



LEANDRO DAS MERCÊS SILVA

**NANOMEMBRANAS TENSIONADAS: ILHAS DE InAs EM
SUBSTRATOS COMPLACENTES DE Si E MICROTUBOS
METÁLICOS ENROLADOS
COMO UM SENSOR *SERS* PARA
MONOCAMADAS AUTO ORGANIZADAS**

CAMPINAS

2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”

LEANDRO DAS MERCÊS SILVA

**NANOMEMBRANAS TENSIONADAS: ILHAS DE InAs EM
SUBSTRATOS COMPLACENTES DE Si E MICROTUBOS
METÁLICOS ENROLADOS
COMO UM SENSOR *SERS* PARA
MONOCAMADAS AUTO ORGANIZADAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Dr. Christoph Friedrich Deneke

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno Leandro das Mercês Silva e orientada pelo Dr. Christoph Friedrich Deneke.



CAMPINAS

2014

M534n Mercês Silva, Leandro das, 1989-
Nanomembranas tensionadas : ilhas de InAs em substratos complacentes de Si e microtubos metálicos enrolados como um sensor *SERS* para monocamadas auto organizadas / Leandro das Mercês Silva. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Christoph Friedrich Deneke.
Coorientador: Eduardo Granado Monteiro da Silva.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Nanomembranas. 2. Substrato complacente. 3. Microtubo metálico. 4. Raman, Efeito intensificado em superfícies. 5. Monocamadas auto organizadas. I. Deneke, Christoph Friedrich. II. Silva, Eduardo Granado Monteiro da, 1974-. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Straining nanomembranes : InAs islands on compliant Si substrates and rolled-up metal microtubes for a *SERS* sensor with self-assembled monolayers

Palavras-chave em inglês:

Nanomembranes

Compliant substrates

Metal microtube

Surface enhanced Raman spectroscopy

Self-assembled monolayers

Área de concentração: Física

Titulação: Mestre em Física

Banca examinadora:

Christoph Friedrich Deneke [Orientador]

Sukarno Olavo Ferreira

Luiz Fernando Zagonel

Data de defesa: 17-07-2014

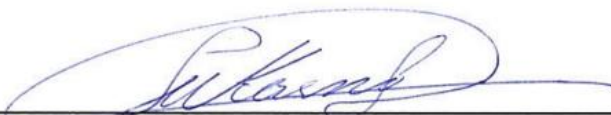
Programa de Pós-Graduação: Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
LEANDRO DAS MERCÊS SILVA - RA 081900 APRESENTADA E APROVADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS, EM 17/07/2014.

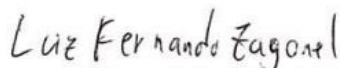
COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Christoph Friedrich Deneke - Orientador do Candidato
CNPEM



Prof. Dr. Sukarno Olavo Ferreira – CCET/DF/UFV/MG



Prof. Dr. Luiz Fernando Zagonel – DFA/IFGW/UNICAMP

Resumo

Nanomembranas livres são definidas como filmes ultrafinos constituídos por metais, óxidos ou semicondutores, com espessuras nanométricas e vastas áreas superficiais. São obtidas em geral por um processo de subcorrosão seletiva de uma camada de sacrifício, cujo papel é liberá-las gradualmente, permitindo que o relaxamento da energia elástica nelas armazenada aconteça de maneira controlada, garantindo a integridade final das estruturas. Neste trabalho, nanomembranas livres de Si suportadas por um substrato de *SOI* foram utilizadas como substratos complacentes para o crescimento de ilhas de InAs em uma câmara de *MBE*. Além disso, nanomembranas metálicas tensionadas (Ag/Ti/Cr/Ag) foram utilizadas na obtenção de microtubos metálicos enrolados. Análises detalhadas da morfologia das amostras, das estruturas das ilhas e dos microtubos, do *strain* em ambos os sistemas e de suas possíveis aplicações foram realizadas. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que as estruturas permaneceram íntegras após as deformações. A microscopia de força atômica revelou uma baixa densidade de ilhas no topo das nanomembranas de Si. Ademais, possibilitou o aperfeiçoamento de parâmetros superficiais das nanomembranas metálicas e o enrolamento de microtubos com diâmetros pré definidos, garantindo convergência com o modelo analítico. Técnicas de difração de raios X e modelagem por elementos finitos foram utilizadas para elucidar os estados de *strain* observados em ambas as estruturas. As simulações das curvaturas do substrato complacente de Si e do microtubo metálico sugeriram, respectivamente, um gradiente de *strain* dependente da posição lateral de cada ilha na nanomembrana e coeficientes de *strain* constantes nas nanomembranas de Ti e Cr. Finalmente, cálculos envolvendo elasticidade contínua sugeriram que para uma nanomembrana de Si com espessura adequada, o InAs pode transferir *strain* suficiente para possibilitar o crescimento epitaxial coerente. Ainda, medidas de espectroscopia Raman em moléculas auto organizadas de *1-octadecanethiol*, adsorvidas em Ag e aprisionadas entre as paredes dos microtubos metálicos, sugeriram que tal sistema pode ser utilizado como um dispositivo *SERS* para *self-assembled monolayers*.

Palavras chave: Nanomembranas, Substrato complacente, Microtubo metálico, Espalhamento Raman intensificado por superfície, Monocamadas auto organizadas.

Abstract

Freestanding nanomembranes (NMs) are defined as metallic, semiconductor or oxide ultrathin films with nanometer thickness and macroscopic surface areas. In general, they are obtained by a process of selective underetching of a sacrificial layer, whose role is gradually release them, allowing relaxation of their stored elastic energy in a controlled way, ensuring integrity of the final structure. In this work, freestanding edge-supported Si nanomembranes are used as compliant substrate to the InAs growth on a SOI substrate in a MBE chamber. Furthermore, strained metallic nanomembranes (Ag / Ti / Cr / Ag) are used to obtain rolled-up metallic microtubes. A detailed analysis of sample morphology, InAs island and metallic microtube structure, strain on both systems and their possible applications is carried out. Scanning electron microscopy shows the structures stay intact during and after deformation. Atomic force microscopy reveals a lower island density on the top of the freestanding membranes. Moreover, it allowed optimizing the surface parameters of the strained metallic membranes, rolling-up tubes with pre-defined diameters and ensuring convergence with the proposed analytical model. X-ray diffraction and finite element modeling is used to elucidate the observed strain states in both structures. The bending simulations of compliant Si substrate and rolled up metallic microtube suggest, respectively, a lateral strain distribution depending on the island position on the freestanding membrane and a constant strain distribution on the Ti/Cr strained NMs. Finally, continuous elasticity calculations suggest that for a Si nanomembrane with adequate thickness, the InAs can transfer enough strain to enable coherent epitaxial growth. In addition, Raman spectroscopy measurements of 1-octadecanethiol self-assembled molecules adsorbed on an Ag nanomembrane and trapped between the microtube Ag walls suggest the system could be used as a SERS sensor for self-assembled monolayers.

Keywords: Nanomembranes, Compliant substrate, Metal microtube, Surface enhanced Raman spectroscopy, Self-assembled monolayers.

Sumário

Resumo

Abstract

Agradecimentos

Capítulo 1: Introdução **1**

Capítulo 2: Teoria **5**

- 2.1 – Introdução à Elasticidade 5
- 2.2 – Método dos Elementos Finitos (*FEM*) 11
- 2.3 – Cálculo Analítico do Diâmetro do Microtubo 13
- 2.4 – Espalhamento Raman Intensificado por Superfície (*SERS*) 17

Capítulo 3: Técnicas de Preparação das Amostras **23**

- 3.1 – Litografia Óptica 23
- 3.2 – Deposição por *Electron Beam* 25
- 3.3 – Monocamadas Auto Organizadas (*SAMs*) 27
- 3.4 – A técnica de *Roll-up* 29

Capítulo 4: Técnicas de Caracterização das Amostras **31**

- 4.1 – Microscopia de Força Atômica (*AFM*) 31
- 4.2 – Difração de Raios X 34
- 4.3 – Ângulo de Contato 36
- 4.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (*SEM*) 38
- 4.5 – Espectroscopia Raman 40

Capítulo 5: Substratos Complacentes	43
5.1 – Resultados e Discussão	43
5.2 – Conclusões e Perspectivas	50
 Capítulo 6: Microtubos Metálicos	 51
6.1 – Resultados e Discussão	51
6.2 – Conclusões e Perspectivas	77
 Referências	 79
 ANEXO I: Substratos Complacentes – ACSNano – 2012	 89
 ANEXO II: Etapas para obtenção de microtubos metálicos enrolados com monocamadas orgânicas auto organizadas aprisionadas, em substrato de vidro ou silício com óxido (amostra de calibração)	 99
 ANEXO III: Cálculo do diâmetro D_{FEM}	 101
 ANEXO IV: Cálculo do comprimento de penetração δ	 103

**Dedico este trabalho à minha amada tia
Ivete das Mercês Munhoz, que estará
sempre presente em nossos corações.**

Agradecimentos

Deixo aqui meu agradecimento a todos aqueles que compartilharam das dificuldades e alegrias durante o desenvolvimento deste trabalho. Primeiramente, agradeço aos meus pais Roberto e Ioniras pelo apoio incondicional ao longo de todos estes anos que passei longe de casa, e ao meu irmão Bruno, que sem dúvidas é hoje um dos meus melhores amigos. Agradeço também à minha namorada Ivania, por todo carinho e paciência despendidos durante todo este tempo que estamos juntos, que definitivamente mudou as nossas vidas!

Sou muito grato também ao meu orientador, Dr. Christoph F. Deneke, que se mostrou sempre muito disposto a me ensinar “tudo sobre literalmente tudo”, partindo de técnicas complexas de caracterização de amostras, passando por conselhos de escrita científica e oratória, e até a como não esquecer a aliança em casa na semana seguinte ao casamento! Nada do que apresento nesta dissertação seria possível sem a sua orientação. Agradeço ainda a todo o pessoal do Laboratório de Ciência de Superfícies (LCS) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), em especial ao Evandro pelo auxílio nas medidas de *AFM*, ao Vinícius pelo auxílio no tratamento de dados de espectroscopia Raman, ao Saimon pelos ensinamentos sobre *MBE* e ao Dr. Carlos Costa, ao Yoshiteru e ao Ailton que, juntamente aos outros, tiveram sempre muita paciência em assistir minhas apresentações e certamente contribuíram significativamente com muitas sugestões pertinentes.

Gostaria também de citar nestes agradecimentos o pessoal do Laboratório de Microfabricação (LMF) do LNNano, em especial, o Ângelo Gobbi que me ensinou a operar os aparelhos de *electron beam* e *sputtering* e a Maria Helena que me ensinou tudo o que sei sobre técnicas de plasma e de litografia óptica – sempre com a maior paciência do universo, mas fingindo não ter paciência alguma! Ademais, o Rui pelos auxílios repentinos nos diversos aparelhos que utilizei, o Dr. Cesar Bufon pelos conselhos referentes à técnica de *roll-up* e o Dr. Renato Lima pelos proveitosos almoços filosóficos. Estas pessoas definitivamente deixaram o meu fardo de estudante de Física mais fácil de ser carregado! Muito obrigado a todos.

Agradeço ainda ao meu coorientador Prof. Dr. Eduardo Granado, do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Unicamp, pelo interesse no trabalho, no que diz respeito aos microtubos utilizados em medidas de espectroscopia Raman, e pela constante disponibilidade em me auxiliar em questões institucionais. Deixo também um muito obrigado ao Prof. Dr. Angelo Malachias da UFMG, meu mentor desde os tempos de Iniciação Científica, idealizador deste projeto de Mestrado, e ao pessoal do Laboratório de Nanoespectroscopia (LNS) do Instituto de Ciências Exatas (ICEEx) da UFMG, em especial ao Prof. Dr. Luiz Gustavo Cançado e ao Cassiano Rabelo, por terem cordialmente cedido seu laboratório a mim por algumas semanas, e me ensinado um pouco sobre a técnica de espectroscopia Raman.

Obrigado também aos colegas do Laboratório de Microscopia Eletrônica do LNNano, Jefferson, Ramirez e Sidnei, à Simone do Laboratório de Química para Usuários (LQU) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), à Fernanda do grupo de Materiais (MAT) do LNNano, ao Raul do grupo de Imagem (IMG) do LNLS, ao Vinícius Pimentel do antigo MTA e aos demais técnicos e funcionários do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) que sempre se mostraram dispostos a me auxiliar neste trabalho.

Um último obrigado, e não menos importante, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) que juntamente ao CNPEM deram suporte financeiro e estrutural a este projeto, e à Unicamp pelo suporte intelectual, sem o qual o desenvolvimento deste trabalho também não seria possível.

Capítulo 1: Introdução

Nanomembranas livres (*NMs*), membranas com espessuras da ordem de nanômetros, com áreas superficiais macroscópicas, são uma classe de nanoestruturas que tem atraído considerável atenção nos últimos anos [1 – 7]. O grande atrativo é a possibilidade de combinar suas propriedades estruturais, como a alta flexibilidade [1] e aderência [8], com propriedades de outros materiais de alta qualidade, como cristais inorgânicos e monocamadas auto organizadas. Estruturas e protótipos de dispositivos baseados em nanomembranas vêm sendo extensivamente estudados, entre eles, eletrônicas elásticas [9 – 12], células solares [13,14], transistores de alta velocidade [6], transistores de efeito de campo [8], fotodetectores [15] e também micro e nano objetos tridimensionais dobrados ou enrolados, que podem ser integrados a outros dispositivos [16 – 19].

Recentemente, nanomembranas livres auto suportadas de Si foram utilizadas como substratos para o crescimento de ilhas de Ge [20 – 24]. Observou-se que as propriedades mecânicas dos substratos ultrafinos promovem notáveis alterações no comportamento da deposição [23]. Em particular, ilhas de Ge deformadas introduzem um alto grau de deformação (local e global) na nanomembrana de Si. A deformação da rede do substrato atua como um mecanismo de realimentação, alterando as condições de crescimento das ilhas de Ge naquela região, no que se diz respeito ao ordenamento, ao empilhamento de material, à densidade de estruturas formadas, aos seus tamanhos e sua distribuição de *strain* [20 – 24]. Ademais, a habilidade de introduzir uma distorção de parâmetros de rede significativa em um substrato complacente, isto é, capaz de se deformar para acomodar o material depositado, pode ter importantes aplicações, uma vez que deformações mecânicas podem alterar propriedades eletrônicas dos materiais [22, 25, 26]. O “pontapé inicial”, dado pelas ilhas de Ge sobre *NMs* de Si, desencadeou uma série de estudos experimentais [20 – 23] e teóricos [24, 27, 28] que caminham em direção ao entendimento da influência do substrato complacente no processo de crescimento de outros materiais.

A integração de InAs em substratos de Si vem sendo vastamente estudada desde a década de 1980, devido às potenciais aplicações óptico eletrônicas oriundas da combinação destes dois materiais. Ainda, o forte descasamento entre seus parâmetros de

rede (10,6%) e a grande diferença entre seus coeficientes de expansão térmica tornam o crescimento de InAs sobre Si, com qualidade desejável para tais aplicações, um verdadeiro desafio [29 – 33]. Como o crescimento epitaxial é fortemente influenciado pelo descasamento de rede entre dois materiais [34], a utilização de substratos complacentes, como uma *NM* de Si, poderia abrir uma nova possibilidade para atacar o desafio em questão. Partindo dos trabalhos com ilhas de Ge sobre Si, espera-se, por um lado, que o InAs possa transferir parte do *strain* proveniente do descasamento de rede e da expansão térmica para a nanomembrana, promovendo um crescimento em parte coerente. Por outro lado, este grande descasamento entre os parâmetros de rede dos materiais faria com que as ilhas de InAs atuassem como fortes nanoestressores na *NM* de Si, originando uma forte mudança em seu comportamento eletrônico, superior àquela obtida com uma membrana tensionada por ilhas de Ge.

Neste trabalho, em uma primeira parte, nanomembranas livres de Si suportadas por um substrato de *SOI* (Si sobre óxido) foram utilizadas como substratos complacentes para o crescimento de ilhas de InAs em uma câmara de *MBE*. Análises detalhadas da morfologia das ilhas e do *strain* nas interfaces foram realizadas. A microscopia eletrônica de varredura e a microscopia de força atômica revelaram baixa densidade de ilhas no topo das nanomembranas de Si. Técnicas de difração de raios X e a modelagem por elementos finitos foram utilizadas para elucidar os estados de *strain* observados. As simulações das curvaturas do substrato complacente de Si e do microtubo metálico sugeriram um gradiente de *strain* dependente da posição lateral de cada ilha na nanomembrana. Por fim, cálculos envolvendo elasticidade contínua sugeriram que uma nanomembrana de Si com espessura de 3,5 nm pode acomodar *strain* suficiente para possibilitar o crescimento epitaxial coerente de InAs.

Em geral, o processo de obtenção de uma nanomembrana livre envolve a remoção seletiva de uma camada de sacrifício. Para tanto, técnicas de litografia óptica e *etching* controlado podem ser exploradas em conjunto com propriedades estruturais das *NMs* visando à obtenção de micro e nano objetos dobrados ou enrolados. Recentemente, a engenharia de *strain* tem se tornado foco de grande atenção, justamente por oferecer uma metodologia para rearranjar e manipular as nanomembranas em amostras com diversas arquiteturas diferentes, que vão desde dobras [35, 36, 37] e fios [38] até anéis [39, 40, 41] e tubos [17, 42, 43]. Os micro e nanotubos obtidos pelo enrolamento de *NMs* livres tensionadas vêm permitindo grandes avanços nas áreas de eletrônica [44],

fluídica [45, 46] e fotônica [47, 48]. Também foi mostrado, recentemente, que os modos de plásmons de superfície localizados (*LSP modes*) em uma superfície composta por metais nobres podem depender da curvatura desta [49 – 52]. Em outras palavras, uma alteração na curvatura de uma nanoestrutura altera também a distribuição da densidade de elétrons nesta superfície, implicando em uma mudança na ressonância dos plásmons de superfície [43].

Neste trabalho, em uma segunda parte, estruturas curvas, baseadas em microtubos enrolados de prata, titânio e cromo (Ag/Ti/Cr/Ag), foram projetadas, fabricadas e extensamente caracterizadas por técnicas de microscopia e de difração de raios X. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que as estruturas permaneceram íntegras durante o enrolamento. A microscopia de força atômica possibilitou o aperfeiçoamento de parâmetros superficiais das nanomembranas metálicas, permitindo o enrolamento de microtubos com diâmetros pré definidos e garantindo a convergência com o modelo analítico proposto. A difração de raios X e a modelagem por elementos finitos foram novamente utilizadas para clarificar os estados de *strain*. A simulação da curvatura inicial do microtubo metálico sugeriu coeficientes de *strain* constantes nas nanomembranas de Ti e Cr. Ainda, medidas de espectroscopia Raman em moléculas auto organizadas de *1-octadecanethiol (ODT)*, adsorvidas em Ag e aprisionadas entre as paredes dos microtubos metálicos, atestaram o espalhamento Raman intensificado por superfície (*SERS*), evidenciando a excitação de modos *LSP* quando a superfície curva do microtubo é iluminada por um laser. Por fim, o mapeamento da intensidade das assinaturas Raman do *ODT* sugerem que tal sistema pode ser utilizado como um dispositivo *SERS* para monocamadas auto organizadas e demais nanoestruturas, podendo ser integrado, por exemplo, a biosensores, para análises rápidas e não destrutivas.

Capítulo 2: Teoria

2.1 – Introdução à Elasticidade

O objetivo do estudo da elasticidade [53, 54] é entender como um microtubo se forma. Partindo de medidas diretas de suas dimensões, tais como o diâmetro, a espessura da parede e o número de voltas, a pretensão é entender à quais tensões foram submetidas as interfaces dos filmes durante a deposição, quais foram as deformações envolvidas e como se deu o relaxamento da energia elástica “armazenada”, após a liberação destes filmes de uma camada de sacrifício. Tais características são deterministicamente responsáveis pelas dimensões e forma finais do tubo.

Olhou-se para a elasticidade sob a óptica de como um sólido pode se deformar em resposta a forças ou tensões a ele aplicadas [54]. Sabe-se que a propriedade elástica de um material está diretamente relacionada à sua capacidade de sofrer transformações termodinâmicas reversíveis. Quando, sobre um sólido deformável, atuam forças exteriores e este se deforma, tais forças realizam um trabalho, o qual é armazenado no corpo em forma de energia potencial elástica, gerando um aumento da energia interna. O sólido se comportará elasticamente se este incremento de energia puder ser adquirido de forma reversível. Neste caso (ou regime) dizemos que o sólido é elástico.

Os conceitos de *strain* ε (ou deformação) e *stress* σ (ou tensão) aparecem de forma natural. Dado um sólido de comprimento inicial L_0 , que após a ação de uma força F aplicada sobre uma seção transversal A_0 , sofre uma deformação elástica e passa a medir $(L_0 + \Delta L)$, temos que:

$$\varepsilon = \Delta L / L \quad \text{e} \quad \sigma = F / A_0$$

A Figura 2.1 mostra como a tensão “armazenada” (*stress*) em alguns materiais pode variar de acordo com a deformação (*strain*) por eles sofrida, até o momento de ruptura. As regiões em que o coeficiente angular das curvas se aproxima de uma constante (regiões iniciais) representam regiões de deformações reversíveis (elásticas). As demais regiões são caracterizadas por deformações plásticas ou não lineares.

A curva que representa o material A na Figura 2.1 ilustra o comportamento de um material duro, porém, contraditoriamente, frágil. Isso ocorre devido à grande

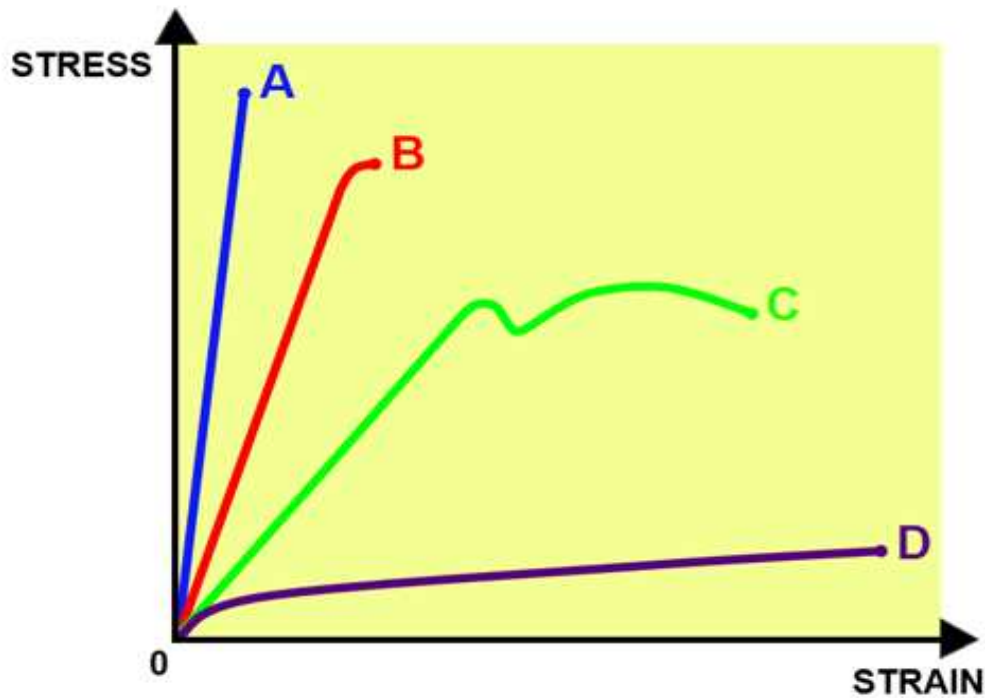


Figura 2.1 - Propriedades elásticas: materiais frágeis (A), materiais fortes e não dúcteis (B), materiais dúcteis (C) e materiais plásticos (D).

quantidade de tensão armazenada para uma pequena deformação. Materiais assim, tais como o vidro, possuem grande dureza, mas podem romper-se repentinamente, e isto ocorre muito antes de se observar qualquer tipo de deformação plástica. A curva B mostra o comportamento de materiais duros e não dúcteis, como cabos de aço. Tais materiais são capazes de armazenar um máximo de energia elástica e se rompem de maneira quase repentina, em geral no final de seus regimes elásticos. A curva C exemplifica o comportamento de materiais dúcteis, em que após a região linear (regime elástico) ocorre um “estrangulamento” e inicia-se o comportamento plástico, no qual passam a ocorrer deformações permanentes (não reversíveis). O ouro e o cobre são exemplos de materiais dúcteis. Por fim, a curva D representa o comportamento de materiais plásticos, caracterizados pela capacidade de sofrerem grandes deformações sem que haja rupturas. Tais materiais, como o polietileno, possuem apenas uma pequena região onde ocorrem deformações elásticas.

Uma das propriedades elásticas fundamentais para este trabalho pode ser identificada a partir da Figura 2.1: o Módulo de Young (E). Este módulo representa o fator de proporcionalidade na lei de Hooke, relacionando a tensão à deformação. Em outras palavras, o Módulo de Young (E) é o coeficiente angular da curva de *stress* por *strain* de um material, em sua porção linear:

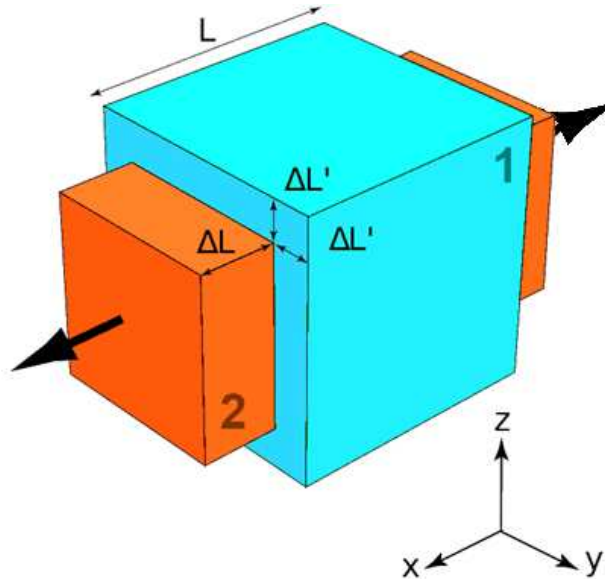


Figura 2.2: Porção cúbica de aresta L de um material isotrópico (1) em regime elástico sujeito a uma tensão ao longo do eixo x (2).

$$E = \sigma / \varepsilon$$

Novamente, tal lei é válida apenas sob hipótese de comportamento elástico (linear). Todo e qualquer material existente sofrerá ruptura se esticado por longas distâncias e/ou se colocado sob tensões muito grandes. Contudo, a elasticidade contínua afirma que todo material apresenta um comportamento “Hookeano” para pequenas deformações e/ou tensões suficientemente pequenas.

A segunda propriedade elástica fundamental para este trabalho é a Razão de Poisson (ν). Esta razão é responsável por caracterizar a resposta em deformação transversal de um material devido a uma deformação longitudinal. Tal situação está ilustrada na Figura 2.2, na qual vemos o resultado da aplicação de uma tensão paralela ao eixo x sobre uma porção cúbica (ilustrado pelo bloco 1) de um material isotrópico. O material se deforma nesta direção e também nas outras duas, chegando a sua forma final (paralelepípedo não proporcional) ilustrada pelo bloco 2. Tal fenômeno é conhecido como efeito Poisson e a Razão de Poisson (ν) é quem dá conta de descrevê-lo. Ela é, portanto, a fração de deformação transversal de um material pela sua fração de deformação longitudinal:

$$\nu = - (\varepsilon_{trans} / \varepsilon_{long})$$

Nesta relação, o sinal de menos é responsável por descrever o fato de que uma expansão na direção longitudinal geralmente origina uma compressão ao longo das

direções transversais, e vice versa. Materiais em que uma expansão na direção longitudinal origina uma expansão nas direções transversais, por exemplo, possuem Razão de Poisson negativa (estes são chamados de auxéticos).

O Módulo de Young (E) e a Razão de Poisson (ν) têm fundamental importância para o cálculo analítico do raio do microtubo, presente ao longo das próximas seções deste trabalho.

Como vimos até o momento, para pequenas deformações em um regime elástico, as tensões e as deformações se relacionam linearmente (consequência da lei de Hooke). Podemos, sem perda de generalidade, escrever que:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \epsilon_{kl}$$

onde C_{ijkl} são coeficientes análogos à constante de mola k na lei de Hooke.

Para pequenas deformações, a tensão (stress) aplicada a um ponto será o limite da força aplicada por unidade de área em que se encontra esse ponto. Ou seja, é necessário definir um plano α que contenha este ponto, no qual será limitada a unidade de área. A tensão dependerá do ponto escolhido, da orientação do plano α , do estado tensional do sólido, uma vez que as tensões se relacionam às superfícies livres de deformação e da orientação do plano escolhido para o cálculo do limite. Seja $\mathbf{n}_\alpha$ o vetor unitário normal ao plano α . A tensão $\mathbf{t}_\alpha$ em um ponto e o vetor $\mathbf{n}_\alpha$ se relacionam por:

$$\mathbf{t}_\alpha = \mathbf{T}(\mathbf{n}_\alpha)$$

onde $\mathbf{T}$ é o tensor de tensões.

Fixada uma base vetorial ortogonal, o tensor de tensões $\mathbf{T}$ pode ser representado por uma matriz simétrica 3x3:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

Dada uma região em forma de ortoedro, como a região mostrada na Figura 2.3, com faces paralelas aos eixos coordenados situada no interior de um sólido elástico tensionado, as componentes σ_{xx} , σ_{yy} e σ_{zz} são responsáveis por mudanças de longitude nas três direções, sem alterar os ângulos do ortoedro mencionado. As componentes

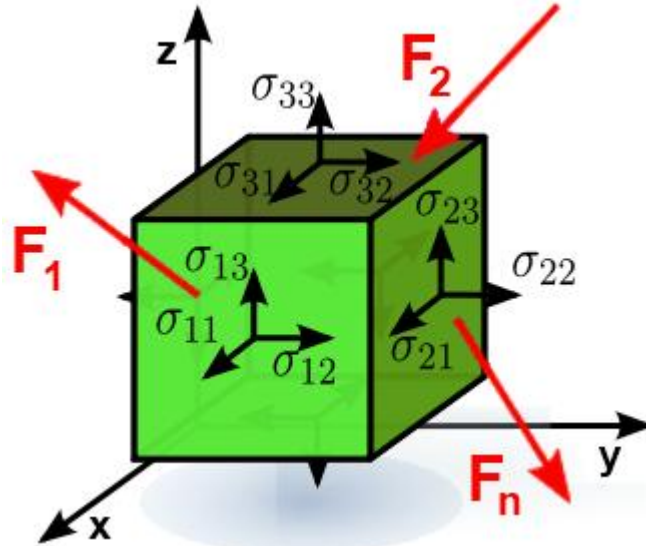


Figura 2.3: Componentes do tensor de tensões em uma região unitária de um sólido deformável.

cruzadas σ_{xy} , σ_{yz} e σ_{zx} , no entanto, estão relacionados à distorção angular que alteraria a forma do ortoedro, podendo transformá-lo num sólido não semelhante.

Em teoria linear da elasticidade [53], a pequena dimensão das deformações é uma condição necessária para poder assegurar que existe uma relação linear entre os deslocamentos e a deformação. Dessa maneira o tensor de tensões T pode ser associado a um tensor de deformação infinitesimal (D). Definida uma base vetorial ortogonal, D pode ser representado por:

$$D = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}$$

As componentes da diagonal principal contêm as variações ao longo das direções longitudinais, enquanto que os termos cruzados representam as torções (deformações angulares). As entradas ϵ_{ij} da matriz que representa o tensor D estão relacionadas aos deslocamentos u_i através de:

$$\epsilon_{ij} = (1/2) \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

O presente trabalho não tem como objetivo um estudo detalhado da elasticidade contínua. Para um estudo completo sobre este assunto, procurar por [53, 54]. A introdução teórica apresentada até o presente momento se faz necessária para entendermos o problema elástico e o consequente motivo de optarmos por uma

modelagem computacional via método de elementos finitos (*FEM*) para atingir uma solução para tal problema.

Um problema elástico se define pela geometria do sólido (variáveis u_i), pelas propriedades do material (definidas pelas deformações ϵ_{ij}), pelas forças atuantes (que definem as tensões σ_{ij}) e pelas condições de contorno. Estas últimas podem simplificar o problema, impondo restrições ao movimento do corpo. Contudo, encontrar condições de contorno para tais problemas nem sempre é uma tarefa simples. As soluções em geral são muito trabalhosas, devido ao farto número de variáveis independentes: 6 componentes do tensor de tensões, 6 componentes do tensor de deformações e 3 componentes do vetor de deslocamentos. Ou seja, um problema elástico convencional possui 15 variáveis independentes e necessita de 15 equações não equivalentes para se obter uma solução única. Neste trabalho, foram obtidas estimativas para o raio final do tubo utilizando, dentre as variáveis, as duas propriedades elásticas apresentadas nesta seção (Módulo de Young e Razão de Poisson) e utilizou-se o método dos elementos finitos (*FEM*) para contornar o problema elástico.

2.2– Método dos Elementos Finitos (FEM)

O método dos elementos finitos (FEM) é uma ferramenta numérica bastante poderosa na resolução de equações diferenciais parciais. Muitos problemas físicos e de engenharia em meios contínuos são descritos por equações diferenciais parciais. A solução destes problemas na sua forma analítica, de forma exata, só é possível para sistemas muito simples. Assim, para sistemas mais complexos envolvendo geometrias e condições de contorno mais sofisticadas não é possível se obter uma solução exata, devido justamente ao grande número de variáveis independentes. Nestes casos, uma saída é optar por procedimentos de aproximação com precisão aceitável para a aplicação em questão.

A ideia básica do FEM é realizar uma divisão do domínio de integração de uma estrutura ou sistema de interesse em um conjunto de pequenas regiões, chamadas de elementos finitos [55]. Tal divisão altera a natureza do domínio de contínua para discreta e é conhecida como malha ou *grid*. A malha é, portanto, nada mais que um conjunto finito de corpos resultante da discretização de um domínio. Assim, ela é formada por elementos compostos de faces e nós, que são pontos de intersecção e de ligação entre os elementos. A grande ideia do FEM é não buscar uma função admissível Ψ que satisfaça as condições de contorno para todo o domínio, o que pode ser praticamente impossível em um problema complexo, mas sim buscar soluções Ψ_i em cada um dos elementos separadamente e integrá-las no domínio:

$$\Psi = \sum_{i=1}^n \Psi_i$$

A solução do sistema de equações fornece então valores de parâmetros nodais que podem estar associados a deslocamentos, forças internas, tensões, temperaturas e pressão, entre outros. Tais parâmetros dependem da formulação do elemento usado. Note então que o Método dos Elementos Finitos é uma busca por uma solução local que possa ser generalizada para todo o domínio.

As etapas da solução de um problema via FEM são:

- Desenvolvimento das equações do elemento;

- Discretização do domínio de solução dentro de uma malha de elementos finitos;
- Montagem das equações do elemento;
- Introdução das condições de contorno (restrições físicas e geométricas);
- Solução para os nós desconhecidos;
- Cálculo da solução e das quantidades (grandezas) em cada elemento.

Vale ressaltar que no FEM uma solução aproximada é assumida em cada nó através de uma função de interpolação, que envolve funções de forma e parâmetros nodais. Cada nó tem seus graus de liberdade que podem ser deslocamento, temperatura, pressão, diferença de potencial, etc., que normalmente são incógnitas. O processo resultante da montagem dos elementos finitos no domínio global conduz a um sistema de equações algébricas de grande dimensão. Do ponto de vista matemático, o FEM é uma forma especial dos métodos de aproximação de *Galerkin* e *Rayleigh-Ritz* [56, 57], utilizados para encontrar soluções de equações diferenciais. A qualidade da aproximação é diretamente proporcional a quantidade de elementos usados. O custo computacional também é ligado ao número de elementos, uma vez que o sistema de equações se torna maior com o aumento da malha.

2.3– Cálculo Analítico do Diâmetro do Microtubo

O trabalho de Marius Grundmann [58] mostra como modelar o relaxamento do *strain* em nano-espírais feitas a partir de multicamadas de semicondutores, utilizando da teoria contínua da elasticidade. Através da elasticidade contínua, é possível prever que a energia de deformação e o raio final da estrutura dependem da direção de enrolamento, devido à simetria cúbica dos materiais em questão. A inclusão de tensões não-lineares e não-harmônicas não leva a diferenças significativas neste trabalho [58].

Assim como Grundmann, assumiu-se aqui o tratamento de estruturas de caráter cilíndrico, enroladas a partir de filmes finos contínuos. A tensão no sentido radial é zero. Primeiramente, tratou-se o problema considerando o *strain* como linear. Chamamos de $\mathbf{a}_t$ a constante de rede do plano na direção tangencial, de $\mathbf{a}_y$ a constante de rede ao longo do eixo do cilindro e de $\mathbf{a}_r$ a constante de rede no sentido radial. Os *strains* correspondentes são ϵ_t , ϵ_y e ϵ_r , respectivamente, e $\epsilon_t = (\mathbf{a}_t - \mathbf{a}_0) / \mathbf{a}_0$, $\mathbf{a}_0$ sendo a constante de rede do material na ausência de *strain*. Ambos, $\mathbf{a}_t$ e $\mathbf{a}_r$, dependem da coordenada radial dentro da espessura do filme d , r varia de zero a d , partindo de dentro até a superfície externa do tubo.

$$\mathbf{a}_t(r) = \mathbf{a}_i (1 + r/R)$$

onde $\mathbf{a}_i$ é a constante de rede na superfície interna, $\mathbf{a}_i$, R e $\mathbf{a}_y$ serão determinados a partir das condições de relaxamento do *strain* e ϵ_r e $\mathbf{a}_r$ dependem do relaxamento biaxial, ou seja, do *stress* $\sigma_r = 0$. Para um material isotrópico, caracterizado através de seu Módulo de Young Y e razão de Poisson ν , ϵ_r é dado por $\epsilon_r = \nu/(\nu-1)(\epsilon_t + \epsilon_y)$ e a energia de deformação no filme fino é:

$$E = \frac{Y}{2(\nu^2 - 1)} (\epsilon_t^2 + \epsilon_y^2 + 2\nu\epsilon_t\epsilon_y)$$

Para blendas semicondutoras de diamante e zinco, suas simetrias cúbicas precisam ser levadas em conta. Para filmes com orientação <001>, como os tratados por Grundmann [58], $\epsilon_r = \epsilon_{zz}$ com:

$$2\nu\epsilon_{zz} = -C_{12}/C_{11}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})$$

onde $\epsilon_{\alpha\beta}$ são componentes de *strain* em relação aos eixos principais ao longo de <100>.

