



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/10.26.12.34-TDI

**FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS DE SILÍCIO E
ESTUDO DO EFEITO DO NITRETO DE NIÓBIO
SOBRE O FATOR DE QUALIDADE ELÉTRICO NOS
TRANSDUTORES DO DETECTOR MARIO
SCHENBERG**

Enrique Klai de França

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Antonio Fernando Beloto, e Odylio Denys de Aguiar, aprovada em 16 de novembro de 2015.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3KFLKDH>>

INPE
São José dos Campos
2015

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

**COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO
DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):****Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Amauri Silva Montes - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas
(CEA)

Dr. Joaquim José Barroso de Castro - Centro de Tecnologias Espaciais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
(CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Duca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação
(SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/10.26.12.34-TDI

**FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS DE SILÍCIO E
ESTUDO DO EFEITO DO NITRETO DE NIÓBIO
SOBRE O FATOR DE QUALIDADE ELÉTRICO NOS
TRANSDUTORES DO DETECTOR MARIO
SCHENBERG**

Enrique Klai de França

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Antonio Fernando Beloto, e Odylio Denys de Aguiar, aprovada em 16 de novembro de 2015.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3KFLKDH>>

INPE
São José dos Campos
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

França, Enrique Klai de.

F844f Fabricação de membranas de silício e estudo do efeito do nitreto de nióbio sobre o fator de qualidade elétrico nos transdutores do detector Mario Schenberg / Enrique Klai de França. – São José dos Campos : INPE, 2015.

xx + 82 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/10.26.12.34-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.

Orientadores : Drs. Antonio Fernando Beloto, e Odylio Denys de Aguiar.

1. Silício. 2. Nióbio. 3. Cavidades ressonantes. 4. Implantação iônica. 5. Fator Q. I.Título.

CDU 533.9:661.68



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Enrique Klai de França**

Título: "FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS DE SILÍCIO E ESTUDO DO EFEITO DO NITRETO DE NIÓBIO SOBRE O FATOR DE QUALIDADE ELÉTRICO NOS TRANSDUTORES DO DETECTOR MARIO SCHENBERG"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de **Doutor(a)** em **ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores**

Dr. Antonio Fernando Beloto



Presidente / Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Odylio Denys de Aguiar



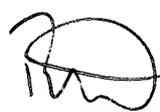
Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dra. Carina Barros Mello



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Rogério de Moraes Oliveira



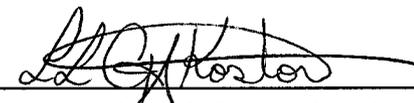
Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Kilder Leite Ribeiro



Convidado(a) / UFRB / Cruz das Almas - BA

Dra. Leide Lili Gonçalves da Silva Kostov



Convidado(a) / FATEC / Pindamonhangaba - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

São José dos Campos, 16 de novembro de 2015

“O insucesso é apenas uma oportunidade para recomeçar de novo com mais inteligência.”

Henry Ford

A minha amada esposa Vania e meus filhos Ian e Théo, em especial, a eles todos os créditos...

A meus pais Belo e Alíria, meus sogros Sebastião e Vanda, demais familiares, irmãos na fé e amigos pelo apoio e incentivo...

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser meu refúgio e minha fortaleza, auxílio sempre presente na angústia.

A minha amada esposa Vania e meus amados filhos Ian e Théo por serem meu porto seguro e minha inspiração diária. Meus pais Belo e Alíria, meus sogros Sebastião e Vanda pelo apoio e sustento em oração.

Aos Professores Dr. Odylio Denys de Aguiar e Dr. Antônio Fernando Beloto, pela orientação, paciência e grande apoio dado. Ao Prof. Dr. Sérgio Ricardo Furtado (in memoriam), pelo convite, orientação no início deste trabalho e por seu grande exemplo de vida.

Ao pessoal do Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE), em São José dos Campos, pela hospitalidade. Em especial, José Roberto Sbragia Senna pelo acompanhamento na fase inicial deste trabalho.

Ao pessoal da Divisão de Astrofísica do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (DAS/INPE), em São José dos Campos, pela hospitalidade. Em especial, Carlos, Natália, Leandro, Marcos, Vincenzo, Elvis e Valéria. Ao Grupo Gráviton da DAS por toda infraestrutura disponibilizada.

Ao pessoal do Laboratório Associado de Plasma do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAP/INPE), em São José dos Campos, pela hospitalidade. Em especial, Rogério, Carina e Matheus.

Ao pessoal do setor de Circuito Impresso do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, em São José dos Campos, pela hospitalidade. Em especial, Miriam, Viviane e Graziela.

Aos meus colegas de trabalho da Diretoria de Ensino, em São José dos Campos, pelo incentivo. Em especial, Gisele, Taciano, Maiza e Adriane.

À Secretaria Estadual de Educação do Estado de São Paulo (SEE/SP) pelo apoio financeiro.

RESUMO

Visando aprimorar o sistema de transdução do Detector de Ondas Gravitacionais *Mario Schenberg*, foram fabricadas membranas de silício com espessuras de 18, 23 e 29 μm , e regiões espessas centrais da ordem de 2,5 e 3 mm de lado. O processo de fabricação destas membranas consistiu em etapas de fabricação como Oxidação térmica, Litografia ótica e Corrosão química em KOH. As membranas foram caracterizadas pela Divisão de Astrofísica do INPE (DAS/INPE) para uso na segunda geração de transdutores do Detector de Ondas gravitacionais *Mario Schenberg*. As dimensões levaram, portanto, a razões aspecto/espessura bastante grandes. Também foram fabricadas outras membranas de silício para uso numa nova geração de transdutores do Detector *Mario Schenberg*. Foram obtidas membranas com espessuras de 38 e 44 μm com o uso do reator de corrosão *Atlas Potassium* adquirido para este fim. Neste caso, o processo de fabricação destas membranas envolveu apenas o processo de Corrosão química em KOH. Em outra frente, cavidades reentrantes feitas de nióbio 99,9% do tipo “*klystron*” foram usinadas e testadas criogenicamente para determinação das frequências de ressonâncias elétricas e dos fatores Q não-carregados (Q_{eo}) em função do acoplamento eletromagnético. As amostras foram submetidas a um tratamento superficial que envolveu processos químicos/físicos com ácidos, *sputtering* de argônio e implantação iônica por imersão em plasma (3IP) de nitrogênio. Com este tratamento superficial foram obtidos fatores Q não-carregados (Q_{eo}) de $1,14 \cdot 10^4$ e $2,52 \cdot 10^5$ em 4,2 K. Estes resultados indicaram um aumento significativo no efeito da supercondutividade nas cavidades após terem sido fortemente atacadas pela mistura concentrada de ácidos e após sofrerem implantações seguidas de nitrogênio. Espera-se obter em trabalhos futuros Q_{eo} 's superiores a $3,0 \cdot 10^5$ em 4,2 K através da utilização de nióbio de alta pureza e de um tratamento superficial adequado. Estas cavidades com alto Q_{eo} já se encontram instaladas e em fase de testes no Detector de Ondas Gravitacionais *Mario Schenberg*.

Palavras-chave: Silício. Nióbio. Cavidades ressonantes. Implantação Iônica. Fator Q.

FABRICATION OF SILICON MEMBRANES AND STUDY OF THE EFFECT OF NIOBIUM NITRIDE ON ELECTRICAL QUALITY FACTOR IN THE TRANSDUCERS OF THE MARIO SCHENBERG DETECTOR

ABSTRACT

In order to improve the transduction system of the *Mario Schenberg* Detector, Silicon membranes were manufactured with thicknesses of 18, 23, and 29 μm , and thicker central regions with sides of the order of 2.5 to 3 mm . The manufacturing process for these membranes consisted of manufacturing steps such as thermal oxidation, optical lithography and chemical etching with KOH. The membranes were characterized by the Astrophysics Division of INPE (DAS / INPE) for use in the second generation of the transducers of the gravitational wave detector *Mario Schenberg*. The dimensions led, therefore, to large aspect/thickness ratios. Other Silicon membranes were also made for use in a new generation of the transducers of the *Mario Schenberg* detector. Membranes were obtained with thicknesses of 38 and 44 μm using the *Atlas Potassium* etching reactor acquired for this purpose. In this case, the manufacturing process of membranes involved only the process of chemical etching with KOH. On another front, “Klystron” type reentrant cavities made of Niobium 99.9% were machined and tested cryogenically to determine the electrical resonance frequencies and unloaded electrical Q factors (Q_{eo}) as a function of electromagnetic coupling. The samples were subjected to a surface treatment involving chemical/physical processes with acids, argon ion *sputtering* and nitrogen plasma immersion ion implantation (3IP). With this surface treatment unloaded Q factors (Q_{eo}) of $1.14 \cdot 10^4$ and $2.52 \cdot 10^5$ in 4.2 K were obtained. These results indicated a significant increase in the effect of superconductivity after the cavity walls have been heavily attacked by a concentrated acid mixture and after they have suffered successive nitrogen deployments. Higher values of the Q_{eo} 's $\approx 3,0 \cdot 10^5$ in 4.2 K, in future work, are expected to be obtained using high purity Niobium with a suitable surface treatment. These cavities, with high Q_{eo} , are already installed and being tested in Gravitational Wave Detector *Mario Schenberg*.

Keywords: Silicon. Niobium. Cavity resonators. Ion implantation. Q factors.

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|-------------|
| Figura 2.1 - Os cinco modos quadripolares degenerados de uma esfera..... | 8 |
| Figura 2.2 – Princípio de funcionamento de um sistema composto por dois osciladores massa-mola. | 9 |
| Figura 2.3 – Detector <i>Mario Schenberg</i> | 10 |
| Figura 2.4 - Esquema do reator de corrosão com ultrassom. | 13 |
| Figura 2.5 – Foto do arranjo final dos dois reatores..... | 15 |
| Figura 2.6 – Etapas de processo na fabricação da membrana ressonante. | 17 |
| Figura 2.7 – Ilustração de simulação da corrosão de uma lâmina com 7 membranas após todas etapas de processo. | 18 |
| Figura 2.8- Projeto das máscaras de fotografação. | 19 |
| Figura 2.9 – Fotoalinhadora e sistema de alinhamento por infravermelho. | 21 |
| Figura 2.10– Desalinhamento entre o padrão de óxido e a direção [110] do silício. | 23 |
| Figura 2.11 – Cavidades resultantes da corrosão da amostra M2, utilizando a máscara ALIN..... | 24 |
| Figura 2.12 – Lâmina de silício processada com 7 membranas ressonantes..... | 26 |
| Figura 2.13 – Lâmina processada (esquerda) ao lado de uma lâmina não corroída..... | 27 |
| Figura 2.14 – Dispositivo individual. | 27 |
| Figura 2.15 - Reator “Atlas Potassium”. | 29 |
| Figura 2.16- Suporte para suspensão das amostras durante a corrosão..... | 30 |
| Figura 2.17 - Reator na etapa pré-corrosão. | 31 |
| Figura 2.18 - Lâmina de silício corroída quimicamente..... | 32 |
| Figura 2.19 - Corrosão química da amostra de silício..... | 33 |
| Figura 2.20 – Diagrama esquemático da relação entre as duas frentes experimentais deste trabalho de doutorado. | 36 |
| Figura 3.1 – Representação esquemática da cavidade klystron utilizada no sistema de transdução paramétrica do Detector <i>Mario Schenberg</i> | 38 |
| Figura 3.2 - Curva de reflexão na ressonância. | 39 |
| Figura 3.3 – Projeto dos transdutores de nióbio. | 43 |
| Figura 3.4 – Processo de lixamento das amostras de nióbio. | 44 |
| Figura 3.5 – Amostras (tampas) após a etapa de polimento mecânico..... | 44 |
| Figura 3.6 – Cascatas de colisões formadas pela implantação iônica. | 46 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.7 – Câmara de tratamento do sistema 3IP em alta temperatura-LAP/INPE. ... | 49 |
| Figura 3.8 – Amostra de nióbio durante o processo de 3IP de nitrogênio. | 50 |
| Figura 3.9- Diagrama do arranjo experimental utilizado para a realização das medições criogênicas do fator carregado (Q_{ec}) das cavidades reentrantes. | 51 |
| Figura 3.10- Aparato experimental para realização de medições criogênicas do Fator Q carregado..... | 52 |
| Figura 3.11- Cavidade presa no suporte de latão..... | 53 |
| Figura 3.12- Diagrama e arranjo da montagem experimental para medições de frequência e fator-Q carregado em modo reflexão. | 54 |
| Figura 3.13 - Espectro da amostra N8 (sem implantação) apresentado pelo analisador de rede durante as medições em modo de reflexão. | 57 |
| Figura 3.14 – Processo de ataque químico com ácidos. | 60 |
| Figura 3.15 – Espectro da amostra N11 (após as duas implantações) apresentado pelo analisador de rede durante as medições em modo de reflexão. | 62 |
| Figura 3.16 – Espectro da amostra N7 (após as duas implantações) apresentado pelo analisador de rede durante as medições em modo de reflexão. | 63 |
| Figura 3.17 – Variação do Q carregado (medido em 4K) em função da posição (em mm) da sonda no interior da cavidade de nióbio. | 65 |
| Figura 3.18 – Espectro de raios X em ângulo rasante de amostras teste de nióbio após o processo 3IP com nitrogênio. | 67 |

LISTA DE TABELAS

| | Pág. |
|---|------|
| Tabela 2.1 – Espessura medida no centro de cada lâmina..... | 18 |
| Tabela 2.2 – Espessura de lâmina e profundidade de corrosão. | 25 |
| Tabela 2.3 - Etapas da corrosão química. | 32 |
| Tabela 3.1 - Condições de tratamento de implantação iônica dos transdutores. | 50 |
| Tabela 3.2-Fator de qualidade elétrico carregado Q_{ec} das amostras N1 a N8. | 58 |
| Tabela 3.3-Fator de qualidade elétrico carregado Q_{ec} das amostras N9 e N10. | 61 |
| Tabela 3.4- Fator de qualidade elétrico carregado Q_C das amostras N11 e N7..... | 64 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 Objetivo geral..... | 6 |
| 2 FABRICAÇÃO DE MEMBRANA DE SILÍCIO PARA USO EM DETECTOR DE ONDAS GRAVITACIONAIS..... | 7 |
| 2.1 Ondas gravitacionais e sua detecção | 7 |
| 2.2 Fabricação de membranas ressonantes de silício para a segunda geração de transdutores do detector Mario Schenberg..... | 11 |
| 2.2.1 Metodologia..... | 12 |
| 2.2.1.1 Reconstrução dos reatores de corrosão..... | 12 |
| 2.2.1.2 Fabricação das membranas ressonantes | 16 |
| 2.2.1.3 Determinação da direção [110]..... | 22 |
| 2.2.2 Resultados obtidos..... | 25 |
| 2.3 Fabricação de membranas ressonantes de silício para uma nova geração de transdutores do detector Mario Schenberg..... | 28 |
| 2.3.1 Metodologia..... | 29 |
| 2.3.2 Resultados obtidos..... | 34 |
| 3 ESTUDO DO EFEITO DO NITRETO DE NIÓBIO SOBRE O FATOR DE QUALIDADE ELÉTRICO NOS TRANSDUTORES DO DETECTOR MARIO SCHENBERG | 37 |
| 3.1 Cavidades ressonantes e fator de qualidade..... | 37 |
| 3.2 Metodologia..... | 41 |
| 3.2.1 Preparação das amostras | 42 |
| 3.2.2 Processos baseados por plasma | 45 |
| 3.2.2.1 Implantação iônica por imersão em plasma (3IP) | 47 |
| 3.2.2.2 Processo 3IP de nitrogênio nas amostras (transdutores) de nióbio | 48 |
| 3.2.3 Medições de fator Q carregado..... | 51 |
| 3.3 Resultados obtidos para medições de ressonância e fator-Q carregado das cavidades..... | 56 |
| 4 CONCLUSÕES..... | 69 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 71 |
| ANEXO A..... | 79 |
| A.1) Limpeza química RCA: | 79 |
| A.2) Oxidação térmica: | 79 |
| A.3) Litografia: | 81 |
| A.4) Corrosão química em KOH (reator sem ultrassom):..... | 81 |
| A.5 Corrosão química em KOH (reator atlas 1.4): | 82 |

1 INTRODUÇÃO

Em virtude da sensibilidade do sistema de detecção e de questões ligadas ao avanço tecnológico, as tentativas de detecção das ondas gravitacionais foram iniciadas apenas cerca de cinquenta anos após sua previsão teórica, no momento da construção do primeiro detector do tipo massa ressonante por Weber em 1960. Este detector era composto por uma barra metálica cilíndrica maciça (feita basicamente de alumínio), suspensa à vácuo e ajustada para vibrar em ≈ 1 kHz ao ser atingida por uma onda gravitacional com frequência característica próxima da frequência de ressonância da barra cilíndrica. A conversão da energia mecânica de vibração em energia elétrica, para análise de dados, era feita através de sensores piezolétricos conectados em volta da barra ressonante cilíndrica.

Desde a fabricação do primeiro detector de ondas gravitacionais na década de 60, vários grupos de pesquisa ao redor do mundo vêm se dedicando ao desenvolvimento de sistemas com sensibilidade suficiente para detectar este tipo de radiação (PIZZELLA, 1997; AGUIAR et al., 2002; ASTONE, 2002; COCCIA et al., 1998; FROSSATTI et al., 1997).

Um grande passo dado para aumentar a sensibilidade dos sistemas que visam detectar tais ondas, foi a substituição dos sensores piezolétricos por dispositivos eletromecânicos supercondutores acoplados na antena ressonante, chamados de transdutores, que convertem a energia mecânica de vibração em sinais elétricos para posteriormente serem amplificados. No intuito de aumentar a sensibilidade destes transdutores, ressonadores secundários passaram a ser utilizados e as antenas ressonantes começaram a ser criogenicamente resfriadas (AGUIAR, 1990; BLAIR, 1991; TOBAR E BLAIR, 1995).

Apesar das ondas gravitacionais ainda não terem sido detectadas diretamente, há indícios da geração e propagação de tais ondas pelo espaço sideral (SCHUTZ, 2010). A redução do período orbital de sistemas binários de estrelas de nêutrons como o pulsar binário *PSR1913+16*, pode ser explicada pela emissão de ondas gravitacionais (KOKKOTAS, 2008; WEISBERG, 2005). Este pulsar binário foi descoberto por Hulse e Taylor em 1974 e abriu novas possibilidades para o estudo da gravitação. Esta descoberta rendeu a estes pesquisadores o prêmio Nobel de Física no ano de 1993. A taxa de decaimento do período orbital do sistema *PSR1913+16* condiz com a teoria da relatividade geral. Existem outras fontes candidatas a emissão de radiação gravitacional como sistemas binários constituídos

por buracos negros, anã-brancas, buraco negro/estrela de nêutron, etc. Além da órbita de sistemas binários, um outro processo que daria origem a tais ondas são as estrelas individuais em rotação assimétrica bem como fontes impulsivas provenientes de colapsos gravitacionais, levando ao surgimento de um buraco negro ou de uma estrela de nêutron (BLAIR, 1991). Além da radiação de fontes individuais, devem existir no universo ondas gravitacionais oriundas da superposição de sistemas individuais e também de processos fundamentais, como o Big Bang (SATHYAPRAKASH, 2009).

