imagem topografia em três dimensões (Figura 5.80), o valor do set point foi alterado de 50% a 2%, foi observado que a altura e largura do óxido formado variam diretamente com o aumento da intensidade de interação entre a sonda e a amostra e também que para valores maiores que 50% da amplitude de oscilação livre não ocorre oxidação.

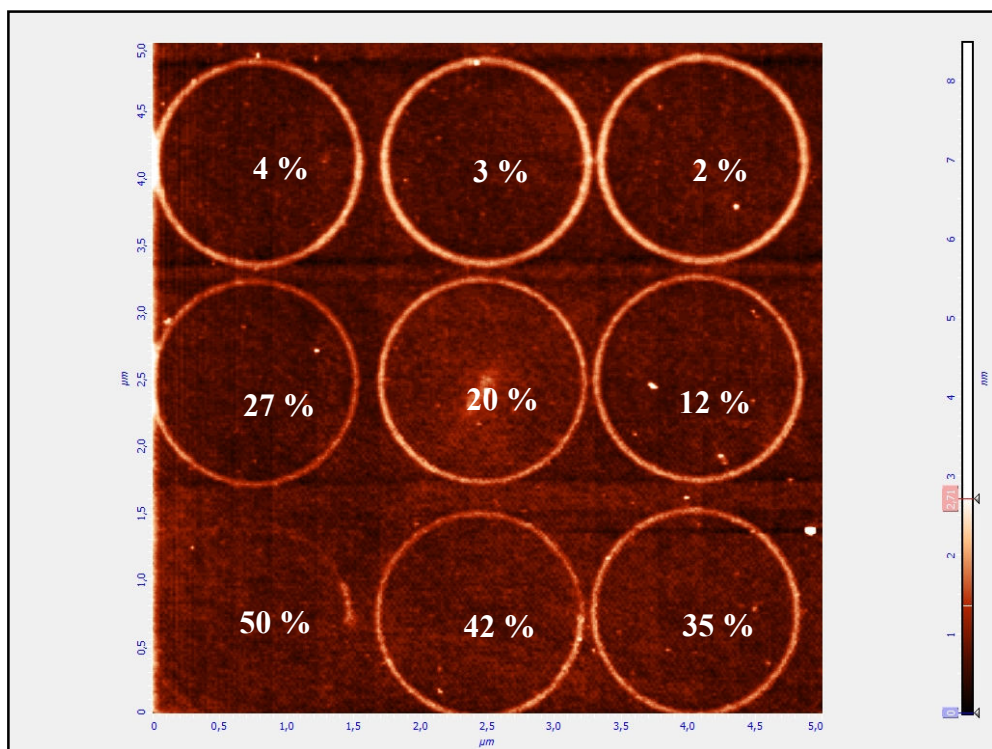


Figura 5.79: Varredura indicado oxidação do silício para diferentes amplitudes de oscilação.