Outras orientações de substrato, como $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$ podem ser tratadas da mesma forma em situações de tensão biaxial. As tensões no plano dependem da orientação da direção tangencial. Se o filme enrola ao longo de $\langle 100 \rangle$, os *strains* são $\epsilon_{xx} = \epsilon_t$ e $\epsilon_{yy} = \epsilon_y$. A energia de deformação é então:

$$E_{100}(\epsilon_t, \epsilon_y) = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} [C_{11}(\epsilon_t + \epsilon_y)^2 + C_{12}(\epsilon_t^2 + \epsilon_y^2)]$$

Em uma estrutura de multicamadas as energias de deformação de cada camada devem ser somadas para produzir a energia de deformação total (E_{tot}). Lembremos de considerar o cilindro com curvatura constante para a primeira volta da *NM*! O estado de equilíbrio, com relação ao *strain* é obtido com a solução de equações como estas:

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial a_i} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial E_{tot}}{\partial R} = 0$$

O raio resultante será chamado de R_C . Para uma estrutura de bicamada cilíndrica constituída por materiais isotrópicos de redes cristalinas incompatíveis (e um *strain* ϵ):

$$R_C = \frac{d_1^4 + 4\chi d_1^3 d_2 + 6\chi d_1^2 d_2^2 + 4\chi d_1 d_2^3 + d_2^4 \chi^2}{6\epsilon\chi(1+\nu)d_1 d_2 (d_1 + d_2)} \left(1 + \nu \frac{a_0 - a_y}{a_0} \right)$$

Tal aproximação nos leva à solução se a Razão de Poisson ν é igual para as duas camadas. Temos então que d_1 e d_2 denotam as espessuras de duas camadas, $\chi = Y_2/Y_1$ e a_0 denota a constante de rede da primeira camada, sendo $a_0(1 + \epsilon)$ a constante de rede da segunda. Lembremos que esta solução é obtida usando as equações e desenvolvendo a curva para o *strain* de primeira ordem. Para o *strain* de primeira ordem de ϵ , o raio R_C não se altera se a_y assume um valor tal que $\partial E_{tot}/\partial a_y = 0$ (condição adicional) ou se é igual a a_0 , ou seja, o cilindro não relaxa ao longo de seu eixo. Em tal situação, utilizada em casos nos quais os cilindros são longos, devido ao *strain* de cisalhamento, consequentemente a energia de deformação é alta. Assim, obtém-se a fórmula usual para a curvatura do cilindro obtido após o enrolamento de uma bicamada de materiais isotrópicos:

$$R_C = \frac{d_1^4 + 4\chi d_1^3 d_2 + 6\chi d_1^2 d_2^2 + 4\chi d_1 d_2^3 + d_2^4 \chi^2}{6\epsilon\chi(1+\nu)d_1 d_2 (d_1 + d_2)}$$

É importante ressaltar que esta se trata de uma solução bastante eficiente para o caso monocristalino. Quando se trabalha com filmes que possuem estrutura cristalina

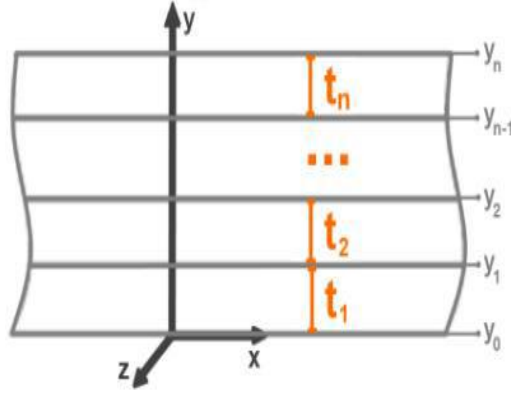


Figura 2.4: Estrutura das multicamadas, de acordo com o trabalho de G. P. Nikishkov [59].

diferente (policristalinos ou amorfos), este resultado torna-se apenas o limite inferior do raio obtido experimentalmente.

Após a implementação deste cálculo no programa *Mathcad Plus*, implementou-se também o modelo para o cálculo analítico do raio do tubo para uma multicamada. Utilizou-se como base o artigo de G. P. Nikishkov [59]. Neste artigo, Nikishkov mostra como estimar o diâmetro do tubo a partir do Módulo de Young E_i , da Razão de Poisson ν_i , do strain inicial ϵ_i^0 , da espessura t_i e da posição final y_i , com relação ao eixo y, de cada camada com subíndice “i”. A Figura 2.4 ilustra a composição desta multicamada. Assim, uma vez conhecidas tais variáveis, a relação que chega ao diâmetro do tubo é:

$$D = \frac{4 \sum_{i=1}^n E'_i t_i [y_i^2 + y_i y_{i-1} + y_{i-1}^2 - 3y_b(y_i + y_{i-1} - y_b)]}{3 \sum_{i=1}^n E'_i t_i (y_i + y_{i-1} - 2y_b)(c - \eta_i \epsilon_i^0)}$$

onde

$$c = \frac{\sum_{i=1}^n E'_i t_i \eta_i \epsilon_i^0}{\sum_{i=1}^n E'_i t_i} \quad \text{e} \quad y_b = \frac{\sum_{i=1}^n E'_i t_i (y_i + y_{i-1})}{2 \sum_{i=1}^n E'_i t_i}$$

Vale ressaltar que tais equações englobam ainda os três casos extremos que definem E'_i . São eles:

- Multicamada infinita e livre do substrato:

$$E'_i = E_i / (1 - \nu_i), \quad \eta_i = 1$$

- *Stress* planar:

$$E'_i = E_i, \quad \eta_i = 1$$

- *Strain* planar:

$$E'_i = E_i/(1 - \nu_i^2), \quad \eta_i = 1 + \nu_i$$

Tais relações foram todas implementadas, e assumindo $i = 1, 2, 3, 4$, isto é, tomando o número total de camadas de filmes finos utilizadas, e considerando o problema como de *strain* planar (condição para o cálculo do diâmetro partindo de uma bicamada). Isto significa que a deformação é considerada apenas no plano que contém as camadas tensionadas. Maiores detalhes das demais condições podem ser encontradas no trabalho de G. P. Nikishkov. Pôde-se observar grande convergência entre os modelos, como está mostrado no decorrer deste trabalho, especificamente no capítulo de *Resultados e Discussão*.

2.4– Espalhamento Raman Intensificado por Superfície (*SERS*)

Quando um feixe de luz atinge a superfície de um material, é espalhado gerando luz de mesma energia ou de energia diferente daquela incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não é de interesse para este trabalho. No segundo caso, tem-se o chamado espalhamento inelástico, através do qual é possível obter diversas informações sobre a composição do referido material. Este é o espalhamento Raman. Na prática, um feixe monocromático com frequência ν é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e, ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções. Uma pequena parte da radiação é espalhada inelasticamente, com frequência ν' diferente daquela incidente. Este fenômeno foi primeiramente observado em 1928 por Chandrasekhara V. Raman, daí o nome “efeito Raman”.

A diferença entre as frequências das radiações incidente e espalhada se traduz como uma diferença de energia entre as mesmas, correspondente à energia com que átomos presentes na região estudada estão vibrando. Isto permite descobrir, por exemplo, detalhes da geometria molecular e das estruturas que compõem o material estudado. Como não há somente um tipo de vibração, uma vez que geralmente as espécies químicas presentes são complexas, a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número muito grande de diferentes frequências, as quais precisam ser separadas e ter sua intensidade medida. O gráfico que representa a intensidade da radiação espalhada em função de sua energia (dada através do número de onda) é chamado de espectro Raman. Cada espécie química fornece um espectro que é como sua impressão digital, e isto permite, além de sua identificação, a detecção de alterações químicas decorrentes de sua interação com outras substâncias ou com a própria luz [60].

O espectro Raman contém informações similares às de um espectro de absorção no infravermelho (*FTIR*). Ambos são espectros vibracionais. Para efeito de entendimento, considere uma molécula diatômica, como a ilustrada pela Figura 2.5. Esta molécula possui átomos de massa m_1 e m_2 , separados por uma distância $\mathbf{r}$ e a ligação entre eles está representada por uma mola de constante elástica k , fazendo referência à aproximação pela lei de Hooke. Para este sistema, pode-se definir uma coordenada interna $\mathbf{q} = \Delta \mathbf{r}$ e o operador de *momentum* $\mathbf{p} = (\hbar/i)(d/dq)$. As expressões para a energia cinética T e potencial V , respectivamente, podem então ser obtidas:

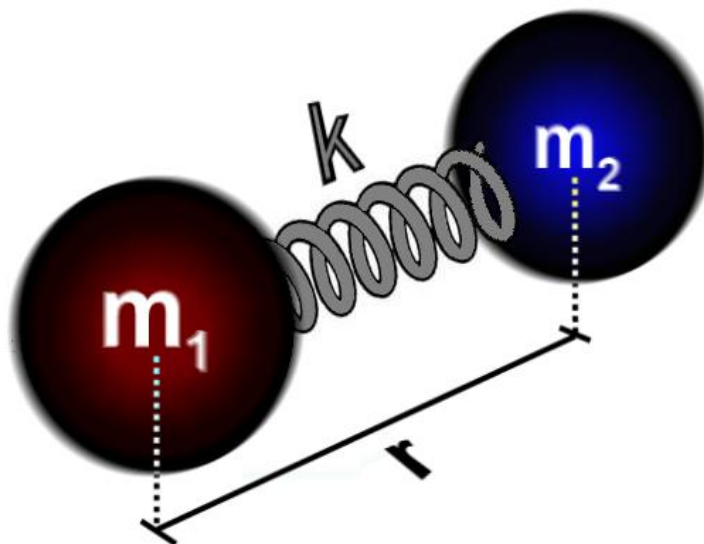


Figura 2.5: Esquema de uma molécula diatômica

$$T = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} \quad V = \frac{1}{2} kq^2$$

Pode-se então obter a Hamiltoniana H do sistema e também a equação de Schrödinger, respectivamente:

$$H\psi = T\psi + V\psi = E\psi$$

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - \frac{kq^2}{2} \right] \psi = 0$$

onde a função de onda ψ é tal que $\psi \equiv \psi_{v(q)} = N_v H_{v(\sqrt{\alpha}q)} e^{-\frac{\alpha q^2}{2}}$, com v sendo um número inteiro. N_v é um fator de normalização e H_v polinômios de Hermite.

Os autovalores G_v em unidades de número de onda (cm^{-1}) serão:

$$G_{v[\text{cm}^{-1}]} = \frac{\nu}{c} \left(v + \frac{1}{2} \right) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

onde ν é a frequência da radiação.

As regras de seleção para ambos os espectros vibracionais são $\Delta v = \pm 1$, sendo que a atividade no infravermelho é caracterizada pela absorção da energia da radiação incidente devido à flutuação periódica do momento de dipolo, enquanto que a atividade no Raman envolve o espalhamento da radiação incidente devido a mudanças no momento de dipolo induzido (ou na polarizabilidade) da substância estudada. Deste

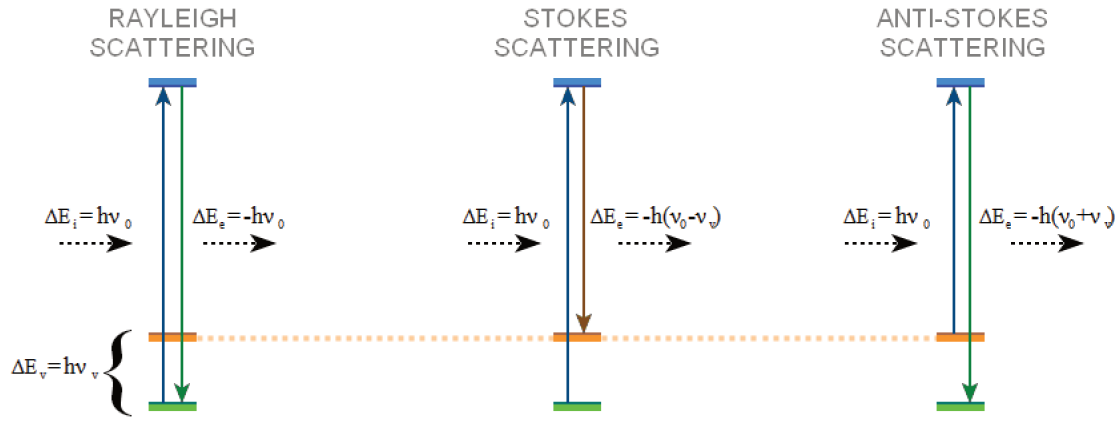


Figura 2.6: Espalhamento Raman

modo, no infravermelho/Raman, a regra de seleção (+) é utilizada para absorção/Stokes enquanto que a regra (-) é utilizada para emissão/Anti-Stokes, como esquematiza a Figura 2.6, para o caso do espalhamento Raman. Lembremos que a polarizabilidade $\mathbf{P}$ é dada por $\mathbf{P} = \vec{\alpha} \mathbf{E}$, onde $\mathbf{E}$ é o campo elétrico e $\vec{\alpha}$ é o tensor de polarização. Se escrevermos o campo $\mathbf{E}$ e a coordenada interna $\mathbf{q}$ como funções do tempo t , temos:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$$

Expandindo em Taylor a expressão para a polarizabilidade como função da coordenada interna $\mathbf{q}$ e substituindo as expressões de $\mathbf{E}(t)$ e $\mathbf{q}(t)$, obtém-se:

$$\mathbf{P} = \vec{\alpha}_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left[\frac{d\vec{\alpha}}{dq} \right]_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] + \frac{1}{2} \left[\frac{d\vec{\alpha}}{dq} \right]_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t]$$

O primeiro termo à direita da igualdade se refere ao espalhamento Rayleigh, no qual a radiação espalhada tem a mesma energia da radiação incidente, como esquematizado à direita da Figura 2.6. O segundo termo à direita da igualdade se refere ao espalhamento Stokes, em que a radiação espalhada possui energia menor que a incidente, como esquematizado no centro da Figura 2.6. O terceiro termo é simetricamente equivalente e se refere ao espalhamento Anti-Stokes, no qual a energia da radiação espalhada é maior que aquela da radiação incidente, como mostrado à direita da Figura 2.6. Como o espalhamento Anti-Stokes necessita que a amostra esteja previamente em um estado de energia já excitado, sua ocorrência é estatisticamente menos intensa que o espalhamento Stokes.

Além das naturezas dos fenômenos físicos de absorção e espalhamento serem diferentes [60], a espectroscopia Raman possibilita a exploração de alguns efeitos diferenciados, como é o caso do efeito Raman ressonante [60, 61] e do efeito *SERS* (*Surface Enhanced Raman Scattering*) [62]. O efeito de espalhamento Raman intensificado por superfície (*SERS*), de interesse deste trabalho, foi descoberto por Jeanmarie e Van Duyne [63] e Albrecht e Creighton [64], em 1977, apesar de ter sido observado pela primeira vez em 1974, por Fleischman [65], que constatou uma intensidade Raman “incomum” dos picos de piridina adsorvida em um eletrodo de prata rugosa. Porém, naquela época, o aumento na intensidade fôra atribuído à maior área superficial que o substrato rugoso possuía. Três anos depois, Van Duyne e Creighton verificaram que a intensificação dos picos era muito superior que a intensificação esperada apenas pelo aumento da rugosidade do substrato. Em 1978, Moskovits [66] propôs que a grande intensificação Raman observada era resultado da excitação de plasmons de superfície.

Dentre os modelos que melhor descrevem como se dá a excitação dos plasmons de superfície, o de maior elegância é o modelo eletromagnético, proposto em 1980 por Gersten [67, 68], Gersten e Nitzan [69, 70] e McCall *et al.* [71, 72], simultaneamente, e expandido por Kerker *et al.* [73 - 77], que considerou os campos eletromagnéticos em torno de uma pequena partícula de metal iluminado. Embora não haja ocorrência experimental relatada de *SERS* em uma única nanopartícula metálica iluminada, tal sistema é muito útil para o entendimento e visualização do fenômeno em questão. Considere, então, uma pequena esfera metálica isolada e iluminada por um feixe de luz. Esta esfera irá sustentar multipólos de plasmons de superfície oscilantes de diversas ordens, todos induzidos pelo vetor campo elétrico da luz, variante no tempo. Os plasmons de superfície são oscilações coletivas dos elétrons de condução, perceptíveis aos núcleos metálicos iônicos [78]. Além disso, a luz pode induzir outros tipos de excitação nas partículas metálicas, inclusive a transição entre bandas eletrônicas. Entretanto se nossa esfera possuir dimensões muito menores que o comprimento de onda da luz incidente, todas as transições, exceto aquelas de plasmon dipolar, podem ser desconsideradas. Quando a luz incidente entra em ressonância com o plasmon dipolar, a partícula de metal começa a irradiar luz característica de radiação dipolar [79]. Esta irradiação é um processo coerente com o campo excitante e atinge o estado estacionário alguns femtosegundos após a luz ser ligada. Sua intensidade cai à zero nas regiões livres

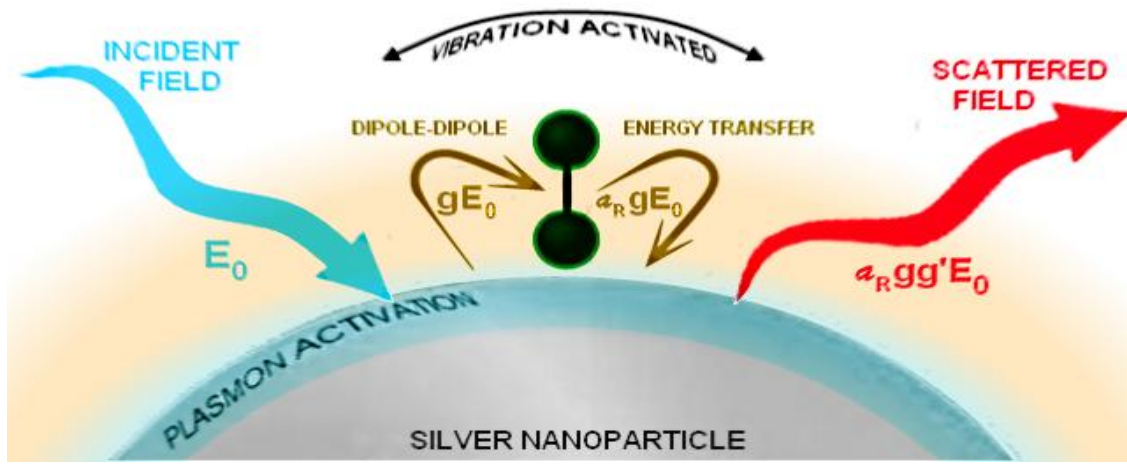


Figura 2.7: Ilustração esquemática do efeito Raman intensificado por superfície (*SERS*). Uma radiação caracterizada por um campo elétrico E_0 incide na superfície de uma nanopartícula de prata e é intensificada por um fator g . A molécula aliadsorvida interage com este campo e a radiação espalhada é novamente intensificada pela superfície da nanopartícula, por um fator g' . A radiação espalhada por este sistema possui campo elétrico intensificado por um fator gg' .

em torno da partícula, enquanto que em regiões mais próximas à partícula de metal, há um aumento. Uma ilustração do processo está mostrada na Figura 2.7.

Tomemos como g a intensificação média do campo elétrico na superfície da esfera em questão. A magnitude média do campo irradiado pela partícula será $E_s = gE_0$, onde E_0 é a magnitude do campo elétrico incidente. Deve-se ter em mente que E_s é o campo próximo local médio na superfície da partícula. A molécula adsorvida nesta superfície será então excitada por um campo de magnitude E_s e a luz proveniente do espalhamento Raman desta molécula terá um campo de magnitude $E_R \propto \alpha_R E_s \propto \alpha_R g E_0$, onde α_R é uma combinação apropriada das componentes do tensor Raman. Vale lembrar que os argumentos utilizados nesta seção são destinados a dar uma idéia qualitativa do processo que causam o efeito *SERS*. Para tratar o problema quantitativamente deve-se realizar o produto tensorial adequadamente, levando em conta a natureza vetorial dos campos envolvidos.

Os campos espalhados serão novamente intensificados pela superfície metálica da partícula esférica considerada, exatamente como ocorreu da primeira vez. Em outras palavras, a partícula pode “re-espalhar” a luz espalhada inelasticamente pela molécula, intensificada por um fator g' . Assim, a amplitude final do campo elétrico espalhado será dada por $E_{SERS} \propto \alpha_R g g' E_0$, onde o subscrito ‘*SERS*’ faz referência ao efeito

responsável pela intensificação. A intensidade média, levando em conta o efeito *SERS*, será proporcional ao módulo quadrado de E_{SERS} , isto é, $I_{SERS} \propto |a_R|^2 |gg'|^2 I_0$, onde I_{SERS} e I_0 são as “intensidades” dos campos espalhado intensificado e incidente, respectivamente. Quando $g \approx g'$ (aproximação para bandas de baixa frequência), a intensidade *SERS* será aumentada por um fator proporcional à quarta potência da intensificação do campo próximo incidente, isto é, será proporcional à $|g|^4$. Pode ser mostrado que para altas frequências, a intensidade *SERS* é uma função das propriedades dos plasmons ressonantes da partícula de metal tratada [80 - 83].

Não cabe a este trabalho se aprofundar muito em detalhes relacionados à teoria sobre o espalhamento Raman e o efeito *SERS*. O intuito desta sessão foi apenas o de introduzir brevemente a técnica e explicar um pouco da física por trás do efeito. Para mais detalhes, consultar [62, 78, 84 – 87].

Capítulo 3: Técnicas de Preparação das Amostras

3.1 – Litografia Óptica

Após o substrato ser devidamente limpo, (os processos de limpeza utilizados estão descritos no Anexo II), seguiu-se com o processo de litografia óptica, que envolve o espalhamento de uma substância promotora de aderência, o aquecimento controlado, o espalhamento de fotorresiste, o alinhamento, a fotogravação e a revelação.

Sobre um substrato devidamente limpo (silício, vidro, etc...), é espalhado o promotor de aderência (HMDS). Como o próprio nome diz, tal substância auxilia na aderência do fotorresiste que será posteriormente espalhado. É feito, então, um rápido *baking*. Após isso, é feito o espalhamento do fotorresiste escolhido e novamente um *baking*. A amostra é então levada à fotogravadora, onde terá partes desejadas expostas à

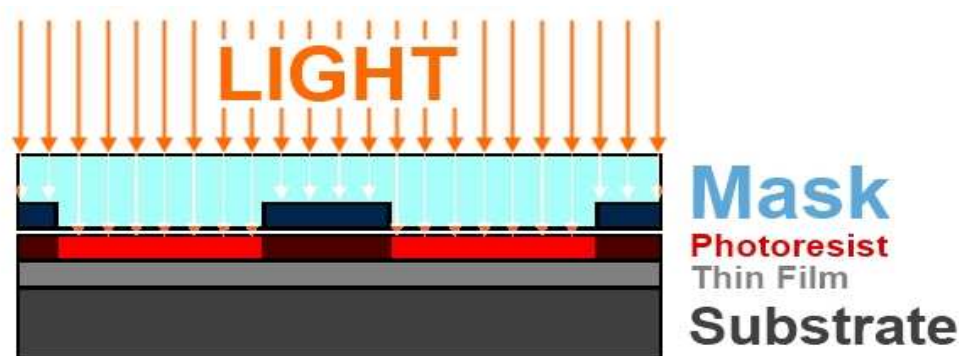


Figura 3.1 - Esquema do processo de litografia óptica. Uma máscara (em tons de azul) seleciona regiões do fotorresiste (em tons de vermelho) que serão expostas à luz ultravioleta (ou seja, sensibilizadas – regiões em vermelho vivo). Após a exposição, uma solução reveladora remove ou preserva as regiões sensibilizadas.

radiação ultravioleta. Este processo chama-se fotogravação. Através de uma máscara, escolhe-se regiões de interesse na amostra que serão expostas à luz e posteriormente corroídas ou preservadas pela solução reveladora (depende se o fotorresiste é positivo ou negativo, respectivamente), como mostra a Figura 3.1.

Após a exposição destas regiões do fotorresiste, é feita a revelação e obtida uma amostra com o padrão de estrutura desejada. Na Figura 3.1, regiões expostas estão

representadas por vermelho forte e regiões não expostas, por vermelho escuro. Esta amostra pode ser colocada em uma outra solução de *etching*, com a finalidade de se corroer partes determinadas do substrato, ou levada a uma máquina de deposição (*e-beam*, *sputtering*), crescimento (*ALD*, *MBE*) ou corrosão (*RIE*). Para sistemas mais complexos, como o de microtubos desenvolvido nesse trabalho, é necessária mais de uma etapa de litografia óptica. Uma descrição mais detalhada dos processos de litografia utilizados neste trabalho, realizados integralmente no Laboratório de Micro Fabricação do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), se encontra no capítulo de Resultados e Discussão, e também no Anexo II.

3.2 – Deposição por *Electron Beam*

A deposição por *electronbeam* é um processo físico realizado através do método de evaporação. Outras formas de deposição física são a deposição por *sputtering* (utilizada apenas em fase inicial deste trabalho, na qual os átomos do alvo são removidos através de colisões), a deposição resistiva e o crescimento em câmaras de *MBE* (*Molecular Beam Epitaxy*).

A Figura 3.2(a) ilustra o princípio de funcionamento do equipamento utilizado neste trabalho para crescer as camadas metálicas desejadas. Como pode-se observar, há uma câmara de vácuo, dentro da qual é colocada a amostra e os alvos (no máximo dois alvos por vez) para que seja feita a evaporação.

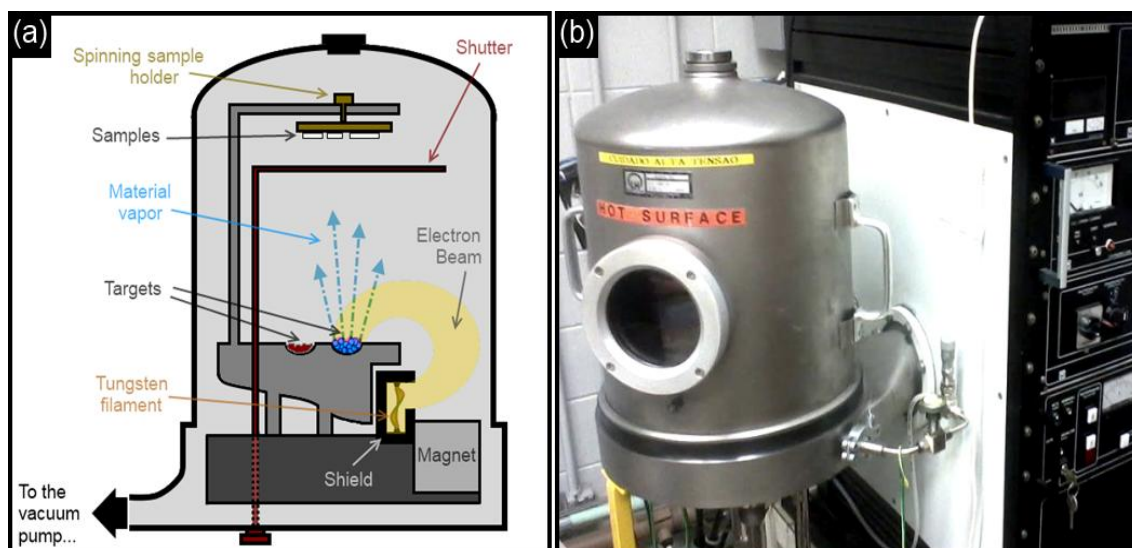


Figura 3.2: (a) Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento de um *electron beam*. Um campo magnético curva um feixe de elétrons proveniente de um filamento de tungstênio, direcionando-o para o alvo, o qual começa a evaporar. Um *shutter* permite a passagem do vapor para a amostra, onde os filmes metálicos começam a se formar. (b) *Electron Beam Univex 300* do Laboratório Nacional de Tecnologia (LNNano).

No *electronbeam* uma corrente elétrica controlada atravessa um filamento de tungstênio. Este filamento passa a emitir elétrons, os quais são colimados em um feixe, com o auxílio de um campo eletromagnético. Este feixe de elétrons é então lançado contra o alvo que se deseja evaporar, como mostra o esquema da Figura 3.2(a). O material ganha energia térmica até começar a evaporar. O vapor atinge a amostra, se condensa e o filme fino começa a se formar. Um *shutter* permite ou não a passagem do

vapor do material em direção à amostra. Normalmente, espera-se estabilizar a taxa de deposição e só então abre-se o *shutter* para que a deposição comece de fato.

Como a estrutura do equipamento, assim como a disposição de seus componentes internos, pode privilegiar uma maior (ou menor) deposição do material em pontos específicos da amostra, no porta amostras. Em razão deste detalhe, o porta amostras é capaz de girar enquanto os filmes finos são crescidos.

O equipamento utilizado neste trabalho pertence ao Laboratório de Filmes Finos, parte do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), em Campinas, e está mostrado na foto da Figura 3.2(b). Trata-se de um *Univex 300*, fabricado pela *Leybold*. É um equipamento pequeno, porém bastante eficiente, no qual todo o processo de deposição é controlado manualmente (intensidade do campo magnético, corrente no filamento, posição do feixe de elétrons, taxa de deposição, abertura do *shutter*, espessuras dos filmes). O equipamento possui também uma peça auxiliar que permite fazer a deposição com controle de temperatura no porta-amostra.

3.3 – Monocamadas Auto Organizadas (SAMs)

Monocamadas auto-organizadas são encontradas na natureza em diversos sistemas, algumas constituindo estruturas sólidas e outras formando aglomerados de moléculas em meio aquoso. Essas estruturas podem ainda ser responsáveis pela formação de estruturas biológicas maiores, como é o caso da membrana celular.

Diversos dispositivos ópticos e eletrônicos que utilizam de moléculas orgânicas têm sido estudados nos últimos anos [88, 89]. Sua capacidade de auto-organização possibilita a fabricação de estruturas ordenadas por extensas regiões, com poucas falhas estruturais, bom recobrimento e até mesmo com controle de espessura.

Diversas técnicas de deposição foram desenvolvidas tendo em vista principalmente a qualidade das estruturas formadas. Os métodos de fixação das moléculas envolvem, em geral, uma etapa de diluição em solvente (em nosso caso, utilizamos o etanol). Três das principais técnicas de fixação utilizam soluções. São elas:

- ***Dip coating***: consiste na imersão do substrato na solução contendo as moléculas orgânicas que se deseja depositar, ilustrado na Figura 3.3(a);
- ***Spread coating***: é o gotejamento da solução contendo as moléculas sobre o substrato estático, como mostrado na Figura 3.3(b);
- ***Spin coating***: após o gotejamento da solução, o substrato é rotacionado com velocidade angular constante permitindo a homogeneização da solução sobre a superfície, como vemos na Figura 3.3(c).

Além disso, a superfície do substrato pode ser modificada ou funcionalizada para garantir a ligação das moléculas com o mesmo, dependendo do recobrimento que se queira obter [90]. Este processo pode ser realizado utilizando produtos químicos, como ácidos, ou ainda por processos físicos, como bombardeamento iônico.

Como exemplo de dispositivos ópticos e eletrônicos que utilizam moléculas orgânicas pode-se destacar: diodos orgânicos emissores de luz (OLEDS), células fotovoltaicas, transistores orgânicos (onde moléculas orgânicas anfifílicas, incluindo

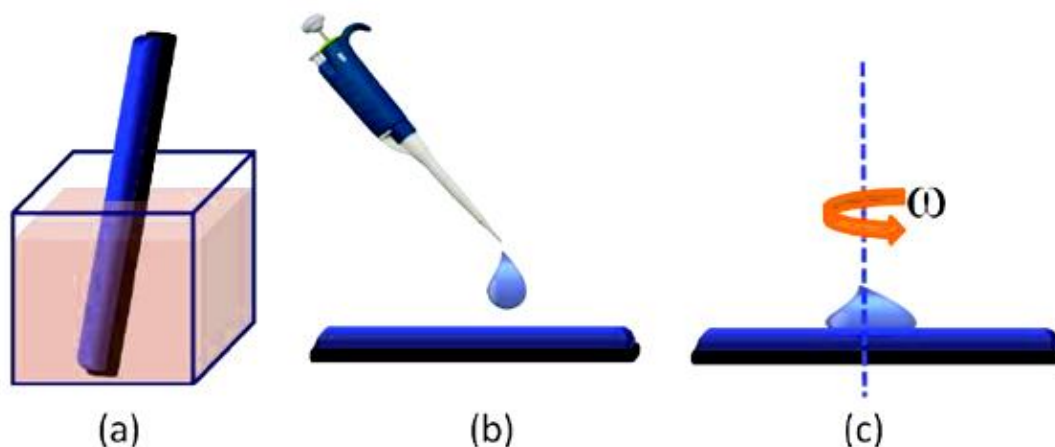


Figura 3.3 - Alguns métodos de deposição utilizados para moléculas orgânicas em solução: (a) *Dipcoating*; (b) *Spread coating* (c) *Spin coating*.

ácidos fosfônicos, são utilizadas como camada dielétrica), sensores biológicos, fotorresistse utilizados para produzir padrões em circuitos integrados e ainda filmes poliméricos para isolamento e armazenamento de informação.

Neste projeto, realizou-se o *self-assembly* de *1-octadecanethiol* em uma nanomembrana de prata, com camadas inferiores de titânio e cromo. Posteriormente enrolada, tal nanomembrana metálica aprisionou a camada orgânica dentro das paredes do microtubo formado. Tal sistema foi construído com o intuito de estudar o sinal Raman das moléculas utilizadas e observar, talvez, alguma intensificação devido ao confinamento destas entre superfícies de prata. Os resultados estão pontualmente descritos no capítulo de *Resultados e Discussão*.

3.4 – A Técnica de *Roll-up*

A obtenção de micro e nanoestruturas tridimensionais através do relaxamento determinístico e da reorganização de nanomembranas sobre substratos planos [16, 42, 91, 92] e a “auto formação” de micro e nanotubos enrolados, conhecida como técnica de *roll-up* [16, 42], tem proporcionado, desde meados dos anos 2000, a fabricação de uma série de novas estruturas. Entre elas, estão os cristais radiais, as heteroestruturas e as “super grades” [93 – 97], dispositivos eletrônicos como transistores [8], dispositivos ópticos como cavidades laser [98] e arquiteturas 3D capazes de carregar consigo grupos ou camadas funcionais, como cristais radiais híbridos [99] e microtubos metálicos capazes de agir como um sensor de espalhamento Raman intensificado por superfície [43].

Esta técnica envolve a confecção prévia de uma camada tensionada, crescida estrategicamente sobre uma camada de sacrifício, responsável por prender a primeira até o momento desejado. Posteriormente, uma solução de *etching* é utilizada para atacar a camada de sacrifício, removendo-a de forma seletiva e direcionada. A camada tensionada, parcialmente livre, começa a se curvar em uma estrutura tubular e ao final do processo são obtidos micro ou nanotubos enrolados.

A Figura 3.4 ilustra as etapas do processo de *roll-up*. Vê-se na Figura 3.4(a) a estrutura inicial, que possui a princípio uma camada de sacrifício e uma região através da qual as camadas posteriores se fixam diretamente ao substrato, indicada pela seta escura, à esquerda. Na Figura 3.4(b) é possível identificar a estrutura das camadas presentes. É fundamental a presença do substrato, da camada de sacrifício e da camada tensionada e opcional a presença das camadas fixas e da camada funcional arbitrária. Através de processos litográficos ou simples esfoliação mecânica, regiões de acesso à camada de sacrifício são abertas, indicadas pelas setas na Figura 3.4(c). Uma solução de *etching* penetra por estas regiões, como mostrado na Figura 3.4(d), e remove a camada de sacrifício gradualmente. As camadas opcionais e tensionada começam a se curvar e dão origem aos micro ou nanotubos enrolados ao final do processo, mostrados na Figura 3.4(e). Estruturas enroladas por esta técnica possuem excelente integridade e podem dar inúmeras voltas [99]. Podem ser constituídas por metais, óxidos e semicondutores, com ordenação cristalina ou não. Pode-se ainda incluir grupos funcionais orgânicos ao

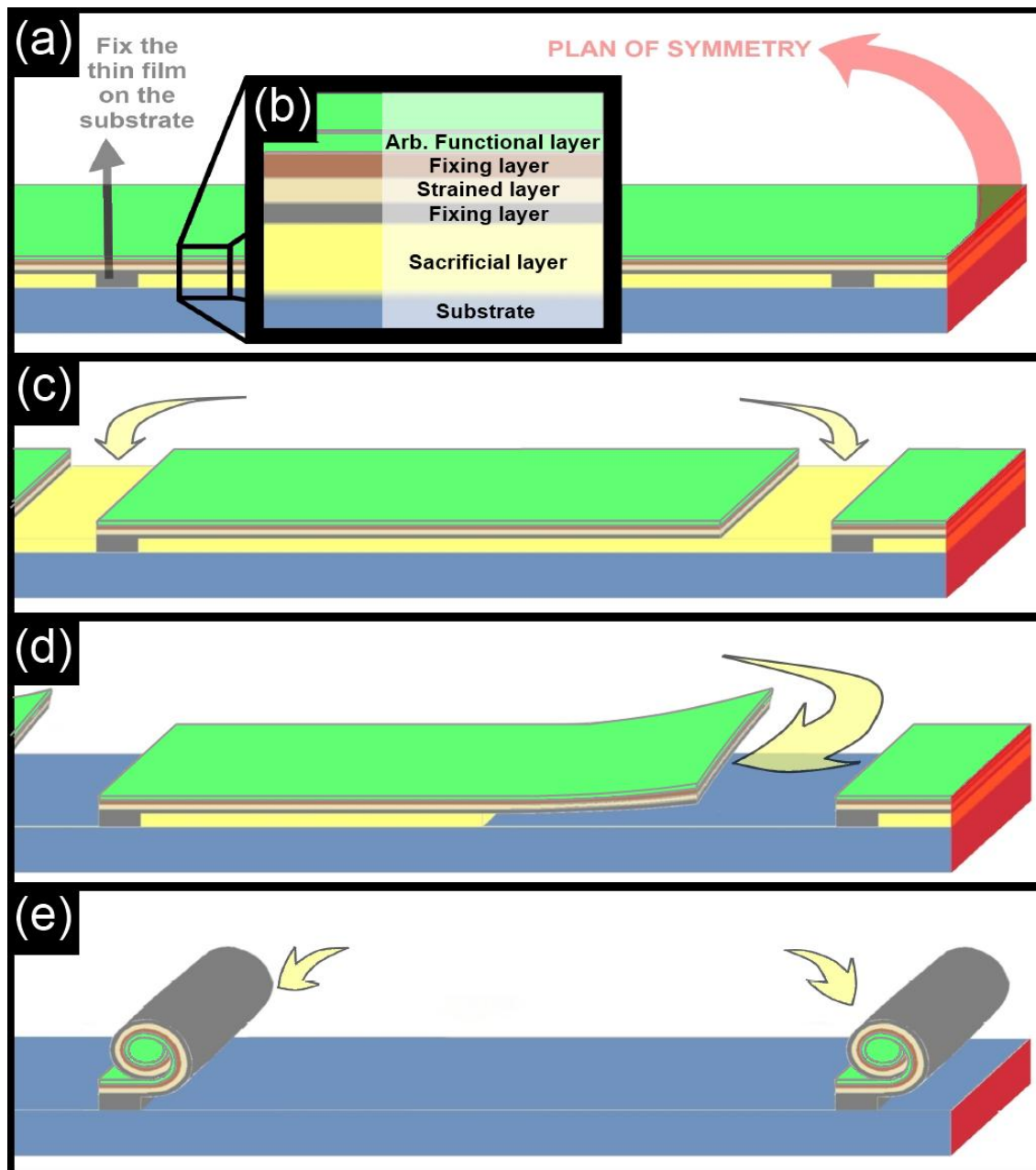


Figura 3.4: Ilustração do processo de *roll-up*. (a) Vista ampla da estrutura de camadas crescidas sobre um substrato plano, e pontos de fixação; (b) Vista detalhada, mostrando, em ordem de deposição, uma camada de sacrifício, uma camada fixa opcional, uma camada tensionada, uma segunda camada fixa e uma camada funcional arbitrária opcional; (c) Abertura de uma área de acesso à camada de sacrifício; (d) Início da remoção seletiva da camada de sacrifício; (e) Micro ou nanoestruturas formadas pela técnica de *roll-up*.

sistema, como tióis, ácidos fosfônicos, aminas, entre outros. Além disso, estas estruturas tubulares possuem alta reprodutibilidade e grande escalabilidade [100], permitindo controlar de forma determinística suas propriedades finais, conhecendo apenas alguns parâmetros como o número de camadas, suas espessuras, o *strain* na camada tensionada e as propriedades elásticas dos materiais utilizados (especificamente, o módulo de Young e a razão de Poisson).