O primeiro detector de ondas gravitacionais foi construído por Joseph Weber (WEBER, 1960). Este detector era do tipo massa ressonante cilíndrico e consistia numa barra feita de uma liga de alumínio com 1,2 toneladas, suspensa e mantida à vácuo. Este detector possuía sensibilidade próxima de $h=10^{-13} \text{ Hz}^{-1/2}$ (SCHUTZ, 2010). Basicamente uma onda ao interagir com a barra iria produzir uma variação de comprimento (dl) em sua dimensão (l). Esta energia mecânica de vibração era transformada em energia elétrica através de sensores piezolétricos, onde o sinal elétrico gerado poderia ser armazenado e analisado (BLAIR, 1991). Joseph Weber em 1969, trabalhando paralelamente com dois detectores mantidos a uma distância aproximada de 1000 km, registrou eventos similares entre os dados gerados simultaneamente pelos dois detectores. Entretanto seus resultados nunca foram reproduzidos posteriormente. Em contrapartida, com os resultados do seu trabalho experimental, Joseph Weber alavancou o desenvolvimento tecnológico na corrida e na busca pela detecção das ondas gravitacionais (SCHUTZ, 2010).

“A pesquisa na busca pela detecção de ondas gravitacionais está ocorrendo em algumas frentes, utilizando as técnicas de interferometria laser de solo (e, no futuro, no espaço), massas ressonantes (barras e esferas), *pulsar timing arrays* e detecção do modo B da radiação cósmica de fundo em micro-ondas. Dentre estas, uma das mais promissoras é a técnica de interferometria laser implementada pelo projeto Advanced LIGO (aLIGO), que entrou novamente em “modo científico” de observação (chamado O1) em outubro de 2015, agora com uma sensibilidade que vai chegar a ser, em torno de 2022, de 10 vezes maior em amplitude de sinal que a versão anterior (LIGO), que quando parou de operar em 2010” (AGUIAR, 2015). A melhor sensibilidade alcançada pelo LIGO até o momento é de $10^{-23} \text{ Hz}^{-1/2}$. Desta forma, existe a possibilidade real de que vários eventos sejam registrados por ano. A sensibilidade atingida através das técnicas de interferometria a laser é diretamente proporcional ao comprimento de seus braços e à raiz quadrada da

potência do laser. Os detectores interferométricos apresentam a grande vantagem, sobre os de massa ressonante, de apresentarem uma banda larga de detecção, podendo varrer uma grande faixa de frequências.

“Na medida em que as ondas gravitacionais forem detectadas, as técnicas vitoriosas poderão ser implementadas no Brasil com muito mais certeza de sucesso, uma vez que elas se demonstraram eficazes. E a perspectiva de uma rede de observatórios contar com um observatório no Brasil (hemisfério sul) abre a possibilidade de investimento estrangeiro neste projeto, pelos países que já participam dessa rede” (AGUIAR, 2015).

Detectores do tipo massa ressonante esféricos prometem agregar diversas vantagens à busca por sinais de ondas gravitacionais. São mais baratos que os interferométricos, respondem sobre a quantização das ondas gravitacionais e enxergam direções e polarizações das ondas gravitacionais. Esta variedade de técnicas de detecção e esta rede de detectores espalhados pelo mundo visam em cooperação ampliar o espectro e as possibilidades de detecção das ondas gravitacionais. No Brasil, o grupo Gráviton, formado por pesquisadores do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), USP (Universidade de São Paulo) e colaboradores de diversas instituições nacionais e internacionais, projetou e construiu o primeiro detector de Ondas Gravitacionais brasileiro, o detector *Mario Schenberg* (AGUIAR, 1993; AGUIAR et al., 1999; AGUIAR et al., 2002).

O detector *Mario Schenberg*, atualmente se encontra localizado nas instalações do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP). Este detector basicamente é constituído de uma esfera maciça feita de uma liga cobre-alumínio (94%-6%), tem um diâmetro de 65 cm e uma massa aproximada de 1150 kg. Este equipamento foi projetado para atingir uma sensibilidade $h \approx 10^{-21} \text{ Hz}^{-1/2}$ numa faixa de frequência de $3200 \pm 200 \text{ Hz}$. Pretende-se observar, entre outros acontecimentos astrofísicos, os sinais impulsivos oriundos das fontes de ondas gravitacionais citadas acima. O detector *Mario Schenberg* vem sendo testado, não sendo atingida ainda a sensibilidade projetada (AGUIAR et al., 2008). Na última década, o trabalho do grupo Gráviton vem se focando na pesquisa e desenvolvimento de transdutores paramétricos em micro-ondas (AGUIAR et al., 2004; FURTADO; AGUIAR; ALMEIDA, 2006; BARROSO et al., 2004, 2005; ANDRADE et al., 2004; RIBEIRO et al., 2004).

Os transdutores paramétricos utilizados no detector *Mario Schenberg* são baseados no projeto do grupo de pesquisa da “University of Western Australia” (UWA) (BLAIR et al., 1995). Estes transdutores são do tipo *klystron* (cavidade reentrante) e são acoplados em nove pontos da esfera ressonante. Estas cavidades são feitas de nióbio (metal supercondutor) e integram o sistema de transdução eletromecânica (RIBEIRO et al., 2004). Os transdutores monitoram as vibrações da esfera ressonante. A frequência de operação do detector é centrada próxima de 3200 Hz.

Para que os transdutores utilizados no detector *Mario Schenberg* tenham uma boa resposta em sensibilidade, é fundamental que as cavidades reentrantes apresentem fator de qualidade elétrico (Q_e) o mais elevado possível. Foram obtidos Q_e 's $\approx 10^9$ em cavidades feitas de nióbio e fechadas por cristais de Safira na temperatura de 4,2 K (HAYS, 1994; TOBAR et al.; 2000).

Estas cavidades por sua vez devem ser fechadas por membranas com massa de 12,4 mg caso sejam de nióbio e 2,1 mg se de silício. O silício é o material que tem um dos maiores fatores de qualidade mecânica medido (aproximadamente 2 bilhões) perdendo apenas para a safira (10 bilhões). Além disso, o silício reúne propriedades importantes para o controle e obtenção das membranas: (i) micro usinagem através de corrosão anisotrópica (taxa de corrosão fortemente dependente da orientação cristalina); e, (ii) constante elástica dependente da temperatura. A única desvantagem do silício reside no fato de não ser supercondutor em baixa temperatura, mas que pode ser contornada através da deposição de material supercondutor como o próprio nióbio. A fabricação destas membranas e a adequada instalação das mesmas nos transdutores, assim como a otimização dos transdutores utilizando cavidades reentrantes de nióbio, apresentam grandes desafios (FURTADO, AGUIAR E ALMEIDA, 2006; BARROSO et al., 2004, 2005; RIBEIRO et al., 2004) que vêm a justificar o presente trabalho de doutorado.

As membranas (com massas finais de 2,1 mg) que fecham as cavidades reentrantes de nióbio, foram encomendadas pela Divisão de Astrofísica do INPE levando-se em conta as limitações tecnológicas para sua fabricação, optando-se por fazê-las a partir de lâminas de silício micro usinadas neste trabalho de doutorado através de um processo químico desenvolvido e testado durante o trabalho de mestrado no Laboratório Associado de Materiais (LAS/INPE) (FRANÇA E SENNA, 2003).

Com relação às cavidades reentrantes de nióbio, trabalhos anteriores (FURTADO 2009, LEANDRO 2013) ressaltam a necessidade de realizar um tratamento adequado em suas superfícies para otimizar seu fator Q elétrico. O material supercondutor escolhido, no caso o nióbio, deve ser o mais puro possível e toda sujeira e contaminação superficial deve ser removida. O nióbio assim como todos os metais, oxida quando exposto a atmosfera, o óxido nativo formado (NbO_2 , Nb_2O_5) possui propriedades químicas/elétricas indesejáveis, sendo necessário à sua remoção da superfície.

Na presença de água e a temperatura ambiente, o nióbio oxida e o óxido formado (NbO_2 , Nb_2O_5) satura após formar uma camada de 6 *nm* de espessura (GRUNDNER, 1984). Esta rápida oxidação do nióbio em meio úmido é diferente quando exposto a atmosfera, levando alguns dias para a oxidação saturar. O fator Q elétrico da cavidade reduz consideravelmente com a presença deste óxido nativo na superfície do nióbio.

A remoção deste óxido pode ser realizada através de um tratamento químico superficial adequado. Entretanto, para evitar novamente a formação deste óxido nativo, é necessário passivar a superfície após este tratamento químico. Existem várias técnicas para passivação da superfície do nióbio e a mais comumente utilizada é a anodização (CIOVATI, KNEISEL, 2006). Entretanto, como citado acima, mesmo o óxido anódico apresenta desvantagens de ordem elétrica e química com o passar do tempo. Para o processo de passivação da superfície do nióbio foi proposto neste trabalho a obtenção de nitreto de nióbio (NbN) como uma alternativa para este problema. O grupo de Pesquisa 3IP do Laboratório Associado de Plasma (LAP/INPE), conseguiu resultados promissores na obtenção de nitreto de nióbio através do processo de implantação iônica de nitrogênio em alta temperatura a partir de amostras de nióbio de alta pureza (OLIVEIRA et al., 2013) e suas propriedades tribológicas foram estudadas. O nitreto de nióbio, ao contrário do óxido de nióbio, apresenta comportamento supercondutor a baixas temperaturas e uma excelente resistência a oxidação, características importantes para obtenção de um alto fator de qualidade elétrico. O NbN oxida no ar somente a partir de 800° C (TOTH, 1971).

Este nitreto de nióbio pode ser obtido através do processo de implantação iônica por imersão em plasma (3IP), em que a amostra de nióbio é literalmente imersa num plasma de nitrogênio e íons deste plasma, carregados positivamente, são atraídos em alta velocidade pela amostra por meio da aplicação de uma alta tensão pulsada negativa sobre

a mesma. O Grupo de pesquisa 3IP do Laboratório Associado de Plasma tem ampla experiência neste procedimento. A modificação superficial das cavidades reentrantes dos transdutores do detector *Mario Schenberg* através da obtenção do nitreto de nióbio, oferece uma proposta inovadora e original no intuito de otimizar o efeito de supercondutividade na cavidade reentrante de nióbio por meio do presente trabalho de doutorado.

Outras ações em paralelo estão sendo propostas pelo grupo Gráviton na busca pela detecção de ondas gravitacionais. Uma das ações é a transferência da antena de ondas gravitacionais *Mario Schenberg* do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP), em São Paulo, para o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em São José dos Campos, e o seu aperfeiçoamento, para deixá-la com sensibilidade suficiente para detecção.

Toda parte experimental deste trabalho de doutorado foi realizada nas instalações do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), mais especificamente no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS/INPE); na Divisão de Astrofísica (DAS/INPE); no Laboratório Associado de Plasma (LAP/INPE); no Laquatec e no Laboratório principal da Química, ambos laboratórios pertencentes ao Setor de Circuito Impresso do INPE. O corpo principal desta tese foi dividido em 4 capítulos. No capítulo 2 é apresentada a fabricação de membranas de silício para uso no Detector de Ondas Gravitacionais *Mario Schenberg* e no capítulo 3 é apresentado o estudo realizado para compreender o efeito do nitreto de nióbio sobre o Fator de Qualidade Elétrico (Q_e) nos transdutores deste detector.

A conclusão e sugestões para trabalhos futuros são expostas no capítulo 4. Este trabalho de Doutorado foi financiado pela Secretaria da Educação do Estado de São Paulo através do Programa Bolsa Mestrado&Doutorado.

1.1 Objetivo geral

Fabricação de membranas de silício para fechar as cavidades reentrantes dos transdutores do Detector de Ondas Gravitacionais *Mario Schenberg* e usinagem de cavidades reentrantes (klystron) de nióbio para verificação do efeito do nitreto de nióbio sobre o fator de qualidade elétrico destas cavidades.

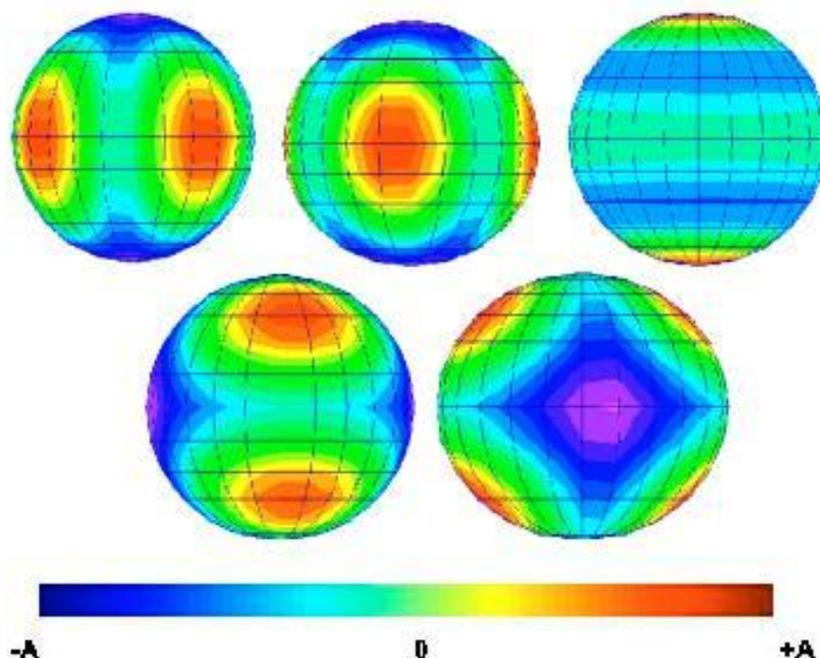
2 FABRICAÇÃO DE MEMBRANA DE SILÍCIO PARA USO EM DETECTOR DE ONDAS GRAVITACIONAIS

2.1 Ondas gravitacionais e sua detecção

Existe atualmente um projeto em andamento na DAS/INPE, visando à detecção das ondas gravitacionais, previstas por Einstein (1916) através da teoria da relatividade (ANDRADE, 2004). Estas ondas possuem amplitudes extremamente pequenas ($h < 10^{-18}$) e densidades de energia bem altas. Ao interagir com o detector, tais ondas podem induzir uma alteração dl na dimensão deste detector. A sensibilidade de um detector por sua vez é dada aproximadamente por $h = dl/l$ onde l é a dimensão do detector. Até aqui as ondas gravitacionais têm sido constatadas somente indiretamente. Diferente da Física Newtoniana, que encara o espaço sendo um meio infinitamente rígido, na teoria da relatividade o espaço é considerado como um meio dinâmico e deformável, sendo possível prever tais ondas se propagando neste meio.

O detector de ondas gravitacionais que está sendo construído pelo grupo GRÁVITON da DAS/INPE, é do tipo massa ressonante esférico, baseado na detecção de amplitudes minúsculas (subatômicas) de cinco modos quadripolares de vibração mecânica de uma esfera sólida de metal de 65 cm de diâmetro. Estes modos de oscilações podem atuar como antenas independentes, orientadas em diferentes direções (ver Figura 2.1).

Figura 2.1 - Os cinco modos quadripolares degenerados de uma esfera.

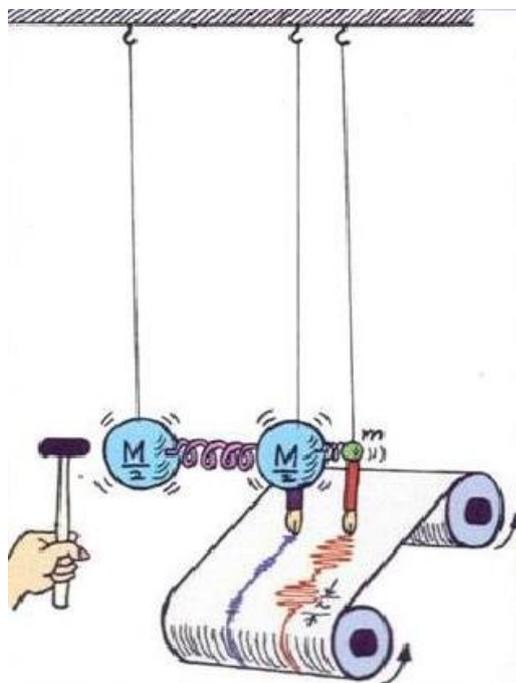


O movimento radial de cada modo está representado de acordo com a escala de cores acima.

Fonte: Extraída de Andrade (2004).

Essas amplitudes são medidas em nove pontos sobre a esfera. Em cada um destes pontos, a esfera é acoplada a uma malha mecânica de ressonadores, até um estágio final, onde a amplitude da vibração é medida eletromagneticamente. Esta malha mecânica de ressonadores pode ser entendida como um sistema massa-mola de dois modos (transdutor-amplificador) que são utilizados para aumentar a amplitude de vibração da esfera ao ser atingida por uma onda gravitacional. Na Figura 2.2 é ilustrado, de forma conceitual, o princípio de funcionamento de um sistema composto por dois osciladores massa-mola. Nesta ilustração, a massa maior, ao ser perturbada, começa a oscilar numa determinada frequência com amplitude pequena e a massa menor então vibra na mesma frequência, mas com uma amplitude bem maior (amplificação).

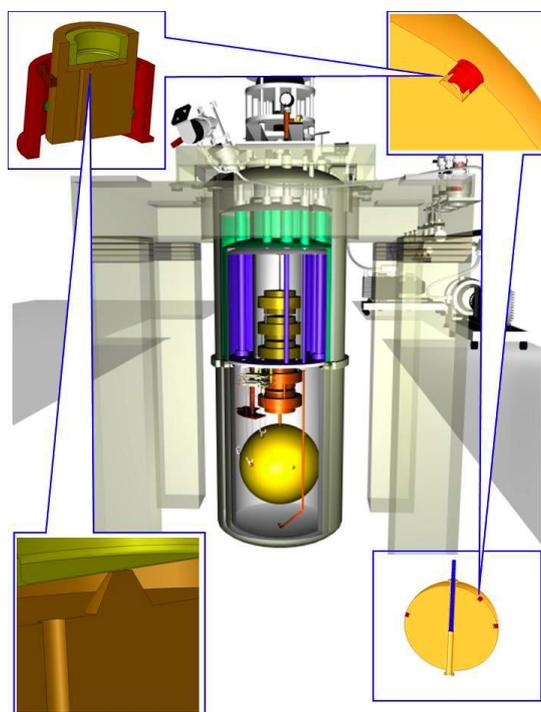
Figura 2.2 – Princípio de funcionamento de um sistema composto por dois osciladores massa-mola.



Fonte: Extraída de Andrade (2004).