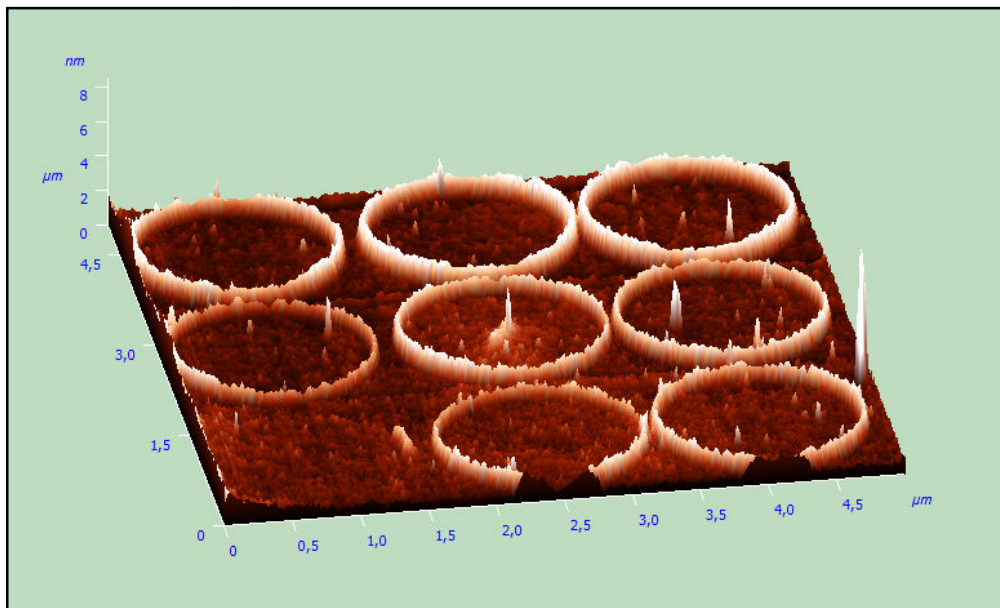


Figura 5.80: Imagem em três dimensões da varredura da (Figura 5.79).

Na Figura 5.81 e Figura 5.82 estão representados um perfil de cada padrão oxidado correspondente a 42% e a 2% da amplitude de oscilação livre. Onde se pode notar a diferença entre as dimensões dos padrões.

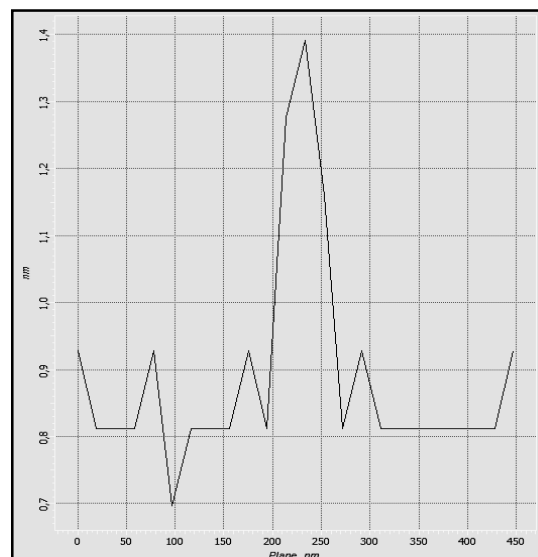


Figura 5.81: Perfil correspondente a varredura com 42% da amplitude de oscilação livre.

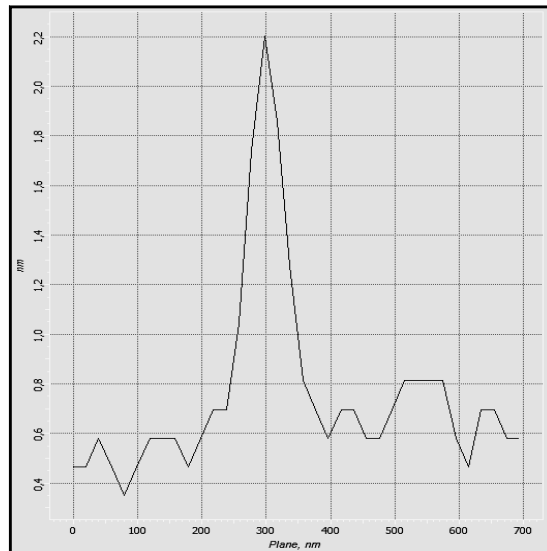


Figura 5.82: Perfil correspondente a a varredura com 2% da amplitude oscilação livre.

Medindo as dimensões de cada um deles, usando o programa do AFM, foi montada uma tabela com os valores médios calculados de oito perfis de cada padrão, das alturas e larguras com seus respectivos erros. Esses valores deram origem a dois gráficos apresentados na Figura 5.83 e na Figura 5.84.