Capítulo 4: Técnicas de Caracterização das Amostras

4.1 – Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) foi uma ferramenta essencial para este trabalho. Através dela, pôde-se caracterizar as superfícies aqui utilizadas, buscando sempre aperfeiçoar parâmetros julgados importantíssimos, tanto das nanomembranas envolvidas como também das camadas auto-organizadas. Ter conhecimento de tais parâmetros, a exemplo da rugosidade e da altura de pico a vale, foi fundamental para que pudéssemos trabalhar dentro das melhores condições possíveis e assim fazer com que nossos experimentos convergissem para o esperado analiticamente.

Na Microscopia de Força Atômica, uma sonda extremamente fina varre a superfície da amostra em inspeção. A sonda é montada sobre a extremidade livre de uma alavanca que mede cerca de 100 a 200 μ m de comprimento. Quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, forças de interação sonda-amostra tornam-se mais significativas – tipicamente, *Forças de Van der Waals* – e fazem a alavanca defletir. Esta deflexão é monitorada por um detector à medida que a sonda varre a superfície, conforme ilustra a Figura 4.1(a). Este sinal de deflexão da alavanca pode ser utilizado pelo computador para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra, bastando fazer uma conversão de variação do sinal no detector para variação de altura na amostra.

Contudo, tal processo de conversão pode ser um tanto complicado. O método mais utilizado na geração de imagens topográficas, então, é o seguinte: determina-se uma força que se quer aplicar constantemente sobre a amostra, ou seja, determina-se um valor do sinal que deve ser permanentemente observado pelo detector. O computador, por sua vez, ajusta a posição vertical da amostra durante a varredura, através de um *scanner* piezoelétrico, de maneira a manter a força, ou o sinal, no valor previamente determinado. A variação de altura no *scanner* corresponde exatamente à variação topográfica na amostra, e assim a morfologia da amostra é revelada diretamente, sem a necessidade de conversão do sinal do detector.

As forças de interação sonda-amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda-amostra, conforme mostra a Figura 4.1(b). A longas

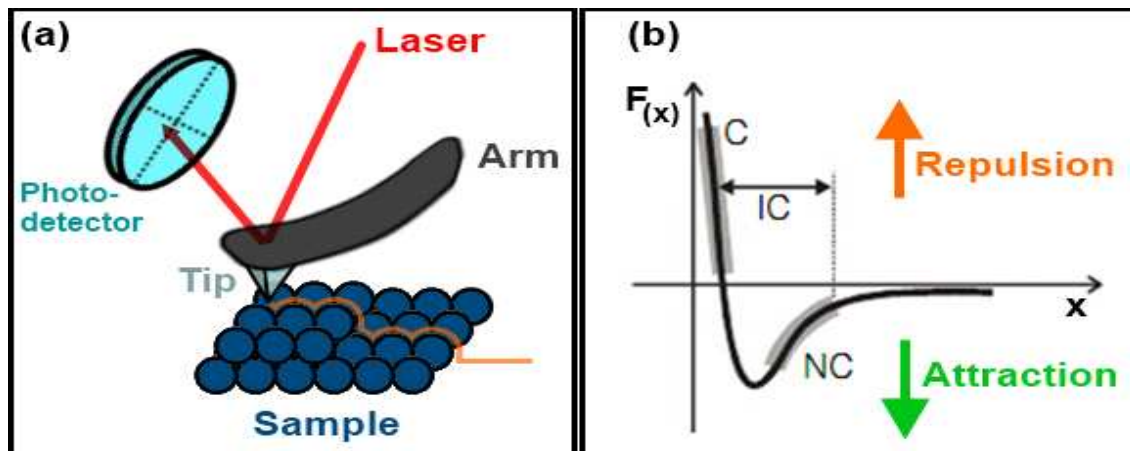


Figura 4.1 - (a) Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de AFM; (b) Dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas.

distâncias ($d > 1\mu\text{m}$), praticamente não há qualquer interação. À medida que a sonda se aproxima da amostra ($d < 50\text{nm}$), forças atrativas passam a atuar entre a sonda e a amostra. A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda, como mostra a Figura 4.1(b) até que a separação seja da ordem da separação inter-atômica ($d \sim 0.5\text{nm}$). A partir deste ponto, fortes forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar significativamente, e a força resultante total passa a ser repulsiva. Nesta região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra. Assim, de acordo com o caráter da interação, atrativo ou repulsivo, pode-se definir alguns modos de operação do AFM. São eles:

- **Não contato (NC):** a interação da sonda com a amostra é atrativa;
- **Contato (C):** a interação da sonda com a amostra é repulsiva;
- **Contato Intermitente (IC):** a interação ora é atrativa, ora é repulsiva – a sonda oscila sobre a superfície da amostra, tocando-a periodicamente.

O modo Contato permite obter imagens com altíssima resolução, a nível atômico, mas o atrito entre a sonda e a amostra pode danificar a superfície, caso ela seja macia, produzindo uma imagem distorcida. O modo Não-Contato apresenta a vantagem de não danificar a amostra, pois a princípio não há contato físico com a sonda, porém a resolução em altura normalmente fica limitada a algumas dezenas de nanômetros, que é a distância sonda-amostra. O modo de Contato Intermitente reúne vantagens dos dois modos anteriores: como há contato físico entre a sonda e a amostra, consegue-se altas resoluções. Porém, como a movimentação é feita com a sonda no ar, as forças de atrito entre a sonda e a amostra são grandemente reduzidas, eliminando os problemas de deformação da amostra presentes no modo Contato. Vale ressaltar que as forças

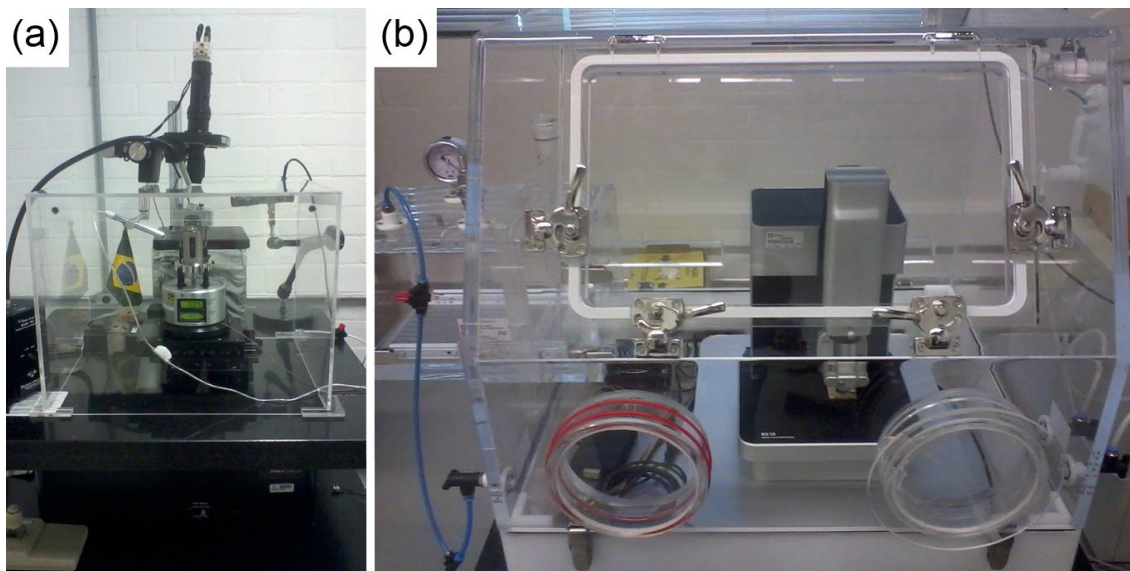


Figura 4.2: Dois dos cinco equipamentos de *AFM* disponíveis no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). (a) *Nanoscope IIIA*, produzido pela *Digital Instruments*. (b) *NX-10*, produzido pela *Park System*.

envolvidas na técnica de *AFM* não dependem da amostra ser condutora ou não. Assim, ao contrário de *STM* (*Scanning Tunneling Microscopy*), em que as amostras devem ser condutoras, a microscopia de força atômica se aplica igualmente bem a amostras condutoras e/ou isolantes. A Figura 4.2 mostra os dois microscópios de força atômica que foram utilizados neste trabalho de mestrado: (a) *Nanoscope IIIA* e (b) *NX-10*. O nosso grupo de pesquisa (LCS – Laboratório de Ciência de Superfícies, no LNNano) conta atualmente com cinco equipamentos de *AFM*, sendo que um deles está apenas alocado em nossas instalações, e um de *STM*. Além disso, o grupo conta com um *ALD* (*Atomic Layer Deposition*) e também um *MBE* (*Molecular Beam Epitaxy*).

Vale lembrar, por hora, que a teoria da elasticidade apresentada no *Capítulo II*, que culmina no cálculo analítico do diâmetro do tubo, nos fornece apenas um limite inferior para o cálculo do diâmetro final de nossas estruturas (que é o caso do material monocristalino). Portanto, quanto mais homogêneas – entenda-se mais planas e livres de defeitos – forem as superfícies com as quais trabalhamos, já que elas serão no máximo policristalinas (e em grande parte amorfas), maior é a garantia de que parâmetros como a espessura e a posição final de cada camada (que entram como variáveis no cálculo analítico do diâmetro) sejam os desejados, e maiores são as chances de convergência. Daí a importância da técnica de *AFM* para este trabalho. Uma discussão mais aprofundada deste tópico se encontra no capítulo de *Resultados e Discussão*.

4.2 – Difração de Raios X

Os raios X são radiações eletromagnéticas cujos fótons possuem energias que vão de ~100 eV até ~100 keV. Como seus comprimentos de onda podem chegar a frações do angstrom, isto é, são comparáveis ao tamanho dos átomos, os raios X são ideais para sondar o arranjo estrutural dos átomos e moléculas em uma ampla gama de materiais. Além disso, por possuírem altas energias, os raios-x mais energéticos podem penetrar profundamente em diversos tipos de materiais, fornecendo informações sobre suas estruturas e organizações atômicas e/ou moleculares.

Geralmente, raios X são produzidos nos chamados tubos de raios X, nos quais elétrons são acelerados por uma diferença de potencial e lançados contra um alvo. Após sucessivas colisões com átomos do alvo, tais elétrons são freados e esta desaceleração causa a emissão de radiação eletromagnética, especificamente, de um espectro contínuo de raios X, conhecido como radiação Bremsstrahlung [101]. Esta é uma das principais fontes de raios X utilizadas nos laboratórios. Outra maneira de se obter raios X, que se tornou amplamente utilizada principalmente ao longo das últimas décadas, é através de aceleradores circulares de elétrons (ou pósitrons), isto é, através da radiação síncrotron [102]. A razão é simples: tais fontes podem ser milhares ou até milhões de vezes mais intensas que aquelas obtidas nos convencionais tubos de raios X. Juntamente às técnicas de microscopia e espectroscopia, a difração de raios X é o terceiro pilar que sustenta ciência dos materiais na atualidade.

Os raios X interagem principalmente com os elétrons nos átomos. Quando fótons de raios X interagem com tais elétrons, alguns destes fótons são desviados para longe da direção com que viajavam inicialmente. Se o comprimento de onda destes raios X espalhados não se alterou, ou seja, se os fótons de raios X não perderam energia, o processo é chamado de espalhamento elástico (espalhamento *Thompson*). Geralmente são estes os raios X medidos em experimentos de difração, pois transportam informações sobre a distribuição dos elétrons do material. Já no processo de espalhamento inelástico (espalhamento *Compton*), parte da energia dos raios X é transferida para os elétrons e os fótons espalhados adquirem um comprimento de onda diferente dos incidentes. Ondas difratadas por átomos diferentes de um material podem interferir umas com as outras e a distribuição de intensidade resultante é fortemente



Figura 4.3: Difratorômetro de raios X do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). Trata-se de um X'PERT PRO MRD XL, produzido pela PANalytical.

modulada por esta interação. Se os átomos do material em questão estiverem dispostos de uma forma periódica, as ondas difratadas terão máximos de interferência (picos) com a mesma simetria da distribuição dos átomos no material. Assim, medindo o padrão de difração de raios X, obtém-se também tal distribuição, que é praticamente uma impressão digital, uma assinatura do material.

Os picos em um padrão de difração de raios X estão diretamente relacionados às distâncias interatômicas. Dado um material cuja distância entre os planos atômicos é d , a condição para que haja difração (picos) do feixe de raios X incidente com ângulo θ com relação à superfície e comprimento de onda λ é dada pela lei de Bragg [103]: $2d \sin\theta = n\lambda$, onde n é um número inteiro. Apesar de até o momento ter-se utilizado da periodicidade de átomos para descrever os efeitos da difração, vale ressaltar que a lei de Bragg se aplica a qualquer centro de espalhamento constituído por uma distribuição com densidade eletrônica. Em outras palavras, a difração também ocorre se substituir-se átomos por moléculas, polímeros, proteínas, entre outros.

Neste trabalho, a técnica de difração de raios X foi utilizada para se obter informações estruturais das nanomembranas de prata com as camadas tensionadas de titânio e cromo em seu interior, depositadas sobre uma camada sacrificial de germânio. O equipamento utilizado, mostrado na Figura 4.3, foi um X'PERT PRO MRD XL, produzido pela PANalytical e pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano).

4.3 – Ângulo de Contato

Neste trabalho a medida do ângulo de contato entre uma gota d'água deionizada e a superfície de uma amostra, contendo uma nanomembrana de prata, foi utilizada para verificar a presença ou não de moléculas orgânicas na superfície. Se compararmos as superfícies de antes (amostra apenas prata) com as superfícies de depois de realizado o self-assembly (amostra com prata recoberta por *1-octadecanethiol*), veremos que a primeira é mais hidrofílica que a segunda. Isto ocorre porque a molhabilidade da superfície de prata é diferente da molhabilidade da cauda da molécula orgânica que utilizamos (composta por uma cadeia com 18 carbonos).

A molhabilidade de um sólido por um líquido é um parâmetro que está diretamente relacionado à reatividade superficial entre os componentes, e depende da magnitude das energias interfaciais [104]. Tal parâmetro é avaliado através do ângulo de contato do líquido (no caso, a água) com a superfície sólida em questão. Quanto menor for o ângulo de contato entre as superfícies, maior é a molhabilidade, ou seja, mais o líquido molha a superfície sólida. Tal fenômeno depende, essencialmente, das energias interfaciais do sólido, líquido e vapor em contato e pode ser descrita pela equação termodinâmica de Young [105]:

$$\cos(\theta) = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv}$$

onde:

γ_{sv} : energias livres nas interfaces sólido/vapor

γ_{sl} : energias livres nas interfaces sólido/líquido

γ_{lv} : energias livres nas interfaces líquido/vapor

A Figura 4.4(a) ilustra uma situação típica de molhabilidade, juntamente com um diagrama no qual é possível enxergar, qualitativamente, os γ_{ij} e o ângulo θ . As Figuras 4.4(b, c, d) mostram diferentes situações de molhabilidade, para diferentes tipos de superfícies. Quando o líquido molha completamente a superfície sólida, ele se espalha numa fina camada, tal que $\theta = 0^\circ$. Neste caso a superfície em questão é hidrofílica, como

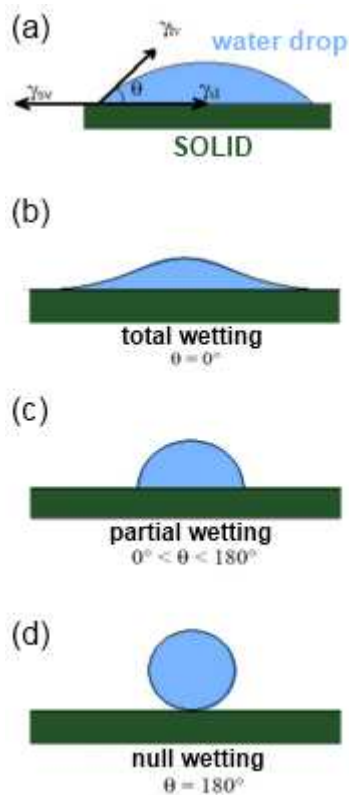


Figura 4.4 - Equilíbrio de forças geradas no processo de molhabilidade.

esquematiza a Figura 4.4(b). Quando o líquido não é fundido por completo, ocorre o molhamento parcial da superfície, tal que $0^\circ < \theta < 180^\circ$, como mostra a Figura 4.4(c). Já no caso em que o líquido simplesmente não funde, como mostra a Figura 4.4(d), o molhamento não ocorre e então $\theta = 180^\circ$ e a superfície é hidrofóbica. Neste trabalho, a molhabilidade de uma superfície de prata foi comparada à molhabilidade de uma camada orgânica de *1-octadecanethiol* auto organizada, através da medida de ângulo de contato. Uma discussão sobre o resultado encontrado pode ser encontrada no capítulo de *Resultados e Análise de Dados*.

4.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) é uma poderosa técnica utilizada na análise de materiais, sendo amplamente usada tanto pelas ciências aplicadas, a exemplo da metalurgia, geologia e medicina, como também pelas ciências puras, a exemplo da biologia, química e física. Um microscópio eletrônico de varredura possibilita ao usuário a obtenção de imagens com alta magnificação, e excelentes resoluções, da ordem de até dezenas de nanômetros. Quando utilizado em conjunto com técnicas de microanálise de raios X, a composição de cristais ou suas características individuais também podem ser determinadas.

O princípio básico de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura envolve um feixe de elétrons emitido por um filamento típico de tungstênio. Este feixe é acelerado por meio de uma alta tensão, da ordem de 20 kV, e atravessa então um sistema de aberturas e lentes eletromagnéticas, responsável por colimá-lo. Em seguida, o feixe incide sobre a amostra com o material que será analisado e explora sua superfície por meio de bobinas de varredura, de forma análoga ao *spot* em um tubo de raios catódicos de um antigo aparelho de televisão. Os elétrons espalhados e/ou emitidos pela amostra são recolhidos por um detector estrategicamente posicionado.

A imagem então começa a se formar na tela, por exemplo, na parte superior da esquerda para direita. Quando completa-se esta linha, pula-se para a linha inferior e varre-se novamente. Tal processo é repetido até o final da tela. O feixe que varre a amostra é extremamente sincronizado com o ponto que percorre a tela no momento da formação da imagem, e esta é a chave para o bom funcionamento do microscópio. O detector, portanto, controla o brilho do ponto na tela, ou seja, se o detector “vê mais brilho” proveniente de determinada região, o ponto correspondente na tela tem seu brilho aumentado. Obviamente, quando há menos elétrons que atingem o detector, o ponto na tela fica mais escuro. Atualmente, as telas na verdade são monitores digitais, e não mais tubos de raios catódicos de vidro, mas o princípio envolvido é equivalente.

Um microscópio eletrônico de varredura convencional opera em vácuo. Neste trabalho, foi utilizado um *JSM 5900 LV*, fabricado pela *JEOL*, mostrado na Figura 4.5. Trata-se de um microscópio bastante versátil, capaz de operar em baixo vácuo. Seu



Figura 4.5: Microscópio Eletrônico de Varredura do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), no CNPEM. O *JSM 5900 LV*, fabricado pela *JEOL*, trata-se de um dos sete microscópios eletrônicos (4 de varredura e 3 de transmissão) que o laboratório possui à disposição.

porta-amostra permite a colocação de diversas amostras por vez e o estágio sobre o qual este é colocado possui todos os graus de liberdade possíveis de translação e rotação. A troca de amostras é facilitada por uma antecâmara através da qual se tem acesso à câmara de vácuo principal. Diferentes tipos de imagens eletrônicas podem ser obtidos, todas em escala de cinza (isto é, em preto e branco). Os dois tipos mais comuns são a imagem de elétrons secundários (*SEI – secondary electron image*) e a imagem de elétrons retroespalhados (*BEI – backscattered electron image*). O *SEI* é usado principalmente para superfícies com descontinuidade em alguma direção e dá uma imagem de alta resolução. Já o *BEI* é usado tipicamente para imagens de seção polida e seu brilho depende do número atômico material estudado. As imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura utilizadas neste trabalho foram de elétrons secundários.

4.5 – Espectroscopia Raman

Neste trabalho diversos espectros Raman (espalhamento Stokes) foram obtidos: da camada de sacrifício, das camadas tensionadas, das nanomembranas metálicas e, finalmente, das moléculas de *1-octadecanethiol* adsorvidas em nanomembranas de prata. Utilizou-se, para tanto, o nano-espectrômetro do Laboratório de Nano-Espectroscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), cordialmente cedido pelo Professor Doutor Luiz Gustavo Cançado. Trata-se de um equipamento montado por partes, que trabalha de forma semelhante a um microscópio confocal. Nele, a fonte de luz (no caso, um laser) é focalizada no objeto plano, colocado sobre uma base capaz de mover-se no plano *XY*. Após interagir com a amostra, a radiação espalhada retorna ao sistema de objetivas e segue em direção aos sistemas de detecção.

Em um microscópio convencional, usualmente são detectadas informações provindas de inúmeros pontos do material analisado. Contudo, em uma configuração confocal, o feixe irradiado é proveniente de um único local e a interação física entre a luz do laser e o detalhe do objeto é medida ponto a ponto. Para se obter informação sobre a estrutura como um todo é necessário mover o laser com relação a cada região do domínio. Por isso, a necessidade de um estágio *XY*.

A Figura 4.6 esquematiza o *setup* do espectrômetro utilizado em nossas medidas. Foi utilizado um laser amarelo com comprimento de $\lambda = 561 \text{ nm}$ e potência nominal de **8mW**. Na Figura 4.6(a), o laser atravessa um sistema com duas lentes **L1** e **L2**, responsáveis por permitir o ajuste do diâmetro do feixe. Um espelho plano **PM** desvia o feixe em direção ao *sub-setup*, mostrado em detalhe pela Figura 4.6(b). Nesta etapa, o laser atravessa um conversor de módulo, responsável por tornar o laser radialmente polarizado, e a lente **L5**, que colima o feixe fazendo-o atravessar um filtro espacial. O filtro espacial permite passar apenas o feixe radialmente polarizado e a lente **L6** deixa o feixe novamente paralelo, na saída do *sub-setup*. O feixe atravessa então *beam-splitter* **BS** e segue em direção ao estágio *XY*, atravessando o sistema em detalhe na Figura 4.6(c), composto por uma objetiva de imersão em óleo, responsável por focalizar o feixe no plano que contém a estrutura estudada. O feixe espalhado retorna à objetiva, reflete no **BS** e segue em direção ao último espelho plano. Na posição **2**, o feixe atravessa em direção ao sistema de *APD* (*Avalanche Photodiode*), responsável pela confecção rápida

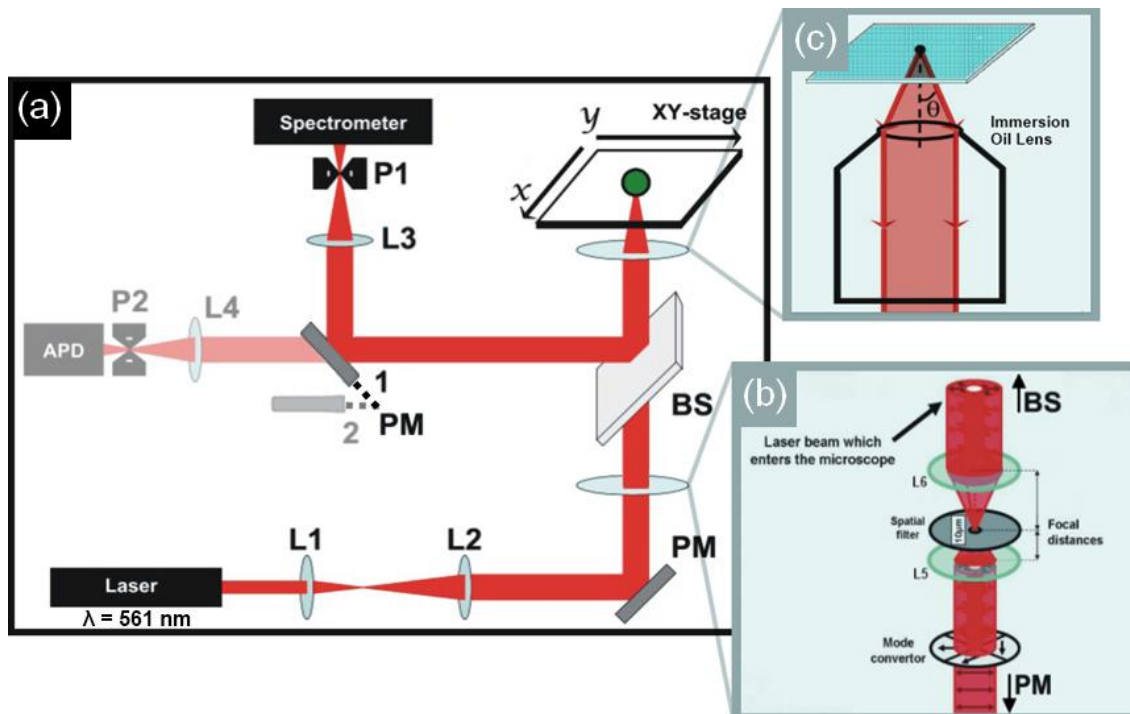


Figura 4.6: Esquema do *setup* experimental do nano-espectrômetro do LNS (UFMG). As letras **L** representam as lentes, **PM** são espelhos planos, **BS** é o *beam-splitter* e **P** são os *pinholes*. Em verde, sobre o estágio *XY* está a amostra. Esta imagem foi obtida de acordo com os *layouts* utilizados no trabalho de doutorado do Dr. Paulo Araújo [106].

de mapas de intensidade. Na posição **1**, o feixe é refletido para o espectrômetro. Os *pinholes* **P1** e **P2** são a chave para o sistema confocal. Dependendo do diâmetro do *pinhole*, a passagem da luz proveniente de regiões do objeto externas ao plano focal é obstruída, e esta deixa de ser detectada. Maiores informações técnicas deste nano-espectrômetro podem ser obtidas na tese de doutorado do Doutor Paulo Antônio Trindade Araújo [106], orientado pelo Professor Doutor Ado Jório de Vasconcelos (UFMG), defendida em 2010.

Este sistema permite a realização de medidas de espectroscopia Raman em regiões específicas das amostras com microtubos metálicos enrolados, e o sistema confocal garante que as informações sejam obtidas apenas em planos muito próximos ao plano focal, com incertezas da ordem de $\lambda/2$, isto é, uma espessura próxima àquela das paredes dos microtubos utilizados. Os resultados obtidos, assim como uma discussão aprofundada, se encontram no capítulo de *Resultados e Discussão*.

Capítulo 5: Substratos Complacentes

5.1 – Resultados e Discussão

São apresentados, neste capítulo, alguns dos importantes resultados obtidos por este trabalho de mestrado, que deram origem ao trabalho [107] *Straining Nanomembranes via Highly Mismatched Heteroepitaxial Growth: InAs Islands on Compliant Si Substrates*, publicado pela revista *ACS Nano* em outubro de 2012. O artigo em questão encontra-se no Anexo I, ao final desta dissertação. Neste trabalho em específico, que envolveu nanomembranas tensionadas utilizadas como substratos complacentes para deposições de InAs via *MBE*, pude contribuir com a modelagem computacional do sistema, aplicação das condições de contorno e obtenção de soluções para o problema elástico via Método dos Elementos Finitos (*FEM*). Como mostrado no decorrer deste capítulo, tal modelagem fôra essencial para o entendimento da situação de *strain* observada através das outras análises envolvendo difração de raios X e microscopia de força atômica.

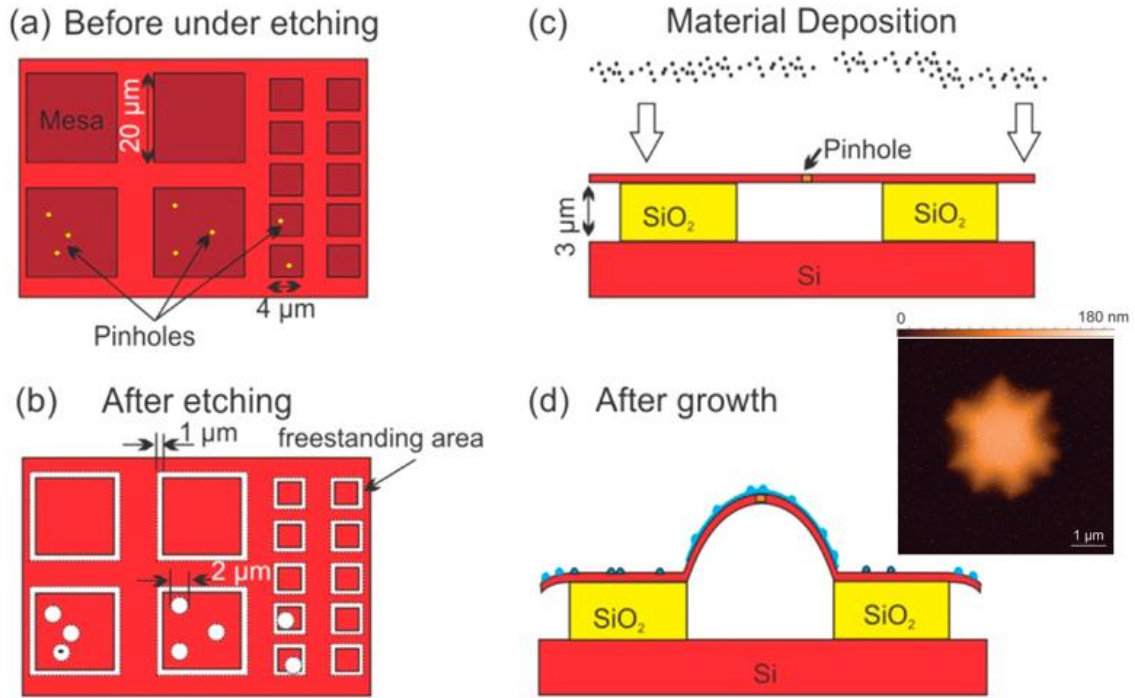


Figura 5.1: Representação esquemática do processo de crescimento e obtenção das nanomembranas tensionadas de Si. (a) Padrões definidos por técnicas de litografia óptica em substratos de *SOI* com diversos tamanhos laterais. Em amarelo, alguns pequenos defeitos, identificados como *pinholes*, que servem de acesso para que a solução de *etching* penetre e remova a camada de óxido. (b) A remoção seletiva da camada de óxido dá origem a dois tipos de regiões livres: (1) *cantilevers* e (2) regiões circulares em torno dos *pinholes*, imediatamente abaixo. (c) Corte lateral da amostra obtida em (b), mostrando a estrutura da nanomembrana, com um *pinhole* no centro, uma região livre e a parte ainda sustentada pelo óxido. (d) Após a deposição de InAs, o *strain* transferido para o substrato dá origem à curvatura observada nas regiões de nanomembrana livre. No interior de (d), está uma imagem de *AFM* da região de deflexão da *NM*, evidenciando que está se sobressaiu com relação ao substrato.

A Figura 5.1(a) esquematiza a amostra logo após a etapa de litografia óptica, através da qual foram gravados padrões de mesas com diferentes tamanhos. Estas mesas quadradas protegem as respectivas regiões de um primeiro *etching*. Após remover o fotorresiste, é feito um novo *etching* e obtém-se a estrutura apresentada na Figura 5.1(b), na qual duas diferentes regiões de nanomembranas livres, demarcadas em branco, podem ser identificadas: (1) regiões de *cantilevers* nas bordas das mesas, e (2) regiões circulares em torno dos *pinholes*, que permitiram com que a substancia de *etching* penetrasse por debaixo da nanomembrana, removendo o óxido. A Figura 5.1(c) mostra o corte lateral da estrutura, evidenciando as regiões livres das nanomembranas, nas bordas e no centro das mesas. Após a deposição, como mostra a Figura 5.1(d), ilhas de InAs se formam em toda a superfície da amostra. A deflexão em altura observada nas regiões circulares da nanomembrana livre foi o objeto de estudo deste trabalho. No interior da Figura 5.1(d), está uma imagem de *AFM* de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de uma amostra contendo a

nanomembrana de silício, sobre a qual foi depositada 0.6 *ML* de InAs. Esta imagem comprova que a deflexão em altura foi positiva e superior à 100 nm no centro, em torno do *pinhole*, indicando que as ilhas de InAs podem de fato transferir parte de seu *strain* para o substrato complacente. O *strain* médio transferido pode ser estimado através da comparação do diâmetro da região livre com a projeção deste diâmetro sobre a linha base do perfil topográfico. Este cálculo foi realizado e sugeriu um *strain* médio de $\varepsilon_{Si} = 0,29\%$. Contudo, a distribuição de *strain* na nanomembrana é certamente heterogênea, já que as ilhas de InAs atuam como *nanostressors*, possuindo tamanhos muito reduzidos em comparação com as regiões livres e estando suficientemente separadas umas das outras. Em outras palavras, cada ilha causa um efeito espacial localizado na grade da nanomembrana de silício [23]. Maiores detalhes sobre os estudos envolvendo *AFM*, assim como a sùmula dos resultados obtidos através de *SEM*, da difração de raios X e da análise estatística através dos histogramas com as distribuições de altura encontram-se no Anexo I.

Dentre os resultados, aqueles obtidos pela difração de raios X indicaram de forma unívoca que porções de ilhas de InAs encontram-se deformadas. Entretanto, a distribuição de *strain* de $\pm 2,7\%$ encontrada nas condições consideradas até o momento (ver Anexo I) ainda requeria mais detalhes e informações. Tal distribuição pode ter se originado pelos fortes descasamentos de parâmetros de rede encontrados na interface de cada ilha com a membrana, na região livre, ou pode indicar que cada ilha nesta região possui um *strain* médio que depende de sua posição lateral na nanomembrana.

Em um esforço para clarificar a origem desta distribuição de *strain*, um modelo geométrico simples foi construído e um cálculo envolvendo o Método dos Elementos Finitos (*FEM*) foi realizado. A Figura 5.2(a) mostra uma imagem de *AFM*, sobre a qual foi esquematizada a geometria levada para a simulação, realizada em *COMSOL MULTIPHYSICS*. A região livre fôra aproximada para um círculo, do qual foi retirado um setor circular contendo uma pequena região da nanomembrana fixa ao óxido e a fatia da nanomembrana livre. O *FEM* discretiza este domínio em numerosos pequenos subdomínios, resolve o problema elástico para cada um deles, dadas as condições de contorno e simetria, e integra para o todo. O setor circular foi escolhido apenas por motivos de economia de tempo computacional. No modelo construído, as ilhas de InAs atuam na *NM* de silício como nanoestressores, ou seja, tensionam localmente a nanomembrana. Isto é feito através da introdução de um *strain* na interface de cada

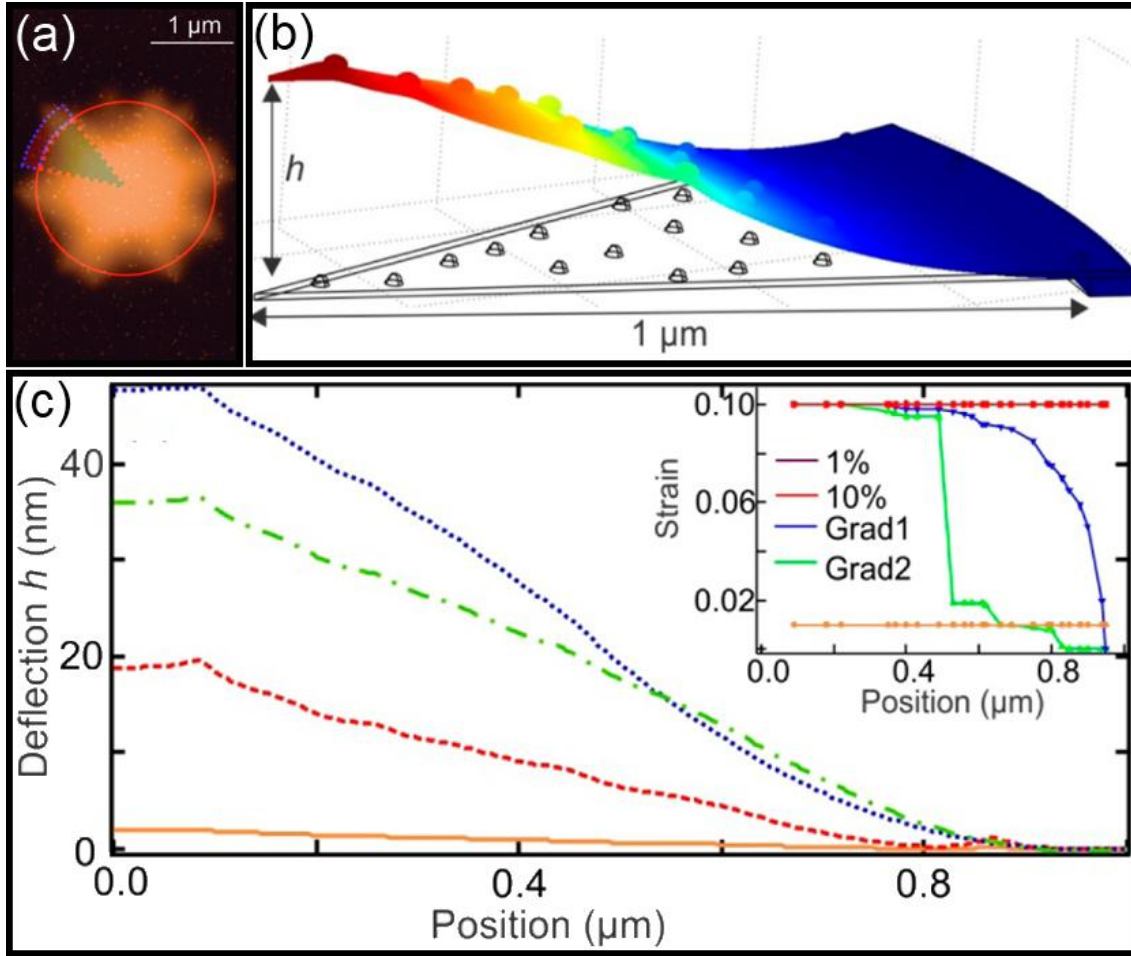


Figura 5.2: (a) Imagem de *AFM* mostrando as regiões fixa e livre da nanomembrana de Si e a correspondência com o modelo geométrico construído. (b) Modelo resolvido via *FEM* dos nanoestressores na seção de uma nanomembrana circular. O sistema foi obtido após ter-se concluído o compartilhamento de *strain* entre o InAs e a NM, que acomodou parte do *strain* compressivo proveniente das ilhas através da transferência de *strain* expansivo para o substrato complacente. Uma deflexão em altura foi obtida e está indicada pela escala de cor (azul até vermelho: zero deflexão até a deflexão máxima h). O substrato se torna maior devido ao *strain* expansivo. (c) Perfis de deflexão da nanomembrana como função da distância de *etching*. Foram obtidos quatro perfis de deflexão correspondentes a quatro distribuições laterais de *strain*, duas constantes e duas variáveis, mostradas no gráfico interno, à direita.

uma das ilhas com a nanomembrana livre. Supõe-se uma dependência lateral deste *strain*, de acordo com a posição da ilha na superfície. Os resultados estão mostrados na Figura 5.2(b, c). Os nanoestressores foram modelados para representar as ilhas de InAs levando em conta os valores médios de diâmetro, altura e densidade superficial encontrados pelo estudo via *AFM*. A Figura 5.2(b) mostra o resultado da simulação, no qual pode-se observar uma deflexão máxima em altura (h), como o esperado.