O Detector *Mario Schenberg* (ver Figura 2.3), que está sendo construído pelo grupo GRÁVITON, basicamente consiste de uma massa ressonante (esfera) e de nove transdutores paramétricos do tipo cavidade reentrante para monitorar seus modos fundamentais de vibração. Quando acoplado à antena (esfera), o sistema transdutor-esfera funcionará como um sistema de osciladores massa-mola com três modos, onde o primeiro modo será constituído pela antena, com massa efetiva da ordem de 287,5 kg; o segundo modo será constituído pela própria estrutura mecânica do transdutor, com massa de 25g; e o terceiro modo será constituído por uma membrana que fechará a cavidade reentrante do transdutor, com massa de 2,1 mg (caso seja de silício) ou 12,4 mg (se de nióbio) e oscilará em 3200 Hz.

Figura 2.3 – Detector *Mario Schenberg*



Fonte: Extraída de Furtado (2009).

As membranas de silício podem representar um importante componente na modulação dos sinais eletrônicos injetados na cavidade do transdutor. Como parte do sistema de três modos de oscilação, elas deverão possuir, quando resfriadas, uma frequência de ressonância em 3200 Hz, assim como os transdutores e a esfera.

As dimensões dos dispositivos estabelecidas por condições de contorno pré-definidas pelo Grupo Gráviton da DAS foram: lado da ordem de 10 mm, lado da membrana da ordem de 8 mm e espessura de 24,5 μm . Com estas condições de contorno a membrana deve oscilar em 3200 Hz. A frequência de ressonância da membrana (f_0) é diretamente proporcional à sua espessura.

Na seção 2.2 é mostrada a fabricação de membranas ressonantes de silício para a segunda geração de transdutores e na seção 2.3 é mostrada a fabricação de membranas ressonantes de silício para uma nova geração de transdutores do Detector de ondas gravitacionais *Mario Schenberg*.

2.2 Fabricação de membranas ressonantes de silício para a segunda geração de transdutores do detector Mario Schenberg

As membranas da segunda geração de transdutores do detector *Mario Schenberg* são dispositivos inteiramente fabricados em silício monocristalino, cada um se constitui de uma membrana quadrada engastada em uma moldura e contem no centro uma região espessa. Foram fabricados por encomenda da Divisão de Astrofísica do INPE para uso no detector de Ondas Gravitacionais *Mario Schenberg*.

Estes dispositivos micro-mecânicos foram usados para comporem o último estágio de amplificadores mecânicos formados por uma sequência de 3 osciladores mecânicos acoplados. O primeiro estágio é uma esfera de cobre-alumínio (94% - 6%) maciça de 65 cm de diâmetro, que deve vibrar em resposta à passagem de ondas gravitacionais. As dimensões dos dispositivos estabelecidas por condições de contorno pré-definidas pelo Grupo Gráviton da DAS foram: lado da ordem de 10 mm, lado da membrana da ordem de 8 mm. Foram fabricados dispositivos com membranas de espessura 18, 23 e 29 μm , e regiões espessas centrais de aproximadamente 2,5 e 3 mm de lado. Os dispositivos foram caracterizados pela DAS para uso na segunda geração de transdutores do detector *Mario Schenberg*. As dimensões levaram, portanto, a razões de aspecto largura/espessura bastante grandes.

Os dispositivos foram fabricados em lâminas de silício (100) com área de 3,14 in², sete por lâmina, além de duas regiões contendo estruturas para controle do processo de fabricação. Foram usados métodos tradicionais de fabricação micro-mecânica em silício monocristalino (PETERSEN, 1982), especificamente corrosão química em KOH, mascarada por óxido térmico; oxidação em vapor d'água para crescimento do óxido; e litografia de ultravioleta, tanto simples, quanto de dupla face (por radiação de infravermelho). As máscaras foram desenhadas em software e fotolitos impressos no “bureau” de impressão “Tachion” em S. José dos Campos. Os fotolitos foram depois foto-reduzidos 10X para a fabricação de fotomáscaras de 2” de lado.

Todos os processos foram feitos no Laboratório de Micro-mecânica do Laboratório de Sensores e Materiais-LAS no INPE, exceto pela foto-redução das máscaras, feita no

Laboratório de Microeletrônica-LME da USP, usando consumíveis fornecidos pelo Laboratório de Micro-mecânica do LAS.

A primeira etapa de fabricação, após uma oxidação inicial de 0,33 μm de espessura, foi criar um padrão de referência preciso para a orientação dos lados dos quadrados com as direções $\langle 110 \rangle$ do silício, usando um método bem estabelecido (BELOTO, CLOSS, SENNA, SOUZA, 1988). As demais etapas consistiram primeiro em uma corrosão por uma face para criar cavidades rasas de controle, com profundidade igual à espessura desejada para as membranas, e trincheiras de separação para dar acabamento chanfrado aos dispositivos finais; e depois uma corrosão pelo outro lado da lâmina, para formar as membranas e chanfros inferiores. Esta última corrosão foi mascarada por óxido de espessura inicial de 1,3 μm , e foi interrompida quando o fundo da cavidade feita por esta corrosão encontrou o fundo das cavidades de controle, deixando somente um filme de óxido suspenso que é bem fino ($\sim 0,15 \mu\text{m}$) comparado à espessura da lâmina ($\sim 260 \mu\text{m}$).

A seguir, os dispositivos individuais foram separados por corte em serra de disco. Toda metodologia é descrita a seguir.

2.2.1 Metodologia

2.2.1.1 Reconstrução dos reatores de corrosão

Foram reconstruídos dois reatores para corrosão química de silício em KOH, o primeiro para ser usado nas corrosões com ultrassom e o segundo nas corrosões sem ultrassom. O primeiro reator é o mesmo que foi utilizado no trabalho de mestrado, com algumas modificações. Este reator é constituído de um copo de pyrex de 1 litro, imerso em um banho ultrassônico com capacidade de 4 litros, potência 240 W e frequência acústica de 25 kHz. Neste banho, ao redor do copo circula água cuja temperatura é controlada com precisão de 0,2 °C por um banho termostático recirculante externo (Fisher Scientific).

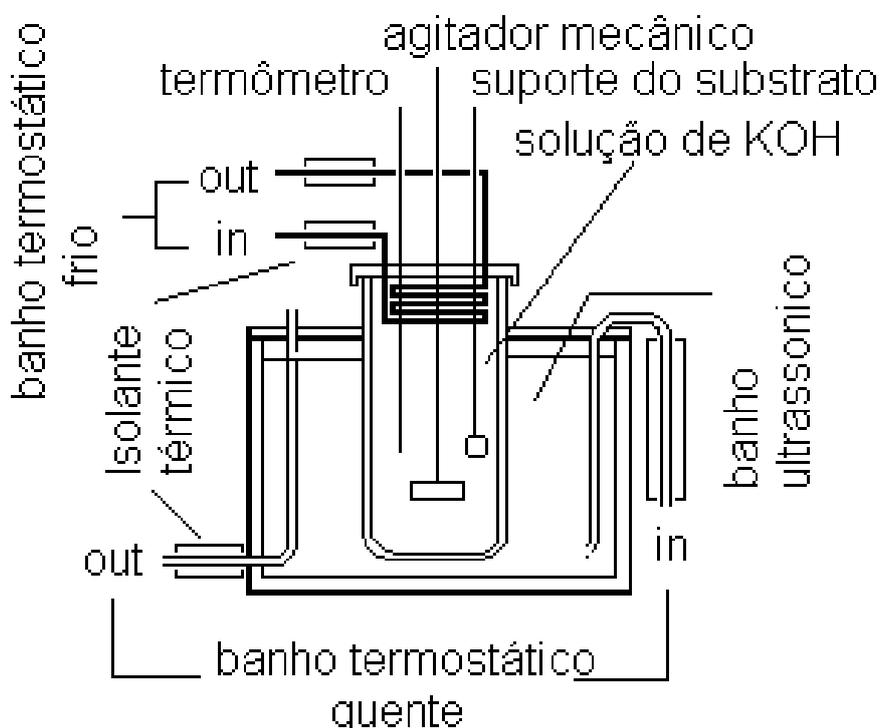
As mangueiras externas de conexão deste banho foram isoladas termicamente para diminuir as perdas de calor e facilitar o controle da temperatura. O copo é provido de uma tampa à qual é afixado um sensor de temperatura tipo Pt-100 (posicionado à mesma altura do centro da amostra), um suporte para amostra e uma serpentina de condensação, na qual

circula água a 10 °C, proveniente de outro banho termostático externo (Quimis). A função da serpentina de condensação é minimizar a perda de solução ou a variação de sua concentração, por evaporação.

A solução de KOH é agitada por um agitador rotativo imerso, tanto em corrosões com ultrassom, quanto naquelas sem ultrassom. O agitador rotativo original foi substituído por um agitador 710 da Fisatom.

A fonte de ultrassom foi fixada na parede lateral da capela onde fica a bancada de corrosão para otimizar o espaço ocupado por todo sistema. As mangueiras de circulação foram adaptadas para receber outro reator, descrito a seguir. O arranjo original do reator de corrosão com ultrassom é mostrado na Figura 2.4:

Figura 2.4 - Esquema do reator de corrosão com ultrassom.



Fonte: Produção do Autor.

O reator sem ultrassom (utilizado para fabricação da membrana ressonante) foi montado de modo a compartilhar com o outro reator, tanto o banho termostático frio(Quimis) quanto o banho termostático quente (Fisher Scientific). A saída da serpentina de condensação do reator com ultrassom foi conectada na entrada da serpentina de condensação do reator sem ultrassom. Para esta conexão foram utilizados engates rápidos e tubos de polietileno.

O reator sem ultrassom, que tem a vantagem de ser transparente, é constituído de um copo interno de pyrex de 1 litro (que contém a solução de KOH) contido num copo de pyrex de 2 litros usado para circulação do banho termostático quente. Para agitação da solução foi comprado um agitador 752 da Fisatom (sem aquecedor), que também é usado como suporte para o reator. O fundo do copo interno foi arredondado para facilitar o uso do agitador magnético. Para manter e fixar o copo de 1 litro dentro do copo de 2 litros foi necessário fabricar uma base e uma tampa em polipropileno. Para circulação do banho quente foi necessário soldar dois bicos de pyrex no copo externo do reator. Os serviços de vidraria foram realizados na Oficina de Vidros do ITA/CTA.

Para a conexão do banho quente com o copo externo foram usadas mangueiras de silicone e conectores de alumínio. Estas mangueiras também foram isoladas termicamente. A mangueira de entrada do banho quente nos dois reatores é a mesma.

O copo interno também é provido de uma tampa na qual são fixados os seguintes acessórios: dois suportes de amostra, serpentina de condensação e um sensor de temperatura que é o mesmo usado no reator com ultrassom. Os suportes de amostra foram usinados em Teflon e foram projetados de modo a receber amostras com área de 1,77 e 3,14 in². A foto do arranjo final dos dois reatores é mostrada na Figura 2.5:

Figura 2.5 – Foto do arranjo final dos dois reatores.



Reator amarelo: com ultrassom; Reator transparente: sem ultrassom

Fonte: Produção do Autor.

Após a montagem do reator sem ultrassom foram realizados vários testes para avaliar condições de circulação, agitação e para a detecção de vazamentos. Para isso foram feitas corrosões em água à 72°C para simular todo o processo de corrosão.

A última etapa da fabricação da membrana ressonante era controlada pela taxa de corrosão do silício. O ponto final da corrosão era identificado no momento em que reapareciam aberturas em regiões previamente corroídas na outra face da lâmina. É por esta razão que foi usado o reator com paredes transparentes (pyrex), para facilitar a visualização deste momento.

A seguir é apresentada a metodologia usada na fabricação da membrana ressonante com o uso do reator mostrado na figura 2.5.

2.2.1.2 Fabricação das membranas ressonantes

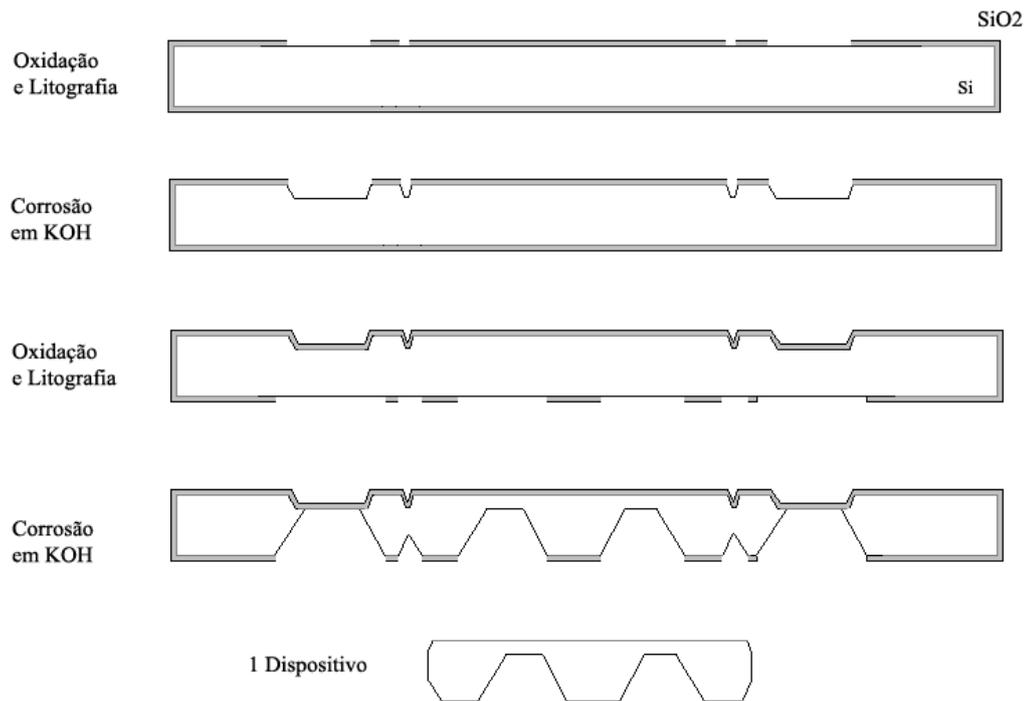
O processo de fabricação da membrana ressonante consistiu em etapas de fabricação como oxidação térmica, litografia ótica e corrosão química em KOH. Todo o processo de fabricação é ilustrado de modo bem resumido na figura 2.6 (vista em corte). Nesta figura não é mostrada a etapa de determinação da direção [110] do silício. Na seção 2.2.1.3 é descrito o resultado e a estratégia escolhida na determinação desta direção.

Como mostrado na Figura 2.6, a primeira etapa foi a oxidação térmica do silício com posterior litografia ótica para abertura de janelas no óxido. A segunda etapa foi a corrosão do silício em solução KOH 30% água +Isopropanol usando o óxido de silício como máscara. Esta corrosão era anisotrópica e as cavidades obtidas possuíam geometria bem definida. Esta etapa teve como finalidade definir a espessura da membrana (da ordem de 28 μm). A seguir foi feita uma nova oxidação seguida da segunda litografia. O óxido obtido (1,5 μm) era bem mais espesso que o anterior para resistir à última corrosão (profunda). Esta litografia foi feita no outro lado da lâmina para abertura de janelas no óxido que definem as regiões de corrosão para a obtenção dos dispositivos.

A última etapa foi a corrosão do silício em KOH e o final da mesma é identificado no exato momento em que a lâmina é perfurada pelo encontro do fundo da cavidade de corrosão com o fundo da cavidade que se encontra do outro lado da lâmina. Na verdade, nesta região de perfuração sobra somente um óxido suspenso que é bem fino ($\sim 0,15\mu\text{m}$) comparado à espessura da lâmina ($\sim 240\mu\text{m}$). Na Figura 2.6 é mostrada somente a obtenção de um dispositivo, na realidade, por cada lâmina são processados 7 dispositivos.

Na figura 2.7 é ilustrada a simulação da corrosão de uma lâmina com os sete dispositivos após todo processamento descrito acima e os detalhes do processamento são mostrados a seguir.

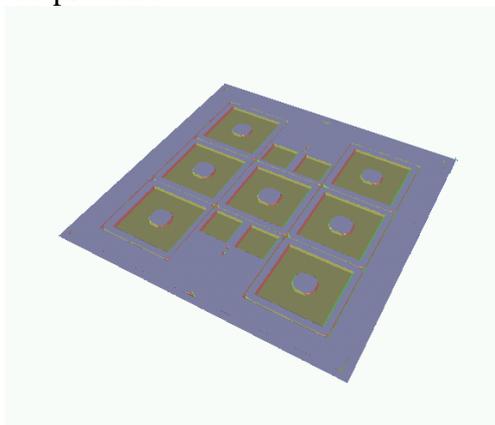
Figura 2.6 – Etapas de processo na fabricação da membrana ressonante.



Vista em corte e fora de escala. Nesta figura é mostrada apenas a obtenção de 1 dispositivo (por lâmina são obtidos 7 dispositivos). Aqui não é mostrada a etapa de determinação da direção [110] do silício, anterior a todas as etapas.

Fonte: Produção do Autor.

Figura 2.7 – Ilustração de simulação da corrosão de uma lâmina com 7 membranas após todas etapas de processo.



OBS: Na realidade a lâmina é circular e não quadrada.

Fonte: Produção do Autor.

Para a fabricação da membrana foi utilizado um lote de 7 amostras: 5 lâminas de silício ($3,14 \text{ in}^2$ de área, tipo n e resistividade (ρ) entre 1 e $2 \Omega.\text{cm}$) e duas lâminas de teste (uma de $1,77 \text{ in}^2$ e outra de $3,14 \text{ in}^2$). A espessura no centro de cada lâmina foi medida com o auxílio de um micrômetro de mesa Mitutoyo. Em seguida, cada lâmina foi identificada com um número em suas costas por meio de uma ponta adiamantada. A espessura e identificação de cada lâmina são mostradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Espessura medida no centro de cada lâmina.

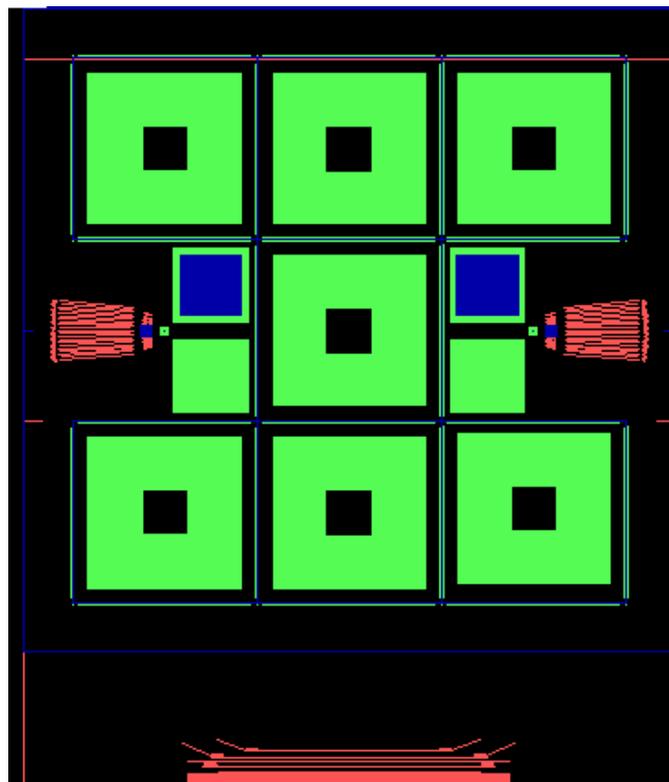
| IDENTIFICAÇÃO | ESPESSURA (μm) |
|----------------------|---|
| M1 | 266,0 |
| M2 | 264,5 |
| M3 | 263,0 |
| M4 | 263,0 |
| M5 | 262,0 |
| T1 | 338,0 |
| T2 | 273,0 |

Fonte: Produção do Autor.