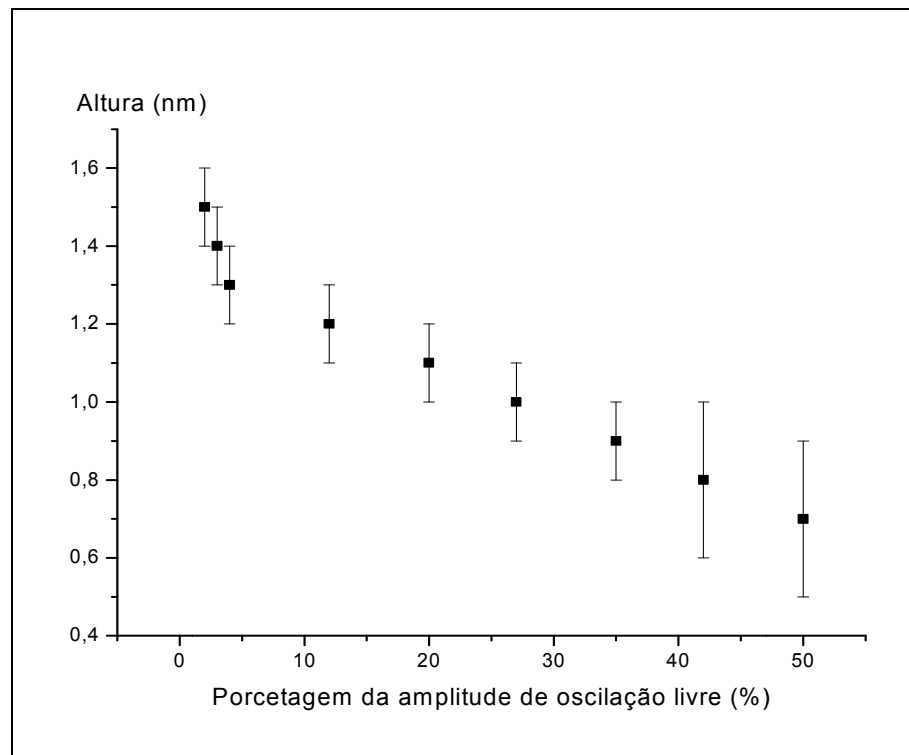


Figura 5.83: Gráfico que relaciona a altura com a amplitude de oscilação.

O gráfico da Figura 5.83 relaciona a altura da camada oxidada com a amplitude de oscilação que corresponde à intensidade de interação entre a sonda e a amostra. Analisando este gráfico percebe-se que a altura da camada oxidada aumenta com o aumento da intensidade de interação.