Foram consideradas quatro diferentes distribuições laterais (que dependem da posição lateral na nanomembrana) de *strain*, mostradas no interior da Figura 5.2(c).

Primeiramente, considerou-se o *strain* constante de 1% em todas as ilhas com relação ao substrato, em acordo com o *strain* médio encontrado através da difração de raios X (ver Anexo I). Foi considerada também a situação de *strain* constante e igual a 10%, em referência ao descasamento de parâmetros de rede entre o InAs e o substrato de Si. Por fim, foram considerados dois casos nos quais o *strain* entre as ilhas e a NM variava em função da posição lateral da ilha sobre o substrato, na tentativa de modelar a distribuição lateral de *strain*. Nas quatro considerações, o sistema relaxou elasticamente até a situação de equilíbrio mecânico, relaxamento este que originou a curvatura e a deflexão observada na nanomembrana, na Figura 5.2(c), correspondente a cada um dos gradientes testados.

Os resultados observados a Figura 5.2(c) mostram que uma distribuição de *strain* lateral constante em todos os nanoestressores leva a uma deflexão relativamente pequena ($h < 20$ nm) da nanomembrana. As maiores curvaturas e deflexões foram obtidas quando houve uma distribuição lateral do *strain* dependente da posição das ilhas no substrato. Tal fato ou comportamento é atribuído ao seguinte: uma transferência de *strain* entre um nanoestressor com *strain* compressivo e a nanomembrana leva a um *strain* expansivo nesta. Este *strain* resulta em uma curvatura convexa (olhando de cima) da NM, tornando a deflexão em altura proeminente com relação ao substrato. Todavia, nas proximidades das regiões ainda fixas ao óxido, uma curvatura convexa resultaria em uma torção da nanomembrana para baixo. Por esta razão uma distribuição lateral de *strain* constante promoveria um intertravamento na deflexão h , fato claramente observado através dos resultados oriundos do FEM. A distribuição lateral não constante permite que a curvatura da nanomembrana livre em regiões próximas à nanomembrana fixa seja côncava (olhando de cima), enquanto que em regiões próximas ao centro da NM, a grande curvatura convexa a torna proeminente com relação ao substrato.

Com isso, conclui-se que uma distribuição lateral constante de *strain* não é capaz de explicar a curvatura e a deflexão h observadas no interior da Figura 5.1(d), de aproximadamente 100 nm. A melhor distribuição de *strain* encontrada descreve semi-quantitativamente o observado (com deflexão h de aproximadamente 50 nm) e exibe um perfil de *strain* na interface com altos coeficientes nas ilhas próximas ao centro da NM, os quais decrescem de acordo com a curva azul do gráfico interno na Figura 5.2(c), conforme as bordas fixas se aproximam. Tal resultado indica que durante sua formação, as ilhas de InAs podem transferir parte do seu *strain* para a nanomembrana livre, quando

elas são formadas no meio desta, ou seja, na região mais complacente. Quando se formam próximas às bordas fixas, as ilhas de InAs relaxam plasticamente, uma vez que a nanomembrana se encontra mais rígida devido à fixação ao restante do substrato. As diferenças, entre as regiões fixas e livres, nas alturas médias e densidades das ilhas pode ser justificada pelo fato de que, mais próximo ao centro das nanomembranas livres, grande parte da deposição ocorrerá sobre um substrato parcialmente curvado. Em outras palavras, o centro convexo irá promover um crescimento mais próximo do coerente, enquanto que as regiões côncavas próximas às bordas promoverão relaxamento plástico do material, o que certamente privilegia o empilhamento de material no centro da nanomembrana em ilhas já formadas e a formação de ilhas individuais nas bordas e em regiões fixas da mesma.

Como os resultados experimentais obtidos (ver Anexo I), juntamente à análise através do *FEM*, indicam que as ilhas de InAs podem introduzir *strain* na nanomembrana livre, a questão sobre qual seria a situação em que tal transferência seria máxima foi finalmente levantada. Esta análise deve dizer se é possível transferir uma quantia de *strain* suficiente para possibilitar o crescimento epitaxial coerente das ilhas de InAs sobre a nanomembrana de silício. Por simplicidade, cálculos envolvendo elasticidade contínua foram realizados, de forma semelhante àqueles feitos em [23, 112], para ilhas de Ge em nanomembranas de Si.

A Figura 5.3 mostra o *strain* calculado em uma ilha de InAs na interface com um substrato de silício complacente como função da espessura do silício (curva vermelha contínua). Alternativamente, pode-se obter também o *strain* na nanomembrana de silício, na interface com as ilhas de InAs (curva preta tracejada), com o intuito de mostrar o montante de *strain* transferido do Si para a ilha de InAs. Obviamente, a maior parte do *strain* trocado (~10%) está localizado dentro da ilha de InAs quando a espessura do Si é de 30 nm – ver Figura 5.3 (curva vermelha). Mas, por outro lado, o montante de *strain* na ilha diminui conforme a espessura do substrato de Si fica menor, até chegar em um mínimo de ~6,8%, para uma nanomembrana de Si com espessura de 3,5 nm. O cálculo realizado indica que há grande possibilidade de deformações nas ilhas de InAs quando estas são crescidas sobre uma fina membrana de Si, devido à reduzida transferência de *strain*. De forma recíproca, o *strain* deixado na ilha pode ser transferido para a NM de Si quando sua espessura diminui para alguns poucos nanômetros (<30 nm).

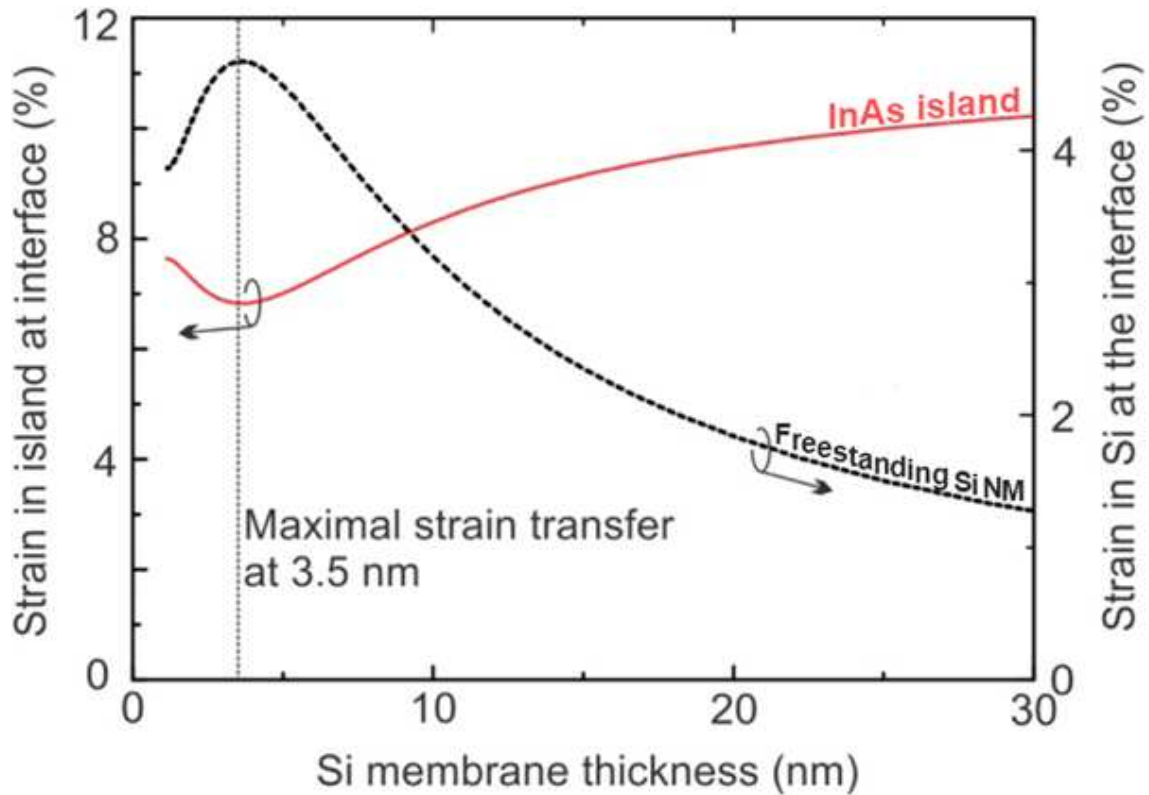


Figura 5.8: *Strain* na interface (entre uma ilha de InAs e uma nanomembrana de silício) na *NM* de Si (curva preta tracejada) e na ilha de InAs (curva vermelha contínua) como função da espessura da nanomembrana.

A Figura 5.3 mostra que a nanomembrana de silício com 25 nm pode acomodar cerca de 1,5% do montante de *strain* compartilhado pela ilha de InAs, enquanto uma nanomembrana de silício com 10 nm acomodaria cerca de 3,3% do *strain* proveniente daquela mesma ilha. Com os substratos aqui utilizados, com nanomembranas de Si com espessuras entre 10 e 20 nm, apenas cerca de um terço do *strain* da ilha de InAs pode ser acomodado pelo substrato complacente, condição esta de epitaxia parcialmente coerente.

Finalmente, a Figura 5.3 também indica que uma *NM* de silício com 3,5 nm de espessura é capaz de acomodar aproximadamente 4,5% do *strain* compartilhado pela ilha de InAs, que nesta espessura, é de ~7,0%. Estes são valores para os quais o crescimento epitaxial coerente pode ser possível e a limitação passa a ser a dificuldade em se obter nanomembranas de silício com espessuras próximas a essa com integridade suficiente para serem utilizadas como um substrato complacente. Entretanto, alguns trabalhos recentes já exploram algumas das utilidades de nanomembranas com espessura da ordem de grandeza de 1 nm [113, 47, 114].

5.2 – Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, nanomembranas livres de Si suportadas por um substrato de óxido de Si foram produzidas pelo *etching* seletivo de regiões da camada de óxido. Tais *NMs* foram utilizadas como substratos complacentes para o crescimento de ilhas de InAs, em uma câmara de *MBE*. As ilhas de InAs formadas, juntamente com a estrutura final das nanomembranas, foram caracterizadas por *SEM*, *AFM* e difração de raios X (ver Anexo I). A investigação via *SEM* mostrou que as nanomembranas livres de Si com até 10 nm de espessura permaneceram íntegras após a deposição de InAs. Além disso, juntamente com a análise via *AFM*, os resultados da microscopia eletrônica também evidenciaram a formação típica das ilhas crescidas sobre silício, com ligeiras modificações nas regiões livres (em que o substrato é complacente). A análise via *AFM* ainda pôde mostrar que após a deposição, a nanomembrana livre emergiu cerca de 100 nm com relação à sua posição inicial. Através de sua curvatura, foi calculado um *strain* médio de aproximadamente 0.3%. As diferentes densidades observadas nas regiões livres apontaram para modificações na difusão de InAs no substrato complacente. A difração de raios X indicou que o InAs poderia ter transferido parte de seu *strain* para a nanomembrana ultrafina, o que daria sentido à curvatura observada. Uma investigação detalhada dos padrões de difração obtidos revelou um *strain* médio de ~1% nas ilhas crescidas sobre as nanomembranas livres, com uma notável distribuição de $\pm 2,5\%$, aproximadamente. A modelagem por elementos finitos sugeriu que tal distribuição se devia a um *strain* dependente da posição lateral de cada ilha no substrato complacente de Si. Finalmente, cálculos envolvendo elasticidade contínua sugeriram que para *NMs* de Si finas o suficiente, o crescimento epitaxial coerente de InAs poderia ser possível graças ao compartilhamento de *strain*. Nossos resultados indicaram, portanto, que *NMs* podem pavimentar o caminho para o crescimento epitaxial de materiais III-V em substratos de Si. Além do que, tais resultados abrem a possibilidade para o desenvolvimento de estruturas de banda com nanomembranas de Si através da introdução de *strain* via heteroepitaxia de nanoestressores, ou seja, ilhas compostas por materiais com reduzidas afinidades químicas com respeito aos substratos utilizados. Candidatos promissores que podem causar altas deformações nas nanomembranas são InP, GaSb e InSb (materiais III-V, com respectivamente 8%, 12% e 19% de *strain*), CdS e CdTe (materiais II-VI, com respectivamente 7% e 19% de *strain*).

Capítulo 6: Microtubos Metálicos

6.1 – Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos com microtubos metálicos enrolados ao longo destes dois anos de trabalho. Vale lembrar que o desafio por trás de todos os processos e técnicas até o momento apresentados foi promover a união entre técnicas de *self-assembly*, utilização de nanomembranas metálicas íntegras e técnicas de *roll-up*. Com isto, foram obtidas situações de confinamento molecular nas paredes do microtubo capazes de excitar modos de vibração de plasmons na presença de campo eletromagnético e intensificar o sinal Raman (*SERS*) das moléculas auto-organizadas utilizadas.

Recapitulando brevemente, Li *et al* [115] e Camargo *et al* [116] mostraram, em 2009, ser possível utilizar sistemas metálicos diversos para aprisionar moléculas e assim intensificar o sinal Raman, caracterizando o efeito *SERS*. Yin *et al* [43] mostraram, em 2012, ser possível utilizar microtubos metálicos enrolados para intensificar o sinal Raman de moléculas de *rhodamine 6G* (*R6G*), uma espécie de fotorresiste, espalhadas por sobre os microtubos já enrolados através de uma solução aquosa. Se comparados aos espectros adquiridos sobre uma região plana, os resultados de Yin *et al* [43] mostram uma intensificação parcial do sinal Raman medido sobre o meio dos microtubos (cerca de 4 vezes) e uma intensificação de cerca de 8 vezes em regiões próximas à abertura dos microtubos.

As intensificações em questão são atribuídas ao efeito *SERS*. Contudo, a forma com que o último experimento fôra realizado levanta uma dúvida bastante pertinente: como a molécula de *R6G* havia sido apenas espalhada sobre a amostra que continha microtubos já formados, qual é a garantia da uniformidade da distribuição destas moléculas nas superfícies planas e cilíndricas ali presentes? Em outras palavras, uma simples diferença na difusão destas moléculas sobre as superfícies metálicas ali presentes poderia fazer com que mais moléculas se concentrassem dentro dos microtubos, ou em sua abertura, ou sobre eles, alterando a intensidade dos picos Raman característicos do material, nas respectivas regiões. Utilizando tal modelo experimental, fenômenos relacionados à rugosidade e à capilaridade destas estruturas deveriam ser levados em conta, antes de atribuir a intensificação do sinal Raman diretamente ao efeito *SERS*, pois uma diferença na concentração das moléculas medidas poderia contribuir para a intensificação ou não do sinal adquirido. Contudo, seria muito trabalhoso quantificar como se dá a difusão de tais moléculas, e fugiria um pouco do escopo de um trabalho envolvendo nanomembranas metálicas.

No presente trabalho, foi proposto um método que altera a forma e o instante de promover a aderência das moléculas que se pretende medir. Realizando a aderência (via *self-assembly*) antes de enrolar as *NMs*, como mostra a Figura 6.1(a), é possível quantificar quanto de material há na superfície e estimar uma distribuição média, uma vez que a única estrutura de confinamento presente antes do *roll-up* é uma *NM* metálica relativamente plana. Após enrolados, os microtubos irão aprisionar as moléculas entre suas paredes, e não haverá mais difusão do material durante ou após o enrolamento, dentro ou fora do microtubo, o que garante uniformidade na distribuição das moléculas.

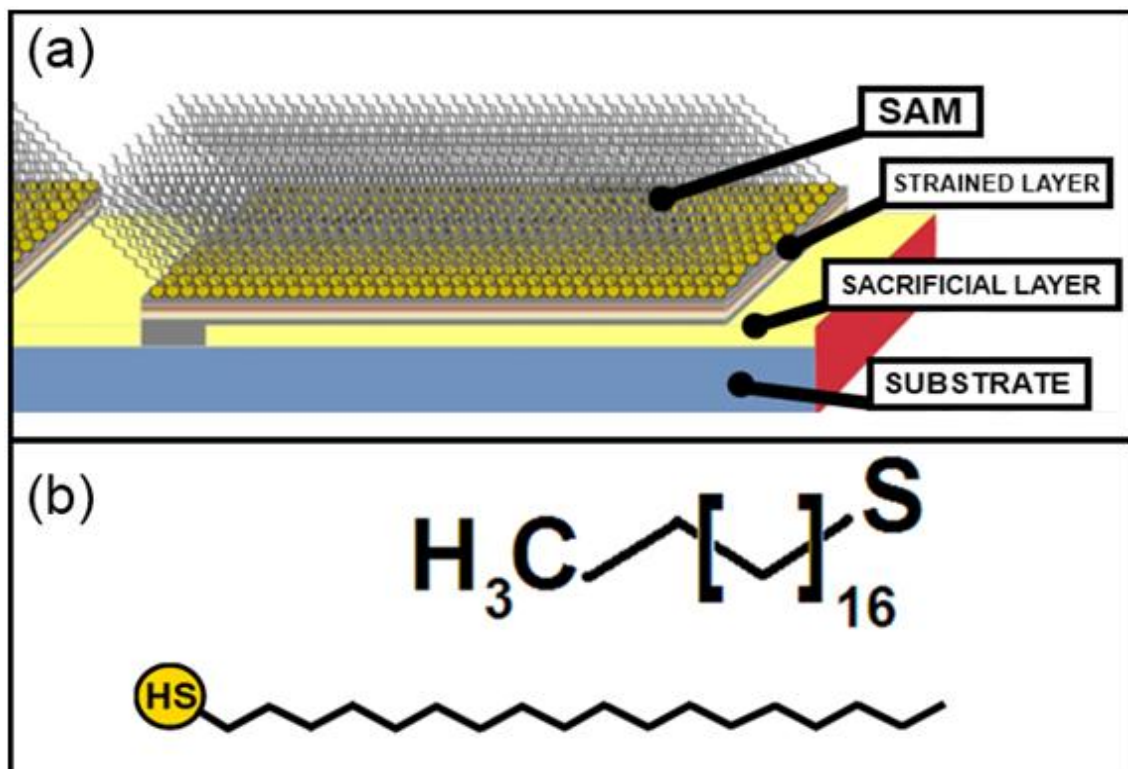


Figura 6.1: (a) Fórmulas estruturais da molécula de *1-octadecanethiol* ($C_{18}H_{38}S$); (b) Estrutura de monocamada auto-organizada após a adsorção de *ODT* na superfície metálica.

O primeiro passo, então, foi escolher qual molécula seria utilizada. A molécula escolhida foi a de *1-octadecanethiol* (*ODT*), cuja estrutura está ilustrada na Figura 6.1(b). Escolhemos esta molécula devido ao fácil manuseio e por encontrar na literatura um vasto conteúdo sobre estruturas semelhantes à dela [95, 99, 117]. Trata-se de um *thiol* de cadeia longa (possui 18 átomos de carbono), terminada em uma das pontas por uma ligação a um átomo de enxofre, que caracteriza o *thiol*. A Figura 6.1(b) mostra a estrutura desta molécula, destacando em amarelo o grupo com enxofre: uma “cabeça” hidrofílica através da qual a molécula se liga à superfície metálica por interações de Van der Waals. A “cauda” com a cadeia carbônica, hidrofóbica, fica suspensa com relação à nanomembrana metálica, como mostra a Figura 6.1(a). Foi preparada para a fixação uma solução de aproximadamente 1mM (milimolar) de *ODT* diluído em etanol. O método utilizado foi o de *dip coating* e a amostra contendo as nanomembranas metálicas foi deixada em solução por cerca de 12 horas. Depois de retiradas da solução, as amostras foram lavadas com etanol, para retirar o excesso de moléculas e secas com nitrogênio.

Com o intuito de estimar a durabilidade da camada auto-organizada de *ODT* na superfície metálica, foram realizadas medidas de ângulo de contato entre uma gota

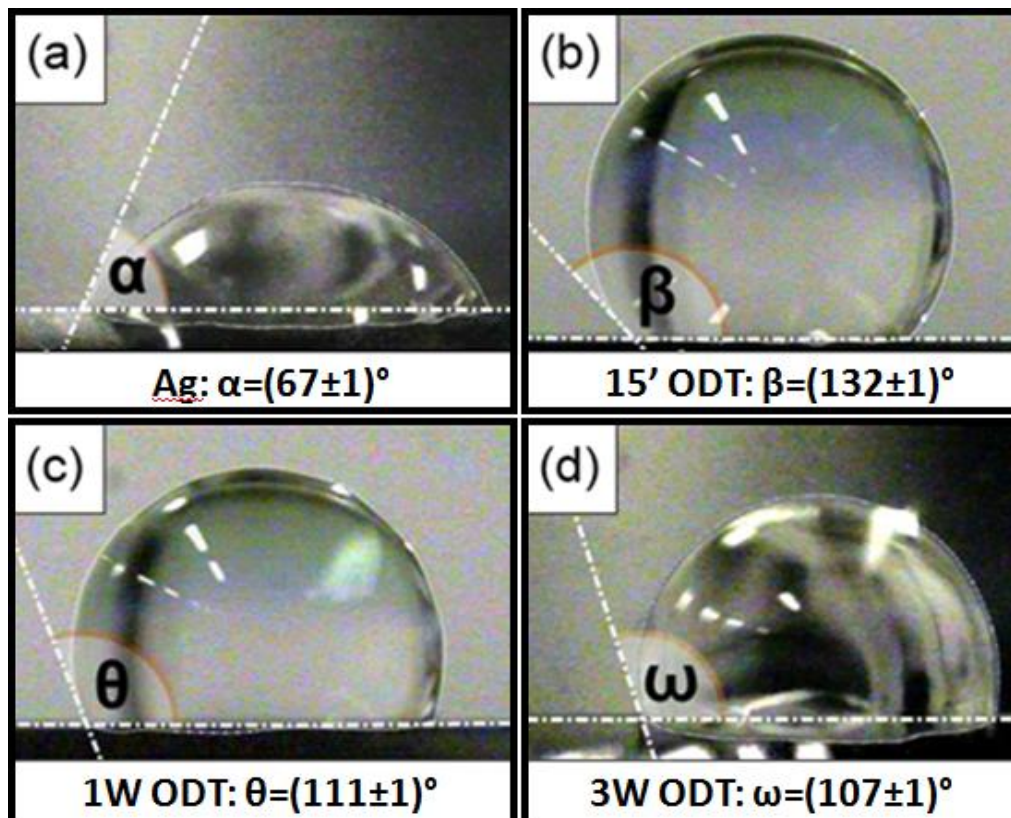


Figura 6.2: Medidas de ângulo de contato entre uma gota d'água e (a) uma nano-membrana de prata, (b, c, d) a camada auto-organizada de ODT, 15 minutos, uma semana e três semanas após a aderência, respectivamente.

d'água contendo $1\mu\text{L}$ e as superfícies contendo as camadas do *thiol*. A Figura 6.2(a) mostra o ângulo de contato $\alpha = (67 \pm 1)^\circ$ entre a gota e a superfície de prata. Após a fixação das camadas orgânicas, o ângulo medido se alterou por completo, atestando que a superfície se tornou mais hidrofóbica, como era de se esperar (devido à extensa cadeia carbônica suspensa) – vide Figura 6.1(a). O novo ângulo β foi de $(132 \pm 1)^\circ$, mostrado na Figura 6.2(b). Esta amostra foi armazenada em condições de baixa umidade, com temperaturas abaixo dos 20°C . Após uma semana, foi observado o ângulo $\theta = (111 \pm 1)^\circ$, mostrado na Figura 6.2(c). Após três semanas contadas da fixação, o ângulo de contato observado foi $\omega = (107 \pm 1)^\circ$.

É possível notar certo decaimento do ângulo de contato com o decorrer do tempo, que foi atribuído a reações com o oxigênio e a água ainda presentes no ambiente. Contudo, em três semanas, pôde-se notar também que o ângulo ω ainda se mostra claramente superior ao ângulo α , atestando que a durabilidade da camada de *thiol* é mantida em cerca de 82% neste intervalo de tempo. Vale ressaltar que três semanas é tempo mais que suficiente para a realização de todas as medidas desejadas.

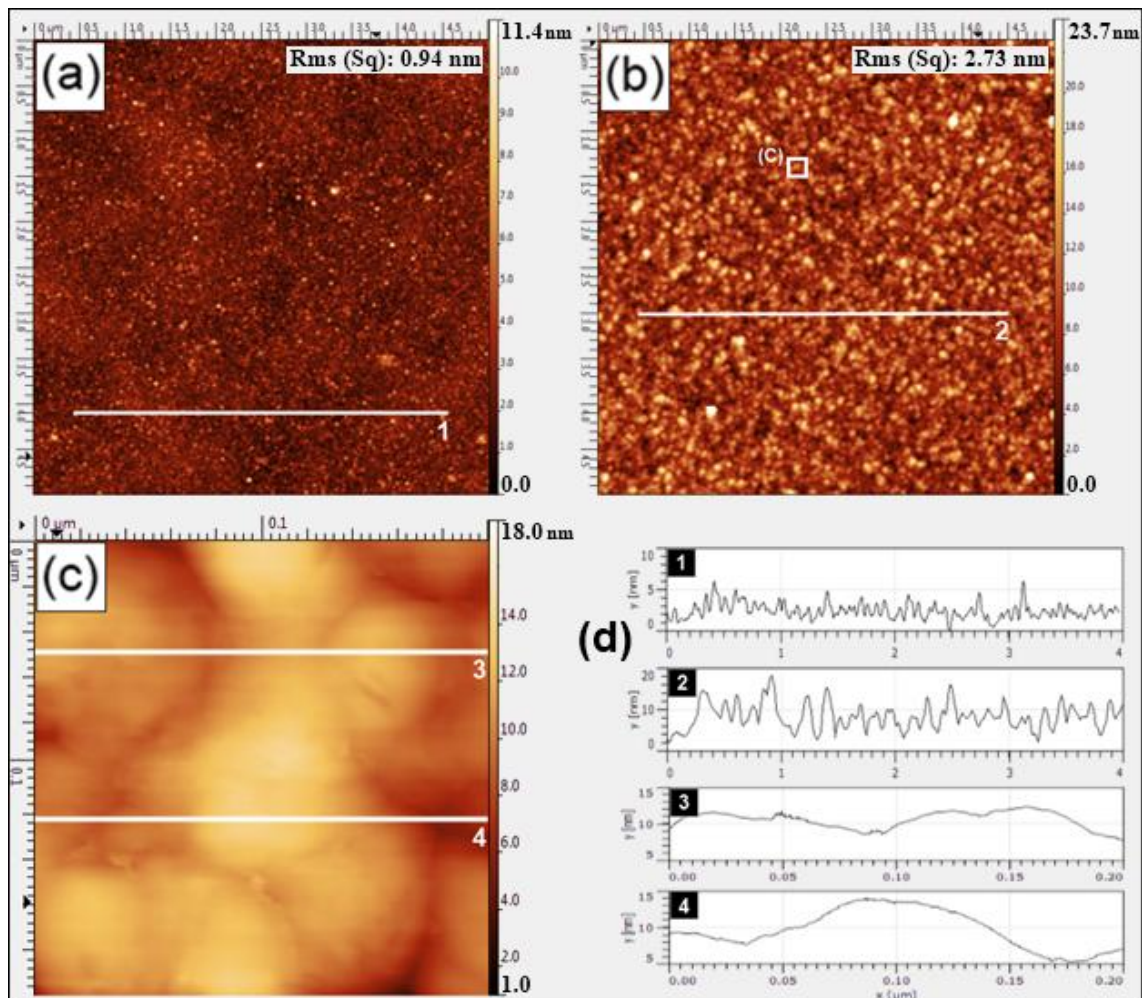


Figura 6.3: Imagens de *AFM* (a) da superfície de prata, (b) da superfície de prata com as camadas auto-organizadas de *ODT*, detalhe em (c). Em (d), perfis topográficos ao longo das linhas 1, 2, 3 e 4 das imagens anteriores.

Em posse do tempo de permanência do *ODT* na superfície metálica, restava-se ainda determinar de forma mais quantitativa quanto material existia aderido ou empilhado em nossas amostras. Para isto, foi realizado um estudo envolvendo microscopia de força atômica (*AFM*). Foram preparadas amostras contendo nanomembranas com 5nm de titânio e 5nm de prata (bicamadas metálicas). A superfície da nanomembrana de prata está mostrada na Figura 6.3(a). Sobre tal estrutura, foram crescidas as camadas auto-organizadas de *thiol*. A superfície recoberta por *ODT* está mostrada na Figura 6.3(b). É evidente a diferença entre as duas superfícies, a começar pela divergência entre os tamanhos dos grãos. A altura de pico a vale praticamente dobrou. A rugosidade (rms) passou de 0,94 nm para 2,73 nm. Vê-se claramente que houve recobrimento total da superfície metálica, dada à ausência de grãos característicos da nanomembrana de prata. Vê-se também a possível formação de mais de uma monocamada de *thiol*. Em detalhe, a Figura 6.3(c), de $0,2 \times 0,2 \mu\text{m}^2$, nos mostra a

estrutura de empilhamento de *ODT* nas nanomembranas de Ti/Ag. Os perfis topográficos presentes na Figura 6.3(d) evidenciam o empilhamento de uma a quatro monocamadas de *ODT*, uma vez que tais tíóis de cadeia longa possuem comprimento característico entre 2,0 e 2,5 nm [95].

Atestado o número médio de monocamadas de *1-octadecanethiol* aderidas e o tempo de permanência destas nas nanomembranas metálicas, pôde-se partir para o processo de produção e preparação completa das amostras. A Figura 6.4 mostra, através de imagens de microscopia óptica, cada uma das etapas de preparação das amostras, partindo de um substrato plano e chegando a microtubos metálicos enrolados. Mais adiante, nesta seção, há uma discussão sobre como estimar o diâmetro destas estruturas e quais cuidados devem ser tomados para garantir boa convergência entre o modelo teórico (cálculo analítico) e a reprodução experimental.

Iniciando, então, com um substrato plano de silício com óxido ou vidro, como mostrado à esquerda na Figura 6.4, a etapa de número 1 trata de uma primeira litografia óptica, através da qual é gravado um padrão de faixas com fotorresiste (*PR1*). Esta amostra é então levada à câmara de *electron beam*, onde é realizada a deposição da camada sacrificial de germânio. A etapa de número 2 consiste nesta deposição e na remoção do *PR1* através de um processo de *lift off*. A etapa 3 consiste em uma segunda litografia óptica, agora com alinhamento. Nesta etapa, é gravado um padrão de grade com um segundo fotorresiste (*PR2*) e o alinhamento permite o posicionamento estratégico dos vãos retangulares da grade – parte sobre o substrato e parte sobre a camada sacrificial. A etapa de número 4 abrange a deposição, via *electron beam*, das nanomembranas metálicas de prata, incluindo a camada tensionada de titânio e cromo, e também o *lift off* do *PR2*. Na sequência, a etapa 5 trata da fixação das monocamadas auto-organizadas de *1-octadecanethiol*. Por fim, a etapa de número 6 consiste na remoção seletiva da camada de Ge, através de uma solução de *etching* apropriada.

Escolhemos utilizar Ge como camada sacrificial, pois ele é facilmente oxidado. O óxido de germânio, por sua vez, se dilui em água com facilidade. Como, na continuidade do processo, é fixada às nanomembranas metálicas uma camada orgânica, necessitávamos de uma camada de sacrifício que pudesse ser removida sem que as monocamadas de *thiol* fossem atacadas. A camada sacrificial de germânio, após certo tratamento, pode ser removida apenas com água. Maiores detalhes dos processos aqui

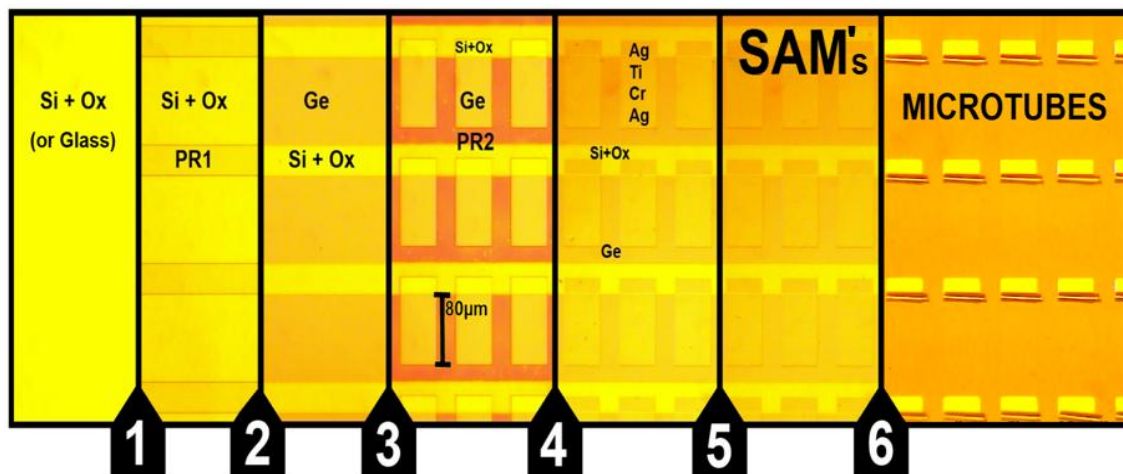


Figura 6.4: Imagens de microscopia óptica, mostrando as etapas de preparação das amostras. Iniciando-se com um substrato plano de silício com óxido ou vidro, chegamos ao final do processo, após 6 etapas, com uma amostra contendo microtubos enrolados. As etapas envolvem (1) litografia, (2) deposição da camada de sacrifício e *lift off*, (3) litografia com alinhamento, (4) deposição da camada tensionada e *lift off*, (5) *self-assembly monolayers*, (6) *etching* controlado e enrolamento.

explicados podem ser encontrados no final deste trabalho, no Anexo II.

Ao final da etapa de número 6, na Figura 6.4, obteve-se uma amostra contendo inúmeros microtubos metálicos enrolados, direcionados, aprisionando monocamadas de *ODT* entre suas paredes, com diâmetros bem definidos e excelentes simetrias cilíndricas. Vimos no capítulo de Teoria, seção (iii), como estimar analiticamente o diâmetro destas estruturas para o caso monocristalino. Obviamente as nanomembranas aqui utilizadas, depositadas por *electron beam*, não são monocristalinas.

Com o intuito de saber com que estruturas estávamos trabalhando, foi realizado, então, um estudo envolvendo difração de raios X. A Figura 6.5 mostra o difratograma de raios X de uma amostra contendo, na sequência, Ge(30 nm)/ Ag(10 nm)/ Ti(18 nm)/ Cr(25 nm)/ Ag(5 nm). Esperava-se obter um padrão de difração característico de materiais policristalinos. Contudo, não há evidência de pico característico dos materiais ali presentes (Ge, Ti, Cr e Ag), no intervalo $50^\circ < 2\theta < 140^\circ$. Há apenas um fundo difuso, característico de materiais amorfos.

Sabendo que tais estruturas, capazes de enrolar e formar os microtubos, são amorfas, o cálculo analítico do diâmetro do tubo proposto por Nikishkov [59], mostrado no capítulo de Teoria, seção (iii), torna-se apenas uma estimativa para o limite inferior do diâmetro do tubo. Todavia, como tais nanomembranas se deformam e dão origem a

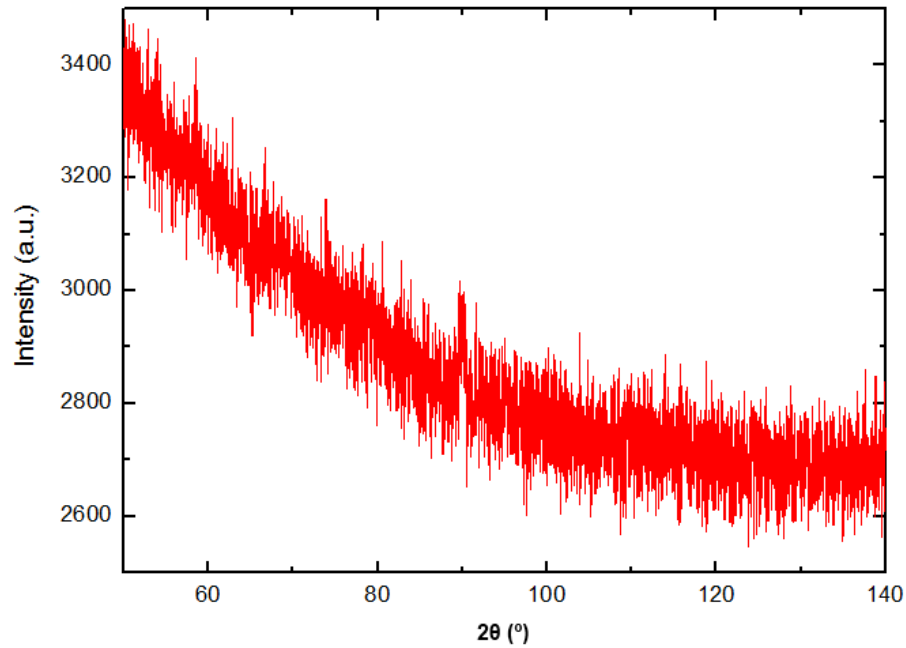


Figura 6.5: Padrão de difração de raios X de uma amostra contendo a camada sacrificial de Ge, a camada tensionada (bicamada) de Ti e Cr, e as *NMs* de Ag, todas crescidas no *electron beam*, sobre substrato de vidro.

microtubos enrolados (vide Figura 6.4), saber que são amorfas simplifica a descrição do processo de enrolamento. Por serem amorfas, tais estruturas são isotrópicas, ou seja, suas propriedades mecânicas e estruturais são as mesmas em todas as direções. Em outras palavras, pode-se definir a direção de enrolamento apenas com a arquitetura de construção das amostras, via processos de litografia, sem a preocupação com direções preferenciais de maior ou menor deformação. Pode-se inclusive utilizar de parâmetros médios encontrados na literatura para a razão de Poisson e para o módulo de Young destes materiais, já que estes também não dependem da direção.