Em seguida as amostras passaram por limpeza química RCA completa e foram oxidadas à 1100° C durante 22 min, para obter uma camada de óxido de silício com espessura de 0,35µm. Esta camada tem como objetivo mascarar a corrosão do silício em KOH. O procedimento da limpeza RCA é descrito no anexo A.1 e o procedimento da oxidação térmica é descrito no anexo A.2.

Na Figura 2.8 é mostrado o projeto em três níveis das três máscaras de fotogração usadas durante a fabricação da membrana. Cada nível é representado por uma cor. Estas máscaras foram projetadas através do programa Tango. Na realidade as máscaras são de campo escuro e as partes coloridas da Figura 2.8 correspondem às regiões transparentes de cada máscara, através das quais o resiste é exposto pela luz ultravioleta.

Figura 2.8- Projeto das máscaras de fotogração.



Nível 1(cor vermelha): Máscara ALIN; Nível 2(cor azul): Máscara RUAS; Nível 3 (cor verde): Máscara CAV.

Fonte: Produção do Autor.

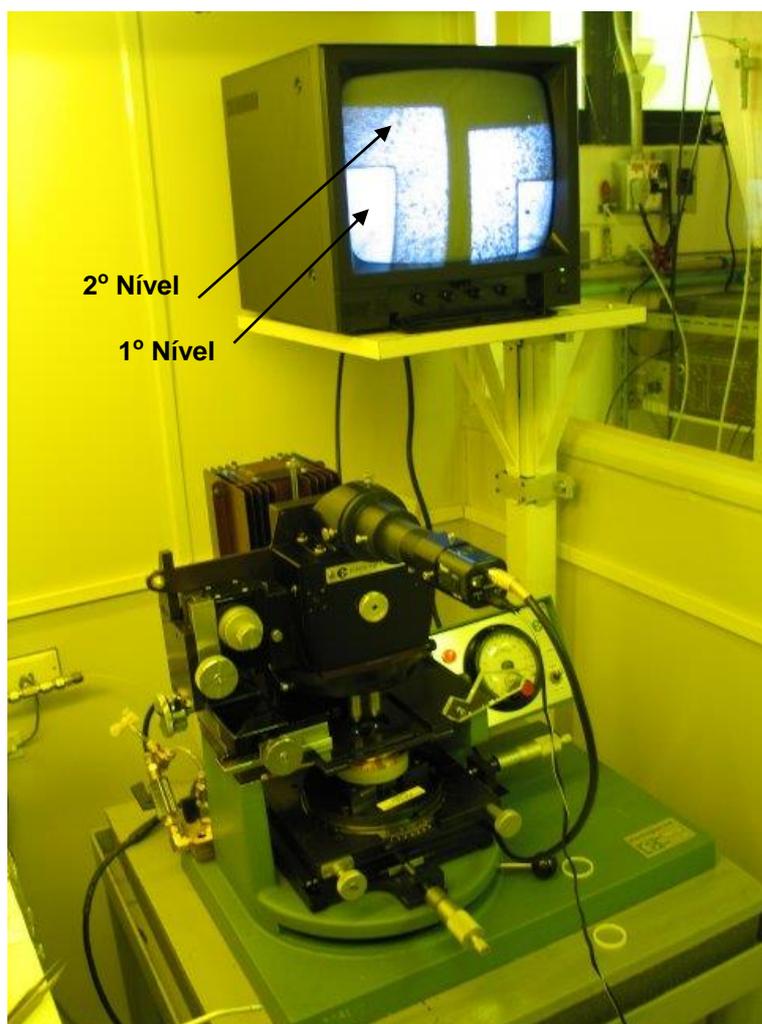
Após a 1ª oxidação, estas amostras passaram pelo processo de litografia para serem abertas janelas no óxido através da corrosão em solução tampão de HF (BOE). O óxido das costas foi protegido com resiste antes da abertura das janelas. O procedimento de litografia é descrito no anexo A.3. Esta 1ª litografia (Nível 1) tem como objetivo transferir para o óxido o padrão contido na máscara de projeto (máscara ALIN), para determinação da direção [110] do silício. O projeto da máscara ALIN é mostrado na Figura 2.8 (padrões em vermelho). Este primeiro nível foi fotografado na face polida das lâminas e o chanfro de cada lâmina foi alinhado com o padrão inferior da máscara ALIN (traços vermelhos na parte inferior da figura 2.8). Note que existem marcas para lâminas de diâmetros diferentes. Após a Litografia as amostras foram inspecionadas com auxílio de um microscópio ótico Olympus BH2-UMA. Foi usado um filtro amarelo para evitar que o resiste se sensibilizasse com a iluminação do microscópio, pois o resiste também é fotossensível a comprimentos de ondas de parte do espectro visível (violeta-azul).

Em seguida as amostras foram corroídas a 72° C durante 30 min. e 37s numa mistura (S1) de isopropanol + KOH na seguinte proporção: 160g (IPA): 800g (solução de KOH 30% em água, titulada com solução-padrão de HCl 0,2 N). Esta mistura S1 foi caracterizada no trabalho de mestrado (FRANÇA 2003) e resulta num bom acabamento da superfície corroída do silício e boa seletividade em relação ao óxido. A taxa de corrosão [$R_{Si} = (0,6533 \pm 0,007) \mu\text{m}$; $R_{SiO_2} = (2,646 \pm 0,040) \text{nm}$] desta solução também foi caracterizada no trabalho de mestrado. Este tempo foi escolhido para resultar numa profundidade de 20 μm e para determinar a direção [110] do silício. O resultado desta determinação é mostrado no capítulo seguinte. O procedimento da corrosão é descrito no anexo A.4.

Uma vez determinada a direção [110] de cada lâmina, deu-se início à 2ª litografia (Nível 2 – máscara RUAS) para obtenção da espessura da membrana. A máscara Ruas foi então alinhada com os padrões no silício provenientes da 1ª litografia. O projeto da máscara RUAS é mostrado na Figura 2.8 (padrões em azul). Cada lâmina contém 7 dispositivos. Em alguns casos foram feitas fotografagens na face polida e em outros na face rugosa (oposta aos padrões do 1º nível). No primeiro caso o processo de alinhamento foi aquele descrito anteriormente. Já no segundo caso foi necessário realizar o alinhamento com o uso de luz infravermelha. Isto é possível devido ao fato do silício ser transparente ao

infravermelho. Este acessório da fotoalinhadora foi implementado recentemente no LAS por José Roberto S. Senna e consiste basicamente em uma fonte de corrente, LEDs de infravermelho e uma câmera CCD sensível ao infravermelho. Na Figura 2.9 é mostrada uma foto da fotoalinhadora Electroglas 360 com o sistema de alinhamento por infravermelho.

Figura 2.9 – Fotoalinhadora e sistema de alinhamento por infravermelho.



Fonte: Produção do Autor.

Após a fotogração, as costas das amostras foram protegidas com resiste e em seguida foram abertas janelas no óxido em solução de HF 2% em água.

Em seguida as amostras foram corroídas novamente utilizando a mistura S1 à 72° C. Os tempos foram escolhidos para resultar em profundidades de corrosão de 18, 23 e 28 μm .

Cada profundidade, após a última corrosão, representará a espessura final da membrana de cada dispositivo. As medidas de profundidade após a corrosão são mostradas na seção 2.2.2.

Após a corrosão, o óxido foi removido de todas as lâminas e estas foram em seguida oxidadas à 1100°C durante 4h10min, para obter um óxido de 1,3 µm. Este óxido é espesso para resistir à última corrosão em KOH (corrosão profunda).

Em seguida foi dado início à 3ª e última litografia (Nível 3) para obtenção da membrana ressonante. Foi gravada a máscara CAV no lado oposto ao da máscara Ruas. O projeto da máscara CAV é mostrado na Figura 2.8 (padrões em verde).

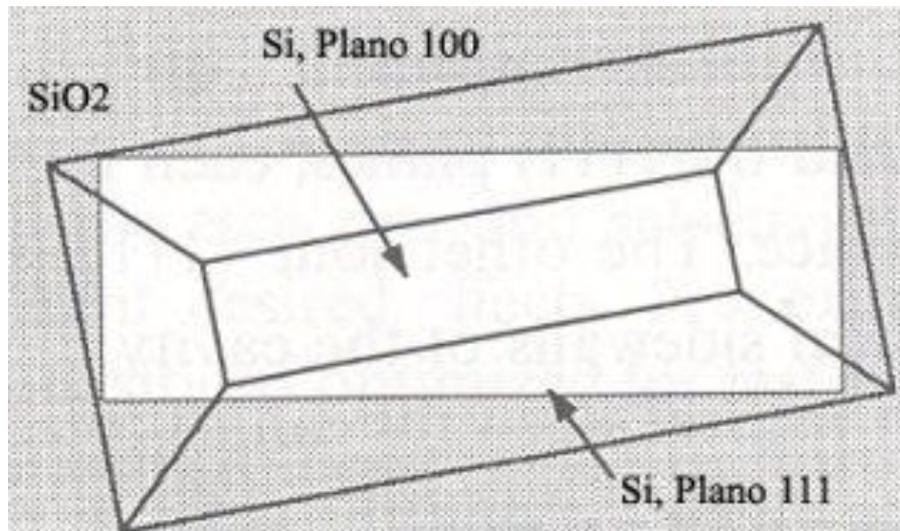
Após a fotografação as costas das amostras foram protegidas com resiste e em seguida foram abertas janelas no óxido em HF. Em seguida foi realizada a última corrosão, utilizando a mistura S1 à 72°C durante ~ 6 h para obtenção das membranas.

Na seção seguinte são mostrados os resultados obtidos na etapa de determinação da direção [110] do silício bem como as medidas de espessura e de profundidade e por último uma foto de uma lâmina com 7 membranas ressonantes.

2.2.1.3 Determinação da direção [110]

Para garantir um preciso controle dimensional das membranas é necessário alinhar cuidadosamente os padrões da máscara com a direção [110] do silício. Cada lâmina de silício possui de fábrica um chanfro alinhado nesta direção. Se por ventura o chanfro da lâmina não estiver exatamente nesta direção ou houver erros de alinhamento entre a máscara e o chanfro, as cavidades resultantes não estarão alinhadas com os padrões transferidos para o óxido (isto é ilustrado na Figura 2.10). Devido a este fato surgiu a necessidade de escolher uma estratégia para determinar esta direção para poder alinhar corretamente todos os níveis de fotografação, principalmente no alinhamento com infravermelho.

Figura 2.10– Desalinhamento entre o padrão de óxido e a direção [110] do silício.



A direção [110] é paralela às arestas da cavidade (linha preta escura).

Fonte: Figura adaptada da referência 10.

A estratégia escolhida para determinar esta direção foi abrir várias janelas no óxido com inclinação defasada de 1/2 grau de uma janela para outra janela. Estas janelas foram introduzidas através da máscara ALIN (ver Figura 2.8) e juntas dão a forma de uma “vassoura” (este padrão é repetido na outra borda oposta da máscara). Depois de abertas as janelas no óxido, as amostras foram corroídas em KOH (mistura S1) à 72° C para obter uma profundidade de corrosão de silício de ~20 µm. Após a corrosão, a direção [110] foi identificada na cavidade que estava alinhada com a janela do óxido.

Na Figura 2.11 é mostrado o aspecto da amostra M2 após a corrosão. Nesta imagem de MEV é possível notar que a cavidade orientada à 0° é a direção [110], portanto concluímos que o chanfro desta amostra realmente estava orientado na direção [110], pois inicialmente a máscara ALIN foi alinhada com o chanfro da lâmina. Todas as outras cavidades têm paredes com degraus e arestas serrilhadas devido ao desalinhamento.

Figura 2.11 – Cavidades resultantes da corrosão da amostra M2, utilizando a máscara ALIN.

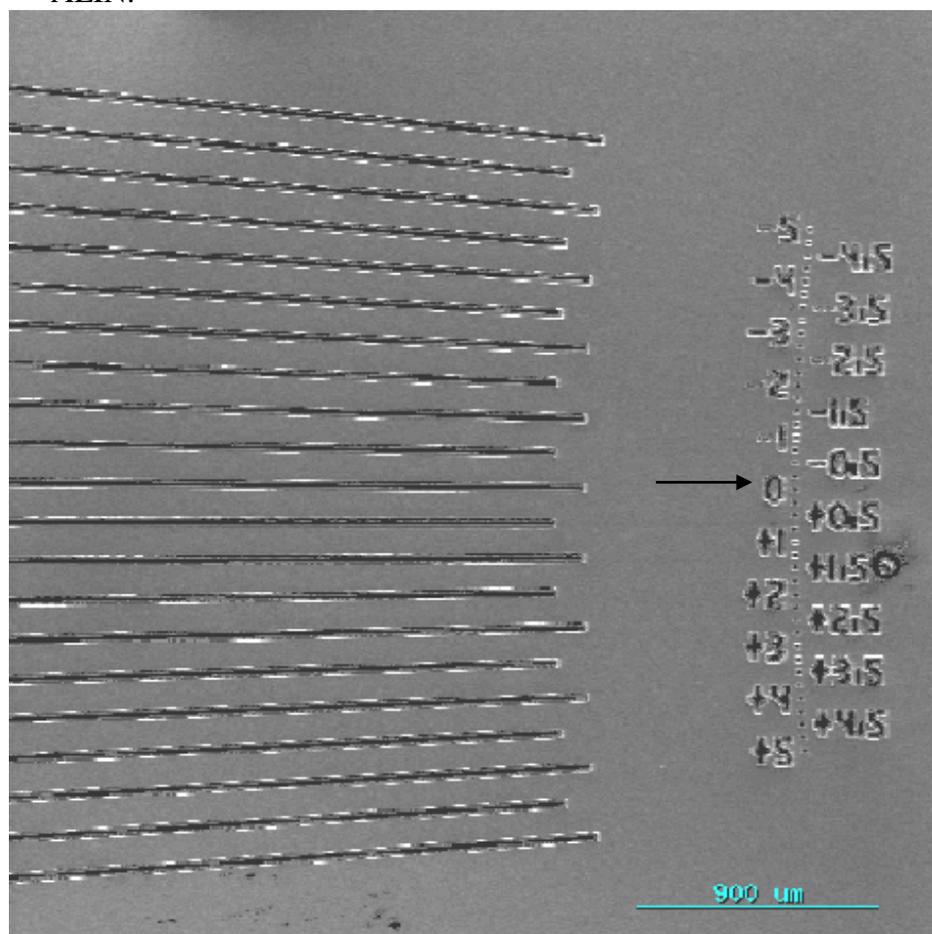


Imagem de MEV com aumento de 35 vezes. Note que a direção [110] é a direção correspondente a cavidade inclinada a 0° do chanfro [números (cavidades) do lado esquerdo da imagem].

Fonte: Produção do Autor.

Todas as amostras, com exceção da amostra M1, estavam com seus chanfros orientados na direção correta [110]. O chanfro da amostra M1 estava defasado de $1,5^\circ$ em relação à direção [110].

2.2.2 Resultados obtidos

Após a segunda corrosão (que definiu a espessura da membrana) foram realizadas medidas de espessura de lâmina e de profundidade de corrosão. Para as medidas de espessura, utilizamos um perfilômetro Alpha-Step 500. Foram realizadas 4 medidas em cada amostra, cada medida correspondendo à média aritmética de 3 varreduras de degrau.

Na tabela 2.2 são mostrados os valores médios de espessura e de profundidade para cada lâmina. Cada valor nesta tabela corresponde a uma média de quatro medidas, uma em cada ponto cardeal da lâmina. Infelizmente, pôr motivos técnicos de manuseio, quebraram 3 (M5, T1 e T2) das 7 lâminas processadas.

Tabela 2.2 – Espessura de lâmina e profundidade de corrosão.

| AMOSTRA | ESPESSURA DA LÂMINA (μm) | PROFUNDIDADE (μm) |
|----------------|---|--|
| M1 | (268 \pm 4) | (21,44 \pm 0,09) |
| M2 | (261 \pm 5) | (29,25 \pm 0,06) |
| M3 | (263 \pm 2) | (18,53 \pm 0,11) |
| M4 | (262 \pm 2) | (23,32 \pm 0,04) |

Fonte: Produção do Autor.

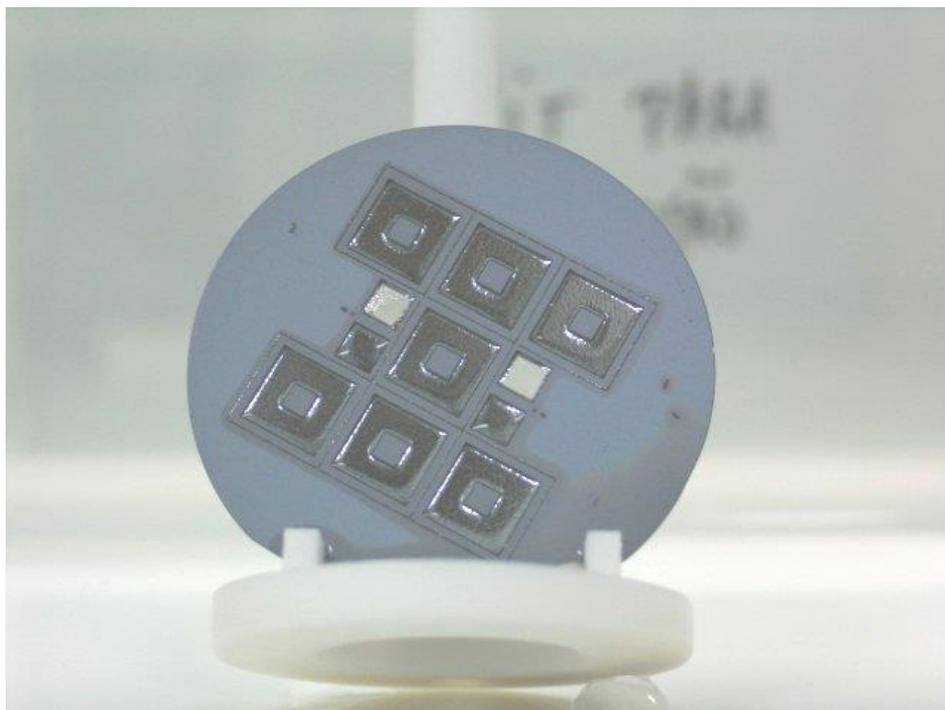
A partir dos valores de espessura e de profundidade foram estimados os tempos para a última corrosão (profunda).