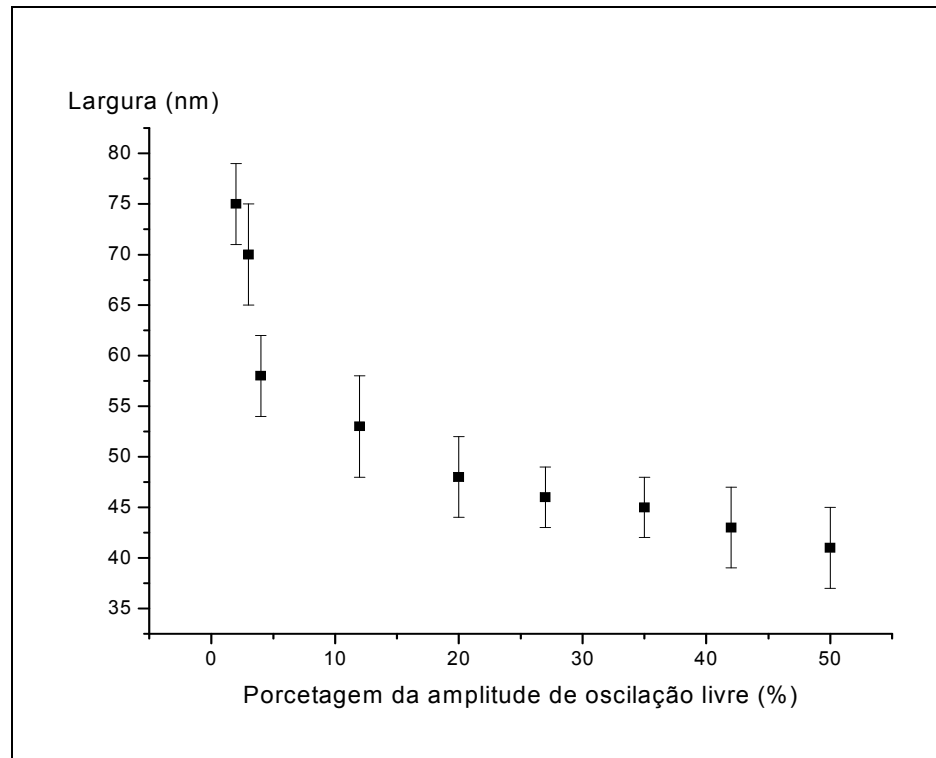


Figura 5.84: Gráfico que relaciona a largura com a amplitude de oscilação.

O gráfico da Figura 5.84 relaciona a largura da camada oxidada com a amplitude de oscilação, que está relacionada com a intensidade de interação entre a sonda e a amostra. Analisando este gráfico percebe-se que a largura aumenta com o aumento da intensidade de interação. Confirmando que quanto maior a intensidade de interação maior as dimensões da camada oxidada.

6. Conclusões e Perspectivas

A nanolitografia no silício usando a sonda do microscópio de força atômica (AFM), no modo semi-contato com o uso de uma câmara de controle de umidade, foi investigada aplicando uma tensão negativa entre uma sonda de carvão de tungstênio e uma superfície de Si (111). Todas as amostras passaram por um processo de limpeza, utilizando uma imersão em solução diluída de ácido fluorídrico e as oxidações foram realizadas imediatamente após o procedimento de limpeza.

Para as amostras de Si (111) os padrões circulares de 1,5 μm de diâmetro foram crescidos e a tensão entre a sonda e o Si (111) variou de 0 à 10 V. As alturas dos perfis foram medidas com o auxílio do AFM ainda no modo semi-contato sem tensão aplicada na sonda, com o auxílio do próprio programa do microscópio. Foi constatado que usando a sonda de carvão de tungstênio em tensões abaixo de 6 V, não foi obtido óxidos anódicos. Verificou-se também que as dimensões do óxido aumentam com a tensão negativa aplicada.

Também foi observado, variando a velocidade da sonda na oxidação entre os valores de 6,8 e 58,9 $\mu\text{m/s}$, que a altura e largura do óxido formado variam inversamente com a velocidade da sonda, confirmando que quanto maior a velocidade menores são as dimensões da camada oxidada.

Foi constatado ainda que modificando a intensidade de interação entre a sonda e o Si(111), através da alteração do valor do set-point do sistema de aproximação de 50 a 2% da amplitude de oscilação antes da aproximação, a altura e largura do óxido formado variam diretamente com a intensidade de interação da sonda com o Si(111). Foi observado também que para valores acima de 50 % da magnitude total não ocorre oxidação na superfície do Si(111). Foi verificado, ainda, que após a remoção do padrão oxidado, a parte oxidada sob a superfície corresponde aproximadamente à metade da oxidação da superfície.

O controle da oxidação anódica se mostrou eficaz e propõe que a pré-limpeza é um fator crucial para a sua realização, pois garante uma superfície livre do óxido

nativo, melhorando o contato elétrico entre a sonda e a amostra e diminuindo a rugosidade facilitando a observação e análise do padrão oxidado.

Como perspectivas futuras, em continuação ao presente trabalho, deveria ser feito um estudo mais detalhado da influência da umidade relativa do ar na oxidação do silício. Pois foi construída uma câmara para o controle de umidade, testada sua eficácia, porém não foi utilizada para observar a influência da umidade na oxidação. Desta maneira em um trabalho futuro poderia observar melhor a influência da umidade para tensões entre valores maiores como, por exemplo, de 10 a 50 V, com a instalação desta fonte externa.

Outro estudo interessante seria observar a influência de todos estes fatores na oxidação em diferentes tipos de silício, variando o dopante e também a orientação cristalina do silício utilizado.