Entretanto, trabalhar com materiais amorfos exige certo cuidado, principalmente quando se preza pela confecção de estruturas com alto grau de reprodutibilidade. Para que o diâmetro final dos microtubos obtidos concordasse com aquele esperado analiticamente, foi necessário um trabalho de aperfeiçoamento dos parâmetros de superfície, tais como a rugosidade e a altura de pico a vale das *NMs*. Desta maneira, a homogeneidade e continuidade das camadas tensionada e de sacrifício foram garantidas, assim como a integridade das *NMs* antes, durante e após o enrolamento. Neste processo, o microscópio de força atômica mais uma vez se mostrou essencial. Com as técnicas de *AFM* pôde-se acompanhar passo a passo a construção das camadas de sacrifício, da camada tensionada e também das *NMs* de Ag. Deste modo, variando-se os parâmetros

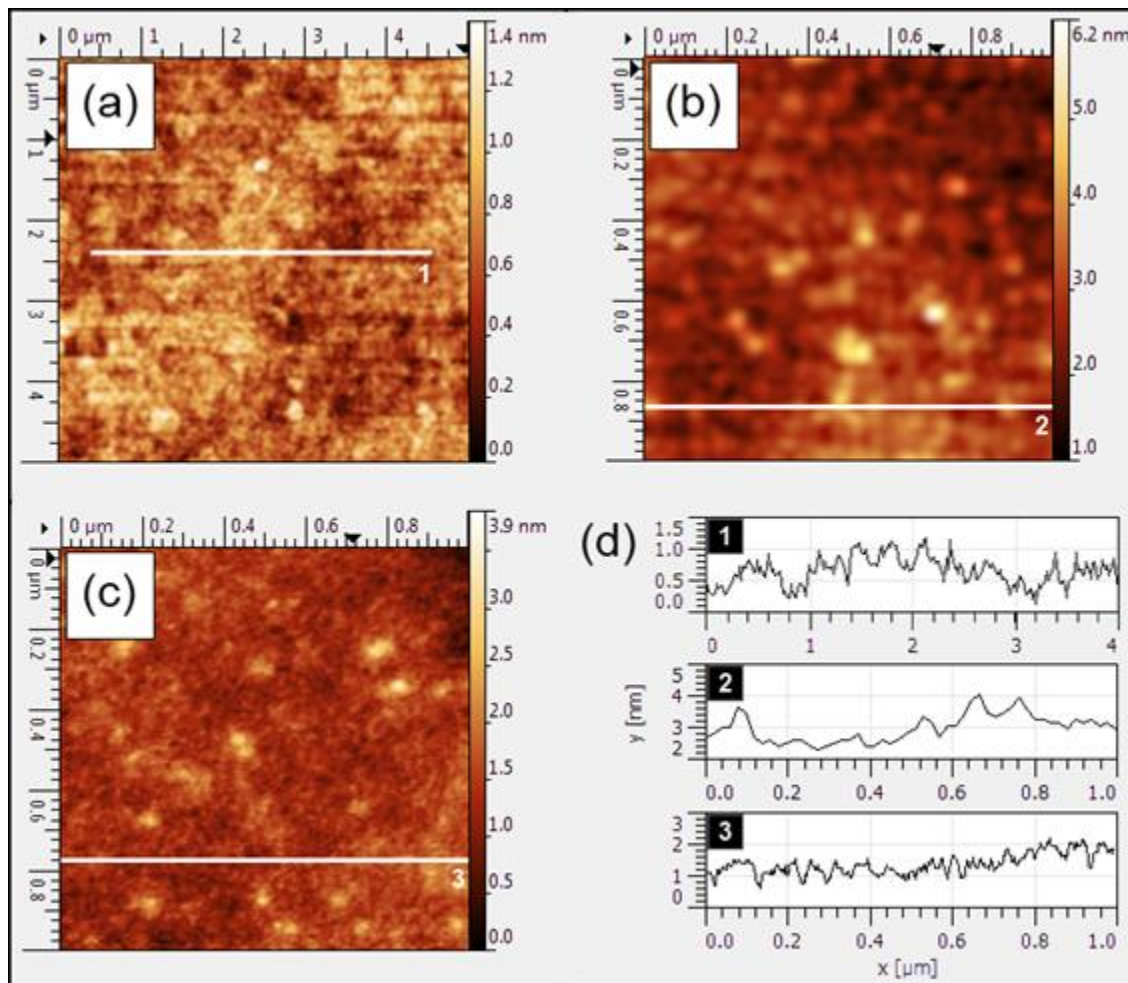


Figura 6.6: Imagens de *AFM* (a) do substrato de vidro utilizado, (b) da camada sacrificial de Ge antes e (c) da camada sacrificial de Ge depois da melhoria dos parâmetros superficiais. Em (d), os perfis topográficos correspondentes às linhas 1, 2 e 3, nas imagens anteriores.

de deposição (taxa de crescimento, condições de vácuo, entre outros – ver Anexo II) e intensificando o tratamento da camada de sacrifício por plasma de oxigênio, parâmetros que produziam amostras mais próximas possível daquelas desejadas foram encontrados.

A Figura 6.6 mostra imagens de *AFM* das amostras em estados de preparação intermediários. A Figura 6.6(a) mostra a topografia do substrato de vidro utilizado, com uma rugosidade (rms) de 0,22 nm e altura de pico a vale de 1,4 nm. É natural que as estruturas crescidas sobre este substrato possuam maiores rugosidades e alturas de pico a vale. A Figura 6.6(b) mostra umas das primeiras camadas de Ge crescidas para este trabalho. Com uma espessura de aproximadamente 30 nm, ela possui rugosidade (rms) de 0,49 nm e altura de pico a vale de 6,2 nm. Depois de aperfeiçoados os parâmetros de deposição, observou-se melhoria significativa nos parâmetros superficiais. O resultado está mostrado na Figura 6.6(c), uma camada sacrificial de Ge com a mesma espessura de antes, sobre o mesmo tipo de substrato, com rugosidade de 0,28 nm e altura de pico a

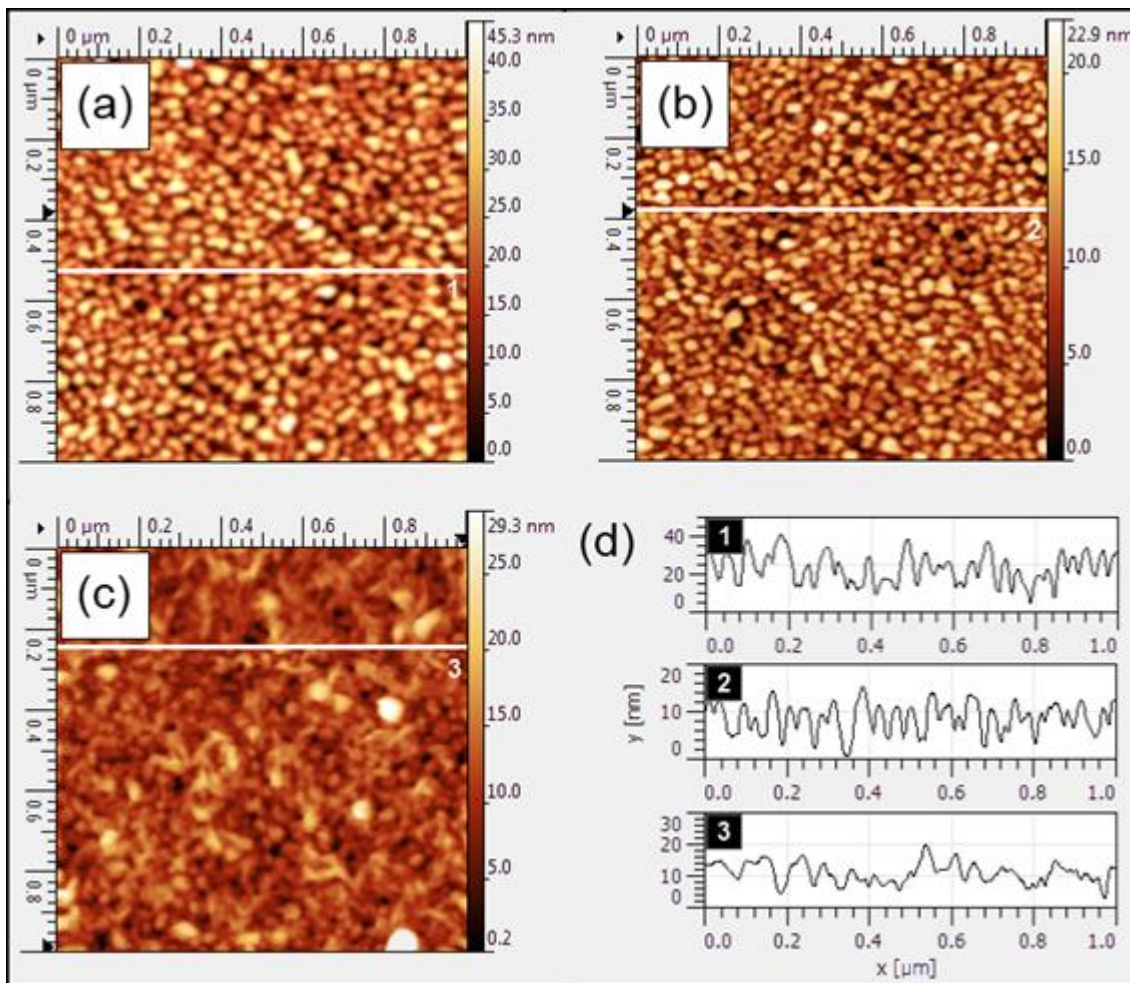


Figura 6.7: Imagens de *AFM* da multicamada metálica, crescida sobre vidro, contendo (a) Ag/ Ti/ Cr/ Ag antes da melhoria, (b) Ag/ Ti/ Cr/ Ag após a melhoria e (c) Ag/ Ti/ Cr/ Ag após a melhoria com monocamadas de *ODT* aderidas. Em (d), os perfis topográficos correspondentes às linhas 1, 2 e 3, nas imagens anteriores.

vale de 3.9 nm. Notemos que a altura de pico a vale caiu quase pela metade, enquanto que a rugosidade, caindo mais que a metade, praticamente copiou a rugosidade inicial do substrato de vidro. A Figura 6.6(d) mostra os perfis topográficos traçados ao longo das linhas 1, 2 e 3, nas Figuras 6.6(a, b, c), através dos quais pode-se visualizar melhor as diferenças laterais de relevo entre as superfícies.

Foi realizada também uma melhoria nos parâmetros de rugosidade e altura de pico a vale para a camada tensionada e as nanomembranas de prata. A Figura 6.7 mostra alguns dos resultados obtidos, através de imagens de *AFM*. Na Figura 6.7(a) está uma das primeiras superfícies metálicas de Ag/ Ti/ Cr/ Ag produzidas por este trabalho. A rugosidade (rms) calculada foi de 3,89 nm e a altura de pico a vale de 45,3 nm. Após aperfeiçoar os parâmetros de deposição, conseguimos obter uma amostra semelhante, mas com rugosidade (rms) de 2,85 nm e altura de pico a vale de 22,9 nm. Ou seja, a

rugosidade caiu em quase 30% e a altura de pico a vale caiu mais que a metade. A superfície mostrada na Figura 6.7(b) foi então utilizada para receber as moléculas de *1-octadecanethiol*. Após a adsorção das monocamadas de *ODT*, pôde-se observar a superfície mostrada na Figura 6.7(c). Como era de se esperar, a superfície se alterou por completo, evidenciando o recobrimento total da *NM* de prata pelas moléculas de *ODT*. A rugosidade (rms) calculada foi de 3,49 nm e a altura de pico a vale de 29,3 nm, ambas menores que aqueles mesmos parâmetros obtidos para a amostra com Ag/ Ti/ Cr/ Ag (sem *ODT*) antes da melhoria nas superfícies – vide Figura 6.7(a). A Figura 6.7(d) mostra os perfis topográficos traçados ao longo das linhas 1, 2 e 3, nas Figuras 6.7(a, b, c), evidenciando as alterações nas topografias de uma amostra para outra.

Os parâmetros de deposição utilizados, assim, como as técnicas de limpeza, as soluções de *etching*, a sequência de passos para as litografias ópticas, os tempos de exposição e os parâmetros de plasma também se encontram no Anexo II.

Uma vez encontrados os parâmetros de produção que tornavam as *NMs* (juntamente com a camada tensionada) o mais uniformes possível, pudemos produzir microtubos metálicos enrolados com diâmetros próximos ao limite inferior obtido pelo cálculo analítico. Lembremos que o diâmetro **D** obtido pelo cálculo analítico é dado por:

$$D = \frac{4 \sum_{i=1}^n E'_i t_i [y_i^2 + y_i y_{i-1} + y_{i-1}^2 - 3y_b(y_i + y_{i-1} - y_b)]}{3 \sum_{i=1}^n E'_i t_i (y_i + y_{i-1} - 2y_b)(c - \eta_i \epsilon_i^0)}$$

onde

$$c = \frac{\sum_{i=1}^n E'_i t_i \eta_i \epsilon_i^0}{\sum_{i=1}^n E'_i t_i} \quad \text{e} \quad y_b = \frac{\sum_{i=1}^n E'_i t_i (y_i + y_{i-1})}{2 \sum_{i=1}^n E'_i t_i}$$

Utilizando a condição de *strain* planar – vide capítulo de Teoria, seção (iii):

$$E'_i = E_i / (1 - \nu_i^2), \quad \eta_i = 1 + \nu_i$$

É possível notar claramente que o diâmetro final do tubo irá depender do número (i) de camadas, da espessura (t_i) delas, da posição final (y_i) de cada uma, do módulo de Young (E_i), da razão de Poisson (ν_i) e dos coeficientes de *strain* (ϵ_i) dos materiais envolvidos. Como nossas tentativas de enrolar microtubos apenas com prata (sem a camada tensionada) não funcionaram, adotamos o *strain* presente nas nanomembranas de prata como sendo muito pequeno, aproximadamente zero. Desta forma, toda a energia necessária para deformar a multicamada e promover o enrolamento se concentra na camada tensionada de Ti/Cr. Com isso, o diâmetro final dos microtubos ficam determinados a menos de dois parâmetros: ϵ_{Ti} e ϵ_{Cr} . Em outras palavras, fixando-se os materiais, o número de camadas, a espessura das camadas e sua ordem, existe uma família de microtubos com o mesmo diâmetro, porém provenientes de diferentes situações de *strain* inicial.

Necessitou-se então de um último ajuste que permitisse compreender com qual situação de *strain* estávamos lidando. O Método de Elementos Finitos (*FEM*) nos auxiliou nesta tarefa. O problema foi modelado visando economia em tempo computacional. A estrutura projetada foi limitada por planos de simetria. Considerou-se, para esta simulação, uma situação que se iniciou de forma quase estática e terminou em equilíbrio, com a temperatura constante e igual à 300 K – que é a temperatura de deposição e de relaxamento (enrolamento) da multicamada metálica.

Definida a geometria do problema, como mostra a Figura 6.8(a), toda a estrutura foi dividida em pequenos subdomínios, em detalhe na Figura 6.8(b). O problema elástico foi resolvido para cada um destes subdomínios e integrado no todo. O resultado está mostrado na Figura 6.8(c). Foi observada uma curvatura inicial em torno do eixo z , devido ao relaxamento da multicamada metálica que se desprende do substrato por uma distância d , originando uma deflexão em altura h na nanomembrana. Escolhendo três pontos P_1 , P_2 e P_3 pertencentes à curvatura e ao plano $z = z_0$, z_0 constante, estimamos o valor do diâmetro final D_{FEM} para a estrutura enrolada por completo. O cálculo do diâmetro D_{FEM} se encontra no Anexo III.

TABELA 6.1: Módulo de Young e Razão de Poisson dos materiais utilizados.

MATERIAIS	Ti	Cr	Ag
Módulo de Young E_i (Gpa)	116	279	83
Razão de Poisson ν_i	0,32	0,21	0,37

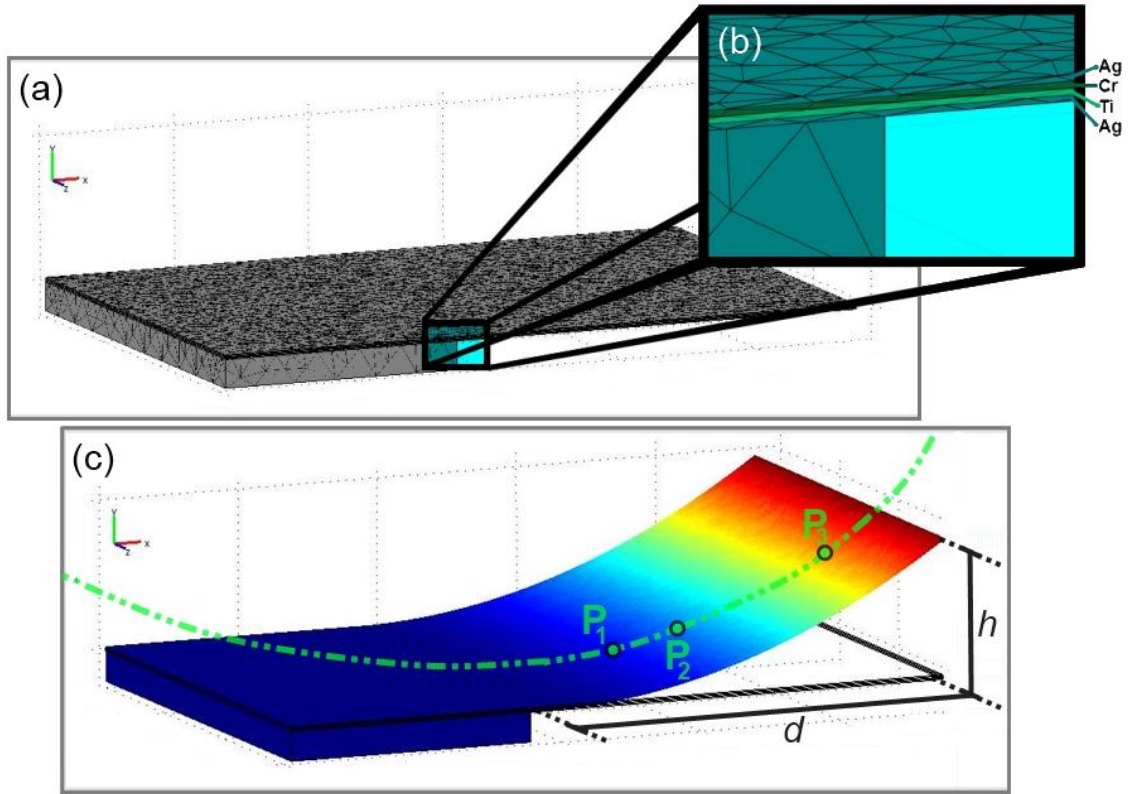


Figura 6.8: Simulação computacional via *FEM* do sistema composto por uma camada tensionada de Ti/Cr entre duas nanomembranas de Ag, implementada no programa *Comsol Multiphysics*. Em (a) está a estrutura em sua totalidade, dividida em pequenos subdomínios, que podem ser vistos em detalhe em (b). Em (c), o resultado da simulação, uma curvatura inicial em torno do eixo z originando uma deflexão h devido ao relaxamento da multicamada ao longo da distância d . Os pontos P_1 , P_2 e P_3 são escolhidos aleatoriamente sobre a curvatura da multicamada, no plano $z = z_0$, z_0 constante, e utilizados para o cálculo do diâmetro.

Foram preparadas diversas amostras com a multicamada de Ag/ Ti/ Cr/ Ag sob as mesmas condições de temperatura, vácuo e taxas de deposição, variando-se apenas a espessura da camada tensionada de Ti e Cr. A amostra contendo 18 nm de titânio e 25 nm de cromo, mostrada na Figura 6.9 através da imagem de *SEM*, foi aquela cujo diâmetro experimental D_{EXP} mais se aproximou do diâmetro D_{FEM} calculado com auxílio do método de elementos finitos. Nestas condições, foram obtidos

$$D_{EXP} = (4,8 \pm 0,2) \mu m$$

$$D_{FEM} = 4,62 \mu m$$

e, ainda:

$$\varepsilon_{Ti} = 0,8\% \text{ (expansivo)}$$

$$\varepsilon_{Cr} = 1,0\% \text{ (compressivo)}$$

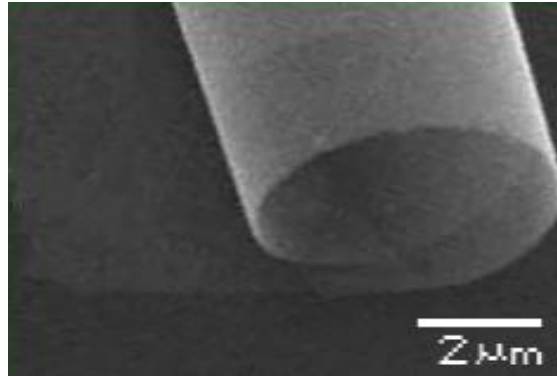


Figura 6.9: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) da abertura de um microtubo enrolado a partir de uma multicamada metálica contendo respectivamente Ag(10 nm)/ Ti(18 nm)/ Cr(25 nm)/Ag(5 nm). O diâmetro D_{EXP} medido foi de $(4,8 \pm 0,2) \mu m$.

A amostra da Figura 6.9, com 10 nm de Ag, 18 nm de Ti, 25 nm de Cr e 5 nm de Ag, foi utilizada como calibração para o cálculo analítico. Com *strain* sugerido pela modelagem de elementos finitos de aproximadamente 0,8% expansivo para a camada de Ti e 1,0% compressivo para a camada de Cr e as constantes elásticas dos materiais envolvidos nas nanomembranas utilizadas, mostradas na Tabela 6.1, o cálculo analítico do diâmetro D tornou-se viável:

$$D = 4,73 \mu m$$

Nota-se neste ponto a considerável convergência entre os modelos teóricos e o resultado obtido experimentalmente. Entretanto, tal convergência ainda não garante que o *strain* seja o mesmo para amostras crescidas sob as mesmas condições, mas com espessuras diferentes. O gráfico da Figura 6.10, por exemplo, mostra como o diâmetro do microtubo contendo Ag/ Ti/ Cr/ Ag varia em função da espessura da camada de Cr. Cada cor neste gráfico representa uma camada de titânio de espessura diferente, todas na vizinhança do ponto de calibração, supondo que nesta região o *strain* seja constante, e tal como o obtido anteriormente. É interessante notar, neste gráfico, um comportamento que se aproxima de linear a partir de 15 nm de espessura da camada de cromo, para as espessuras da camada de titânio mostradas. Experimentalmente, esta é a faixa de espessuras para a qual não houve rompimento das multicamadas utilizadas, fato característico de deformações elásticas. As amostras produzidas com espessuras menores que aquelas do ponto de mínimo destas curvas não originaram microtubos íntegros e em grande parte apenas delaminaram.

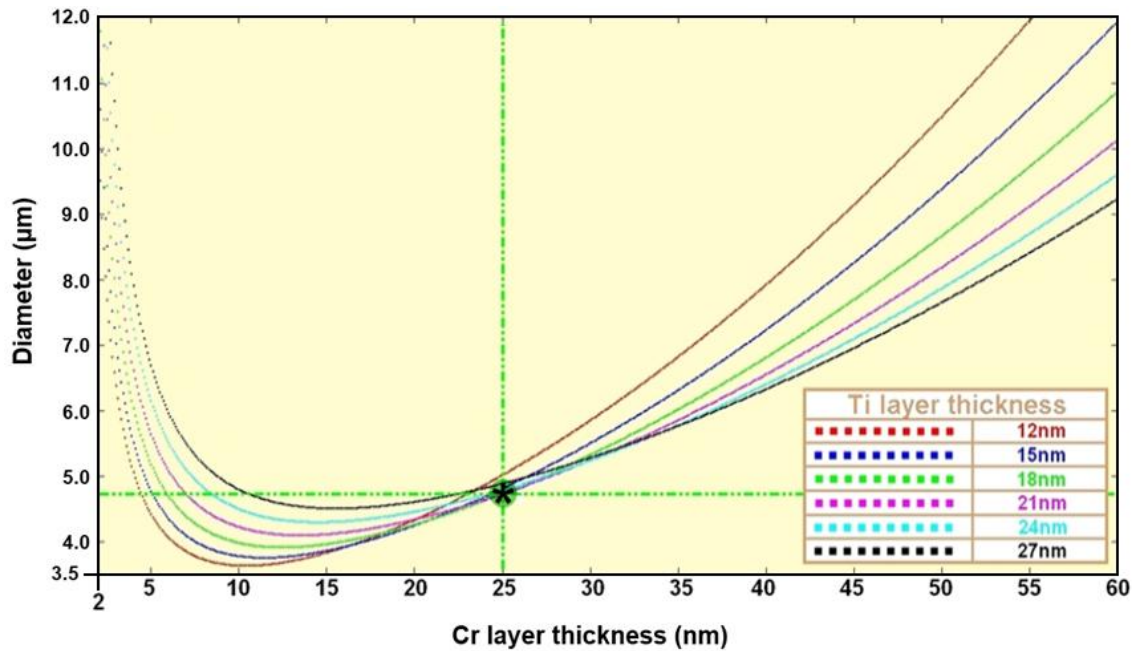


Figura 6.10: Gráfico do diâmetro do microtubo metálico em função da espessura da camada de cromo utilizada na vizinhança do ponto de calibração. As diferentes cores representam diferentes espessuras da camada de titânio utilizada, indicadas na legenda à direita do gráfico. O ponto dotado por (*) é o ponto de calibração.

Para testar a validade da aproximação de *strain* constante (na camada tensionada de Ti/Cr) utilizada, uma série de outras amostras foi produzida, todas sob as mesmas condições de temperatura e vácuo e com as mesmas taxas de deposição. Variou-se apenas a espessura da camada tensionada de Ti e Cr. Os microtubos resultantes, com dimensões (espessuras das camadas e diâmetro final), descritas pela Tabela 6.2, estão mostrados na Figura 6.11, através de imagens de microscopia eletrônica de varredura.

É possível notar, através das imagens da Figura 6.11, que as estruturas tiveram sua integridade mantida durante todo o processo, fato característico de deformações elásticas. As imagens das amostras **B**, **E** e **K** mostram em detalhe o acoplamento entre as paredes de cada um dos microtubos, garantindo o aprisionamento de *ODT*. Na Tabela 6.2, vemos que cada uma das amostras, dotadas por letras maiúsculas, possuem camada tensionada com diferentes espessuras.

TABELA 6.2: Dados experimentais – espessuras e diâmetros D_{EXP} medidos.

MICROTUBO	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Espessura de Cr ± 2 (nm)	25	36	17	45	40	35	30	50	39	50	20	55
Espessura de Ti ± 2 (nm)	12	12	12	12	18	18	18	18	27	27	27	27
$D_{EXP} \pm 0,2$ (μm)	5,2	7,1	4,0	9,8	7,2	6,1	5,4	9,2	6,7	8,0	5,0	8,9

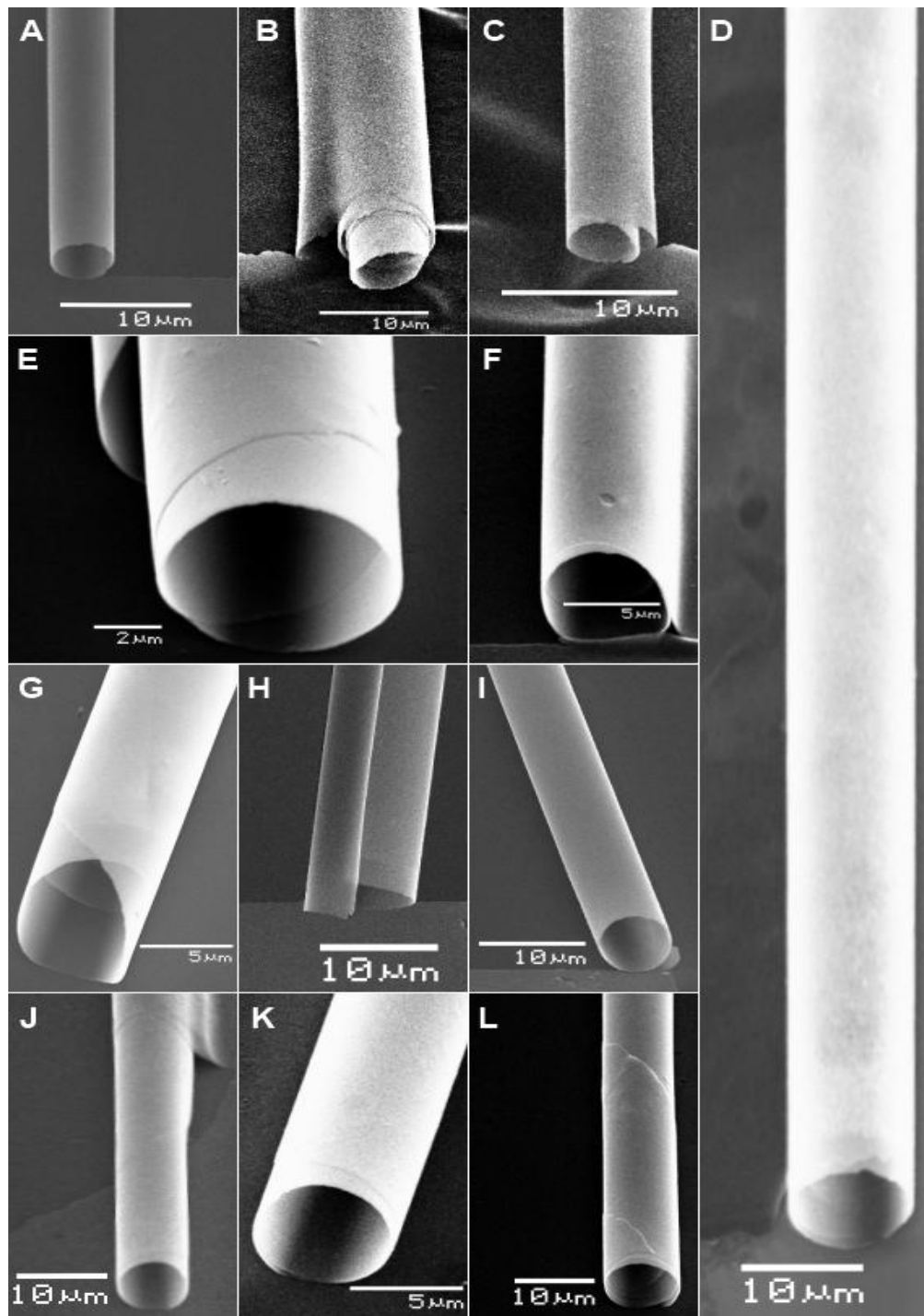


Figura 6.11: Imagens de *SEM* dos microtubos de Ag/ Ti/ Cr/ Ag. As espessuras da camada tensionada e o diâmetro final estão mostrados na Tabela 6.2.

Olhemos com mais atenção para a amostra **F** e **J**. Esta amostra foi feita com a camada tensionada invertida (primeiro cromo e depois titânio). Em razão disto, o microtubo resultante enrolou para baixo. O mais interessante é que isto não prejudicou as propriedades físicas que regem o relaxamento energético necessário para o enrolamento, em função dos parâmetros e aproximações utilizados neste trabalho. O modelo aqui proposto abrange também este caso.

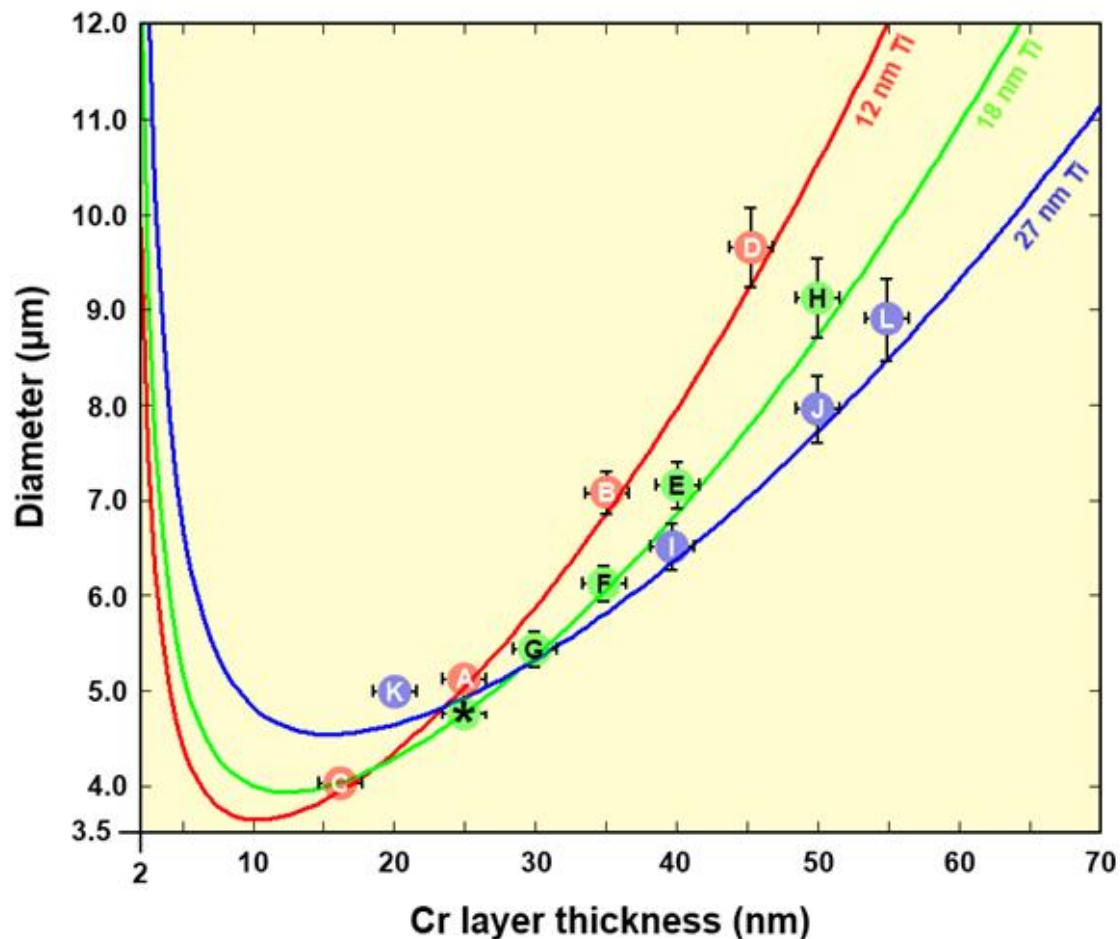


Figura 6.12: Gráfico do diâmetro do microtubo em função da espessura da camada de cromo, para diferentes espessuras (cores) da camada de titânio. As linhas contínuas foram obtidas analiticamente e os pontos dotados por letras são pontos experimentais, presentes na Tabela 6.2.

Os dados experimentais apresentados na Tabela 6.2 foram colocados em um gráfico e então confrontados com os valores esperados analiticamente. A Figura 6.12 mostra este gráfico. Pode-se notar aqui a excelente convergência entre o modelo proposto e os diâmetros obtidos, validando, dentro dos limites considerados, as aproximações realizadas. Podemos de fato considerar o *strain* da camada tensionada praticamente constante na vizinhança do ponto de calibração escolhido. É possível notar também que quanto mais distante do ponto de calibração, representado pelo (*) na Figura 6.12, maior é o afastamento do ponto experimental com relação à curva analítica correspondente. Isto indica que o estado de *strain* inicial na camada tensionada possivelmente dependa de sua espessura. Para este trabalho, no entanto, a aproximação de que o *strain* é constante para regiões próximas ao ponto de calibração é totalmente válida, permitindo prever, nesta região, o diâmetro final das estruturas a partir de propriedades físicas dos materiais e dos parâmetros de produção das amostras.

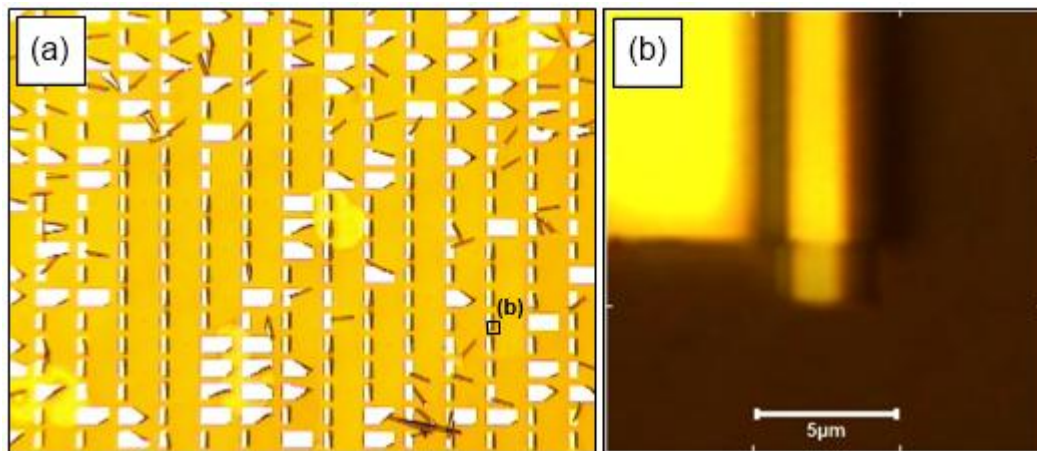


Figura 6.13: Imagens de microscopia óptica das amostras contendo microtubos de Ag(4 nm)/Ti(12 nm)/ Cr(12 nm)/ Ag(4 nm) levadas ao Laboratório de Nano-Espectroscopia (UFMG) para medições de espectroscopia Raman nas moléculas de *ODT* neles aprisionadas.

Finalizados os passos de produção e caracterização, pôde-se produzir microtubos metálicos enrolados, aprisionando *ODT*, com diâmetros que variavam desde algumas unidades até dezenas de micrometros. Foram produzidas então, finalmente, as amostras com as quais mediríamos espectroscopia Raman, no Laboratório de Nano-Espectroscopia do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Levando em conta o *setup* que seria utilizado para as medições – ver seção (v) do capítulo de Técnicas de Caracterização das Amostras – foram preparadas amostras utilizando nanomembranas de prata e uma camada tensionada com espessuras mínimas – aproximadamente 4 nm para as nanomembranas de prata, 12 nm de Ti e 12 nm de Cr para a camada tensionada, levando em conta a integridade das estruturas. As amostras obtidas possuíam microtubos com diâmetro interno médio de $(3,8 \pm 0,2) \mu\text{m}$ e estão mostradas amplamente na Figura 6.13(a) e, em detalhe, na Figura 6.13(b), através de imagens de microscopia óptica. Não foram feitas imagens de microscopia eletrônica destas amostras para não correr o risco de degradar as monocamadas orgânicas.