Na tabela acima pode ser observado que, embora o projeto inicial tenha sido elaborado a partir de lâminas de silício com 500 μm de espessura, as corrosões foram feitas utilizando-se lâminas de 300 μm para que o processo de micro-usinagem fosse testado. Além disso, cerca de 40 μm da espessura original das lâminas foram comprometidos nos processos de oxidação térmica, litografia ótica e corrosão química em KOH. Desta forma, foram produzidas membranas com massas efetivas da ordem de 5,4 mg. As dificuldades que surgiram ao longo de todas as etapas de processo foram contornadas com sucesso. Problemas de aderência entre resiste e substrato, na etapa de litografia, foram resolvidos através da alteração de condições ambientais (temperatura, umidade) e também no aquecimento das amostras em chapa quente. Foi possível se familiarizar com a etapa de

alinhamento por infravermelho, etapa esta fundamental na fabricação das membranas. Após a manutenção de um processo de fabricação no laboratório de micromecânica, foram obtidas as primeiras membranas ressonantes fornecidas ao Grupo Gráviton da DAS/INPE. Testes de frequência nestas membranas foram realizados pelo Grupo Gráviton. As membranas com espessura $(23,32 \pm 0,04) \mu\text{m}$ apresentaram frequência de ressonância de $(2762 \pm 12) \text{ Hz}$ e as membranas com espessura $(29,25 \pm 0,06) \mu\text{m}$ frequência de ressonância de $(3648 \pm 9) \text{ Hz}$ em temperatura ambiente (300 K).

Na Figura 2.12 é mostrada a foto da amostra M3 após a última corrosão. Nesta foto é possível visualizar as membranas prontas para serem serradas e caracterizadas. Nesta foto é possível visualizar também os furos passantes pela amostra. Na Figura 2.13 é mostrada ao lado da amostra M3 outra amostra que ainda não sofreu a corrosão profunda e na figura 2.14 é mostrado um dispositivo individual.

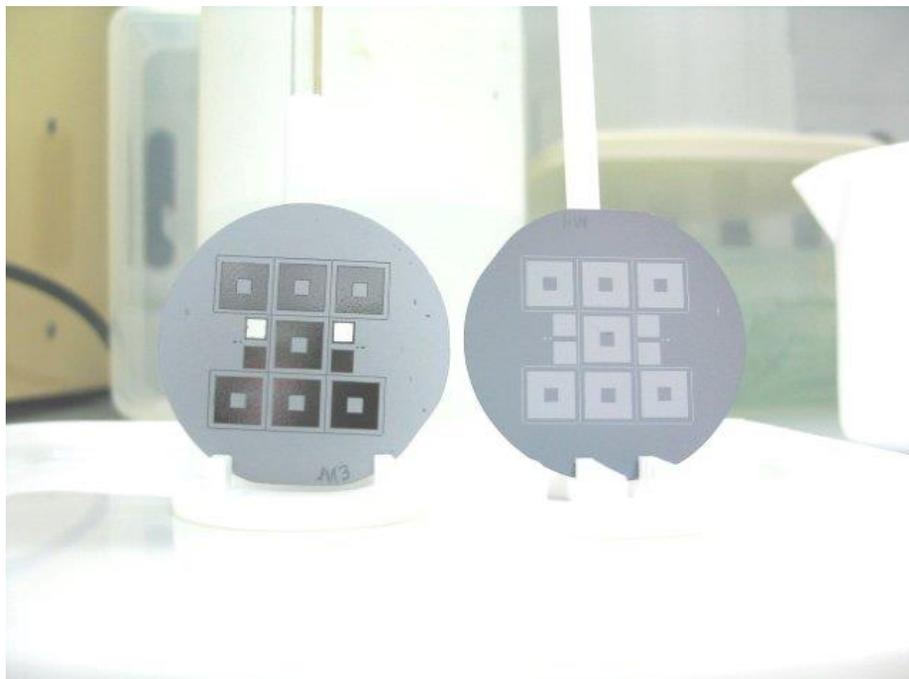
Figura 2.12 – Lâmina de silício processada com 7 membranas ressonantes.



A corrosão terminou no momento em que foram abertas as duas janelas quadradas (furos passantes) na amostra.

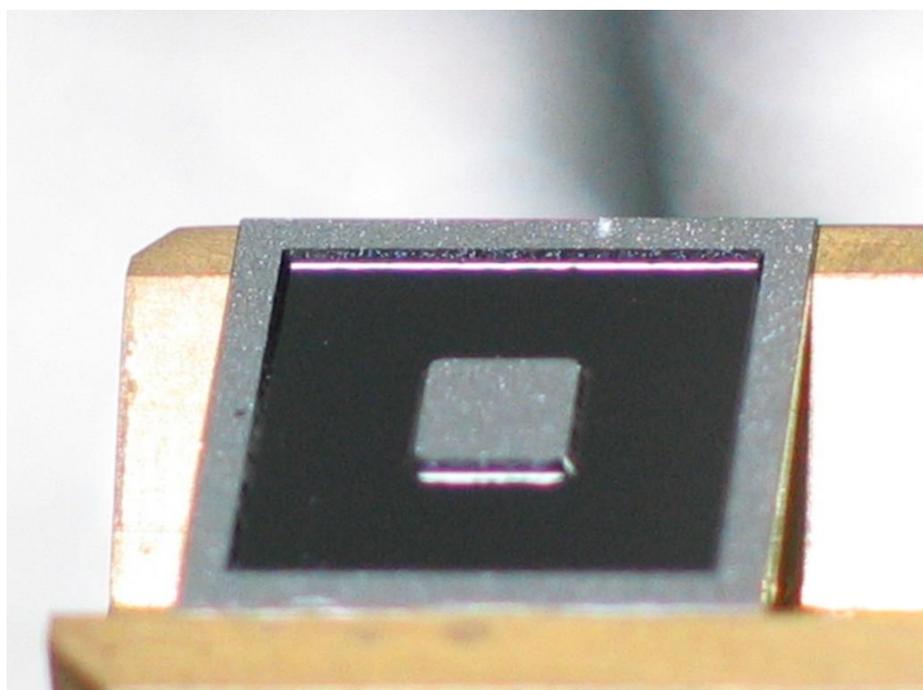
Fonte: Produção do Autor.

Figura 2.13 – Lâmina processada (esquerda) ao lado de uma lâmina não corroída.



Fonte: Produção do Autor.

Figura 2.14 – Dispositivo individual.



Fonte: Produção do Autor.

2.3 Fabricação de membranas ressonantes de silício para uma nova geração de transdutores do detector Mario Schenberg

Para atender esta nova geração de transdutores, dois lotes de membranas foram encomendados no exterior: o primeiro, com lâminas de 12 mm de diâmetro, possuíam as dimensões adequadas para o design do transdutor projetado inicialmente. Entretanto, o fornecedor não fabricava estas membranas na espessura desejada, que era de 25 μm . A espessura mínima que ele as fabricava era de 50 μm ; membranas com essa espessura ressoam em 3200 Hz se tiverem diâmetro de 16 mm. Sendo assim, o segundo lote encomendado possuía lâminas com essas últimas dimensões. Como consequência, foi necessário aumentar o diâmetro da furação dos transdutores, fazendo uma modificação no seu design para que ele pudesse acomodar as membranas de 16 mm de diâmetro. A usinagem mais difícil foi compensada pelo fato de não ser necessária mais a diminuição da espessura das membranas, pois elas já viriam na espessura desejada.

Aparentemente o fornecedor subestimou a dificuldade em fazer membranas com estas dimensões, e não conseguiu fornecer todo o lote de 50 membranas encomendadas de 16 mm de diâmetro; somente 39 delas vieram com 50 ± 10 μm de espessura. Foram enviadas mais 28 membranas com 80 ± 15 μm . No caso das membranas de 12 mm de diâmetro, as exigências também não foram atendidas. Foram encomendadas 50 membranas com 50 μm de espessura, assumindo que desenvolveríamos um método para alcançar a espessura ótima de 25 μm . Foram entregues apenas 11 membranas com 50 ± 10 μm , as outras 41 amostras de 12 mm de diâmetro vieram com 125 ± 5 μm , juntamente com outras 19 amostras de 121 μm , com pequenos defeitos. Em razão desta realidade, todas as membranas de 12 mm de diâmetro e as de 16 mm com 80 μm de espessura teriam que ser usinadas quimicamente para serem aproveitadas.

Para proceder à micro usinagem química destas amostras, foi necessário preparar novamente uma solução básica para corrosão (KOH 30% em água com isopropanol). Solução semelhante a essa foi preparada, testada e usada no trabalho de mestrado (FRANÇA, 2003) e na fabricação das membranas usadas na segunda geração de transdutores apresentadas na seção anterior. Novamente, o processo consiste em uma corrosão anisotrópica, ou seja, que dê preferência ao plano cristalográfico (100), em uma

solução de KOH, que em determinadas condições (concentração e de temperatura) deve fornecer uma superfície lisa e uniforme.

Toda esta etapa de preparação de solução e a etapa posterior de corrosão química foram realizadas no LAQUATEC/INPE.

2.3.1 Metodologia

Para corrosão utilizou-se um reator modelo “Atlas Potassium” fabricado pela Syrris Ltd. Esse reator possui agitação mecânica e controle de temperatura por banho termostático. Ele é composto por um recipiente de vidro encamisado, por onde circula um óleo que atua na manutenção da temperatura (Figura 2.15).

Figura 2.15 - Reator “Atlas Potassium”.



Fonte: Produção do Autor.

O suporte em Teflon, mostrado na Figura 2.16, foi desenvolvido para que as membranas ficassem suspensas e estrategicamente posicionadas dentro do reator, de forma que não fossem danificadas pelo vórtice formado pela agitação do líquido e nem corroídas de forma desigual em função do desalinhamento de suas faces. No trabalho de mestrado foi observado que amostras posicionadas a 90° em relação ao fluxo forneciam um acabamento melhor.

Figura 2.16- Suporte para suspensão das amostras durante a corrosão.



Fonte: Produção do Autor.

A corrosão pôde ser automatizada através do software Atlas 1.4 que possibilitava tanto controlar remotamente o reator como a programação de todas as etapas do procedimento, que eram três: o aquecimento da solução, a corrosão e o resfriamento da solução.

As membranas foram previamente mergulhadas em uma solução de ácido fluorídrico de concentração 2% em água, em seguida lavadas cuidadosamente em água corrente deionizada. Isso foi feito para que se removesse o óxido nativo da superfície do silício, que poderia prejudicar a corrosão ao impedir que a superfície resultante fosse homogênea e alterasse a taxa de corrosão.

A espessura corroída foi controlada pelo tempo, já que a solução rigorosamente preparada possuía taxa de corrosão conhecida. As lâminas de 12 mm de diâmetro possuíam aproximadamente 121 μm de espessura, segundo a especificação do fabricante. De acordo com os resultados obtidos no trabalho de mestrado, a taxa de corrosão do silício à 72° C para uma solução de KOH 30% com isopropanol adicionado, deveria estar bem próxima de 0,65 $\mu\text{m}/\text{min}$. Sendo assim, com o objetivo de obtermos lâminas com 25 μm , o porta-amostra ficou imerso na solução por 1h13min27s, pois levou-se em consideração que a taxa de corrosão deve ser dobrada uma vez que as duas faces da lâmina são corroídas simultaneamente. Após serem retiradas da solução, as membranas foram lavadas cuidadosamente em água deionizada corrente e secaram em condições ambientes. O reator em funcionamento e a lâmina de silício já corroída são mostrados nas Figuras 2.17 e 2.18 respectivamente. O procedimento detalhado da corrosão química é mostrado no Anexo A.5.

Figura 2.17 - Reator na etapa pré-corrosão.



Fonte: Produção do Autor.

Figura 2.18 - Lâmina de silício corroída quimicamente.



Fonte: Produção do Autor.

Devido à fragilidade das membranas, com espessuras bastante pequenas, optou-se por manuseá-las com uma pinça a vácuo (amostra presa pela face e não pela borda). O suporte desenvolvido garantiu que as membranas pudessem ser posicionadas dentro do reator de uma forma segura, que além de mantê-las suspensas, as protegeu do impacto com a solução que, devido à agitação, possuía um fluxo turbulento próximo ao vórtice.

Tabela 2.3 - Etapas da corrosão química.

| | Ambiente | Procedimento | Frequência do agitador | Período |
|---------------------|-----------------|------------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| Pré-corrosão | Capela | Remoção da camada de óxido natural | - | 10s |
| 1ª Etapa | Reator | Aquecimento | 200 rpm | 40 min |
| 2ª Etapa | Reator | Corrosão (72° C) | 100 rpm | 1h 13min 27s |
| 3ª Etapa | Reator | Resfriamento | 300 rpm | 40 min |
| Pós-corrosão | Capela | Lavagem em água deionizada | - | Alguns segundos |

Fonte: Produção do Autor.

A Tabela 2.3 anterior possui o resumo das três etapas do processo descrito. Tanto a agitação da solução como os intervalos de tempo de cada uma das etapas foram controlados pelo software do reator, preparado previamente para atender as necessidades do nosso experimento. A Figura 2.19 mostra a membrana de silício sendo atacada ao longo do processo de corrosão química com KOH.

Figura 2.19 - Corrosão química da amostra de silício.



Fonte: Produção do Autor.

2.3.2 Resultados obtidos

Para validar o método de corrosão como alternativa para a fabricação das membranas foi necessário que se medisse a espessura das amostras corroídas. Optou-se por realizar essas medidas com o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), entretanto, este equipamento permitia somente a medida das bordas, o que não reproduzia a verdadeira espessura das lâminas, uma vez que no processo de corrosão as extremidades das amostras ficaram presas no suporte e não foram sujeitas diretamente ao fluxo da solução corrosiva. Outra problemática foi o fato das amostras posicionadas no suporte verticalmente, se movimentarem durante as medidas do MEV, dificultando o registro das mesmas. Sendo assim, decidiu-se abandonar esta ideia e medir as membranas diretamente com um micrômetro.

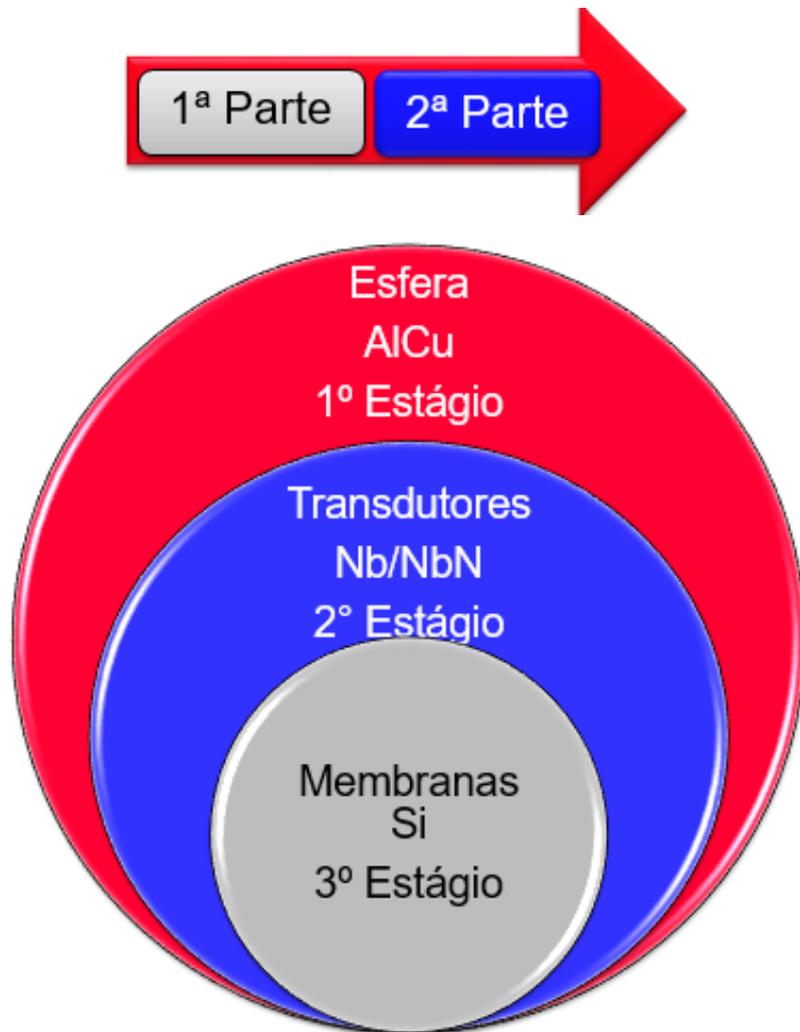
A medição com este instrumento pôde ser realizada de duas maneiras: com as bordas do micrômetro planas ou com uma delas com contornos esféricos. Novamente esbarrou-se em resultados não verossímeis, pois as bordas planas só são capazes de registrar a altura da região de aperto. As bordas com formato arredondado também apresentaram um inconveniente: apesar de apresentar medições mais precisas exerciam uma pressão demasiada ao tocar a membrana e esta se partia no processo. Ainda assim, embora tenha destruído as amostras no processo de medição, este último método revelou espessuras mais próximas à realidade e mostrou que a primeira amostra possuía 38 μm de espessura e a segunda 44 μm . O que resulta em um desvio relativo percentual de 52 % e 76 % em relação ao previsto, respectivamente.

Eram esperados resultados melhores quanto à espessura, sobretudo porque a solução utilizada foi preparada da mesma maneira que a de experimentos anteriores. A causa desta divergência possivelmente é a mudança do *set up* do procedimento, já que a corrosão não havia sido previamente ensaiada no reator “Atlas Potassium”, e ainda que este tenha modificado minimamente as condições do experimento (rotação, temperatura e volume de solução), foi cogitado também que o suporte utilizado favorecia uma face da lâmina, o que poderia ter alterado a taxa de corrosão na face que ficou obstruída pela posição da haste do porta-amostra.

A metodologia usada apresentou bons resultados, entretanto devido à fragilidade dessas estruturas, houve um aproveitamento ruim das membranas que foram sujeitas ao procedimento, visto que elas se quebraram facilmente durante o manuseio. Algumas modificações como melhorias no aparato de corrosão, devem oferecer maior segurança às membranas. Nesse sentido, um novo suporte para suspensão delas no reator pode ser desenhado, visando protegê-las da agitação da solução. Uma revisão na taxa de corrosão da solução preparada, no processo de medida da espessura e um tratamento superficial mais rigoroso como uma limpeza química RCA da superfície das amostras, podem indicar um caminho para melhores resultados na obtenção destas finas membranas de silício. As membranas obtidas nesta etapa do trabalho não foram instaladas nos transdutores devido à fragilidade das mesmas. O grupo Gráviton paralelamente vem fabricando e testando membranas fabricadas diretamente em nióbio como mais uma alternativa para o 3º estágio do sistema de transdução do Detector *Mario Schenberg*. No anexo A.1 é apresentado um procedimento de limpeza química RCA que poderá ser usado como pré-tratamento superficial das amostras de silício em futuros trabalhos.