Referências Bibliográficas

- [1] Dagata, J. A. *et al.*, Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air. *Applied Physics Letters*, v.56, n.20, p.2001-2003, mai. 1990.
- [2] Lazzarino, M. *et al.*, Atomic force microscope anodic oxidation studied by spectroscopic microscopy. *Applied Physics Letters*, v.81, n.15, p.2842-2845, out. 1990.
- [3] Legrand, B. Deresmes, D. Stiévenard, Silicon nanowires with 10 nm lateral dimensions: From atomic force microscope lithography based fabrication to electrical measurements. *Journal of Vacuum Science and Technology B – Microelectronics and Nanometer Structures*, v.20, n.3, p.862-870, mai-jun. 2002.
- [4] Kremmer, S. *et al.* Modification and characterization of thin silicon gate using conducting atomic force microscopy. *Materials Science and Engineering B*, v.102, p.88-93, out. 2003.
- [5] Dubois, E. Bubbendorf, J. L. Nanometer scale lithography on silicon, titanium and PMMA resist using scanning probe microscopy. *Solid-State Electronics*. V.43, p.1085-1089, 1999.
- [6] Snow, E. S. Park, D. Campbell, P. M. Single-atom point contact devices fabricated with an atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, v.69, n.2, p.269-271, mai. 1996.
- [7] Matsumoto, K. Ishii, M. Segawa, K. J., Application of scanning tunneling microscopy nanofabrication process to single electron transistor. *Journal of Vacuum Science and Technology B – Microelectronics and Nanometer Structures*, v.14, n.2, p. 1331-1335, dez. 1995.
- [8] Lazzarino, M. *et al.* AFM anodization studied by spectromicroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. v.200, p.46-51, 2003.

-
- [9] Hu, X. *et al.* Nanoscale oxide structures induced by dynamic electric field on Si with AFM. *Applied Surface Science*. V. 217, p.34-38, 2003.
- [10] Campbell, P. M. *et al.* AFM-based fabrication of Si nanostructures. *Physics B*, v.227, n.1-4, p315-317, set. 1996.
- [11] Keyser, U. F. *et al.*, Fabrication of quantum dots with scanning probe nanolithography. *Physics Status Solid B - Basic Research*, v. 224, n.3, p.686-684, abr. 2001.
- [12] Campbell, P. M. Snow, E. S., Proximal probe-based fabrication of nanometer – scale devices. *Materials Science and Engineering B – Solid State Materials for Advanced Tecnology*, v.51, p. 173-177, fev. 1998.
- [13] Campbell, P. M. Snow, E. S. McMarr, P. J., Fabrication of nanometer – scale side-gated silicon field effect transistors with atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, v.66, n.11, p. 1388-1390, mar. 1995.
- [14] Day, H. C. Allee, D. R. Selective area oxidation of silicon with a scanning force microscope. *Applied Physics Letters*, v.62, n.21, p. 2691-2693, mai. 1993.
- [15] Birkelund, K. *et al.* Combined AFM and laser lithography pn hydrogen-passivated amorphous silicon. *Superlattices and Microstructures*, v. 20, n.4, 1996.
- [16] Yang, M. *et al.*, Scanned probe oxidation on an octadecyl-terminated silicon (111) surface with an atomic force microscope: kinetic investigations in line patterning. *Nanotechnology*, v.17, p.330-337, dez. 2006.
- [17] Ma, Y. R. *et al.*, Tip-induced local anodic oxidation on the native SiO₂ layer of Si(111) using an atomic force microscope. *Physical Review B*, v.64, 2001.
- [18] Gordon, A. E. *et al.*, Mechanism of surface anodization produced by scanning probe microscopes. *Journal of Vacuum Science and Tecnology B – Microelectronics and Nanometer Structures*, v.13, n.6, p.2805-2808, nov-dez. 1995.
- [19] Avouris, Ph. Hertel, T. Martel, R., Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: kinetics, mechanism, and nanofabrication. *Applied Physics Letters*, v.71, n.2, p.285-287, jul. 1997.