Foram preparadas amostras com pequenas espessuras das nanomembranas de prata e da camada tensionada pois o laser que ilumina a região de interesse no momento da medição precisa atravessar as paredes do microtubo para atingir as moléculas de *ODT* nelas confinadas. Num corte lateral da amostra, a Figura 6.14(a) ilustra as regiões em que as monocamadas de *ODT* permanecem livres e as regiões em que as mesmas estão confinadas entre as paredes metálicas do tubo. A luz proveniente do laser precisará atravessar a nanomembrana para atingir ambas as regiões. Em outras palavras, as *NMs* cortarão a intensidade da radiação incidente neste primeiro momento. De forma mais

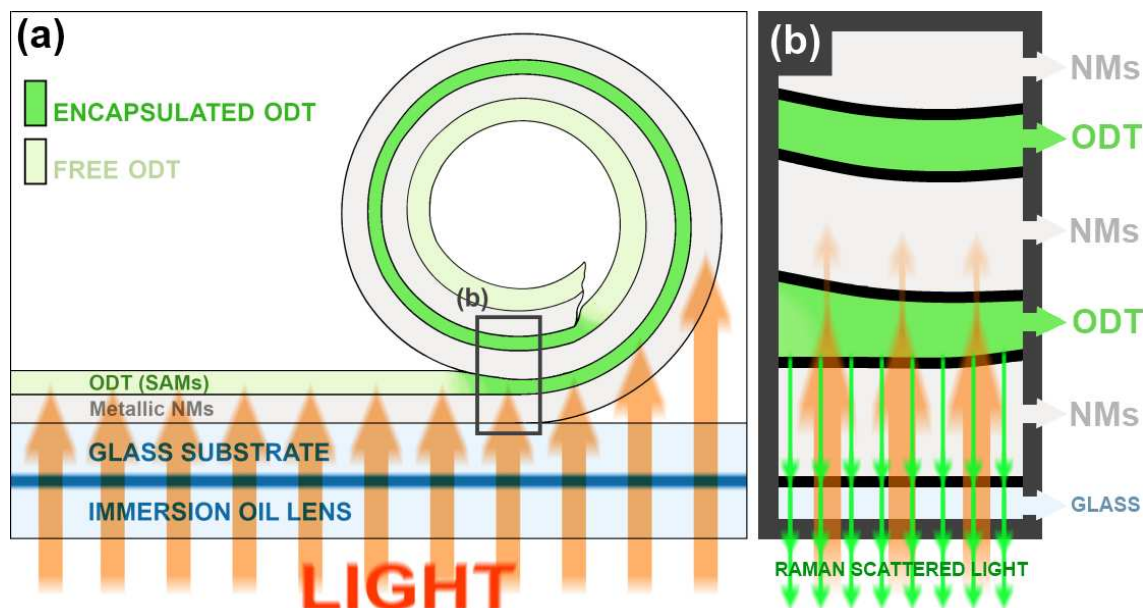


Figura 6.14: Esquema de corte lateral ilustrando a direção em que o laser atinge a amostra. (a) Em verde claro, regiões em que as monocamadas orgânicas encontram-se livres e em verde escuro, regiões de confinamento das mesmas. (b) Imagem amplificada da região retangular selecionada em (a): após um primeiro decaimento (filtro) o feixe atinge as camadas orgânicas; a luz proveniente do espalhamento Raman decai novamente devido ao *skin effect* e retorna às objetivas; apenas o sinal proveniente da primeira interface de confinamento retorna, uma vez que para interfaces mais internas, o *skin effect* “elimina” todo o sinal.

quantitativa, deve-se levar em conta o comprimento de penetração (*skin depth*) δ do feixe em cada um destes materiais. Este comprimento δ nos mostra a distância percorrida no material para qual a intensidade do feixe cai em $1/e$.

A Tabela 6.3 mostra os valores calculados para o comprimento de penetração δ de um laser amarelo com comprimento de onda de 561 nm nos materiais presentes em nossa amostra, considerando-os como bons condutores. Na última coluna da Tabela 6.3 estão os valores de decaimento calculados, levando em conta a espessura de cada um dos materiais. Aqui é possível enxergar de forma direta o porquê de se utilizar camadas

TABELA 6.3: Valores de comprimento de penetração δ e decaimento da intensidade do feixe para os materiais, com as respectivas espessuras.

Material	Espessura (nm)	<i>Skin Depth</i> δ (nm)	Decaimento
Ag	8	2,8	18,3 vezes
Cr	12	7,9	4,6 vezes
Ti	12	14,1	2,3 vezes

metálicas menos espessas, principalmente quando se trata das nanomembranas de prata. Desta forma garantimos que o laser atinja as monocamadas de *ODT* ainda com intensidade considerável, de modo que as *NMs* atuam apenas como um filtro de intensidade para a luz incidente. Após atravessar este “filtro”, o laser atinge a primeira interface de confinamento molecular. O espalhamento inelástico deste feixe por estas moléculas envia de volta as informações Raman das monocamadas de *ODT* ali adsorvidas. O feixe espalhado, que já possui uma intensidade reduzida, precisa então atravessar novamente as *NMs* para seguir em direção aos sistemas de detecção, como ilustra a Figura 6.14(b). Neste momento a utilização de nanomembranas com espessuras mínimas se torna um fator ainda mais crucial. Para espessuras pequenas o suficiente, nossos experimentos mostraram ser possível a detecção destes sinais espalhados, e os resultados se mostraram muito interessantes do ponto de vista físico, uma vez que feixes provenientes de espalhamentos por moléculas aprisionadas em interfaces mais internas retornam com intensidade praticamente nula. A dedução para a expressão de δ , com as aproximações necessárias, foi realizada e está explicitada no Anexo IV. Lembremos que o laser amarelo utilizado tem potência nominal de 8mW.

A Figura 6.15 mostra, na parte superior em azul claro, o espectro Raman de uma amostra contendo apenas a multicamada metálica, Ag(4 nm)/ Ti(12 nm)/ Cr(12 nm)/ Ag(4 nm), e eventualmente de algum resíduo proveniente da camada sacrificial de Ge, dando origem ao perceptível *background*. Alguns picos mais estreitos podem ser notados, mas nada correspondente ao que a literatura nos fornece sobre os materiais presentes na amostra. Este espectro foi obtido apenas como padrão de referência. Ainda na Figura 6.15, na parte inferior em preto, está o típico espectro de moléculas de *ODT* adsorvidas numa nanomembrana de prata. A única diferença entre as amostras é a presença de monocamadas de *1-octadecanethiol*, fato evidenciado pelos picos característicos observados no espectro preto. Os círculos em verde destacam estes picos, com exceção de três deles (não se diferenciaram do *background*). Os picos restantes

TABELA 6.4: Assinaturas de espectro Raman de *ODT* adsorvido em nanomembranas de prata *segundo a literatura [117] e **encontradas experimentalmente ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$).

AMOSTRAS	FREQUÊNCIA DOS PICOS (cm^{-1})									
<i>Rough Ag</i>	634	705	891	920	958	992	1026	1063	1101	1129
<i>with ODT</i> *	1184	1200	1218	1297	2849	2876	2882	2905	2925	2967
<i>Rough Ag</i>	634	705	892	920	958	992	-----	-----	1101	1129
<i>with ODT</i> **	1184	1201	1219	1297	2850	1876	-----	2905	2926	2967

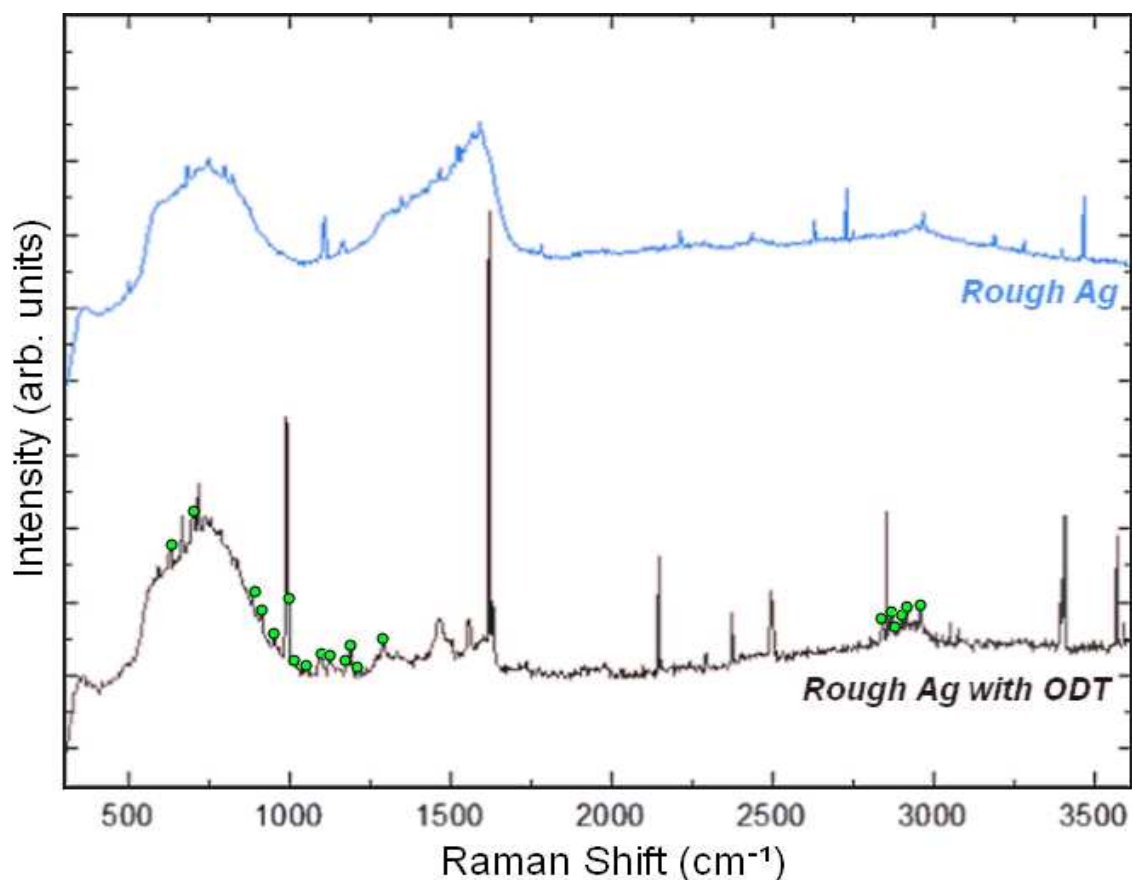


Figura 6.15: Acima, em azul claro, espectro Raman de uma amostra contendo as nanomembranas de prata e a camada tensionada de Ti/Cr. Abaixo, em preto, espectro Raman de monocamadas de *ODT* adsorvidas na superfície da nanomembrana de prata, numa amostra com estrutura análoga à anterior. Os picos dotados por círculos em verde são aqueles encontrados na literatura [117] para *ODT*.

são, dentro da faixa de erro ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$), os picos de *ODT* encontrados na literatura [117], como mostra a Tabela 6.4. Os picos finos e mais intensos são *spikes*.

Note ainda que os picos destacados são pouco intensos se comparados ao *background*. Isto se deve ao *skin effect* e à baixa concentração de *ODT* na superfície da nanomembrana (apenas algumas monocamadas). Yin *et al* [43] confirmam esta hipótese quando mostram que, no espectro Raman, a intensidade dos picos característicos do material estudado (no caso, *R6G*) pode diminuir ou aumentar de forma quase linear até uma situação de saturação, dependendo da concentração do material na região estudada. Vale ressaltar que ambos os espectros mostrados na Figura 6.15 foram obtidos com 500 segundos de aquisição, e com o mesmo *setup* experimental, apresentado em detalhe no capítulo de Técnicas de Caracterização das Amostras, na seção de (v). A Figura 6.16(a) mostra espectros Raman de moléculas de *ODT* adsorvidas na superfície de prata

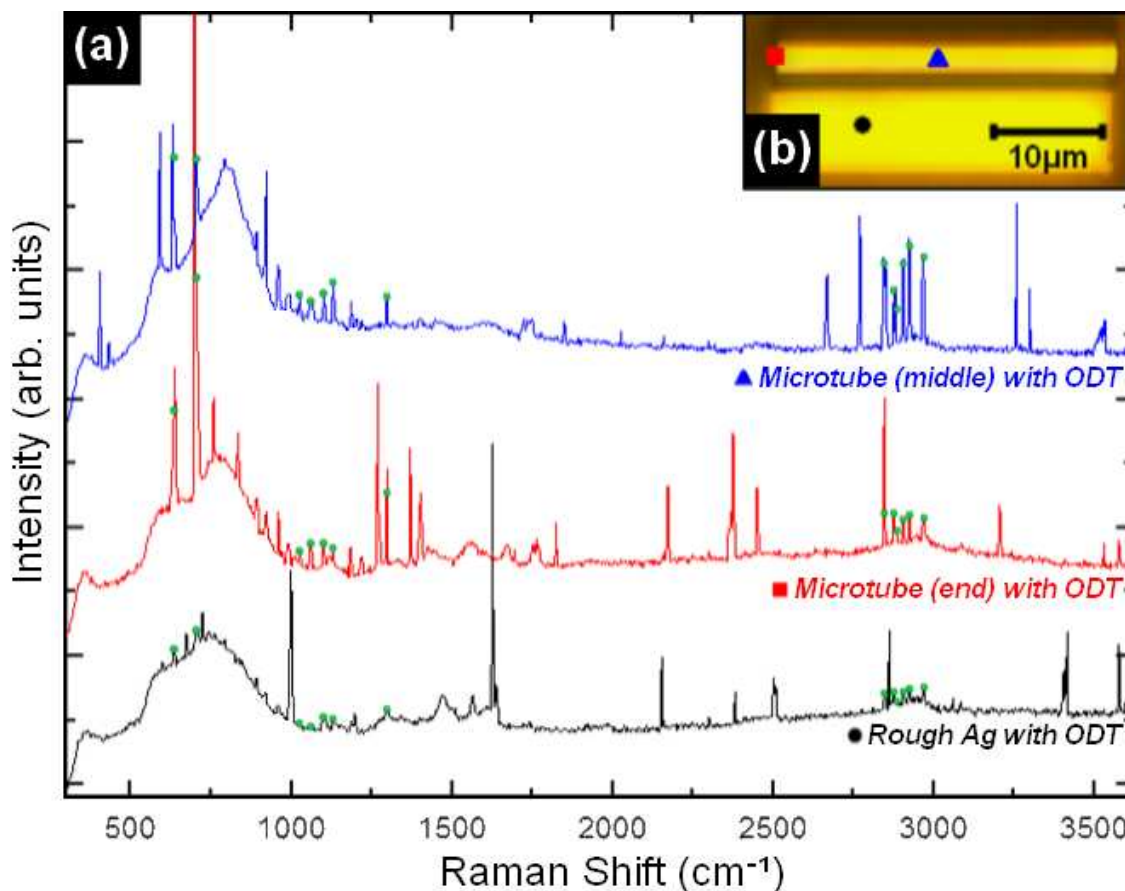


Figura 6.16: (a) Espectros Raman de monocamadas de *ODT* adsorvidas na superfície de uma amostra contendo nanomembranas de prata e uma camada tensionada de Ti/Ag, em diferentes regiões da amostra. Em verde, sobre o espectro preto, estão os picos encontrados na literatura [117] para as regiões $\nu(\text{C} - \text{S})$, $\nu(\text{C} - \text{C})$ e $\nu(\text{C} - \text{H})$ da molécula de *1-octadecanethiol* adsorvida numa superfície rugosa de prata; (b) Imagem de microscopia óptica do microtubo metálico enrolado e respectivas regiões central ($\blacktriangle$), final ($\blacksquare$) e plana ($\bullet$) em que os espectros mostrados em (a) foram obtidos. É possível notar grande intensificação das assinaturas do *thiol*.

confinadas nas paredes do microtubo (espectros azul e vermelho) e adsorvidas numa nanomembrana de prata (espectro preto). As respectivas posições em que os espectros foram obtidos estão mostradas, simbolicamente, na Figura 6.16(b), pela imagem de microscopia óptica. Os picos destacados pelos círculos verdes sobre o espectro preto são aqueles encontrados na literatura [117]. Novamente, os três espectros foram obtidos com 500 segundos de aquisição.

Muitos picos salientes foram claramente observados nos espectros obtidos na região do microtubo. Os picos observados em 634 cm^{-1} e 705 cm^{-1} , podem ser associados a modos de vibração na região $\nu(\text{C} - \text{S})$. Os picos entre 1026 cm^{-1} e 1129 cm^{-1}

¹ são associados a modos de vibração na região $\nu(\text{C} - \text{C})$. Já os picos entre 1297 cm^{-1} e 2967 cm^{-1} são associados a modos de vibração na região $\nu(\text{C} - \text{H})$ [117]. Estas são as três principais regiões com picos característicos de moléculas de *ODT* adsorvidas em uma *NM* de Ag, mostradas na Tabela 6.5. A comparação entre a intensidade dos picos no microtubo e na nanomembrana sugere que o confinamento molecular pelas superfícies curvadas promove certa intensificação do sinal Raman, nas três bandas do *thiol* com picos característicos. Em outras palavras, mais modos de vibração de plasmons de superfície são excitados na interface entre nanomembranas de prata pertencentes ao microtubo que na região plana das mesmas, onde não há aprisionamento.

É possível observar que diferentes posições no microtubo originam diferentes graus de intensificação do sinal Raman. Foram escolhidas, a princípio, três diferentes posições para realizar as medições, mostradas na Figura 6.16(b). A intensidade dos picos medidos para cada uma das três bandas no espectro Raman das moléculas de *ODT* está mostrada na Tabela 6.5, normalizada para a intensidade obtida sobre a *NM* plana. Pode-se notar que as bandas com picos referentes à ligação ($\text{C} - \text{S}$) foram mais intensificadas na região próxima à abertura dos microtubos, enquanto as bandas relacionadas às ligações ($\text{C} - \text{C}$) e ($\text{C} - \text{H}$) foram mais intensificadas no meio dos microtubos. Tal fato sugere que a curvatura da superfície metálica faz com que diferentes distribuições de modos de vibração de plasmons apareçam e/ou sejam privilegiadas.

O trabalho de Yin *et al* [43] mostra, através de uma simulação via método de *FDTD* (*Finite Difference Time Domain*), que o campo eletromagnético próximo a um

TABELA 6.5: Fatores de intensificação do sinal Raman de monocamadas de *ODT* aprisionadas no final e no meio de um microtubo metálico enrolado, de acordo com as ligações correspondentes.

LIGAÇÕES	FATORES DE INTENSIFICAÇÃO	
	FINAL DO TUBO	MEIO DO TUBO
$\nu(\text{C} - \text{S})$	7,2	4,9
$\nu(\text{C} - \text{C})$	4,4	6,6
$\nu(\text{C} - \text{H})$	4,5	5,8

microtubo metálico possui de fato uma grande intensidade, pois os modos de vibração dos plasmons na superfície do metal tendem a intensificar o campo quando o microtubo é iluminado por um laser. A intensificação de sinal Raman observada no presente trabalho é então justificada. Considerando as três bandas com picos relacionados às ligações na molécula de *ODT*, obteve-se uma intensificação total média do sinal por um fator ($5,4 \pm 0,1$) na abertura (final) do microtubo e ($5,8 \pm 0,1$) no meio do microtubo.

Diferentes distribuições do campo eletromagnético próximo às paredes dos microtubos, onde modos de vibração de plasmons de superfície podem ser excitados, originam diferentes distribuições de intensidade no mapeamento Raman. Foi realizado então o mapeamento da intensidade ponto a ponto, selecionando os picos (ou as bandas) de interesse. A Figura 6.17(a) mostra uma imagem de microscopia óptica da região sobre a qual foi realizado o mapeamento. A Figura 6.17(b) mostra um dos mapas de intensidade, obtido a partir da intensidade integrada do pico (2876 ± 2) cm^{-1} das moléculas de *ODT* adsorvidas na nanomembrana de prata.

O mapa de intensidade abrange uma área de $16 \times 16 \mu\text{m}^2$, contendo 32×32 pontos com passo de varredura longitudinal e transversal de $0,5 \mu\text{m}$. Vê-se claramente que a região onde se localiza o microtubo apresenta uma forte intensidade, com relação à região plana (parte superior à esquerda). A forte intensidade é quase a mesma para toda a extensão do microtubo, exceto para regiões próximas à sua extremidade, onde o sinal Raman cai ligeiramente.

Curiosamente, isto é o oposto do observado por Yin *et al* [43], para moléculas de *R6G* espalhadas sobre os microtubos metálicos já formados. Entretanto, levando em conta que em nosso modelo experimental a quantidade de moléculas adsorvidas na superfície tem uma distribuição uniforme (ou seja, uma pequena área representa o todo sem perda de generalidade – ver Figura 6.03), a justificativa para uma maior intensificação no interior do microtubo é o confinamento mais eficaz destas moléculas na interface das nanomembranas de prata [115, 116]. Além disso, o foco do laser e o *skin depth* nos garantiram que apenas moléculas aprisionadas na primeira interface de confinamento foram medidas, uma vez que os sinais provenientes de camadas mais internas tendem a zero muito rapidamente e, quando porventura não, são barrados no

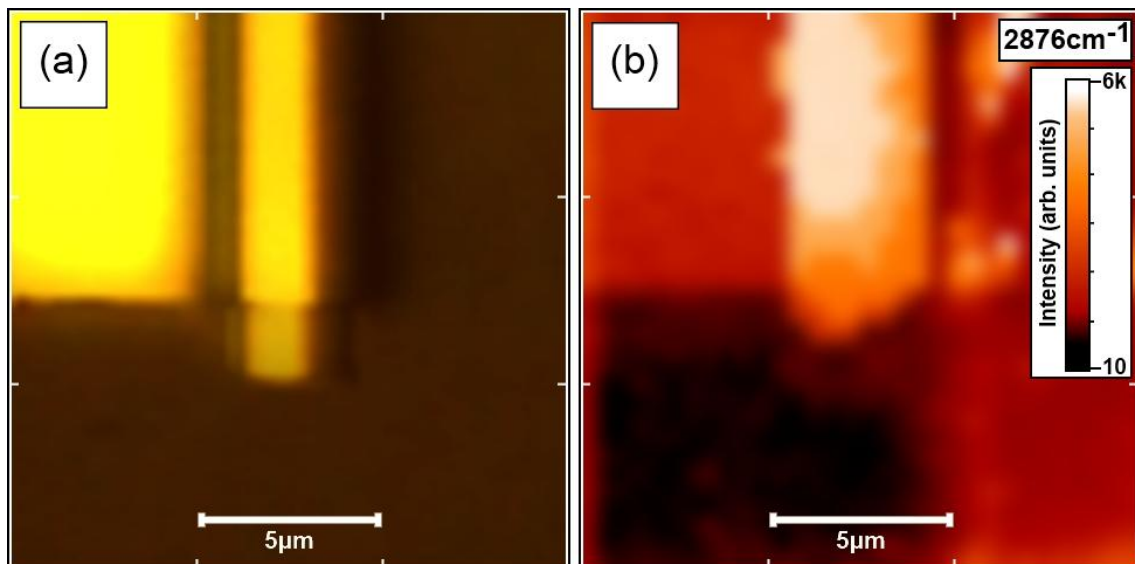


Figura 6.17: (a) Imagem de microscopia óptica do microtubo metálico enrolado com moléculas de *ODT* adsorvidas; (b) Mapa de intensidade Raman ($16 \times 16 \mu\text{m}^2$), na região mostrada em (a), obtido a partir da intensidade integrada do pico (2876 ± 2) cm^{-1} , pertencente à banda $\nu(\text{C} - \text{H})$ das moléculas de *ODT* adsorvidas em prata.

pinhole estrategicamente colocado antes do espectrômetro – ver capítulo de Técnicas de Caracterização das Amostras, seção (v). As regiões à direita nas Figuras 6.17(a, b) são áreas com resíduos da camada sacrificial de Ge, que possuem um forte *background* nas bandas com picos característicos do *thiol*.

Finalmente, vale lembrar que, no *setup* de medição utilizado, o laser atinge a amostra por baixo. A Figura 6.18(a) mostra, através de uma simulação da estrutura do microtubo enrolado, a face da amostra voltada para o laser no momento da medição, em uma área correspondente àquela mostrada na Figura 6.17. Desta maneira, o entendimento detalhado do mapa de intensidade obtido torna-se mais intuitivo. A Figura 6.18(b) mostra a correspondência entre o mapa de intensidade da Figura 6.17(b) e a estrutura simulada, através da sobreposição das duas. No ponto 1 (meio do microtubo) observa-se uma forte intensificação do sinal Raman. Conforme nos dirigimos para a extremidade do microtubo, passando pelo ponto 2, tal intensidade começa a cair ligeiramente, devido ao menor acoplamento entre as paredes da estrutura enrolada. Seguindo em direção ao ponto 3, a intensidade do sinal cai de forma mais abrupta, devido à passagem para uma camada mais interna, visto que o laser sai da situação ideal de foco. Continuando em direção ao ponto 4, há novamente passagem para uma camada

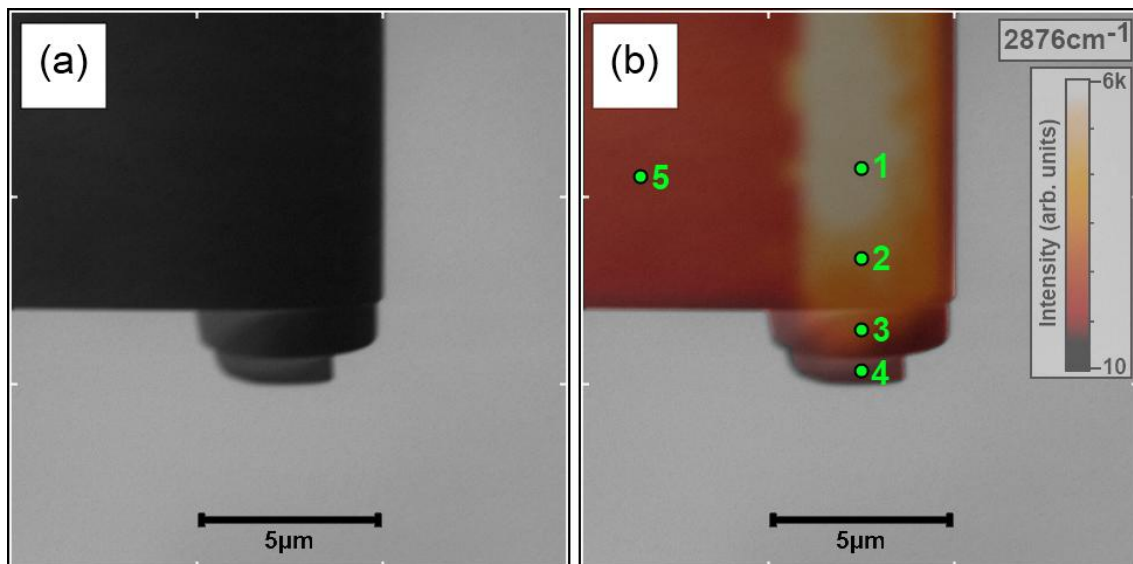


Figura 6.18: (a) Simulação de um microtubo metálico enrolado com diâmetro interno de 4 μm , observado de baixo para cima; (b) Correspondência entre a estrutura enrolada de (a) e o mapa de intensidade da Figura 6.17(b), adicionado por sobreposição com transparência.

mais interna, o laser se afasta ainda mais da situação de foco ideal e a intensidade do sinal se torna ainda menor que aquela obtida sobre a nanomembrana plana (ponto **5**). Atribuímos isto ao fato de que na primeira volta da nanomembrana não há ainda o acoplamento do *ODT* entre as paredes do microtubo (ver Figura 6.14), não havendo, portanto, sinal intensificado pelas condições de aprisionamento já discutidas.

6.2 – Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, microtubos metálicos enrolados foram obtidos pela técnica de *roll-up* a partir de nanomembranas tensionadas de Ag/Ti/Cr/Ag crescidas via *electron beam* sobre uma camada sacrificial de Ge. Tais estruturas foram caracterizadas por difração de raios X, *SEM* e *AFM*. A difração de raios X mostrou que as nanomembranas metálicas utilizadas têm estruturas características de materiais amorfos. A microscopia de força atômica possibilitou a melhoria de parâmetros relacionados à construção das nanomembranas e a consequente melhoria das superfícies envolvidas, no que diz respeito à rugosidade e alturas de pico a vale. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que as *NMs* metálicas mantiveram-se íntegras ao longo de todo o processo de fabricação, originando microtubos com excelentes simetrias cilíndricas, diâmetros bem definidos e grande acoplamento entre suas paredes internas. Ainda, a modelagem via *FEM* mostrou-se essencial para elucidar a situação do *strain* na camada tensionada. Resultados experimentais atestaram a validade da aproximação de *strain* constante nas camadas de Ti (~0,8% compressivo) e Cr (~1,0% expansivo). Com isso, pôde-se garantir convergência entre o diâmetro previsto analiticamente e o diâmetro obtido experimentalmente. O sistema parametrizado, composto por microtubos metálicos enrolados, foi utilizado para aprisionar monocamadas auto organizadas de *ODT* (*1-octadecanethiol*) adsorvidas na superfície de Ag. O enrolamento preciso e o bom acoplamento entre as paredes dos microtubos obtidos propiciou a formação de interfaces onde o *ODT* pôde ser confinado. Medidas de espectroscopia Raman mostraram grandes intensificações nas regiões em que o confinamento molecular fôra mais efetivo – cerca de 5x na abertura e 6x no meio do microtubo, normalizado para a intensidade obtida sobre a região plana. Os mapas de intensidade obtidos mostram que tal efeito acontece para toda a extensão do microtubo metálico e a conhecida intensificação do campo eletromagnético próximo às superfícies curvadas que confinam *ODT* sugere que o efeito observado trata-se do espalhamento Raman intensificado por superfície (*SERS*). Finalmente, o conjunto da obra indica que o sistema em questão pode ser utilizado como um dispositivo *SERS* não apenas para moléculas auto organizadas, mas também para demais materiais ou estruturas presentes em pequenas quantidades na natureza. Fortes candidatos para futuros testes são os nanotubos de carbono e o grafeno, ambos foco de enorme interesse da comunidade científica nos últimos anos.

Referências

- [1] Rogers, J. A.; Lagally, M. G.; Nuzzo, R. G. Synthesis, Assembly and Applications of Semiconductor Nanomembranes. *Nature* 2011, 477, 45–53.
- [2] Scott, S. A.; Lagally, M. G. Elastically Strain-Sharing Nanomembranes: Flexible and Transferable Strained Silicon and Silicon-Germanium Alloys. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007, 40, R75–R92.
- [3] Rogers, J. A.; Someya, T.; Huang, Y. G. Materials and Mechanics for Stretchable Electronics. *Science* 2010, 327, 1603–1607.
- [4] Huang, M. H.; Cavallo, F.; Liu, F.; Lagally, M. G. Nanomechanical Architecture of Semiconductor Nanomembranes. *Nanoscale* 2011, 3, 96–120.
- [5] Rogers, J. A. Slice and Dice, Peel and Stick: Emerging Methods for Nanostructure Fabrication. *ACS Nano* 2007, 1, 151–153.
- [6] Roberts, M. M.; Klein, L. J.; Savage, D. E.; Slinker, K. A.; Friesen, M.; Celler, G.; Eriksson, M. A.; Lagally, M. G. Elastically Relaxed Free-Standing Strained-Silicon Nanomembranes. *Nat. Mater.* 2006, 5, 388–393.
- [7] Malachias, A.; Mei, Y. F.; Annabattula, R. K.; Deneke, C.; Onck, P. R.; Schmidt, O. G. Wrinkled-up Nanochannel Networks: Long-Range Ordering, Scalability, and X-Ray Investigation. *ACS Nano* 2008, 2, 1715–1721.
- [8] Ko, H.; Takei, K.; Kapadia, R.; Chuang, S.; Fang, H.; Leu, P. W.; Ganapathi, K.; Plis, E.; Kim, H. S.; Chen, S. Y.; et al. Ultrathin Compound Semiconductor on Insulator Layers for High-Performance Nanoscale Transistors. *Nature* 2010, 468, 286–289.
- [9] Feng, X.; Yang, B. D.; Liu, Y. M.; Wang, Y.; Dagdeviren, C.; Liu, Z. J.; Carlson, A.; Li, J. Y.; Huang, Y. G.; Rogers, J. A. Stretchable Ferroelectric Nanoribbons with Wavy Configurations on Elastomeric Substrates. *ACS Nano* 2011, 5, 3326–3332.
- [10] Wang, S. D.; Xiao, J. L.; Song, J. Z.; Ko, H. C.; Hwang, K. C.; Huang, Y. G.; Rogers, J. A. Mechanics of Curvilinear Electronics. *Soft Matter* 2010, 6, 5757–5763.

- [11] Wu, J. A.; Li, M.; Chen, W. Q.; Kim, D. H.; Kim, Y. S.; Huang, Y. G.; Hwang, K. C.; Kang, Z.; Rogers, J. A.; Strain-Isolation, A. Design for Stretchable Electronics. *Acta Mech. Sin.* 2010, 26, 881–888.
- [12] Kim, D. H.; Kim, Y. S.; Wu, J.; Liu, Z. J.; Song, J. Z.; Kim, H. S.; Huang, Y. G. Y.; Hwang, K. C.; Rogers, J. A. Ultrathin Silicon Circuits with Strain-Isolation Layers and Mesh Layouts for High-Performance Electronics on Fabric, Vinyl, Leather, and Paper. *Adv. Mater.* 2009, 21, 3703–3707.
- [13] Shir, D.; Yoon, J.; Chanda, D.; Ryu, J. H.; Rogers, J. A. Performance of Ultrathin Silicon Solar Microcells with Nanostructures of Relief Formed by Soft Imprint Lithography for Broad Band Absorption Enhancement. *Nano Lett.* 2010, 10, 3041–3046.
- [14] Yoon, J.; Baca, A. J.; Park, S. I.; Elvikis, P.; Geddes, J. B.; Li, L. F.; Kim, R. H.; Xiao, J. L.; Wang, S. D.; Kim, T. H.; et al. Ultrathin Silicon Solar Microcells for Semitransparent, Mechanically Flexible and Microconcentrator Module Designs. *Nat. Mater.* 2008, 7, 907–915.
- [15] Yuan, H.-C.; Shin, J.; Qin, G.; Sun, L.; Bhattacharya, P.; Lagally, M. G.; Celler, G. K.; Ma, Z. Flexible Photodetectors on Plastic Substrates by Use of Printing Transferred Single-Crystal Germanium Membranes. *Appl. Phys. Lett.* 2009, 94, 013102.
- [16] Prinz, V. Y.; Seleznev, V. A.; Gutakovsky, A. K.; Chehovskiy, A. V.; Preobrazhenskii, V. V.; Putyato, M. A.; Gavrilova, T. A. Free-Standing and Overgrown InGaAs/GaAs Nanotubes, Nanohelices and Their Arrays. *Phys. E (Amsterdam, Neth.)* 2000, 6, 828–831.
- [17] Schmidt, O. G.; Schmarje, N.; Deneke, C.; Muller, C.; Jin-Phillipp, N. Y. Three-Dimensional Nano-Objects Evolving from a Two-Dimensional Layer Technology. *Adv. Mater.* 2001, 13, 756–759.
- [18] Deneke, C.; Songmuang, R.; Jin-Phillipp, N. Y.; Schmidt, O. G. The Structure of Hybrid Radial Superlattices. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009, 42, 103001.
- [19] Cavallo, F.; Lagally, M. G. Semiconductors Turn Soft: Inorganic Nanomembranes. *Soft Matter* 2010, 6, 439–455.

- [20] Ritz, C. S.; Kim-Lee, H. J.; Detert, D. M.; Kelly, M. M.; Flack, F. S.; Savage, D. E.; Cai, Z.; Evans, P. G.; Turner, K. T.; Lagally, M. G. Ordering of Nanostressors on Free-Standing Silicon Nanomembranes and Nanoribbons. *New J. Phys.* 2010, 12, 103011.
- [21] Huang, M. H.; Ritz, C. S.; Novakovic, B.; Yu, D. C.; Zhang, Y.; Flack, F.; Savage, D. E.; Evans, P. G.; Knezevic, I.; Liu, F.; et al. Mechano-Electronic Superlattices in Silicon Nanoribbons. *ACS Nano* 2009, 3, 721–727.
- [22] Kim-Lee, H. J.; Savage, D. E.; Ritz, C. S.; Lagally, M. G.; Turner, K. T. Control of Three-Dimensional Island Growth with Mechanically Responsive Single-Crystal Nanomembrane Substrates. *Phys. Rev. Lett.* 2009, 102, 226103.
- [23] Zhang, P. P.; Yang, B.; Rugheimer, P. P.; Roberts, M. M.; Savage, D. E.; Liu, F.; Lagally, M. G. Influence of Germanium on Thermal Dewetting and Agglomeration of the Silicon Template Layer in Thin Silicon-on-Insulator. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009, 42, 175309.
- [24] Huang, M. H.; Rugheimer, P.; Lagally, M. G.; Liu, F. Bending of Nanoscale Ultrathin Substrates by Growth of Strained Thin Films and Islands. *Phys. Rev. B* 2005, 72, 085450.
- [25] Rim, K.; Chi, J.; Chen, H.; Jenkins, K. A.; Kanarsky, T.; Lee, K.; Mocuta, A.; Zhu, H.; Roy, R.; Newbury, J. Characteristics and Device Design of Sub-100nm Strained Si N- and PMOSFETs. *Symposium on VLSI Technology Proceedings; IEEE*, 2002, DOI: 10.1109/VLSIT.2002.1015406.
- [26] Sánchez-Pérez, J. R.; Boztug, C.; Chen, F.; Sudradjat, F. F.; Paskiewicz, D. M.; Jacobson, R.; Lagally, M. G.; Paiella, R. Direct-Bandgap Light-Emitting Germanium in Tensilely Strained Nanomembranes. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2011, 108, 18893–18898.
- [27] Gill, S. P. A. An Analytical Model for the Growth of Quantum Dots on Ultrathin Substrates. *Appl. Phys. Lett.* 2011, 98, 161910.
- [28] Ni, Y.; He, L. H. Spontaneous Formation of Vertically Anticorrelated Epitaxial Islands on Ultrathin Substrates. *Appl. Phys. Lett.* 2010, 97, 261911.
- [29] Cirilin, G. E.; Dubrovskii, V. G.; Petrov, V. N.; Polyakov, N. K.; Korneeva, N. P.; Demidov, V. N.; Golubok, A. O.; Masalov, S. A.; Kurochkin, D. V.; Gorbenko, O. M.;

- et al. Formation of InAs Quantum Dots on a Silicon (100) Surface. *Semicond. Sci. Technol.* 1998, 13, 1262–1265.
- [30] Mano, T.; Fujioka, H.; Ono, K.; Watanabe, Y.; Oshima, M. InAs Nanocrystal Growth on Si (100). *Appl. Surf. Sci.* 1998, 130, 760–764.
- [31] Zhao, Z. M.; Hulko, O.; Yoon, T. S.; Xie, Y. H. Initial Stage of InAs Growth on Si(001) Studied by High-Resolution Transmission Electron Microscopy. *J. Appl. Phys.* 2005, 98, 123526.
- [32] Alzoubi, T.; Usman, M.; Benyoucef, M.; Reithmaier, J. P. Growth of InAs Quantum Dots and Dashes on Silicon Substrates: Formation and Characterization. *J. Cryst. Growth* 2011, 323, 422–425.
- [33] Jha, S.; Song, X.; Babcock, S. E.; Kuech, T. F.; Wheeler, D.; Wu, B.; Fay, P.; Seabaugh, A. Growth of InAs on Si Substrates at Low Temperatures Using Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. *J. Cryst. Growth* 2008, 310, 4772–4775.
- [34] Pimpinelli, A.; Villain, J. *Physics of Crystal Growth*; University Press: Cambridge, 1998.
- [35] Bowden, N. et al. *Nature*, 1998, 393, 146–149.
- [36] Mei, Y. F.; Thurmer, D. J.; Cavallo, F.; Kiravittaya, S.; Schmidt, O. G. *Adv. Mater.* 2007, 19, 2124–2128.
- [37] Mei, Y. F.; Kiravittaya, S.; Benyoucef, M.; Thurmer, D. J.; Zander, T.; Deneke, C.; Cavallo, F.; Rastelli, A.; Schmidt, O. G. *Nano Lett.* 2007, 7, 1676–1679.
- [38] Kumar, A.; Fähler, S.; Schlörb, H.; Leistner, K.; Schultz, L. *Phys. Rev. B* 2006, 73, 064421.
- [39] Schmidt, O. G.; Deneke, C.; Schmarje, N.; Müller, C.; Jin-Phillipp, N. Y. *Mater. Sci. Eng. C* 2002, 19, 393–396.
- [40] Zhang, L.; Dong, L. X.; Nelson, B. L. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, 143110.
- [41] Urena, E. B.; Mei, Y. F.; Coric, E.; Makarov, D.; Albrecht, M.; Schmidt, O. G. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009, 42, 055001.