Este capítulo se destinou a apresentar todo o processo de fabricação das membranas ressonantes de silício visando compor o 3º estágio do sistema de transdução do detector *Mario Schenberg*, consolidando assim a 1ª parte experimental deste trabalho que se encontra ilustrada na parte cinza do diagrama esquemático mostrado na figura 2.20. O próximo capítulo está destinado a apresentação do estudo do efeito do nitreto de nióbio sobre o fator de qualidade elétrico dos transdutores de nióbio do detector *Mario Schenberg*, visando compor o 2º estágio do sistema de transdução do Detector *Mario Schenberg* para consolidar a 2ª parte experimental e original deste trabalho de doutorado, também ilustrada na parte azul deste mesmo diagrama. Estes dois estágios serão unidos ao 1º estágio (esfera ressonante) para testes desta rede de ressonadores acoplados (parte vermelha deste diagrama). Esta aplicação final será apresentada ao final do último capítulo na conclusão deste trabalho de doutorado.

Figura 2.20 – Diagrama esquemático da relação entre as duas frentes experimentais deste trabalho de doutorado.



Cinza: 1ª Parte experimental deste trabalho (capítulo atual); Azul: 2ª Parte experimental deste trabalho (próximo capítulo); Vermelho: Aplicação final das frentes (capítulo final)

Fonte: Produção do autor

3 ESTUDO DO EFEITO DO NITRETO DE NÍOBIO SOBRE O FATOR DE QUALIDADE ELÉTRICO NOS TRANSDUTORES DO DETECTOR MARIO SCHENBERG

3.1 Cavidades ressonantes e fator de qualidade

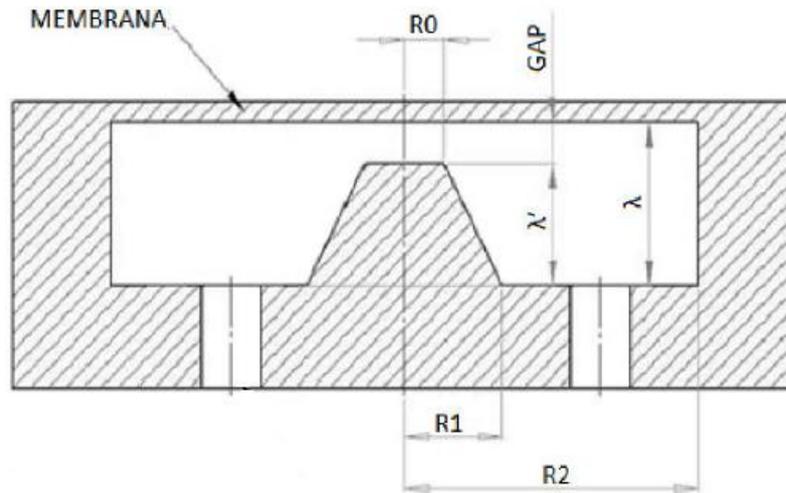
Cavidades ressonantes supercondutoras podem ser utilizadas em transdutores para antenas de Ondas Gravitacionais (OG's). Oelfke e Hamilton (1983) descreveram como é feito o tratamento de cavidades reentrantes supercondutoras para medidas físicas. Tsubono et al. (1977; 1996) realizaram testes com as mesmas em transdutores eletromecânicos, sendo que os resultados mais expressivos foram obtidos pelo grupo de OG's da *University of Western Australia (UWA)*, utilizando cavidades reentrantes abertas, feitas de nióbio e mantidas a 4 K e durante a operação do detector Niobè (LINTHORNE, 1991; LINTHORNE; BLAIR, 1992; TOBAR et al., 1993).

Os transdutores paramétricos supercondutores empregados no detector Mario Schenberg convertem vibrações mecânicas em sinais elétricos, onde o sinal é amplificado pelo ganho paramétrico intrínseco. Deseja-se que a maior quantidade possível da energia de uma onda gravitacional incidente na massa ressonante seja transferida para o transdutor, que por isso, deverá ser sintonizado próximo às frequências de ressonâncias da esfera. Os transdutores em desenvolvimento operam modulando a capacitância de um circuito ressonante com alto Fator de Qualidade Elétrico (Q_e) e utilizam cavidades (klystron) ressonantes em alta frequência (10GHz), combinadas com amplificadores de alta frequência com baixo ruído.

Estas cavidades (klystron) utilizadas nos transdutores paramétricos do detector Mario Schenberg possuem formato cilíndrico, com um poste cônico central, sendo fechadas por uma membrana. Desta forma, mantêm-se um espaçamento (gap) entre o cone central e a parede superior da cavidade (membrana), que será um dos parâmetros principais para determinação da frequência de ressonância da cavidade. A Figura 3.1 mostra uma representação esquemática da cavidade klystron utilizada no sistema de transdução paramétrica do detector Mario Schenberg: R_o é o raio do topo do poste cônico central; R_1

é o raio da base do poste cônico central; R_2 é o raio externo da cavidade; λ é a profundidade da cavidade e λ' é a altura do poste cônico central.

Figura 3.1 – Representação esquemática da cavidade klystron utilizada no sistema de transdução paramétrica do Detector *Mario Schenberg*.



Fonte: Extraída de Furtado (2009)

As principais características de uma cavidade ressonante são a frequência de ressonância (f_0) e o fator de qualidade elétrico (Q_e). A frequência de ressonância é dada por:

$$f_0 = \frac{k_0 c}{2\pi} \quad (3.1)$$

onde, c é a velocidade da luz e $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ é o número de onda na condição de ressonância, o qual depende da geometria da cavidade e do modo de excitação.

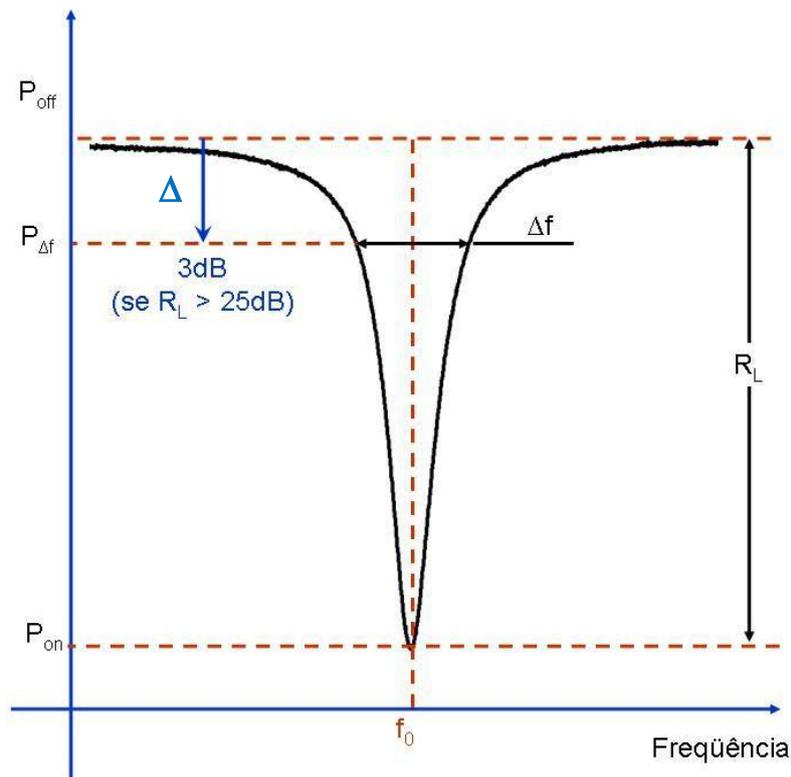
O fator de qualidade elétrico (Q_e) é um parâmetro importante para a caracterização das cavidades ressonantes. Este fator determina o desempenho do circuito elétrico ressonante, sendo proporcional à razão entre a energia armazenada e a energia perdida, por ciclo, no circuito. Este fator no estado carregado (Q_{ec}) também está relacionado com a largura da faixa de passagem através de:

$$Q_{ec} = 2\pi \frac{\text{Energia Armazenada}}{\text{Energia Dissipada por ciclo}} = \frac{f_0}{\Delta f} \quad (3.2)$$

onde f_0 é a frequência de ressonância do sistema e Δf é a largura de banda de frequências. Na figura 3.2 é mostrada uma curva típica de reflexão na ressonância. Nesta figura, R_L representa a perda de reflexão, sendo expressa como a diferença (em dB) entre a potência refletida (P_{off}) e a potência transmitida na ressonância (P_{on}):

$$R_L (dB) = 10\log(P_{off}) - 10\log(P_{on}) = 10\log\left(\frac{P_{off}}{P_{on}}\right) \quad (3.3)$$

Figura 3.2 - Curva de reflexão na ressonância.



Fonte: Adaptada de Furtado (2009)

Já a potência da largura de banda passante ($P_{\Delta f}$) por sua vez pode ser determinada através da relação:

$$P_{\Delta f} = \frac{P_{on} + P_{off}}{2} \quad (3.4)$$

Quando expressa em dB , a potência da largura de banda passante ($P_{\Delta f}$) será dada por:

$$P_{\Delta f}(dB) = -10 \log 2 + 10 \log(10^{\frac{P_{on}}{10}} + 10^{\frac{P_{off}}{10}}) \quad (3.5)$$

Para perdas de reflexão (R_L) com magnitudes superiores a 25 dB , a largura de banda passante Δf no ponto de meia potência ($P_{\Delta f}$) será determinada, com boa aproximação, pela diferença das frequências situadas na faixa em -3 dB do nível de potência fora da ressonância, como indicado na Figura 3.2. Para perdas com magnitudes inferiores a 25 dB torna-se necessária a correção usando a relação (3.5) para cálculo do novo delta (Δ) (ver Figura 3.2):

$$\Delta = P_{\Delta f} - P_{off} = 10 \log 2 + \left[P_{off} - 10 \log(10^{\frac{P_{on}}{10}} + 10^{\frac{P_{off}}{10}}) \right] \quad (3.6)$$

Para curvas de reflexão assimétricas, o fator de qualidade carregado (Q_{ec}) pode ser obtido também através da relação:

$$Q_{ec} = \frac{f_0}{2 \cdot |f_{d/e} - f_0|} \quad (3.7)$$

em que $f_{d/e}$ é a frequência (da direita ou esquerda) no ponto de meia potência ($P_{\Delta f}$).

O fator de qualidade descarregado (Q_{eo}) leva em consideração as perdas internas no próprio ressonador e pode ser expresso por:

$$\frac{1}{Q_{eo}} = \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_r} \quad (3.8)$$

nos quais, Q_d , Q_c e Q_r estão relacionados às perdas nos dielétricos, condutores e radiação, respectivamente. A maior perda em Q_{eo} é devido à perda dielétrica.

O fator de qualidade externo (Q_{ext}), que considera as perdas externas devido ao acoplamento dos campos do ressonador com a linha externa, é dado por:

$$Q_{ext} = \frac{f_0 W_0}{P_{ext}} \quad (3.9)$$

onde, P_{ext} é a potência da linha externa e W_0 é a energia armazenada no ressonador. Para ressonadores acoplados a linhas externas, o fator de qualidade externo é determinado pela distância das sondas. Quanto menor for esta distância, maior será o acoplamento e, consequentemente, maior será o fator externo.

O fator carregado, Q_{ec} inclui ambas as perdas, interna e externa, as quais estão relacionadas da seguinte forma:

$$\frac{1}{Q_{ec}} = \frac{1}{Q_{ext}} + \frac{1}{Q_{eo}} \quad (3.10)$$

Para o caso onde a cavidade possua apenas uma porta, operando em modo de reflexão, os fatores Q_{eo} e Q_{ec} estão relacionados por:

$$Q_{eo} = Q_{ec}(1 + \beta) \quad (3.11)$$

onde β representa o coeficiente de acoplamento de entrada e saída do circuito ressonante. No modo reflexão o coeficiente de acoplamento β está associado a perda de reflexão ou perda de retorno (R_L), os quais estão relacionados da seguinte forma:

$$\beta = \frac{1 - 10^{\frac{-R_L}{20}}}{1 + 10^{\frac{-R_L}{20}}} \quad (3.12)$$

Na seção 3.2 são mostrados os materiais e métodos usados na preparação das amostras, no processo de implantação iônica com nitrogênio e nas medições do fator de qualidade elétrico (Q_{ec}) das cavidades de nióbio. Na seção 3.3 são apresentados os resultados obtidos com as medidas de fator de qualidade elétrico (Q_{ec}) em cavidades de nióbio modificadas superficialmente através de ataque químico por ácidos, plasma de argônio e por seguidas implantações iônicas de nitrogênio.

3.2 Metodologia

Trabalhos anteriores (FURTADO, 2009; LEANDRO, 2013) mostram a necessidade de realizar um tratamento de superfície adequado nas cavidades reentrantes para otimizar seu fator Q elétrico. Além de ser necessário o uso de um material supercondutor com o menor teor de impurezas possível, as contaminações sobre a superfície também devem

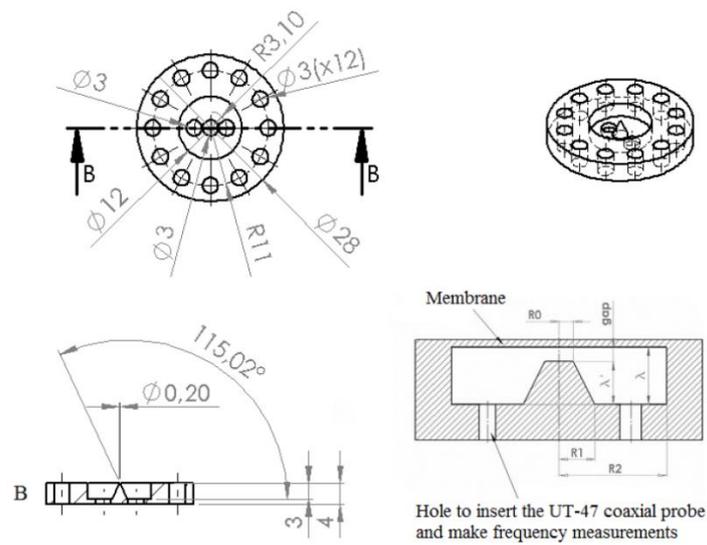
ser eliminadas. A contaminação mais difícil de ser evitada é o óxido natural formado sobre a superfície, devido ao contato com o oxigênio da atmosfera. À temperatura ambiente, a oxidação natural do nióbio em água satura em apenas alguns minutos quando a camada de Nb_2O_5 atinge 6 nm de espessura (GRUNDNER, 1984). Na presença de ar apenas, a oxidação é lenta atingindo a mesma camada somente em alguns dias. A formação deste óxido natural reduz consideravelmente o fator Q elétrico da cavidade.

Contudo este óxido pode ser removido através de uma limpeza química. Entretanto, para evitar que este óxido natural se forme novamente, é necessário aplicar sobre a superfície limpa algum procedimento para passivar a superfície do nióbio. Existem várias técnicas para passivação da superfície do nióbio e a mais utilizada é a anodização (CIOVATI; KNEISEL, 2006). Para o processo de passivação da superfície do nióbio foi proposto neste trabalho a obtenção de nitreto de nióbio (NbN) como uma alternativa para este problema (OLIVEIRA, et al, 2013). O nitreto de nióbio, ao contrário do óxido de nióbio, apresenta comportamento supercondutor a baixas temperaturas e uma excelente resistência a oxidação. O NbN oxida no ar somente a partir de 800° C (TOTH, 1971).

3.2.1 Preparação das amostras

Foram usinados 10 transdutores (cavidade+tampa) de nióbio do tipo klystron com 99,9% de pureza. Na Figura 3.3 é mostrado o projeto dos transdutores. Tanto cavidade quanto tampa tinham 28 mm de diâmetro e 4 mm de espessura. Foram usinados 12 furos nas bordas para fechamento do sistema. As medidas no interior de cada cavidade foram: $R_1=1,5$ mm, $R_2=6$ mm e $\lambda= 3$ mm. Tanto λ' quanto R_o foram ajustados para obter a frequência de ressonância desejada. Este ajuste era realizado após a etapa de polimento através de movimentos em “8” das cavidades em cima da lixa 2000. Nesta condição o poste era lixado mais do que a borda da cavidade. A cavidade então era fechada com sua respectiva tampa para medir a frequência de ressonância através do analisador de rede no modo transmissão. Os orifícios para entrada da sonda tinham 3mm de diâmetro.

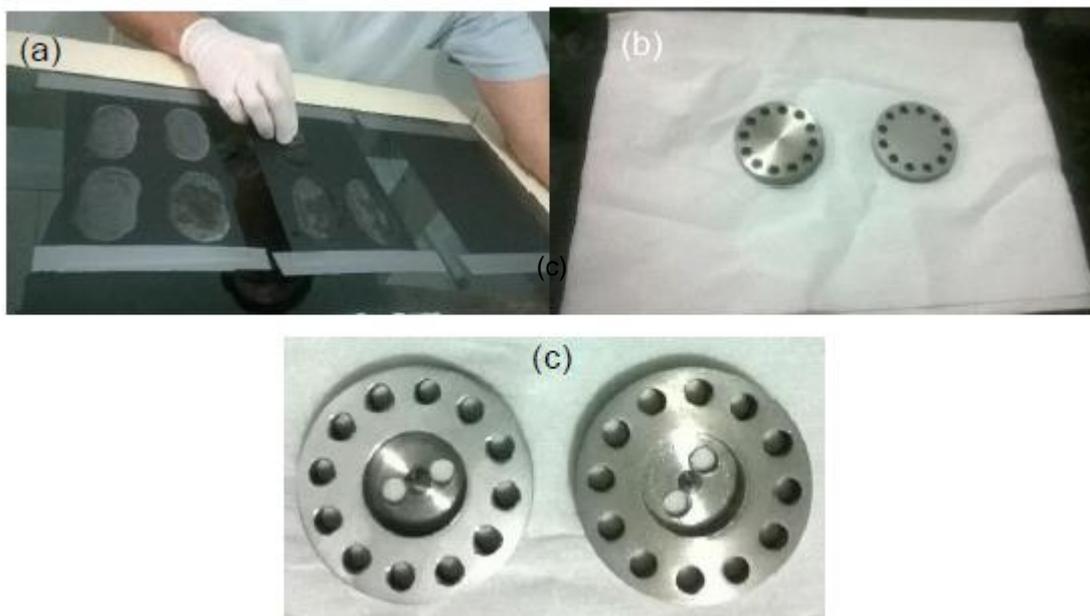
Figura 3.3 – Projeto dos transdutores de nióbio.