-
- [20] Hill, D. et al. Characterising the surface roughness of AFM grown SiO₂ on Si, *Microelectronic Reliability*, v.41, n.7, p.1077-1079, jul. 2001.
- [21] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel – “Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy”. *Physical Review Letters*, vol. 49, p.57- 61, 1982.
- [22] G. Binnig, H. Rohrer, “Scanning tunneling microscopy”.*Helv. Phys. Acta*, vol.55, p.726 – 735, 1982.
- [23] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, “Tunneling through a controllable vacuum gap”. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, p.178, 1982.
- [24] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, 7 x 7 Reconstruction on Si(111) resolved in real space, *Physical Review Letters*, v.50, n.2, p. 120-123, jan. 1983.
- [25] R. Howland, L. Benatar, *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*, Park Scientific Instruments, 1996.
- [26] JW Cross, “Scanning Probe Microscopy”, www.mobot.org/jwcross/spm/, 2008.
- [27] G. Binnig and H. Rohrer, “Scanning Tunneling Microscopy-from Birth to Adolescence,” *Reviews of Modern Physics*, v.59, p.615, 1987.
- [28] J. Golovchenko, “The Tunneling Microscope: A New Look at the Atomic World,” *Science* v.232, p.48, 1986.
- [29] *Molecular devices and tools for nanotechnology*, www.ntmdt.com, 2008
- [30] Bis, R., Dixon, J., Lowney, G.; *Vacuum Sci. Technol.*, v.9, p.226, 1972.
- [31] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*, 1998.
- [32] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, “Atomic force microscope”. *Phys.Res. Lett.*, v.56, n.9, p.930-930, 1986.
- [33] G. Meyer, N.M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* v.56, 2100, 1990.
- [34] V. L. Mironov, “Fundamentals of Scanning Probe Microscopy”. The Russian Academy of Sciences institute of Physics of Microstructures, 2004.
- [35] D. Rugar, P. Hansma, *Physics Today*, October 1990.

-
- [36] T.R. Albrecht, S. Akamine, T.E. Carver, C.F. Quate, *J. Vac. Sci. Technol. A*, v.8 3386, 1990.
- [37] D. Sarid, V. Elings, *J. Vac. Sci. Technol. B*, v.9, 431, 1991.
- [38] S. Alexander, L. Hellemans, O. Marti, J. Schneir, V. Elings, P. K. Hansma, M. Longmire, J. Gurley, *Appl. Phys.* 65, 164, 1989.
- [39] D. Rugar, H.J. Mamin, P. Guethner, *Appl. Phys. Lett.* v.55, 2588, 1989.
- [40] C. Schonenberger, S.F. Alvarado, *Rev. Sci. Instrum.* V.60, 3131, 1989.
- [41] Y. Martin, C.C. Williams, H.K. Wickramasinghe, *J. Appl. Phys.* V.61, 4723, 1987.
- [42] M. Tortonese, R.C. Barrett, C.F. Quate, *Appl. Phys. Lett.*, v.62, 834, 1993.
- [43] S.R. Manalis, S.C. Minne, A. Atalar, C.F. Quate, *Appl. Phys. Lett.*, v.69, 3944 1996.
- [44] J.R. Barnes, R.J. Stephenson, C.N. Woodburn, S.J. O'Shea, M.E. Welland, T. Rayment, J.K. Gimzewski, C. Gerber, *Rev. Sci. Instrum.* V.65, 3793, 1994.
- [45] D.J. Keller, C. Chi-Chung, *Surf. Sci.* V.268, 333, 1992.
- [46] K.F. Kelly, D. Sarkar, S. Prato, J.S. Resh, G.D. Hale, N.J. Halas, *J. Vac. Sci. Technol. B*, v.14, 593, 1996.
- [47] H. Hongjie Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Nature*, 384, (1996), 147.
- [48] Y. Martin, H.K. Wickramasinghe, *Future Fab I*, (1996) 253.
- [49] S.C. Minne, S.R. Manalis, C.F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* 67, (1995), 3918.
- [50] S.R. Manalis, S.C. Minne, C.F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* 68, (1996), 871.
- [51] S.C. Minne, S.R. Manalis, A. Atalar, C.F. Quate, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14, (1996), 2458.
- [52] T. Itoh, T. Ohashi, T. Suga, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14, (1996), 1577.
- [53] T. Fujii, S. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* 68, (1996), 467.