- [42] Schmidt, O. G.; Eberl, K. *Nature* 2001, 410, 168.
- [43] Yin, Y.; Qiu, T.; Ma, L.; Lang, X.; Zhang, Y.; Huang, G.; Mei, Y. and Schmidt, O. G. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 25504-25508.
- [44] Cavallo, F.; Songmuang, R.; Schmidt, O. G. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 93, 143113.
- [45] Deneke, C.; Schmidt, O. G. *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85, 2914– 2916.
- [46] Thurmer, D. J.; Deneke, C.; Mei, Y. F.; Schmidt, O. G. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 223507.
- [47] Deneke, C.; Schmidt, O. G. Structural Characterization and Potential X-Ray Waveguiding of a Small Rolled-up Nanotube with a Large Number of Windings. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 123121.
- [48] Schwaiger, S.; Broll, M.; Krohn, A.; Stemmann, A.; Heyn, C.; Stark, Y.; Stickler, D.; Heitmann, D.; Mendach, S. *Phys. Rev. Lett.* 2009, 102, 163903.
- [49] Kooij, E. S.; Ahmed, W.; Zandvliet, H. J. W.; Poelsema, B. J. *Phys. Chem. C* 2011, 115, 10321–10332.
- [50] Krohne, N. P.; Novikov, S. M.; Beermann, J.; Morgen, P.; Bozhevolnyi, S. I.; Albrektsen, O. *Opt. Express* 2011, 20, 534–546.
- [51] Grzelczak, M.; Sanchez, I. A.; Rodriguez, G. B.; Alvarez, P. R.; Perez, J. J.; Liz, M. L. M. *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 3780–3786.
- [52] Jiao, Z.; Xia, H.; Tao, X. J. *Phys. Chem. C* 2011, 115, 7887–7895.
- [53] Sadd, M.H. *Elasticity: Theory applications and numerics*.
- [54] Atkin, Raymond John. *An introduction to the Theory of Elasticity*. North-Holland, 1980.
- [55] Hutton, D. *FUNDAMENTALS OF FINITE ELEMENT ANALYSIS*, New York: McGraw-Hill, 2004.
- [56] Ern, A.; Guermond, J. L. *Theory and practice of finite elements*, Springer, 2004, ISBN 0-387-20574-8.

- [57] MacDonald, J. K. "Successive Approximations by the Rayleigh-Ritz Variation Method", Phys. Rev. 43 (1933) 830.
- [58] Grundmann, M. Nanoscroll formation from strained layer heterostructures. 2003. Appl. Phys. Lett., 83(12), 2444-2446.
- [59] Nikishkov, G. P. Journal of Applied Physics 94, 5333 (2003); doi: 10.1063/1.1610777.
- [60] Sala, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. 1996.
- [61] Guimarães, L. M.; Perfis de Espalhamento Rman Ressonante em Estruturas Unidimensionais de Carbono: Cadeias Lineares e Nanotubos Quiralmente Enriquecidos. Tese de Doutorado. UFMG. 2011.
- [62] Kneipp, K.; Moskovits, M.; Kneipp, H. Surface Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications - Springer (2006).
- [63] Jeanmaire, D. L.; Van Duyne, R. P. J. Electroanal. Chem. 84, 1 (1977).
- [64] Albrecht, M. G.; Creighton, J. A. J. Am. Chem. Soc. 99, 5215 (1977).
- [65] Fleischman, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J. Chem. Phys. Lett. 26, 123 (1974).
- [66] Moskovits, M. J. Chem. Phys. 69, 4159 (1978).
- [67] Gersten, J. I. J. Chem. Phys. 72, 5779 (1980).
- [68] Gersten, J. I. J. Chem. Phys. 72, 5780 (1980)
- [69] Gersten, J. I, A. Nitzan: J. Chem. Phys. 73, 3023 (1980).
- [70] Gersten, J. I, A. Nitzan: J. Chem. Phys. 75, 1139 (1981).
- [71] McCall, S. L.; Platzman, P. M. Phys. Rev. B 22, 1660 (1980).
- [72] McCall, S. L.; Platzman, P. M.; Wolff, P. A. Phys. Lett. 77A, 381 (1980).
- [73] Kerker, M. Appl. Opt. 18, 1180 (1979).
- [74] Kerker, M.; Siiman, O.; Wang, O. S. J. Phys. Chem. 88, 3168 (1984).

- [75] Kerker, M.; Wang, D. S.; Chew, H. Appl. Opt. 19, 4159 (1980).
- [76] Wang, D. S.; Kerker, M. Phys. Rev. B 24, 1777 (1981).
- [77] Wang, D. S.; Kerker, M. Phys. Rev. B 25, 2433 (1982).
- [78] Moskovits, M. Rev. Mod. Phys. 57, 783 (1985).
- [79] Jackson, J. D. Electromagnetic Theory, 3rd ed. (Wiley, New York 1998).
- [80] Stockman, M. I. Phys. Rev. E 56, 6494 (1997).
- [81] Shalaev, V. M.; Botet, R.; Mercer, J.; Stechel, E. B. Phys. Rev. B 54, 8235 (1996).
- [82] Shalaev, V. M.; Sarychev, A. K. Phys. Rev. B 57, 13265 (1998).
- [83] S. Gresillon, L. Aigouy, A. C. Boccara, J. C. Rivoal, X. Quelin, C. Desmarest, P. Gadenne, V. A. Shubin, A. K. Sarychev, V. M. Shalaev: Phys. Rev. Lett. 82, 4520 (1999).
- [39] Moskovits, M.; DiLella, D. P.; Maynard, K. Langmuir 4, 67 (1988).
- [84] Sass, J. K.; Neff, H.; Moskovits, M.; Holloway, S. J. Phys. Chem. 85, 621 (1981).
- [85] Moskovits, M.; DiLella, D. P. J. Chem. Phys. 77, 1655 (1982).
- [86] Ayars, E. J.; Hallen, H. D.; Jahncke, C. L. Phys. Rev. Lett. 85, 4180 (2000).
- [87] Hallen, H. D.; Jahncke, C. L. J. Raman Spectrosc. 34, 655 (2003).
- [88] NIE, H.Y.; WALZAK, M. J.; McINTYRE, N.S. J. Phys. Chem. B v.110, p. 21101–21108, 2006.
- [89] CHUED, C.-C.; HIGASHIHARA, T.; TSAI, J. H.; UEDA, M.; CHEN, W. C. All-conjugated diblock copolymer of poly (3-hexylthiophene) - block-poly (3-phenoxymethylthiophene) for field-effect transistor and photovoltaic applications. Organic Electronics v. 10, p. 1541–1548, 2009.
- [90] SINAPI, F.; JULIEN, S.; AUGUSTE, D.; HEVESI, L.; DELHALLE, J.; MEKLALIF, Z. Monolayers and mixed-layers on copper towards corrosion protection. Electrochimica Acta v. 53, p. 4228–4238, 2008.

- [91] Mey, Y. F. et al. 2007. Optical properties of wrinkled nanomembrane with embedded quantum well. *Nano Lett.* 7 1676.
- [92] Mey, Y. F. et al. 2007. Semiconductor sub-micro-/nanochannel networks by deterministic layer wrinkling. *Adv. Mater.* 19 2124.
- [93] Deneke, C.; Jin-Phillipp, N. Y.; Loa, I. and Schmidt, O. G. 2004. Radial superlattices and single nanoreactors. *Appl. Phys. Lett.* 84 4475.
- [94] Deneke, C.; Sigle, W.; Eigenthaler, U.; van Aken, P. A.; Schutz, G. and Schmidt, O. G. 2007. Interfaces in semiconductor/metal radial superlattices. *Appl. Phys. Lett.* 90 263107.
- [95] Deneke, C.; Zschieschang, U.; Klauk, H. and Schmidt, O. G. 2006. InGaAs/GaAs/alkanethiolate radial superlattices *Appl. Phys. Lett.* 89 263110.
- [96] Krause, B.; Mocuta, C.; Metzger, T. H.; Deneke, C. and Schmidt, O. G. 2006. Local structure of a rolled-up single crystal: an x-ray microdiffraction study of individual semiconductor nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 96 165502.
- [97] Songmuang, R.; Rastelli, A.; Mendach, S. and Schmidt, O. G. 2007. SiO_x/Si radial superlattices and microtube optical ring resonators. *Appl. Phys. Lett.* 90 091905.
- [98] Li, F. & Mi, Z. T. 2009. Optically pumped rolled-up InGaAs/GaAs quantumdot microtube lasers. *Opt. Express* 17, 19933–19939.
- [99] Deneke, C. et al. 2008. Fabrication of radial superlattices based on different hybrid materials. *Phys. Stat. Sol. (c)*, 1–5. DOI 10.1002/pssc.200779293.
- [100] Deneke, Ch.; Müller, C.; Jin-Phillipp, N. Y. and Schmidt, O. G. (2002). *Semiconductor Science and Technology* 17 (12), 1278-1281.
- [101] Jackson. *Classical Electrodynamics*, Sections 14.2-3, 2nd Ed.
- [102] Elder, F. R.; Gurewitsch, A. M.; Langmuir, R. V.; Pollock, H. C. "Radiation from Electrons in a Synchrotron" (1947) *Physical Review*, vol. 71, Issue 11, pp. 829-830.
- [103] H. P. Myers (2002). *Introductory Solid State Physics*. Taylor & Francis. ISBN 0-7484-0660-3.

- [104] Nascimento, R. M. Uniões Al_2O_3 / Al_2O_3 e Fe-Ni-Co / Al_2O_3 produzidas por Brasagem com Metal Ativo. Florianópolis. 1997.
- [105] Santos, R. G. Transformações de Fases em Materiais Metálicos, Ed. Unicamp, p. 149-191, 2005.
- [106] Araújo, P. A. T. Study of the Electrostatic Shielding and Enviromental Interactions in Carbon Nanotubes by Ressonance Raman Spectroscopy. Tese de Doutorado. UFMG. 2010.
- [107] Deneke, C ; Malachias, A ; Rastelli, A ; Mercés, L ; Huang, MH ; Cavallo, F ; Schmidt, OG ; Lagally, MG. *Acs Nano*, 2012, Vol.6(11), 10287-10295.
- [108] Rastelli, A.; Känel, H. v. Surface Evolution of Faceted Islands. *Surf. Sci.* 2002, 515, L493–L498.
- [109] Ewald, P. P. Die Intensität der Interferenzflecke bei Zinkblende und das Gitter der Zinkblende. *Ann. Phys.* 1914, 349, 257–282.
- [110] Kegel, I.; Metzger, T. H.; Lorke, A.; Peisl, J.; Stangl, J.; Bauer, G.; Nordlund, K.; Schoenfeld, W. V.; Petroff, P. M. Determination of Strain Fields and Composition of Self-Organized Quantum Dots Using X-Ray Diffraction. *Phys. Rev. B* 2001, 63, 035318.
- [111] Malachias, A.; Magalhães Paniago, R.; Neves, B. R. A.; Rodrigues, W. N.; Moreira, M. V. B.; Pfannes, H.-D.; de Oliveira, A. G.; Kycia, S.; Metzger, T. H. Direct Observation of the Coexistence of Coherent and Incoherent InAs Self-Assembled Dots by X-Ray Scattering. *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 4342–4344.
- [112] Liu, F.; Huang, M. H.; Rugheimer, P. P.; Savage, D. E.; Lagally, M. G. Nanostressors and the Nanomechanical Response of a Thin Silicon Film on an Insulator. *Phys. Rev. Lett.* 2002, 89, 136101.
- [113] Prinz, V. Y.; Grützmacher, D.; Beyer, A.; David, C.; Ketterer, B.; Deckardt, E. A New Technique for Fabricating Three-Dimensional Micro- and Nanostructures of Various Shapes. *Nanotechnology* 2001, 12, 399–402.
- [114] Chen, F.; Ramayya, E. B.; Euaruksakul, C.; Himpsel, F. J.; Celler, G. K.; Ding, B.; Knezevic, I.; Lagally, M. G. Quantum Confinement, Surface Roughness, and the

Conduction Band Structure of Ultrathin Silicon Membranes. ACS Nano 2010, 4, 2466–2474.

[115] Li, W.; Camargo, P. H. C. and Xia, Y. Nano Letters 9, 485 (2009)

[116] Camargo, P. H. C. et al. Nanotechnology 20 (2009)

[117] Bryant, M. A. and Pemberton, J. E. Journal of the American Chemical Society, 1991, Vol.113, Number 10.

Straining Nanomembranes *via* Highly Mismatched Heteroepitaxial Growth: InAs Islands on Compliant Si Substrates

Christoph Deneke,^{†,*} Angelo Malachias,[§] Armando Rastelli,^{†,‡} Leandro Mercês,[†] Minghuang Huang,^{||,*} Francesca Cavallo,^{||} Oliver G. Schmidt,[‡] and Max G. Lagally^{||}

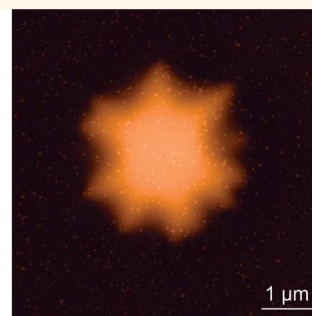
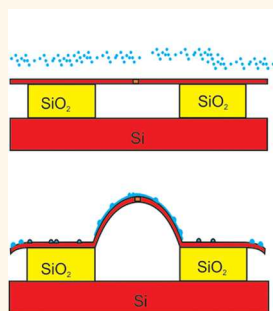
[†]Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), Rua Giuseppe Máximo Scolfaro 10000, 13083-100 Campinas, SP, Brazil, [‡]Institute for Integrative Nanosciences, IFW Dresden, Helmholtzstraße 20, D-01069 Dresden, Germany, [§]Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, 30123-970 Belo Horizonte, MG, Brazil, [‡]Institute of Semiconductor and Solid State Physics, Johannes Kepler University, Altenberger Straße 69, A-4040 Linz, Austria, and ^{||}Department of Materials Science and Engineering, University of Wisconsin—Madison, 1500 Engineering Drive, Madison, Wisconsin 53706, United States

Straining Nanomembranes *via* Highly Mismatched Heteroepitaxial Growth: InAs Islands on Compliant Si Substrates

Christoph Deneke,^{†,*,} Angelo Malachias,[§] Armando Rastelli,^{‡,⊥} Leandro Mercês,[†] Minghuang Huang,^{||,*} Francesca Cavallo,^{||} Oliver G. Schmidt,[‡] and Max G. Lagally^{||}

[†]Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), Rua Giuseppe Máximo Scolfaro 10000, 13083-100 Campinas, SP, Brazil, [‡]Institute for Integrative Nanosciences, IFW Dresden, Helmholtzstraße 20, D-01069 Dresden, Germany, [§]Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, 30123-970 Belo Horizonte, MG, Brazil, [⊥]Institute of Semiconductor and Solid State Physics, Johannes Kepler University, Altenberger Straße 69, A-4040 Linz, Austria, and ^{||}Department of Materials Science and Engineering, University of Wisconsin—Madison, 1500 Engineering Drive, Madison, Wisconsin 53706, United States

ABSTRACT Freestanding, edge-supported silicon nanomembranes are defined by selective underetching of patterned silicon-on-insulator substrates. The membranes are afterward introduced into a molecular beam epitaxy chamber and overgrown with InAs, resulting in the formation of InAs islands on flat areas and at the top of the Si nanomembranes. A detailed analysis of sample morphology, island structure, and strain is carried out. Scanning electron microscopy shows that the membrane stays intact during overgrowth. Atomic force microscopy reveals a lower island density on top of the freestanding membranes, denoting a modified wetting or diffusivity in these areas. An observed bending of the membrane indicates a strain transfer from the InAs islands to the compliant substrate. X-ray diffraction and finite-element modeling indicate a nonuniform strain state of the island ensemble grown on the freestanding membrane. A simulation of the bending of the nanomembranes indicates that the islands at the center of the freestanding area are highly strained, whereas islands on the border tend to be fully relaxed. Finally, continuum elasticity calculations suggest that for a sufficiently thin membrane InAs could transfer enough strain to the membrane to allow coherent epitaxial growth, something not possible on bulk substrates.



KEYWORDS: freestanding membranes · InAs on silicon · self-assembled growth · molecular beam epitaxy

Freestanding nanomembranes, single-crystalline semiconductor films with thickness in the range of 5 to 300 nm, but with macroscopic areas, have attracted considerable attention in recent years.^{1–7} The fascination arises from the combination of an exceptional mechanical compliance with the properties of high-quality inorganic single crystals, which opened new possibilities for device tailoring. Structures and prototype devices that have been investigated include stretchable electronics,^{8–11} solar cells,^{12,13} high-speed silicon transistors,⁶ photodetectors,¹⁴ tunable single-photon emitters on piezoelectric substrates,¹⁵ and metal-semiconductor field effect transistors,¹⁶ as well as rolled-up or folded three-dimensional micro- and nano-objects.^{17–20}

Recently, freestanding nanomembranes were used as substrates for self-assembled growth of Ge islands on silicon.^{21–25} Hereby, the mechanical properties of the thin substrate, with thickness comparable to the nominal coverage with deposited material, give rise to fundamental changes in growth behavior.²⁴ In particular, strained Ge islands induce a large degree of local and global deformation in the Si nanomembrane substrate. The lattice deformation in the substrate in turn provides a feedback mechanism that alters growth conditions of Ge islands, in terms of ordering, density, size, and strain distribution in the islands.^{21–25} Furthermore, the ability to induce a significant lattice distortion in the compliant substrate has important implications for applications, as

* Address correspondence to christoph.deneke@lns.br, whaleson01@gmail.com.

Received for review September 9, 2012 and accepted October 9, 2012.

Published online October 09, 2012
10.1021/nn304151j

© 2012 American Chemical Society

mechanical strain changes electronic properties of materials.^{15,22,26,27} The influence of a compliant substrate on the growth behavior has triggered a series of experimental^{21–24} and theoretical^{25,28,29} studies for Ge on Si nanomembranes.

InAs (and other III–V materials) integration on Si has been extensively studied since the early 1980s because of the potential optoelectronic applications of the combination of the two materials. Among other issues, the large lattice misfit between InAs and Si (10.6%) as well as the high difference in thermal expansion coefficients make the growth of electronic- or optical-quality material challenging.^{30–34} As epitaxial growth is strongly influenced by the lattice mismatch between two materials,³⁵ the use of a compliant substrate such as a Si nanomembrane could open a new possibility to tackle the problem. Starting from the work of Ge on Si, we expect that, on one hand, the InAs can transfer some of the strain arising from lattice mismatch and thermal expansion to the nanomembrane, providing a path toward coherent growth. On the other hand, the high lattice mismatch between InAs and Si allows a large amount of strain to be imparted in thin Si membranes by the InAs islands (nanostressors), giving rise to larger changes in the membrane electronic properties than in a membrane strained using Ge.

In this work, freestanding, but edge-attached silicon nanomembranes, made by selective underetching of patterned silicon-on-insulator (SOI) substrates, were overgrown with InAs by molecular beam epitaxy (MBE). The formation of InAs islands was observed already after deposition of a submonolayer of InAs by changes in the reflection high-energy electron diffraction (RHEED) pattern. The sample morphology after growth as well as the nanostructures that formed were investigated by different microscopy methods, and their strain state was characterized by X-ray diffraction (XRD). We found from scanning electron microscopy (SEM) as well as atomic force microscopy (AFM) that islands on the freestanding membranes have a lower density compared to the islands formed on the supported membrane. The bending of the freestanding parts upon strain relaxation of the InAs islands was observed by AFM and modeled by finite-element method (FEM) calculations for different distributions of interface strain between island and membrane as a function of island position on the freestanding membrane. Finally, continuum elasticity calculations show that a 3.5 nm thick Si membrane could accommodate enough strain of the InAs islands to allow fully coherent epitaxial growth of InAs on top of such a substrate.

RESULTS AND DISCUSSION

The sketches in Figure 1a–d illustrate the sample structure as well as the InAs growth process. Samples are patterned SOI substrates with a final silicon nanomembrane thickness of about 10, 15, and 20 nm.

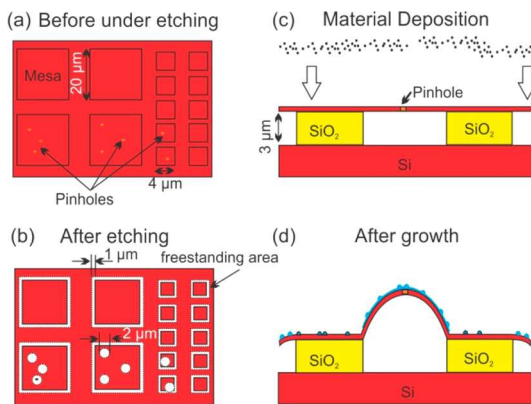


Figure 1. Schematic representation of the overgrown samples as well as the process flow. (a) Lithographically defined patterns on a SOI substrate with various lateral sizes. Note pinholes, which serve as channels for access of the etchant to the oxide release layer. (b) Underetching gives rise to two types of freestanding areas: (1) cantilevers emanating from edges of the mesas and (2) circular freestanding areas underneath pinholes in the ultrathin top Si layer of the SOI structure. (c) Prior to growth, freestanding membranes are defined by selective removal of the SiO₂ layer of a SOI wafer. (d) After InAs deposition, the strain transferred from the InAs islands gives rise to bending of the freestanding areas of nanomembranes.

Figure 1a depicts the sample after the lithography before underetching. Squared mesas are defined, which are then underetched to obtain freestanding areas (Figure 1b). The underetching gives rise to two types of freestanding regions: (1) the borders of the square mesa patterns, which become effectively cantilevered shelves, and (2) circular areas inside the sample where pinholes (localized defects) are present in the thin top Si layer, allowing the etchant to penetrate to the underlying SiO₂. Figure 1c depicts a side view of the sample before growth. Beside the cantilevers, round underetched areas on the mesa are present. After growth (Figure 1d), InAs islands form on all areas of the sample. For InAs, we expect a Volmer–Weber-like growth mode on the rigid parts of the substrate.³² Therefore, we should observe no wetting of the substrate and 3D island formation already for submonolayer deposition. Indeed, a change of the RHEED pattern indicating 3D island formation was detected after 0.3 monolayer (ML) InAs deposition, as reported in the literature.³²

The SEM images in Figure 2a and b provide a detailed look into the freestanding regions of the samples. The width of the freestanding part is about 1.2 μm for the edges (Figure 2a). For the same etching time, the diameter of the freestanding areas around pinholes (marked in Figure 2b) is about 2.4 μm (Figure 2b). On top of the whole Si layer, InAs islands can be identified (bright white spots). A visual inspection indicates that the island density is smaller on the freestanding areas compared to the areas still attached to the SiO₂ layer. These overview SEM images demonstrate that the patterned substrates are not damaged during cleaning, preparation, and overgrowth.

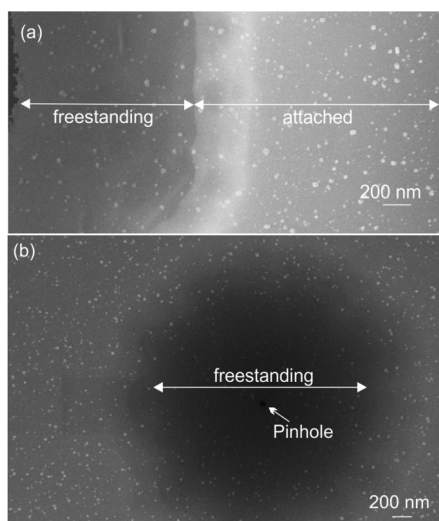


Figure 2. SEM images of InAs deposition on supported and unsupported regions of a Si nanomembrane. (a) One membrane border: freestanding as well as attached areas are depicted. (b) Image of a circular freestanding area obtained by SiO₂ etching through and below a pinhole. Both images show that the island density is lower on the freestanding than on the supported membrane.

To obtain quantitative data about the deposited InAs islands, AFM images were collected around freestanding areas for two different samples with 1 and 0.6 ML InAs coverage (determined by the InAs growth rate and deposition time), respectively.

Figure 3a and b show two $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ AFM images for Si nanomembrane samples with 1 and 0.6 ML coverage of InAs. Line profiles crossing the middle of the bent areas are depicted (Figure 3c and d) to illustrate the bowing of the membranes. From the AFM image and the line profile, we can estimate the area of the freestanding membrane to be about $6.1 \mu\text{m}^2$ with a diameter of about $2.8 \mu\text{m}$ for the sample with 1 ML InAs deposited. The shape and the line profile look slightly different for the 0.6 ML sample (Figure 3b and d), but the estimated area and diameter are very similar to the structure shown in Figure 3a ($5.3 \mu\text{m}^2$ and $2.6 \mu\text{m}$, respectively). The line profiles in Figure 3c and d prove that the membrane bends more than 100 nm up in the center, indicating that the InAs islands can transfer some of their strain to the compliant substrate. The average strain at the membrane can be estimated by comparing its baseline (the diameter; considering no bending) to its length after bending that is quantified from AFM measurements. This simple calculation leads to an average strain of $\varepsilon_{\text{Si}} = 0.29\%$ for the values extracted from Figure 3b. The strain distribution in the nanomembrane is certainly inhomogeneous because the InAs 3D nanostressor islands have small size, are widely separated on the substrate, and have a spatially localized effect on the lattice.²⁵

The bending was not observed in samples that had undergone the identical preparation and pregrowth procedure (see Methods for details) without InAs

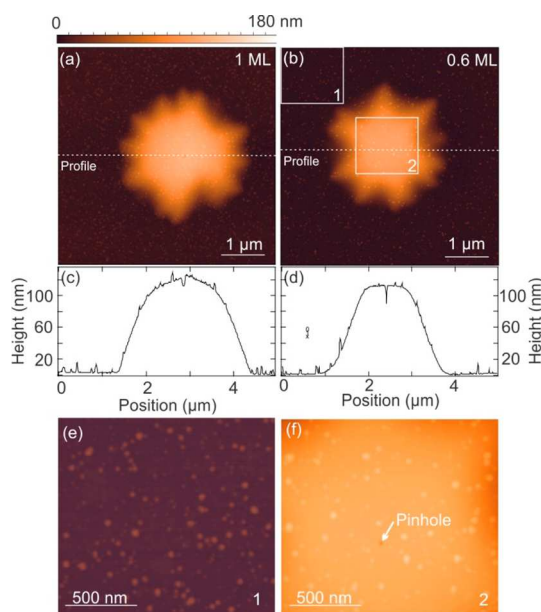


Figure 3. (a) AFM image of a freestanding area of a sample overgrown with 1 ML InAs. The height contours as well as the line scan profile (c) indicate a bending of the nanomembrane in the freestanding parts. (b and d) AFM image and a line scan profile of a sample with 0.6 ML InAs coverage, respectively. (e and f) Magnified areas of image (b). The images show a higher island density on the flat, rigid areas 1 compared to the areas of the freestanding membrane 2.

islands deposited. Also no wrinkling or bonding back to the substrate was observed for our samples, with or without the growth of islands.

A careful investigation of Figure 3a confirms the data shown in the SEM images of Figure 2, *i.e.*, that the InAs island density is smaller on the freestanding parts. This trend is also observed in Figure 3b for the lower InAs coverage and illustrated by the magnified areas depicted in Figure 3e and f. The island density is clearly smaller on the freestanding (Figure 3f) than in the supported areas (Figure 3e), and islands on the freestanding regions appear larger in diameter. Furthermore, the line profiles suggest island heights from 10 to 20 nm on the rigid as well as on the compliant areas of the sample. To quantify these observations, we performed image analysis to identify the islands and measure their height and density.³⁶ As we observe no special behavior of the border between attached and freestanding part, a mask was defined only containing the freestanding part, and analysis was carried out for these two regions of the sample.

In Figure 4 results of a statistical analysis of the identified islands are shown for the different areas of the samples. The island densities are derived from the total island number and the calculated areas in Figure 3b. For the freestanding area higher islands are observed and the shape of the height histogram (Figure 4a) is closer to a Gaussian normal distribution than the height histogram of the island on the rigid substrate (Figure 4b). The island density on the membrane

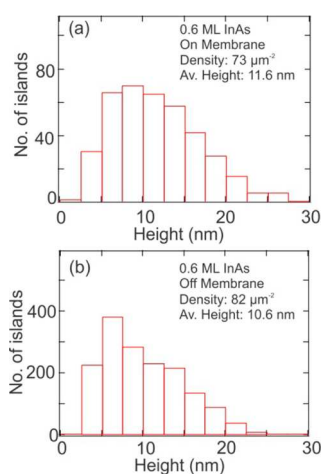


Figure 4. Statistical analysis of the height and density of the InAs islands for freestanding (on membrane) and rigid (off membrane) areas. Island heights on the freestanding areas are shifted to slightly larger values. The island density is slightly lower on the membranes compared to the surrounding area.

is $73 \mu\text{m}^{-2}$, whereas the density on the rigid area reaches $82 \mu\text{m}^{-2}$, with a height difference of 11.6 nm (on membrane) to 10.6 nm (off membrane). As the total volume of deposited material is rather similar on the freestanding and the rigid areas, no preferential diffusion seems to take place from or to the freestanding membrane. Nevertheless, the change in island density and height distribution indicates a different island formation process on the freestanding membrane. Epitaxy processes are commonly dominated by attachment and diffusion of the deposited material; these two processes appear to differ on and off the freestanding parts of the nanomembrane. The shift to taller islands and the more symmetric height distribution point to a change in the diffusion on top of the freestanding membrane. Such a phenomenon in ultrathin freestanding substrates and its influence on the diffusion and wetting behavior of a deposited material were already observed for a chemically compatible system, Ge on Si.²⁴

To evaluate the strain state of islands quantitatively, grazing-incidence X-ray diffraction (GI-XRD) measurements were carried out. Figure 5 shows a reciprocal-space map in the vicinity of the Si(220) reflection³⁷ for the sample with 1 ML InAs coverage. A similar result was obtained with the 0.6 ML sample. The map shows a narrow, intense peak at the Si(220) reciprocal-space position, coming from the substrate. Furthermore, a diffuse peak ascribed to the InAs islands is observed at the reciprocal-space position of (1.8, 1.8, 0), as expected for fully relaxed, hence dislocated InAs nanostructures. The peak shows an asymmetric tail toward the substrate position, which we attribute to the InAs islands on the freestanding membrane areas. This tail is the first evidence of an ensemble of islands exhibiting a different strain state. In order to investigate the strain state of these islands in greater detail,

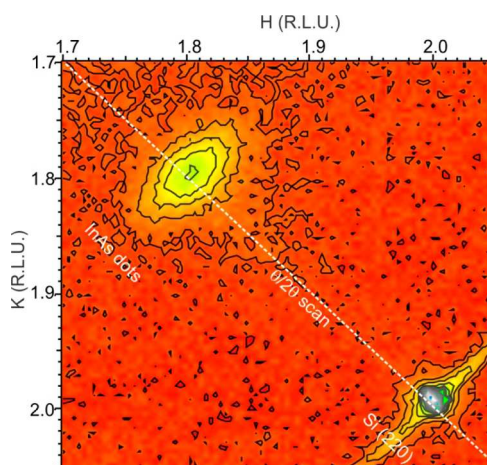


Figure 5. Reciprocal-space map in the vicinity of the Si (220) reflection for the sample with 1 ML InAs coverage. A narrow Si substrate peak (lower right) and an intense diffuse peak (upper left) ascribed to the InAs islands near the expected lattice parameter for bulk InAs are observed. The diffuse peak has a tail toward the Si peak, representing an ensemble of islands with lattice parameter smaller than that of bulk InAs. The white dotted line marks the path of the radial scan shown in Figure 6a.

we performed radial (longitudinal) $\theta/2\theta$ scans along the line represented in Figure 5. Similar scans were performed for the 0.6 ML samples. Additionally, angular (transversal) scans were obtained at several positions in the vicinity of the InAs peak.

Figure 6a shows a radial $\theta/2\theta$ scan for the sample with 1 ML InAs coverage. Besides the sharp Si substrate peak one observes the diffuse scattering from InAs islands at lower (h,k) values (therefore larger lattice parameters). We can decompose this latter peak into two main contributions by fitting two Gaussian curves to the intensity profile [green solid and blue dashed lines in Figure 6a], which can describe the observed intensity profile (the sum of contributions is shown as a red dotted line). From the peak position we can calculate the in-plane lattice parameters for both contributions (6.038 and 5.995 Å) with an in-plane strain accuracy determination of about 0.05%.³⁸ The scattering from the nanomembrane area is weaker because the area of compliant substrate is much less than the bulk SOI areas. We find that the majority of islands that are related to the intense InAs peak are plastically relaxed (most likely with dislocations at the InAs/Si interface), having nearly the lattice parameter of bulk InAs.^{32,34,39} Furthermore, the broader contribution and the relative peak areas (proportional to the volume of strained material) suggest a smaller number of InAs islands that exhibit a lattice parameter distribution centered at compressive strain $\varepsilon_{\text{InAs-memb}} = 1.00 \pm 0.05\%$ with respect to bulk InAs. We attribute the second ensemble to islands grown on the freestanding membranes, under a remaining compressive strain driven toward the Si lattice parameter.³⁹ Finally, we can use Gaussian fits to the radial scans at the main

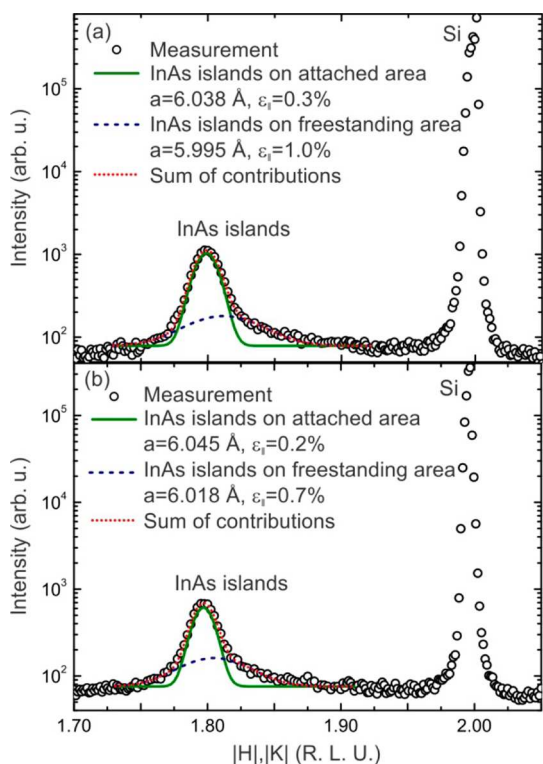


Figure 6. Radial X-ray diffraction scans for two coverages of InAs. (a) Radial scan measured on the sample with 1 ML InAs coverage. Fitting the InAs peak requires two island ensembles with different strain states. (b) Radial scan measured on the sample with 0.6 ML InAs. Again fitting the InAs peak requires two strain states.

position of the two island ensembles to estimate the strain distribution of the island ensemble centered at (h,k) reciprocal-space positions near 1.8 (therefore corresponding to smaller lattice parameters with respect to InAs bulk). For islands on the freestanding membrane, we deduce from the Gaussian width of the smaller, broader peak in Figure 6 that an island strain distribution of $\pm 2.7\%$ can be found for the islands at the bent areas of the freestanding nanomembranes; hence the strain in the islands varies from 2.35% compressive to 0.35% tensile strain for this ensemble. Similar results are obtained for the second sample with 0.6 ML InAs deposited (Figure 6b). We can decompose, as for the 1 ML data, the InAs island peak into two contributions (green solid and blue dashed lines in Figure 6b), indicating $\varepsilon_{\text{InAs-relaxed}} = 0.2\%$ and $\varepsilon_{\text{InAs-memb}} = 0.7\%$ (6.045 and 6.018 Å) compressive strain (lattice parameter) for flat areas and membrane areas, respectively. The island strain $\varepsilon_{\text{InAs-memb}} = 0.7\%$ agrees with the strain transferred to the Si membrane of $\varepsilon_{\text{Si}} = 0.29\%$.⁴⁰ Gaussian fits to the radial XRD scans at the peak position corresponding to the InAs islands on the nanomembrane indicate an island strain distribution of $\pm 2.5\%$ for this 0.6 ML sample. Therefore, the strain varies from 1.95% compressive to 0.55% tensile.

X-ray diffraction results unambiguously indicate that part of the InAs island population is strained by

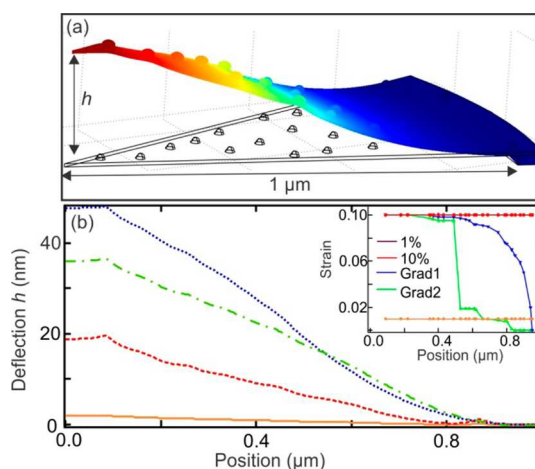


Figure 7. (a) Model of nanostressors on the section of a circular Si membrane as built for finite-element calculations, for 1 ML nominal coverage. The Si membrane is constrained along one edge. The system is depicted prior and after strain sharing between nanostressor and substrate, which elastically relaxes the compressive strain in the nanostressors and elastically transfers tensile strain to the nanomembrane substrate. Vertical deflection upon strain sharing is indicated by the color scale on the membrane surface (blue to red: no deflection to maximum deflection h); the substrate becomes longer because of tensile strain. (b) Nanomembrane deflection profiles as a function of distance from the constrained edge. Four deflection profiles are obtained corresponding to four different lateral strain distributions among the islands, as depicted in the inset (two with constant strain and two with changing strain as a function of the position on the island).

an average $\varepsilon_{\text{InAs-memb}} = 0.7\%$ to 1% compressive strain. The $\pm 2.5\text{--}2.7\%$ strain distribution that we determine centered at this condition requires further interpretation. The strain distribution may either originate from strong lattice parameter gradients inside each island on the freestanding areas or indicate that each island has an average strain that depends on its position on the nanomembrane (lateral strain distribution).