Fonte: Projeto usado por de Paula, L. A. N. (2013)

Em seguida as 10 amostras foram submetidas ao processo de lixamento e posterior polimento. As amostras foram lixadas manualmente com lixa 600 em cima de uma superfície plana (vidro) com o intuito de nivelar a superfície das amostras. Esse processo levava aproximadamente 2 horas por amostra (ver Figura 3.4). Na Figura 3.4 (a) é mostrada o processo de lixamento das tampas e na Figura 3.4 (b), é mostrada a comparação entre tampas com e sem lixamento. As cavidades não podiam ser lixadas e nem polidas em “8” em virtude do poste central. A distância (gap) entre o poste central e a tampa da cavidade, determina a frequência de ressonância das cavidades. Para não lixar o poste da cavidade era sempre necessário usar duas fitas de lixa coladas no vidro de modo a lixar somente as bordas das cavidades. Na Figura 3.4 (c) é mostrada uma cavidade com e sem lixamento.

Figura 3.4 – Processo de lixamento das amostras de nióbio.



(a) Processo de lixamento da tampa em “8”. (b) Esquerda – tampa não lixada; Direita – tampa lixada com lixa 600. (c) Esquerda – cavidade lixada com lixa 600; Direita – cavidade não lixada.

Fonte: Produção do Autor.

Após o processo de lixamento e nivelamento as amostras foram polidas com lixa 1200 e 2000. Na figura 3.5 são mostradas as tampas das cavidades ao final da etapa de polimento mecânico.

Figura 3.5 – Amostras (tampas) após a etapa de polimento mecânico.



Esquerda – Polida com lixa 1200. Direita – Polida com lixa 2000.

Fonte: Produção do Autor.

Em seguida, foi aplicado o procedimento de limpeza orgânica antes das primeiras medidas criogênicas e antes das primeiras implantações iônicas de nitrogênio. Para tal foi

utilizado uma limpeza orgânica com álcool isopropílico em ultrassom durante 15 min. A solução de álcool era trocada até toda sujeira da amostra ser removida. Foram separados de início 5 transdutores (cavidade+tampa) para o processo de implantação iônica (N1-N5) e os demais (N6 a N10) foram reservados para os testes seguintes.

3.2.2 Processos baseados por plasma

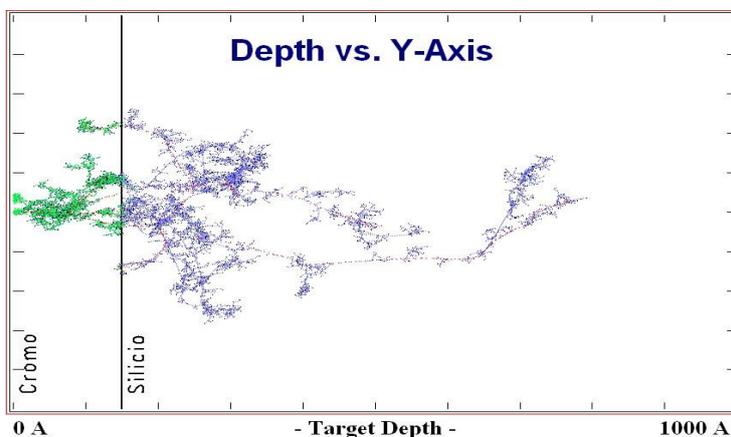
Um processo muito usado como pré-tratamento superficial e baseado por plasma é o *sputtering* de átomos provenientes do cátodo para o plasma. Este processo de remoção de átomos da superfície do cátodo está relacionado com a energia com que os íons incidem na amostra. Em geral, se a energia do íon incidente for superior a energia de ligação do material, haverá a possibilidade de ocorrer o fenômeno de *sputtering*. A energia de ligação do material é equivalente à energia cinética mínima a ser fornecida aos átomos do material, de modo a ejetar os mesmos para a fase gasosa. Vale a pena salientar que parte dos íons implantados também podem ser arrancados da superfície pelo mesmo processo. O processo de *sputtering* com plasma de argônio frequentemente é usado como pré-tratamento para remoção de óxido natural (nativo) em amostras metálicas (KIM et al, 1974). Este processo foi utilizado neste trabalho, em estágio anterior à implantação iônica de nitrogênio no nióbio.

A implantação iônica também faz parte de um conjunto de processos baseados por plasma. Este processo em especial induz a penetração de íons em um sólido (amostra) através da aceleração dos mesmos provocada por um campo eletrostático. Com isso, é possível modificar uma superfície mesmo que não haja a contribuição de variáveis termodinâmicas, como a difusividade térmica e solubilidade (MELLO, 2007). Além da possibilidade de se implantar uma gama de elementos na superfície modificada, este processo também agrega a vantagem de poder ser realizado em baixas temperaturas e ser aplicado em materiais termossensíveis, como por exemplo, os polímeros. Ao atingir e penetrar a superfície da amostra, o íon energético percorre uma determinada distância até parar de se mover. Este processo de penetração ocorre em camadas próximas à superfície e com a duração de até 10^{-12} segundos (WILLIANS; POATE, 1984). Esta desaceleração ocorre em virtude das colisões com elétrons e núcleos do alvo (amostra) e consequente perda de energia. Este processo produz modificações nas propriedades superficiais sem

alterar significativamente os aspectos dimensionais da amostra. O uso desta técnica foi alavancado pelo programa espacial dos Estados Unidos na década de sessenta e foi amplamente usado no processo de dopagem de semicondutores a partir da década de setenta, especialmente no silício, material usado na fabricação de dispositivos microeletrônicos. E este processo vem sendo usado em várias áreas da indústria, principalmente no estudo de alterações de superfície e na melhoria das propriedades mecânicas de materiais metálicos (HIRVONEN; SARTWELL, 1992).

A energia transferida para o material por colisões entre elétrons e íons é suficiente para produzir ionizações, excitações e quebra de ligações químicas. Já os choques entre íons e átomos produzem deslocamentos de núcleos de suas posições originais e emissão de espécies atômicas e moleculares. Estes núcleos de átomos deslocados ganham energia suficiente para deslocar outros átomos da amostra, provocando uma cadeia de colisões. Este processo é mostrado na Figura 3.6. Esta imagem foi adquirida por meio do software *SRIM 2006.02*, simulando uma implantação por feixe de seis íons (MELLO, 2007). Os íons de nitrogênio (destacados na cor vermelha) deslocam os átomos da camada de cromo (destacados na cor verde) até encontrarem os átomos de silício no *bulk* da amostra, também os deslocando da posição de equilíbrio. Esta modificação superficial cria uma camada amorfa e um recozimento pode ser utilizado para que os íons implantados e os átomos deslocados assumam posições substitucionais e reorganizem a rede cristalina do substrato.

Figura 3.6 – Cascatas de colisões formadas pela implantação iônica.



Íons N^{2+} (em vermelho) no filme de Cr (em verde) sobre o substrato de Si (em azul).

Fonte: Extraída de Mello (2007).

3.2.2.1 Implantação iônica por imersão em plasma (3IP)

No processo de implantação iônica por imersão em plasma (3IP), o material é totalmente envolvido pelo plasma que contenha a espécie química a ser implantada. A técnica 3IP agrega vantagens em relação ao processo de implantação iônica convencional (por feixe de íons), pois pode ser associada a outras técnicas também baseadas em plasma, como *sputtering*, *etching* e deposição. A técnica é limpa, seca e sem restrições termodinâmicas, podendo ser implantadas doses relativamente altas de íons em vários tipos de materiais, desde isolantes, como os polímeros e cerâmicas (CHEUNG, 2002), até metais refratários, como o nióbio (OLIVEIRA et al. 2013), através de um processo inovador de 3IP em alta temperatura desenvolvido no LAP/INPE.

O processo 3IP também viabiliza a implantação iônica em três dimensões em amostras com geometria complexa, sem alterar significativamente suas dimensões. A frequência de ressonância de uma membrana ressonante ou de um transdutor, por exemplo, é fortemente dependente de suas dimensões.

Um sistema 3IP basicamente consiste numa câmara de vácuo com sistema de bombeamento para redução da pressão interna da câmara, entrada para gases de processo e uma fonte de excitação para criação do plasma. A amostra então é imersa neste plasma e em seguida é aplicado na amostra uma alta tensão pulsada e negativa em relação às paredes da câmara. Com isso, os elétrons são afastados da amostra, enquanto que os íons positivos são atraídos por ela, criando uma matriz iônica positiva em volta do substrato e formando um tipo de bainha. Esta bainha, por sua vez, viabiliza a implantação dos íons na amostra em tratamento de forma tridimensional (MELLO, 2007).

Pulsos com tensão altamente negativa (de poucos kV a 100 kV) são aplicados diretamente na amostra. Estes pulsos devem possuir tempos de subida e descida curtos o suficiente para evitar efeitos indesejáveis, como o aquecimento da amostra, carregamento da superfície, produção de arco, etc. A tensão pulsada permite que haja uma retroalimentação de novos íons provenientes da bainha uma vez que estes íons também são atraídos e implantados na amostra carregada negativamente (ANDERS, 2000).

O processo 3IP de nitrogênio constitui-se em uma importante técnica que vem sendo utilizada industrialmente ao longo das últimas décadas com o intuito de se melhorar as características de superfícies dos materiais. Esta técnica apresenta um ponto bastante positivo em relação a implantação iônica convencional: de produzir modificações na superfície com espessuras superiores a $1 \mu m$, sem falar do custo-benefício se comparado com a aquisição e a manutenção de um implantador convencional. Camadas de nitreto de nióbio da ordem de $4 \mu m$ foram obtidas com amostras de nióbio de alta pureza tratadas com 3IP de nitrogênio em altas temperaturas (1000-1250°C) (OLIVEIRA et al. 2013).

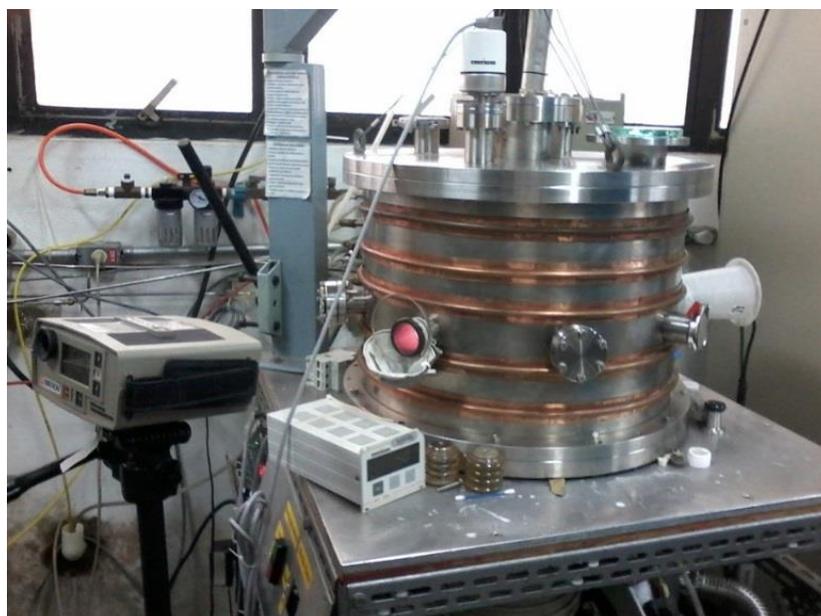
Com relação aos nitretos em geral, verifica-se que esses materiais são quimicamente inertes para a maioria das aplicações e possuem elevada dureza (KOSTOV et al., 2004). Devido a essas características, mais especificamente os nitretos de nióbio, eles têm sido cada vez mais estudados e empregados em aplicações de microeletrônica, micromecânica e em aplicações de supercondutividade (WEDENIG, 1999).

Em função destes aspectos, vislumbrou-se a possibilidade de se utilizar o processo de 3IP de nitrogênio como meio de formação de uma camada de nitretos na superfície das cavidades reentrantes dos transdutores de nióbio, uma vez que os nitretos de Nb também apresentam características supercondutoras em baixa temperatura. No caso específico deste trabalho, espera-se obter melhoras significativas na supercondutividade das cavidades reentrantes em temperatura criogênica.

3.2.2.2 Processo 3IP de nitrogênio nas amostras (transdutores) de nióbio

As amostras foram encaminhadas para o Laboratório Associado de Plasma –LAP no INPE para serem submetidas ao processo 3IP com nitrogênio. Um estudo anterior analisou as propriedades mecânicas e tribológicas do nióbio tratado com o processo 3IP de nitrogênio em alta temperatura (OLIVEIRA, et al, 2013) e as variáveis de processo utilizadas inicialmente foram aquelas ajustadas no estudo em questão. A câmara de tratamento do sistema 3IP em alta temperatura do LAP em funcionamento é mostrada na Figura 3.7.

Figura 3.7 – Câmara de tratamento do sistema 3IP em alta temperatura-LAP/INPE.



Fonte: Produção do Autor.

Inicialmente as amostras foram limpas através de *sputtering* com plasma de argônio, para remoção da camada de óxido das superfícies, de modo que o processo de implantação dos íons de nitrogênio fosse favorecido. Esta limpeza foi feita com íons argônio a 5 kV durante intervalos de tempo pré-determinados.

Após a limpeza com plasma de argônio, foram realizados experimentos empregando tensão de 5 kV com pulsos curtos de 20 μ s, em taxas de repetição de 300 Hz. O plasma de nitrogênio era mantido sob um vácuo de $3-4 \cdot 10^{-3}$ Torr.

Foram feitos de início 5 experimentos de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio cujas condições são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Condições de tratamento de implantação iônica dos transdutores.

| Amostra | Tempo de Ar (min) | Tempo de N₂ (min) | Pulso (kV/μs/Hz) | Temperatura (°C) |
|----------------|------------------------------|---|--|-----------------------------|
| N1 | 20 | 60 | 5/20/300 | 1150 |
| N2 | 20 | 60 | 5/20/300 | 1150 |
| N3 | 60 | 60 | 5/20/300 | 1100 |
| N4 | 20 | 120 | 5/20/300 | 1120 |
| N5 | 20 | 120 | 5/20/300 | 1120 |

Fonte: Produção do Autor.

Na figura 3.8 é mostrada uma das amostras dentro da câmara de vácuo durante a implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio. As amostras implantadas foram separadas para as medições do fator de qualidade elétrico em 4K.

Figura 3.8 – Amostra de nióbio durante o processo de *3IP* de nitrogênio.

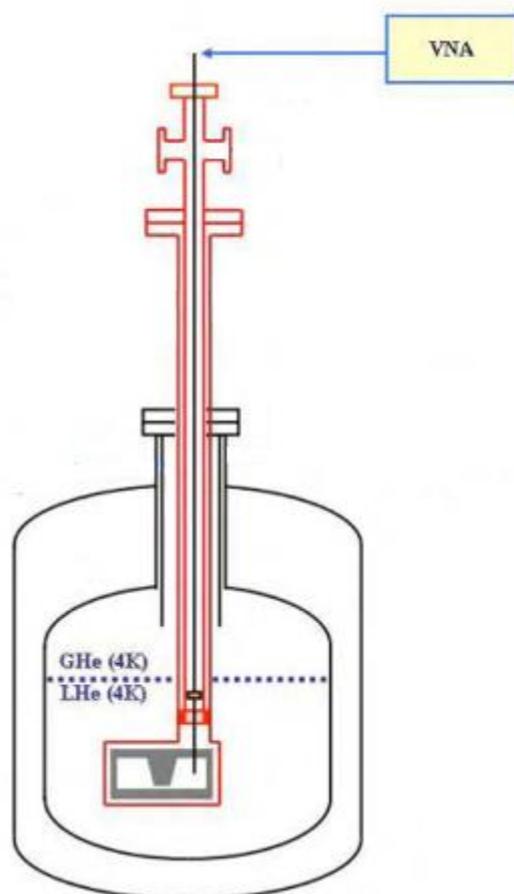


Fonte: Produção do Autor.

3.2.3 Medições de fator Q carregado

Para medidas de Fator Q_{ec} foi utilizado o aparato experimental já existente no Laboratório Gráviton. Na Figura 3.9 é apresentado o esquema do aparato que foi utilizado para a realização das medidas criogênicas do fator carregado (Q_{ec}) das cavidades reentrantes e na Figura 3.10 é mostrado uma foto do mesmo.

Figura 3.9- Diagrama do arranjo experimental utilizado para a realização das medições criogênicas do fator carregado (Q_{ec}) das cavidades reentrantes.



Fonte: Adaptado de Furtado (2009).

Figura 3.10- Aparato experimental para realização de medições criogênicas do Fator Q carregado.



Fonte: Produção do Autor.

Para a realização dos experimentos nas condições de supercondutividade do nióbio ($T < 9,2K$), foi utilizado um criostato já construído no laboratório, possibilitando o resfriamento das cavidades através da inserção direta das mesmas no interior de um dewar contendo hélio líquido (*LHe*).

Este criostato foi utilizado para a realização das medições de frequência de ressonância e fator-Q carregado em modo de reflexão, sendo composto por dois longos tubos de aço inoxidável com paredes finas, inseridos um dentro do outro. Esta montagem permitia que o tubo interno girasse em relação ao externo. Numa das extremidades do tubo externo tinha um suporte de latão, onde a cavidade era mantida presa e exposta ao *LHe* através de três parafusos *M3*. Na Figura 3.11 é mostrada uma cavidade presa neste suporte após ser retirada do mergulho em *LHe*.

Figura 3.11- Cavidade presa no suporte de latão.



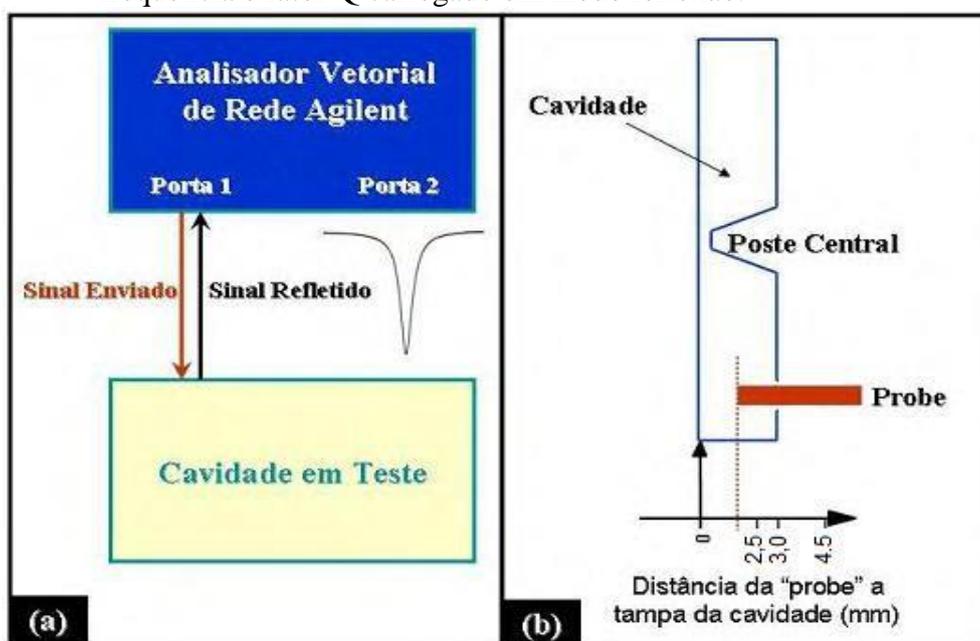
Fonte: Produção do Autor.