-
- [54] K.F. Bohringer, B.R. Donald, R. Mihallovich, N.C. Mac-Donald, Sensorless manipulation using massively parallel microfabricated actuator arrays, Proc. IEEE Int. Conf. Robotics Automation, San Diego, CA, May 1994.
- [55] J.S.Barash, Van der Waals forces, Moscow, Nauka, 1988.
- [56] M. Saint Jean, S. Hudlet, C. Guthmann, J. Berger – “Van der Waals and capacitive forces in atomic force microscopies”. J. Appl. Phys., v.86 (9), p. 5245-5248, 1999.
- [57] Site da NT-MDT: www.ntmdt.com, 2008
- [58] Brodie, I. Muray, J. J., The Physics of Micro, Nano-fabrication. New York, Plenum Press, 1992.
- [59] Muray, A., Eletron and ion beam nanolithography, Ithaca, N. Y., Ph.D thesis Cornell University, 1984.
- [60] Fleming, D; Maldonado, J.R.;Neiser, M., Prospects for x-ray lithography, J. Vac. Sci. Technol. B, v. 10(6), p. 2511, 1992.
- [61] R. C. Davis et al., Chemomechanical Surface Patterning and Functionalization of Silicon Surfaces Using an Atomic Force Microscope, Appl.Phys.Lett. v.82 (5), p.808-810, 2003.
- [62] C.F. Quate, Scanning probes as a lithography tool for nanostructures, Surface Science, 386, (1997) 259-264.
- [63] A. Hatzor-de Picciotto, A. D. Wissner-Gross, G. Lavallee, P. S. Weiss. "Arrays of Cu²⁺ complexed organic clusters grown on gold nano dots". Journal of Experimental Nanoscience 2: 3-11, (2007).
- [64] R. Garcia, M. Calleja, H. Roher, Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: Field-induced formation of nanometer-size water bridges, Appl.Phys.Lett. 86: 1899, (1999).
- [65] Garcia, et al., Sub-50 nm positioning of organic compounds onto silicon oxide patterns fabricated by local oxidation nanolithography, Nanotechnology 19 (2008).
- [66] Richard D. Piner, et al., "Dip-Pen" Nanolithography, Science 283, 661 (1999).

-
- [67] M.A. McCord, R.F.W. Pease, Principles and Techniques of STM Lithography, in: C.R.K. Marrian (Ed.), Technology of Proximal Probe Lithography, Vol. IS 10, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, 1993, p. 16.
- [68] C.R.K. Marrian, E.A. Dobisz, Low voltage e-beam lithography with the STM, in: C.R.K. Marrian, (Ed.), Technology of Proximal Probe Lithography, Vol. IS 10, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, 1993, p. 58.
- [69] A. Majumdar, P.I. Oden, J.P. Carrejo, L.A. Nagahara, J.J. Graham, J. Alexander, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 2293.
- [70] J.A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harary, C.J. Evans, M.T. Postek, J. Bennett, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 2001.
- [71] E.S. Snow, P.M. Campbell, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1932.
- [72] P.M. Campbell, E.S. Snow, P.J. McMarr, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 1388.
- [73] N. Kramer, J. Jorritsma, H. Birk, C. Schonberger, Microelec. Eng. 27 (1995) 47.
- [74] S.C. Minne, H.T. Sob, P. Flueckiger, C.F. Quate, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 703.
- [75] H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura, H. Masuhara, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1288.
- [76] K. Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa, J. Vac. Sci. Technol. B 14 (1996) 1331.
- [77] E.S. Snow, P.M. Campbell, Science 270 (1995) 1639.
- [78] H.J. Song, M.J. Rack, K. Abugharbieh, S.Y. Lee, V. Khan, D.K. Ferry, D.R. Allee, J. Vac. Sci. Technol. B 12 (1994) 3720.
- [79] E.S. Snow, D. Park, P.M. Campbell, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 269.
- [80] C.F. Quate, Scanning probes as a lithography tool for nanostructures, Surface Science 386 (1997) 259-264.