In an effort to clarify the strain distribution among the InAs islands that we deduce from the XRD results, a simple geometrical model was constructed and an FEM calculation carried out. In this model, the InAs islands act as nanostressors of the Si membrane by introducing an interface strain between the nanostressor and the membrane depending on their position on the membrane.

The nanostressors are modeled to represent the InAs islands with their average diameter, height, and surface density obtained from the AFM image for the sample with 1 ML InAs deposited. To minimize computation times, only part of the membrane was constructed, using periodic boundary conditions and taking advantage of the nearly circular shape of the bent areas as seen in Figure 3. The model is illustrated in Figure 7a. In our analysis we considered four different initial lateral strain distributions of the InAs islands *versus* distance from the free-hanging edge of the membrane. First, we assume a constant strain of 1% for all islands with

respect to the Si membrane (the average strain determined by XRD, hence islands are partly relaxed). Second, we assume a fixed 10% strain between island and membrane (equal to fully coherent islands). Finally, we observe two cases in which the strain between islands and membrane changes according to the island position with respect to the membrane edge trying to modulate a lateral strain distribution. The strain distributions from the center of the nanomembrane to the fixed edge is depicted in the inset of Figure 7b, showing the strain of each island (islands connected by the solid lines) as a function of their position on the membrane. In a second step, the system is allowed to relax into its continuum mechanical equilibrium. This elastic relaxation results in an upward bending of the thin membrane upon transfer of strain from the nanostressors to the compliant substrate.

The deflection profiles of the Si membrane obtained for the four simulated strain distributions are plotted in Figure 7b. These results show that a constant lateral strain distribution in all the nanostressors yields a relatively small deflection (*i.e.*, $h < 20$ nm) of the membrane, whereas larger bending is achieved when there is a position-dependent lateral strain distribution among the islands on the membrane.

We ascribe this behavior to the following: a strain transfer between the compressive strained nanostressor and the membrane leads to a tensile strain of the membrane. This strain results in a convex curvature (seen from the top) of the freestanding membrane (as depicted in Figure 8 schematically). In the middle of the membrane, where there are no constraints, the membrane bends up, providing an overall convex shape, as observed in the AFM as well as in the FEM simulations. Near the clamped edges, where the membrane is fixed to the substrate, a convex curvature would result in a down bending of the membrane. Indeed, a lateral strain distribution with a high interfacial strain between nanostressor/membrane results in a down bending of the membrane (see Supporting Information). Furthermore, the up bending results in a concave curvature of the edges of the clamped membrane. This curvature compresses the nanostressor in this area and cannot relax some of their strain as in the middle of the membrane. Both effects lead to the observation of the FEM results that a membrane with a constant lateral strain distribution shows a smaller deflection than a membrane with a position-dependent strain distribution.

From these results, we conclude that a constant initial strain cannot explain the observed bending height h of about 100 nm seen in the AFM profiles depicted in Figure 3c and d. Indeed, for a fixed strain of 1% for all islands on the freestanding membrane, h is only a few nanometers (orange, solid curve in Figure 7b). Even with a maximal strain assuming fully coherent islands on top of the Si membrane, *i.e.*, having all nanostressors with 10% interfacial strain, the maximal h barely exceeds

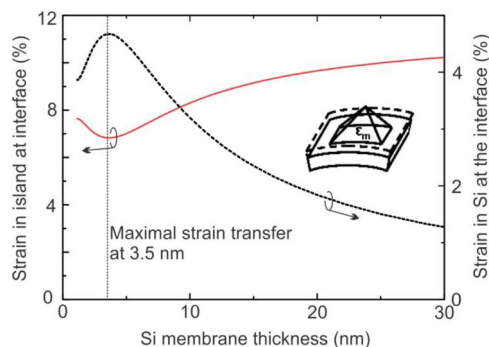


Figure 8. Strain at the interface in a freestanding Si nanomembrane (black dotted line) as well as in the InAs island (red solid line) as a function of nanomembrane thickness. The equivalent nominal 2D-layer InAs coverage over the considered area, indicated by the dashed line in the inset, is calculated by taking into account the 3D island geometry.

~ 20 nm (red, dashed curve in Figure 7b). This indicates that a uniform strain distribution of the InAs island ensemble, *e.g.*, arising from the mismatch in thermal expansion coefficients, is most likely not responsible for the observed bending of the membrane.

Consequently, a lateral strain distribution depending on the nanostressor position on the membrane gives rise to a value $h > 45$ nm (green, dash-dotted curve and blue, dotted curve in Figure 7b). The best lateral strain distributions we find—describing the observed bending semiquantitatively—exhibit a strain profile with the nanostressor/membrane interfaces highly strained at the freestanding membrane center and decreasing when moving toward the membrane edges. These results indicate that during island formation the InAs islands can transfer some of their strain to the membrane, when they are formed in the middle, where the membrane is most compliant, whereas they plastically relax near the edges of the membrane, most likely due to bonding of the membrane to the edge, which makes it more rigid. Taking into account that the material deposition is rather slow, because of the low growth rate (0.01 ML/s), large parts of the deposition will happen on a slightly prebent membrane. Here, the convex center will promote more coherent growth, whereas the concave areas on the edges will promote island relaxation. This difference in formation behavior as well as a potential prebending should give rise to the observed differences in the island height distribution and density observed in Figures 3 and 4 as well as the strain distribution observed in the XRD experiments.

As our experimental results in conjunction with the FEM analysis indicate that the InAs islands can introduce strain into the freestanding membrane, we finally address the question of the maximum possible strain transfer from the stressor to the compliant substrate. This analysis should also tell if enough strain can be transferred to allow coherent InAs island growth on freestanding Si membranes. For simplicity, we perform continuum elasticity calculations as done for Ge islands on Si.^{25,41}

Figure 8 shows the calculated strain in an InAs island at the interface with a Si compliant substrate as function of the Si thickness (red solid curve). Alternatively, we can also plot the strain in Si at the interface (black dotted line in Figure 8), in order to show the amount of strain transferred into the Si from the InAs island.

Obviously, most of the misfit strain ($\sim 10\%$) is still located inside the InAs island when the Si layer is 30 nm thick (red solid line in Figure 8). (The InAs island would certainly dislocate under those conditions.) The amount of misfit strain in the InAs island decreases with decreasing Si substrate thickness and reaches a minimum of $\sim 6.8\%$ for a 3.5 nm thick Si membrane.

Our calculation indicates that there is a larger possibility of formation of dislocations in the InAs islands when they are grown on a thick Si membrane, due to the reduced strain transfer. Conversely, the strain left in the island can be transferred to the Si when the Si becomes thinner (< 30 nm). For instance, Figure 8 shows that the InAs island can share $\sim 1.5\%$ misfit strain with 25 nm thick Si, whereas it can share $\sim 3.3\%$ misfit strain with 10 nm thick Si. With the thickness of our current Si substrates only one-third of the strain buildup in the islands is shared with the substrate, although a condition of partially coherent epitaxy is obtained.

Finally, Figure 8 indicates that a 3.5 nm thick Si membrane can accommodate $\sim 4.5\%$ misfit strain and leave $\sim 7\%$ strain in the InAs island, a value for which fully coherent epitaxy may be possible. Indeed, there should be no fundamental limitations to produce 3.5 nm thin membranes. We would like to point out that thin Si membranes of 6 nm were used in folded and rolled-up nanotubes, showing the stability of the material,⁴² and no fundamental limit was encountered. Furthermore, for other semiconductor materials three-dimensional structures out of sub-nanometer layers (0.43 nm) were formed and proved mechanically stable.⁴³ As Si NMs have been made thinner than 2 nm,⁴⁴ we think it is possible to make them freestanding over small areas or as cantilevers. Our current experiments show that for our samples and growth strategy this ideal state is not reached. We achieve a partial strain sharing of the islands formed on the compliant freestanding membrane, whereas the islands on the rigid part are fully relaxed.

CONCLUSIONS

In this work, freestanding, but edge-supported Si nanomembranes were produced by selectively under-etching patterned SOI substrates. These freestanding membranes were used as compliant substrates for InAs growth using MBE. Various amounts of InAs were deposited on to the substrate, and the resulting InAs nanostructures were characterized by SEM, AFM, and XRD. Our SEM investigation shows that Si membranes as thin as 10 nm can be overgrown in a III–V MBE, staying intact and freestanding. SEM as well as AFM shows the typical island formation observed for InAs on Si with slight modifications at freestanding-membrane (compliant substrate) areas. The AFM investigation shows a bending up of the freestanding membrane of up to 100 nm after island growth. From the degree of bending an average global biaxial strain of the Si membrane of *ca.* 0.3% is calculated. Changes in island density on the freestanding parts point to modifications in the wetting or diffusion behavior of the InAs on the compliant substrate. XRD indicates that the InAs can transfer some strain to the ultrathin membrane, giving rise to the observed bending. Detailed investigations of the diffraction reveal an average strain of 0.7–1% of InAs islands on the freestanding membrane, as well as an observable strain distribution for the island ensemble on the membrane of $\pm 2.5\%$. FEM calculations suggest that the distribution of strain among islands arises from a position-dependent strain of the islands across the freestanding membrane. Finally, continuum elasticity calculations suggest that for thin enough Si nanomembranes coherent InAs growth could be possible through strain sharing, in spite of the low chemical affinity of InAs for Si. Our results indicate that nanomembranes could pave the way for coherent growth of III–V material on Si substrates. The results presented here open the possibility of a local, nanometer-scale tailoring of the band structure of Si nanomembranes by imposing strain *via* heteroepitaxy of nanostressors, islands of compounds with reduced chemical affinity with respect to the standard Si/Ge approach. Suitable candidates that could lead to highly strained membranes are InP (8% strain), GaSb (12.2% strain), and InSb (19.3% strain) among the III–Vs and CdS (7% strain) and CdTe (19.2% strain) among the most common cubic II–VI compounds.

METHODS

Sample Preparation and Growth. The top silicon layer (the “template” layer) of a SOI wafer was thinned to a final thickness of 10, 15, and 20 nm and afterward patterned by optical lithography with square structures of a size ranging from $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ down to $4 \times 4 \mu\text{m}^2$. Before growth, samples were cleaned by etching them several times in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (1:3) and HF (3 vol %) for 10 and 3 min, respectively. Finally, an etching

step of 10–15 min in HF (10 vol %) was carried out to obtain a H-passivated surface as well as to underetch the SiO_2 of the SOI wafer *ca.* 1 μm laterally, leaving effectively a cantilever. As the ultrathin top Si layer contains defects (pinholes), this step also gives rise to circular underetched areas (see Figure 1 for the process). After cleaning and underetching, samples were immediately introduced into the loadlock chamber of the III–V MBE (Omicron) at IFW Dresden. Following recipes from the

literature,^{30,31} the hydrogen passivating the Si surface was thermally desorbed, and a streaky (2×1) reflection high-energy electron diffraction pattern was observed after 10 min annealing at about 50 °C below the desorption temperature. Samples were cooled to 400 °C and exposed for 2 min to an As-flux (beam equivalent pressure about 1×10^{-5} mbar). Different amounts of InAs were then deposited with a growth rate of 0.01 ML/s for each sample. A transition from a streaky RHEED pattern to a “spotty” pattern was observed after ca. 30 s of growth (ca. 0.3 ML) for all samples. After reaching the final thickness, the substrate was quenched (at a rate greater than 30 °C/s) to 100 °C. Before all growth runs, InAs rates were calibrated by growth on GaAs (001) using RHEED oscillations of InGaAs layers as well as InAs island formation time on the GaAs (001) surface.⁴⁵

Scanning Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy. Scanning electron microscopy was carried out with a Zeiss nVision at the IFW Dresden at 20 kV. To obtain a better contrast, the samples were tilted 53°. Images were taken with the secondary electron detector as well as with the in-lens detector at various magnifications. Atomic force microscopy was carried out with a DI Multimode Nanoscope IIIa of the LNNano (Campinas, Brazil). Great care was taken to ensure a dry sample environment to suppress tip artifacts and get a correct impression of the sample topology. Images were processed using the free AFM software Gwyddion as well as our own written software XIm.

X-ray Diffraction. Grazing-incidence X-ray diffraction measurements were carried out at the XRD2 beamline of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS-Campinas) at an energy of 10.2 keV using a 4+2-circle diffractometer. An incidence angle of 0.16° and a linear detector integrating exit angles from 0° to 1.5° were used. Samples with different InAs coverages were investigated, and reciprocal-space maps in the vicinity of the (220) silicon reflection were used to retrieve the strain state of the deposited InAs islands.

Finite Element Modeling and Continuum Mechanical Calculation. We used a commercial finite element method software package to simulate the strain induced by InAs nanostressors in the Si nanomembrane. Taking advantage of the radial symmetric geometry of the freestanding areas of the sample the simulations were restricted to a sector of the structure assuming symmetric boundary conditions, i.e., (1) no displacement is allowed in the direction perpendicular to the plane of symmetry; (2) no rotation is allowed in the direction parallel to the plane of symmetry. Hereby, the membrane is fixed on the one side to the substrate and can relax freely in the middle. Nanostressors with morphology and size estimated from the AFM results were distributed with an island density similar to the one observed experimentally. The interface between the nanostressor (InAs island) and the freestanding, edge-supported silicon membrane was strained using the nominal lattice mismatch between InAs and Si. Hence the islands are assumed coherent to the Si membrane, as this provides maximum stress. In the next step, the structure is allowed to relax into its mechanical equilibrium and the bending height h of the structure was obtained. Out-of-plane displacement profiles were then extracted and compared semiquantitatively to the bending observed in our nanomembranes.

The elastic strain sharing at the Si and InAs interface can be estimated by continuum-mechanics calculations using a modified Timoshenko's formula. These calculations are performed using a 2D coverage equivalent to an island with the geometry shown in the inset of Figure 8.

Conflict of Interest: The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgment. We thank V. L. Pimentel (LNNano) and L. A. Farias (LNNano) for their help with the AFM. We acknowledge fruitful discussions with and experimental help from P. Atkinson (IFW), S. Baunack (IFW), and A. Brandt (IFW). T. Gemming (IFW) provided access to TEM; we thank J. Thomas (IFW) for helping us use the instrument. M.H.H. thanks F. Liu (UU) for helpful discussions on continuum-mechanics calculations. X. Li (UIUC) made early CVD depositions for the same system to investigate InAs ordering behavior. Work performed at the University of Wisconsin–Madison (F.C., M.H.H., and M.G.L.) was supported by DOE, Grant No. DE-FG02-03ER46028. Work carried

out in Dresden was supported by a Multidisciplinary University Research Initiative (MURI) sponsored by the U.S. Air Force Office of Scientific Research (AFOSR) Grant No. FA9550-09-1-0550. Financial support by FAPESP (Project 2011/22945-1) is acknowledged. Beamtime was granted by the LNLS under proposal number D10A XRD2-10919.

Supporting Information Available: Additional FEM calculations as well as cross-section TEM images of the freestanding membranes (with an island) are presented. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

REFERENCES AND NOTES

- Rogers, J. A.; Lagally, M. G.; Nuzzo, R. G. Synthesis, Assembly and Applications of Semiconductor Nanomembranes. *Nature* **2011**, 477, 45–53.
- Scott, S. A.; Lagally, M. G. Elastically Strain-Sharing Nanomembranes: Flexible and Transferable Strained Silicon and Silicon-Germanium Alloys. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, 40, R75–R92.
- Rogers, J. A.; Someya, T.; Huang, Y. G. Materials and Mechanics for Stretchable Electronics. *Science* **2010**, 327, 1603–1607.
- Huang, M. H.; Cavallo, F.; Liu, F.; Lagally, M. G. Nanomechanical Architecture of Semiconductor Nanomembranes. *Nanoscale* **2011**, 3, 96–120.
- Rogers, J. A. Slice and Dice, Peel and Stick: Emerging Methods for Nanostructure Fabrication. *ACS Nano* **2007**, 1, 151–153.
- Roberts, M. M.; Klein, L. J.; Savage, D. E.; Slinker, K. A.; Friesen, M.; Celler, G.; Eriksson, M. A.; Lagally, M. G. Elastically Relaxed Free-Standing Strained-Silicon Nanomembranes. *Nat. Mater.* **2006**, 5, 388–393.
- Malachias, A.; Mei, Y. F.; Annabattula, R. K.; Deneke, C.; Onck, P. R.; Schmidt, O. G. Wrinkled-up Nanochannel Networks: Long-Range Ordering, Scalability, and X-Ray Investigation. *ACS Nano* **2008**, 2, 1715–1721.
- Feng, X.; Yang, B. D.; Liu, Y. M.; Wang, Y.; Dagdeviren, C.; Liu, Z. J.; Carlson, A.; Li, J. Y.; Huang, Y. G.; Rogers, J. A. Stretchable Ferroelectric Nanoribbons with Wavy Configurations on Elastomeric Substrates. *ACS Nano* **2011**, 5, 3326–3332.
- Wang, S. D.; Xiao, J. L.; Song, J. Z.; Ko, H. C.; Hwang, K. C.; Huang, Y. G.; Rogers, J. A. Mechanics of Curvilinear Electronics. *Soft Matter* **2010**, 6, 5757–5763.
- Wu, J. A.; Li, M.; Chen, W. Q.; Kim, D. H.; Kim, Y. S.; Huang, Y. G.; Hwang, K. C.; Kang, Z.; Rogers, J. A.; Strain-Isolation, A. Design for Stretchable Electronics. *Acta Mech. Sin.* **2010**, 26, 881–888.
- Kim, D. H.; Kim, Y. S.; Wu, J.; Liu, Z. J.; Song, J. Z.; Kim, H. S.; Huang, Y. G.; Hwang, K. C.; Rogers, J. A. Ultrathin Silicon Circuits with Strain-Isolation Layers and Mesh Layouts for High-Performance Electronics on Fabric, Vinyl, Leather, and Paper. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 3703–3707.
- Shir, D.; Yoon, J.; Chanda, D.; Ryu, J. H.; Rogers, J. A. Performance of Ultrathin Silicon Solar Microcells with Nanostructures of Relief Formed by Soft Imprint Lithography for Broad Band Absorption Enhancement. *Nano Lett.* **2010**, 10, 3041–3046.
- Yoon, J.; Baca, A. J.; Park, S. I.; Elvikis, P.; Geddes, J. B.; Li, L. F.; Kim, R. H.; Xiao, J. L.; Wang, S. D.; Kim, T. H.; et al. Ultrathin Silicon Solar Microcells for Semitransparent, Mechanically Flexible and Microconcentrator Module Designs. *Nat. Mater.* **2008**, 7, 907–915.
- Yuan, H.-C.; Shin, J.; Qin, G.; Sun, L.; Bhattacharya, P.; Lagally, M. G.; Celler, G. K.; Ma, Z. Flexible Photodetectors on Plastic Substrates by Use of Printing Transferred Single-Crystal Germanium Membranes. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 013102.
- Rastelli, A.; Ding, F.; Plumhof, J. D.; Kumar, S.; Trotta, R.; Deneke, C.; Malachias, A.; Atkinson, P.; Zallo, E.; Zander, T.; et al. Controlling Quantum Dot Emission by Integration of Semiconductor Nanomembranes onto Piezoelectric Actuators. *Phys. Status Solidi B* **2012**, 249, 687–696.

16. Ko, H.; Takei, K.; Kapadia, R.; Chuang, S.; Fang, H.; Leu, P. W.; Ganapathi, K.; Plis, E.; Kim, H. S.; Chen, S. Y.; *et al.* Ultrathin Compound Semiconductor on Insulator Layers for High-Performance Nanoscale Transistors. *Nature* **2010**, *468*, 286–289.
17. Prinz, V. Y.; Seleznev, V. A.; Gutakovskiy, A. K.; Chehovskiy, A. V.; Preobrazhenskii, V. V.; Putyato, M. A.; Gavrilova, T. A. Free-Standing and Overgrown InGaAs/GaAs Nanotubes, Nanohelices and Their Arrays. *Phys. E (Amsterdam, Neth.)* **2000**, *6*, 828–831.
18. Schmidt, O. G.; Schmarje, N.; Deneke, C.; Müller, C.; Jin-Phillipp, N. Y. Three-Dimensional Nano-Objects Evolving from a Two-Dimensional Layer Technology. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 756–759.
19. Deneke, C.; Songmuang, R.; Jin-Phillipp, N. Y.; Schmidt, O. G. The Structure of Hybrid Radial Superlattices. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, *42*, 103001.
20. Cavallo, F.; Lagally, M. G. Semiconductors Turn Soft: Inorganic Nanomembranes. *Soft Matter* **2010**, *6*, 439–455.
21. Ritz, C. S.; Kim-Lee, H. J.; Detert, D. M.; Kelly, M. M.; Flack, F. S.; Savage, D. E.; Cai, Z.; Evans, P. G.; Turner, K. T.; Lagally, M. G. Ordering of Nanostressors on Free-Standing Silicon Nanomembranes and Nanoribbons. *New J. Phys.* **2010**, *12*, 103011.
22. Huang, M. H.; Ritz, C. S.; Novakovic, B.; Yu, D. C.; Zhang, Y.; Flack, F.; Savage, D. E.; Evans, P. G.; Knezevic, I.; Liu, F.; *et al.* Mechano-Electronic Superlattices in Silicon Nanoribbons. *ACS Nano* **2009**, *3*, 721–727.
23. Kim-Lee, H. J.; Savage, D. E.; Ritz, C. S.; Lagally, M. G.; Turner, K. T. Control of Three-Dimensional Island Growth with Mechanically Responsive Single-Crystal Nanomembrane Substrates. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 226103.
24. Zhang, P. P.; Yang, B.; Rugheimer, P. P.; Roberts, M. M.; Savage, D. E.; Liu, F.; Lagally, M. G. Influence of Germanium on Thermal Dewetting and Agglomeration of the Silicon Template Layer in Thin Silicon-on-Insulator. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, *42*, 175309.
25. Huang, M. H.; Rugheimer, P.; Lagally, M. G.; Liu, F. Bending of Nanoscale Ultrathin Substrates by Growth of Strained Thin Films and Islands. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 085450.
26. Rim, K.; Chi, J.; Chen, H.; Jenkins, K. A.; Kanarsky, T.; Lee, K.; Mocuta, A.; Zhu, H.; Roy, R.; Newbury, J. *Characteristics and Device Design of Sub-100nm Strained Si N- and PMOSFETs. Symposium on VLSI Technology Proceedings*; IEEE, 2002, DOI: 10.1109/VLSIT.2002.1015406.
27. Sánchez-Pérez, J. R.; Boztug, C.; Chen, F.; Sudradjat, F. F.; Paskiewicz, D. M.; Jacobson, R.; Lagally, M. G.; Paiella, R. Direct-Bandgap Light-Emitting Germanium in Tensilely Strained Nanomembranes. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2011**, *108*, 18893–18898.
28. Gill, S. P. A. An Analytical Model for the Growth of Quantum Dots on Ultrathin Substrates. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 161910.
29. Ni, Y.; He, L. H. Spontaneous Formation of Vertically Anticorrelated Epitaxial Islands on Ultrathin Substrates. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 261911.
30. Cirlin, G. E.; Dubrovskii, V. G.; Petrov, V. N.; Polyakov, N. K.; Korneeva, N. P.; Demidov, V. N.; Golubok, A. O.; Masalov, S. A.; Kurochkin, D. V.; Gorbenco, O. M.; *et al.* Formation of InAs Quantum Dots on a Silicon (100) Surface. *Semicond. Sci. Technol.* **1998**, *13*, 1262–1265.
31. Mano, T.; Fujioka, H.; Ono, K.; Watanabe, Y.; Oshima, M. InAs Nanocrystal Growth on Si (100). *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *130*, 760–764.
32. Zhao, Z. M.; Hulko, O.; Yoon, T. S.; Xie, Y. H. Initial Stage of InAs Growth on Si(001) Studied by High-Resolution Transmission Electron Microscopy. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 123526.
33. Alzoubi, T.; Usman, M.; Benyoucef, M.; Reithmaier, J. P. Growth of InAs Quantum Dots and Dashes on Silicon Substrates: Formation and Characterization. *J. Cryst. Growth* **2011**, *323*, 422–425.
34. Jha, S.; Song, X.; Babcock, S. E.; Kuech, T. F.; Wheeler, D.; Wu, B.; Fay, P.; Seabaugh, A. Growth of InAs on Si Substrates at Low Temperatures Using Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 4772–4775.
35. Pimpinelli, A.; Villain, J. *Physics of Crystal Growth*; University Press: Cambridge, 1998.
36. Rastelli, A.; Känel, H. v. Surface Evolution of Faceted Islands. *Surf. Sci.* **2002**, *515*, L493–L498.
37. Ewald, P. P. Die Intensität der Interferenzflecke bei Zinkblende und das Gitter der Zinkblende. *Ann. Phys.* **1914**, *349*, 257–282.
38. Kegel, I.; Metzger, T. H.; Lorke, A.; Peisl, J.; Stangl, J.; Bauer, G.; Nordlund, K.; Schoenfeld, W. V.; Petroff, P. M. Determination of Strain Fields and Composition of Self-Organized Quantum Dots Using X-Ray Diffraction. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 035318.
39. Malachias, A.; Magalhães-Paniago, R.; Neves, B. R. A.; Rodrigues, W. N.; Moreira, M. V. B.; Pfannes, H.-D.; de Oliveira, A. G.; Kycia, S.; Metzger, T. H. Direct Observation of the Coexistence of Coherent and Incoherent InAs Self-Assembled Dots by X-Ray Scattering. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 4342–4344.
40. Making the simple assumption that $E_{\text{InAs}}^{\text{el}} E_{\text{InAs}} = E_{\text{Si}}^{\text{el}} E_{\text{Si}}$ with E as elastic moduli. The calculation (using $E_{\text{InAs}} = 5.14 \times 10^{-11}$ dyn/cm² and $E_{\text{Si}} = 13 \times 10^{-11}$ dyn/cm²) yields an error of 7%.
41. Liu, F.; Huang, M. H.; Rugheimer, P. P.; Savage, D. E.; Lagally, M. G. Nanostressors and the Nanomechanical Response of a Thin Silicon Film on an Insulator. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 136101.
42. Prinz, V. Y.; Grützmacher, D.; Beyer, A.; David, C.; Ketterer, B.; Deckardt, E. A New Technique for Fabricating Three-Dimensional Micro- and Nanostructures of Various Shapes. *Nanotechnology* **2001**, *12*, 399–402.
43. Deneke, C.; Schmidt, O. G. Structural Characterization and Potential X-Ray Waveguiding of a Small Rolled-up Nanotube with a Large Number of Windings. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 123121.
44. Chen, F.; Ramayya, E. B.; Euaruksakul, C.; Himpel, F. J.; Celler, G. K.; Ding, B.; Knezevic, I.; Lagally, M. G. Quantum Confinement, Surface Roughness, and the Conduction Band Structure of Ultrathin Silicon Membranes. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2466–2474.
45. Arthur, J. R. Molecular Beam Epitaxy. *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 189–217.

ANEXO II

Etapas para obtenção de microtubos metálicos enrolados com monocamadas orgânicas auto-organizadas aprisionadas, em substrato de vidro ou silício com óxido (amostra de calibração):

Limpeza:

- Ultrassom com 3 soluções de acetona (grau eletrônico), 10' em cada;
- Ultrassom com 1 solução de isopropanol, 5';
- Ultrassom com 1 solução de água DI, 2';
- Secagem com nitrogênio;
- Placa quente à 60°C, 5'.

Fixação em substrato maior:

- Aplicação de HMDS: 3000 RPM, 20'';
Placa quente à 90°C, 5'.
- Aplicação de 1 gota de *PR* Az 5214;
- Fixação da amostra;
- Placa quente à 90°C;

Litografia óptica – camada de sacrifício:

- Aplicação de HMDS: 3000 RPM, 20'';
Placa quente à 90°C, 5'.
- Aplicação de *PR* Az 5214: 3000 RPM, 40'';
Placa quente à 90°C, 3'.
- Foto gravação, 10'';
- Placa quente à 118°C, 2';
- Exposição, 40'';
- Revelação: 300 MIF, 40''.

Deposição – camada de sacrifício (Ge):

- *Electron Beam*;
- Pressão inicial: $\sim 2,0 \times 10^{-6}$ mbar;
- Corrente: ~ 20 mA;
- Taxa de deposição: $\sim 0,12$ nm/s;
- Espessura: ~ 30 nm.

Litografia óptica – NM's metálicas e camada tensionada (Ag/ Ti/ Cr/ Ag):

- Aplicação de HMDS: 3000 RPM, 20'';
Placa quente à 90°C, 5'.
- Aplicação de PR Az 5214: 3000 RPM, 40'';
Placa quente à 90°C, 3'.
- Foto gravação, 10'';
- Placa quente à 118°C, 2';
- Exposição, 40'';
- Revelação: 300 MIF, 40''.

Tratamento de oxidação da camada de sacrifício:

- Placa quente à 60°C, 15h;
- Placa quente à 95°C, 15';
- Plasma de oxigênio, 3';

Deposição – NM's metálicas e camada tensionada (Ag/ Ti/ Cr/ Ag):

- *Electron Beam*;
- Pressão inicial: $\sim (30 / 230 / 6 / 41) \times 10^{-7}$ mbar;
- Corrente: $\sim (20 / 35 / 20 / 15)$ mA;
- Taxa de deposição: $\sim (0,10 / 0,15 / 0,45 / 0,05)$ nm/s;
- Espessura: $\sim (10 / 18 / 25 / 5)$ nm.

Self-assembly:

- Solução com 1 mM de *1-octadecanethiol* em etanol, ~ 12 h;
- Lavagem realizada com etanol;
- Secagem com nitrogênio.

Roll-up:

- Solução de água DI, ~ 4 h.

ANEXO III

Cálculo do diâmetro D_{FEM} :

Considere uma circunferência arbitrária contida no plano xy , centrada no ponto (a, b) com diâmetro D , sem perda de generalidade. Sobre esta circunferência, são selecionados três pontos quaisquer $P_1 \neq P_2 \neq P_3$. Seriam estes três pontos suficientes para descrever (ou parametrizar) a tal circunferência?

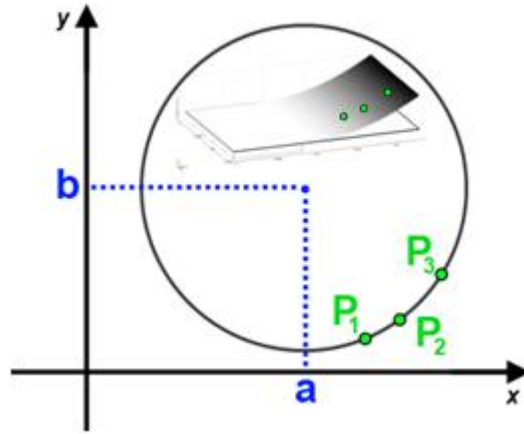


Figura A.1: Pontos selecionados na deflexão da nano-membrana e circunferência que os contém.

A equação que descreve a circunferência centrada em (a, b) com diâmetro D é dada por:

$$(x - a)^2 + (y - b)^2 = (D/2)^2 \quad (1)$$

Desenvolvendo os termos quadráticos e fazendo $(-2a) = A$, $(-2b) = B$ e $a^2 + b^2 - (D/2)^2 = C$, obtemos a seguinte relação:

$$x^2 + y^2 + Ax + By + C = 0 \quad (2)$$

Considere agora os pontos $P_1 = (x_1, y_1) \neq P_2 = (x_2, y_2) \neq P_3 = (x_3, y_3)$, em coordenadas cartesianas, coplanares e aleatoriamente escolhidos sobre a curvatura inicial da nanomembrana, como mostrado na Figura A.1. Suponha que esta curvatura inicial seja um arco da circunferência formada após a primeira volta do microtubo. Isto é, os

três pontos selecionados pertencem ao arco aproximado e, portanto, à circunferência. Colocando-os na equação (2), obtém-se um sistema de três equações e três incógnitas (**A**, **B**, **C**):

$$\begin{aligned}x_1^2 + y_1^2 + \mathbf{A}x_1 + \mathbf{B}y_1 + \mathbf{C} &= 0 \\x_2^2 + y_2^2 + \mathbf{A}x_2 + \mathbf{B}y_2 + \mathbf{C} &= 0 \\x_3^2 + y_3^2 + \mathbf{A}x_3 + \mathbf{B}y_3 + \mathbf{C} &= 0\end{aligned}\tag{3}$$

É possível resolver este sistema para **A**, **B**, **C** e encontrar, finalmente, o centro (*a*, *b*) e o diâmetro **D** da circunferência:

$$\begin{aligned}a &= -\mathbf{A} / 2 \\b &= -\mathbf{B} / 2 \\ \mathbf{D} &= 2 (a^2 + b^2 - \mathbf{C})^{1/2}\end{aligned}\tag{4}$$

O diâmetro obtido via Método dos Elementos Finitos será então dado por **D_{FEM}** = **D**, encontrado de forma unívoca a partir de três pontos coplanares ao plano *xy*, selecionados sobre uma curvatura inicial da nanomembrana, simulada pelo programa *Comsol Multiphysics*.

ANEXO IV

Cálculo do comprimento de penetração δ :

Considere as equações de Maxwell macroscópicas:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}$$

onde $\mathbf{E}$ é o campo elétrico, $\mathbf{D}$ é o vetor deslocamento elétrico ($\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} + \dots$), $\mathbf{P}$ é a polarização macroscópica, ρ é a densidade de carga macroscópica, $\mathbf{B}$ é o campo magnético, $\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M} + \dots$, $\mathbf{M}$ é a magnetização macroscópica e $\mathbf{J}$ é a densidade de corrente macroscópica. Na superfície de separação entre dois meios, supondo que a interface de separação é fixa no tempo e que a normal se dirige do meio 1 para o meio 2, temos as seguintes condições de contorno:

$$(\mathbf{D}_2 - \mathbf{D}_1) \cdot \mathbf{n}_{12} = 4\pi\eta$$

$$(\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}_1) \cdot \mathbf{n}_{12} = 0$$

$$\mathbf{n}_{12} \times (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) = 0$$

$$\mathbf{n}_{12} \times (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) = \frac{4\pi}{c} \mathbf{K}$$

ou seja, respectivamente, tais equações mostram:

- a descontinuidade da componente normal de $\mathbf{D}$, implicando no aparecimento de uma densidade de carga superficial η ;
- a continuidade da componente normal de $\mathbf{B}$;
- a continuidade da componente tangencial de $\mathbf{E}$;
- a descontinuidade da componente tangencial de $\mathbf{H}$, implicando no aparecimento de uma densidade de corrente superficial $\mathbf{K}$.

Em um meio condutor (ou dissipativo), com constante dielétrica ϵ e permeabilidade magnética μ , as equações de Maxwell se tornam:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \quad \text{pois } \rho = 0$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{\mu\epsilon}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c} \mathbf{E}, \quad \text{pois } \mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu} \quad \text{e} \quad \mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$$

Aplicando $(\partial/\partial t)$ e $(\nabla \times)$ nas equações que possuem $(\nabla \times \mathbf{B})$ e $(\nabla \times \mathbf{E})$, respectivamente, e utilizando que $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E}$, onde $\nabla (\nabla \cdot \mathbf{E}) = 0$ (pois $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \Rightarrow \nabla \cdot \mathbf{E} = 0$), obtemos a equação de onda para o campo elétrico $\mathbf{E}$ para a propagação de ondas no meio em questão:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\mu\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} - \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E} = 0$$

Um desenvolvimento análogo leva à equação de onda para o campo magnético $\mathbf{B}$. Suponhamos agora a seguinte solução para a equação de onda encontrada:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x} - i\omega t}$$

Substituindo na equação de onda, obtemos:

$$k^2 = \frac{\mu\epsilon\omega^2}{c^2} + \frac{4\pi\mu\sigma i\omega}{c^2}$$

Isto significa que k é um número complexo. Suponhamos, então, $\mathbf{K} = \boldsymbol{\alpha} + \boldsymbol{\beta}i$. Temos:

$$\alpha^2 - \beta^2 = \frac{\mu\epsilon\omega^2}{c^2} \quad \text{e} \quad \alpha\beta = 2 \frac{\pi\mu\sigma\omega}{c^2}$$

Este é um sistema de duas equações e duas incógnitas, cujas soluções são:

$$\beta = \sqrt{\mu\epsilon} \frac{\omega}{c} \left[\frac{\sqrt{1 + \left(\frac{4\pi\sigma}{\omega\epsilon}\right)^2} - 1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{e} \quad \alpha = \sqrt{\mu\epsilon} \frac{\omega}{c} \left[\frac{\sqrt{1 + \left(\frac{4\pi\sigma}{\omega\epsilon}\right)^2} + 1}{2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

No limite para bons condutores, como é o caso da prata, do titânio e do cromo (assim considerados e utilizados neste trabalho), temos que $\frac{4\pi\sigma}{\omega\epsilon} \gg 1$. Neste caso, temos:

$$\alpha \approx \beta \approx \sqrt{\mu\epsilon} \frac{\omega}{c} \sqrt{\left(\frac{2\pi\sigma}{\omega\epsilon}\right)} = \frac{(2\pi\mu\sigma\omega)^{\frac{1}{2}}}{c}$$

Isto implica em um campo elétrico dado por $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-\beta \cdot x} [e^{i\alpha \cdot x - i\omega t}]$. Ou seja, para $x = 1/\beta$, a amplitude do campo $\mathbf{E}$ decai em $1/e$. Este comprimento é conhecido como comprimento de penetração (δ):

$$\delta = \frac{c}{\sqrt{2\pi\mu\sigma\omega}} \xleftrightarrow{MKSA} \delta = \frac{2}{\sqrt{\mu\sigma\omega}}$$

Vemos que o comprimento de penetração δ de uma onda eletromagnética em um bom condutor depende essencialmente da permeabilidade magnética μ e da condutividade σ do material e da frequência angular $\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência do laser utilizado.

Neste trabalho, foi utilizado um laser com comprimento de onda $\lambda = 561$ nm, ou seja, com frequência $f = 5,34 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ e frequência angular $\omega = 3,36 \times 10^{15} \text{ rad/s}$. Os comprimentos de penetração desta onda eletromagnética na prata, no titânio e no cromo estão mostrados na Tabela A.1, abaixo, juntamente com suas permeabilidades magnéticas e condutividades, de acordo com as espessuras das nanomembranas utilizadas nas medições de espectroscopia Raman. Ademais, estão mostrados também os respectivos decaimentos na intensidade do feixe incidente.

TABELA A.1: Valores de comprimento de penetração δ e decaimento da intensidade do feixe para os materiais, para as respectivas espessuras das nanomembranas de Ag, Cr e Ti utilizadas neste trabalho.

Material	$\mu (10^{-6} \text{ H/m})$	$\sigma (10^6/\Omega\text{m})$	Thickness (nm)	Skin Depth δ (nm)	Decay
Ag	12,566	63	8	2,8	18,3 times
Cr	1,257	7,69	12	7,9	4,6 times
Ti	12,569	2,38	12	14,1	2,3 times