Os comprimentos dos tubos metálicos (~1,6 m) foram determinados de acordo com a profundidade do tanque utilizado para armazenamento de LHe , de forma que a câmara experimental pudesse ser introduzida no mesmo e permanecesse submersa no líquido. Um cabo coaxial de Cobre $UT85$ foi fixado nas extremidades do tubo interno e mantido em seu interior. Na extremidade inferior deste cabo foi conectada uma sonda elétrica (feita com cabo coaxial de Cobre $UT47$) que, por sua vez, era introduzida no interior da cavidade klystron através de um furo cilíndrico com diâmetro de 3,0 mm (conforme citado na seção 3.2.1). O movimento de rotação do tubo interno em relação ao externo, através de um sistema de roscas, permitia o movimento do cabo coaxial no interior da cavidade, desde uma posição próxima à tampa até cerca de 5mm da mesma, possibilitando aumentar (ou diminuir) o acoplamento eletromagnético da cavidade com o circuito externo através do ajuste da posição da sonda elétrica. Na extremidade superior do criostato existiam conexões para que o cabo coaxial $UT85$ fosse ligado ao sistema de medição externo. Na figura 3.10 (acima) são mostradas estas conexões.

Na Figura 3.12 é mostrado o diagrama da montagem experimental utilizada e o arranjo da sonda na cavidade, cuja tampa foi tomada como zero de referência. As medições de frequência de ressonância, acoplamento e fator Q elétrico carregado em modo de reflexão foram efetuadas de acordo com esta montagem, utilizando-se um analisador de rede

vetorial Agilent PNA-L que possuía uma fonte de varredura operando numa faixa de frequência de 0,01 a 20 GHz e capacidade de medição, em magnitude e fase, de perda de inserção, ganho e perda de retorno. Um sinal de varredura, numa faixa de frequência pré-definida, era aplicado na cavidade e analisado em modo de reflexão, sendo absorvido na região de ressonância do modo klystron da cavidade, conforme mostrado na Figura 3.2 (anterior). Os resultados obtidos com o analisador de rede forneceram informações relativas ao que havia sido transmitido e absorvido, sendo a depressão observada correspondente ao modo ressonante da cavidade de micro-ondas.

Figura 3.12- Diagrama e arranjo da montagem experimental para medições de frequência e fator-Q carregado em modo reflexão.



(a) diagrama em bloco; (b) arranjo da cavidade com sonda elétrica.

Fonte: Extraído de Furtado (2009).

A seguir são descritos os procedimentos experimentais adotados para as medições criogênicas da frequência de ressonância e fator Q elétrico carregado das cavidades reentrantes. Na Figura 3.9 (anterior) foi mostrado o diagrama do aparato experimental utilizado para as medições. O sistema de medição era composto por um analisador vetorial de rede Agilent PNA-L, operando na faixa de frequência de 0,1 a 20 GHz; um criostato projetado especificamente para as medidas em modo de reflexão; e um *dewar*

com capacidade de armazenamento de 250 litros de hélio líquido. Foram adquiridos para este experimento 200 litros de hélio líquido.

O tempo médio para a realização das medições de frequência de ressonância e fator-Q carregado de cada cavidade klystron em modo de reflexão era de aproximadamente 3h ininterruptas, sendo adotados os seguintes procedimentos experimentais:

I) Montagem do transdutor (cavidade+tampa) através de doze parafusos *M3*. Esta operação era realizada utilizando-se luvas apropriadas, evitando a contaminação da cavidade por gorduras ou poeiras;

II) Fixação da cavidade klystron e respectiva tampa no suporte de latão da sonda através de três parafusos *M3*. A sonda propositalmente era mantida no interior da cavidade para poder fazer o contato (toque) com a parede da tampa do transdutor antes das medições.

III) Início do processo de introdução do criostato no *dewar*, realizado de forma lenta e gradual.

IV) Obtenção do equilíbrio térmico do sistema. Após a introdução completa do criostato no *dewar*, esperava-se ~30 minutos para que as medições por reflexão começassem a ser realizadas.

V) Medições de continuidade elétrica para determinação da posição de contato da sonda com a tampa da cavidade reentrante. Após definida a posição de contato (ou o zero de referência), a sonda era recuada cerca de 0,01 *mm* sendo iniciadas as medições em modo de reflexão;

VI) Início das medições em modo de reflexão em 4K. Para isto, o analisador vetorial PNA-L de rede Agilent era conectado ao cabo coaxial, sendo iniciada a retirada gradual da sonda com a realização de medições das perdas por reflexão (S_{11}) e dos Q_{ec} 's a cada deslocamento de 0,1 *mm* , até cerca de 3,4 *mm* da tampa da cavidade;

VII) Retirada do criostato do *dewar*, realizado de forma rápida e gradual para evitar a formação de gelo ao redor da câmara experimental e a perda excessiva de

LHe . Para isso, o criostato era desconectado do analisador vetorial de rede Agilent PNA-L;

VIII) Abertura da câmara experimental e retirada da cavidade klystron. Esta operação era realizada utilizando-se luvas apropriadas, evitando a contaminação da cavidade por gorduras ou poeiras;

IX) Aquecimento do suporte de latão com *heat gun* para retirada da cavidade klystron.

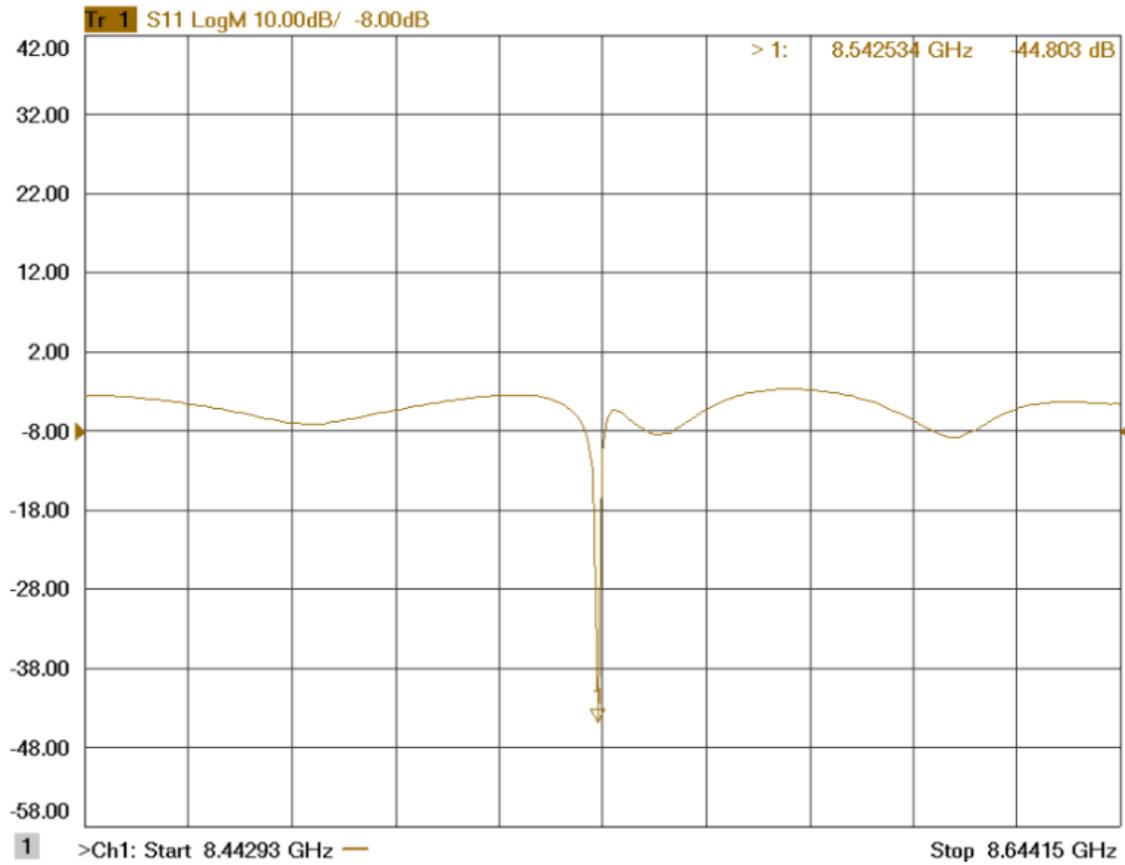
X) Armazenamento da cavidade e início da próxima medida.

3.3 Resultados obtidos para medições de ressonância e fator-Q carregado das cavidades

A Figura 3.13 mostra o espectro obtido com a amostra N8 (não implantada) pelo analisador de rede (numa faixa de frequência de 0,2 GHz) durante as medições em modo de reflexão. Conforme pode ser observado, a depressão mais estreita (centrada em torno de 8,542534 GHz) é a do modo ressonante da cavidade de micro-ondas.

No espectro apresentado na Figura 3.13, o eixo x representa a frequência, enquanto o eixo y representa um valor relativo da potência em dB. A partir destes resultados, e utilizando as relações apresentadas na seção 3.1, foi possível determinar os parâmetros de interesse para o estudo realizado (frequência de ressonância, fator-Q carregado).

Figura 3.13 - Espectro da amostra N8 (sem implantação) apresentado pelo analisador de rede durante as medições em modo de reflexão.



O eixo x representa a frequência, enquanto o eixo y representa um valor relativo da potência em dB .

Fonte: Produção do autor.

A largura de banda de frequências ($\Delta f = 0,005634$ GHz) foi obtida a -3 dB do nível de potência P_{off} . O fator-Q carregado (Q_{ec}) foi calculado a partir da Equação (3.2), resultando em:

$$Q_{ec} = \frac{f_0}{\Delta f} = \frac{8,542534 \text{ GHz}}{0,005634 \text{ GHz}} = 1516 \quad (3.13)$$

De acordo com a Figura 3.13, a perda por reflexão medida foi de $R_L = 41,803$ dB e o fator de acoplamento pode ser calculado a partir da Equação (3.12), resultando em:

$$\beta = \frac{1 - 10^{\frac{-41,803}{20}}}{1 + 10^{\frac{-41,803}{20}}} = 0,98 \quad (3.14)$$

Finalmente, o valor do fator-Q não-carregado (Q_{eo}) foi determinado a partir da relação (3.11):

$$Q_{eo}=1516(1 + 0,98)=3002 \quad (3.15)$$

Foram realizadas outras medições para o fator carregado- Q_{ec} em função da posição da sonda, mas nenhuma medição superou o valor obtido e mostrado em (3.13).

Na Tabela 3.2 são mostrados os valores do fator de qualidade elétrico carregado Q_{ec} à temperatura ambiente (300 K) e à temperatura criogênica (4 K) de amostras sem tratamento químico, implantadas e não implantadas. Em todas as amostras foram realizadas outras medições para o Q carregado em função da posição da sonda, mas são apresentados apenas valores máximos obtidos. Não foi possível realizar medidas com a amostra N6, pois a mesma não apresentou ressonância após ter sido remontada novamente. No caso da amostra N4, não foi possível realizar todas as medidas criogênicas devido a vazamentos de GHe no criostato.

Tabela 3.2-Fator de qualidade elétrico carregado Q_{ec} das amostras N1 a N8.

| Amostra | Descrição | T=300K | | T=4K | |
|---------|----------------|-------------|----------|-------------|----------------|
| | | f_0 (GHz) | Q_{ec} | f_0 (GHz) | $Q_{ec_{max}}$ |
| N1 | implantada | 8,36 | 249 | 9,663 | 621 |
| N2 | implantada | 9,25 | 151 | 9,699 | 529 |
| N3 | implantada | 7,91 | 374 | 8,903 | 468 |
| N4 | implantada | 9,91 | 437 | - | - |
| N5 | implantada | 9,35 | 503 | 8,750 | 328 |
| N6 | não implantada | - | - | - | - |
| N7 | não implantada | 9,14 | 398 | 9,46 | 703 |
| N8 | não implantada | 8,30 | 265 | 8,542 | 1516 |

Sem tratamento químico.

Fonte: Produção do autor.

Os resultados acima podem indicar algum efeito da supercondutividade nas cavidades quando resfriadas criogenicamente. Entretanto, os valores obtidos estavam muito aquém do valor esperado ($Q_{eo} \approx 2 \cdot 10^5$) para as cavidades de nióbio (FURTADO, 2009).

As perdas dielétricas (camadas de óxido na cavidade), resistivas (sonda de material não supercondutor) e magnéticas (resistência superficial supercondutora da cavidade) estão entre os prováveis motivos que justifiquem os baixos valores obtidos para o fator de qualidade carregado (Q_{ec}) das cavidades de nióbio apresentados na tabela 3.2.

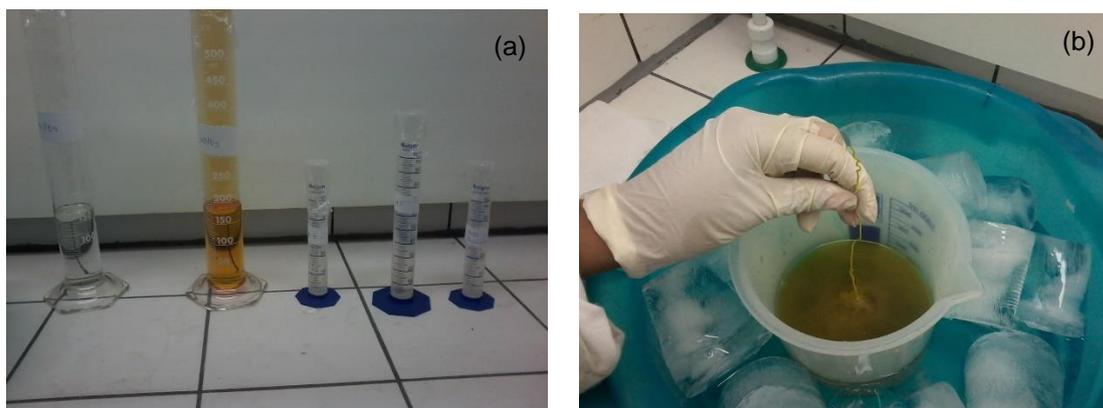
Devido ao fato do nióbio ser extremamente reativo com o oxigênio (semelhante ao alumínio), uma camada de óxido (Nb_2O_5) é imediatamente formada quando exposto à atmosfera. Portanto, uma superfície inadequadamente preparada poderá conter um filme residual de óxido, aumentando as perdas dielétricas e magnéticas no interior da cavidade mesmo em amostras tratadas com plasma de nitrogênio.

Linthorne (1991) mediu $Q_{eo} = 5,9 \cdot 10^5$ para as cavidades reentrantes do sistema de transdução do detector Niobè (4,8 K), com tratamentos superficiais similares àqueles utilizados por Blair e Jones (1987), consistindo num ataque químico com uma mistura concentrada de ácidos hidrofúorídrico (HF) e nítrico (HNO_3) a 50%. O HF remove o óxido formado quando o nióbio é colocado em contato com o ar e o HNO_3 ataca a superfície metálica exposta. Após este ataque químico, as cavidades de nióbio do detector Niobè eram anodizadas. A camada anodizada, com algumas centenas de nanômetros de espessura, protegia a superfície metálica da cavidade, sem afetar significativamente o fator-Q elétrico (MARTENS et al., 1971).

Por se tratar de uma mistura perigosa (mesmo em pequenas quantidades), o ataque químico com mistura ácida não foi realizado nas cavidades testadas anteriormente. Entretanto, diante dos baixos valores obtidos para o fator-Q elétrico das cavidades testadas, optou-se pela realização de tratamento químico superficial mais agressivo àquele utilizado por Linthorne (1991), com acréscimo de uma solução tampão (ácido fosfórico- H_3PO_4). As cavidades e tampas de nióbio (Amostras N9 e N10) foram mantidas submersas, por trinta segundos, numa mistura contendo 26 partes de HF (48%), 40 partes

de HNO_3 (90%) e 34 partes de H_3PO_4 (85%). Como a reação é muito exotérmica foi necessário colocar a mistura em banho-maria com gelo à 0°C . Todo o processo de ataque químico é mostrado na Figura 3.14. Após cada ataque químico as amostras eram lavadas em água deionizada e acondicionadas em álcool isopropílico para evitar a formação do óxido nativo na superfície.

Figura 3.14 – Processo de ataque químico com ácidos.



(a) Soluções ácidas preparadas previamente. (b) Amostra de nióbio em banho maria à 0°C sendo atacada com uma mistura ácida de HF, HNO_3 e H_3PO_4 .

Fonte: Produção do Autor.

Após o processo de ataque químico, a amostra N9 foi levada logo em seguida para o teste criogênico à 4K . Já a amostra N10 foi levada para o processo de implantação iônica por imersão em plasma com nitrogênio, com os mesmos parâmetros da implantação realizada na amostra N1. A amostra N1 até então tinha apresentado valor maior de fator de qualidade carregado comparado com as demais amostras implantadas. Logo em seguida, a amostra N10 também foi levada para o teste criogênico à 4K . Na Tabela 3.3 são mostrados os valores obtidos de Q_{ec} à temperatura ambiente (300K) e à temperatura criogênica (4K) para amostras (N9 e N10) tratadas quimicamente com a mistura concentrada de ácidos durante 30 s.

Tabela 3.3-Fator de qualidade elétrico carregado Q_{ec} das amostras N9 e N10.

| Amostra | Descrição | T=300K | | T=4K | |
|---------|----------------|-------------|----------|-------------|----------------|
| | | f_0 (GHz) | Q_{ec} | f_0 (GHz) | $Q_{ec_{max}}$ |
| N9 | s/ implantação | 9,280 | 390 | 9,697 | 616 |
| N10 | c/ implantação | 9,576 | 347 | 9,279 | 540 |

Com tratamento químico (30 s).

Fonte: Produção do Autor.

Os resultados obtidos de fator de qualidade carregado com as primeiras amostras tratadas com ácido também não apresentaram resultados satisfatórios. Foi observado que as amostras tratadas após o mergulho de 30s na solução ácida apresentaram aspecto com manchas que a princípio indicavam um ataque incompleto. Com objetivo de obter resultados satisfatórios, foram realizados mais dois testes, o primeiro com uma amostra nova (N11) com polimento mais rigoroso (polida através de politriz) e o segundo teste numa nova tentativa com a amostra (N7) que já tinha passado por um teste criogênico, mas que não tinha passado pelo processo de *3IP* com nitrogênio.

Ambas as amostras (N11 e N7) foram então submetidas ao ataque químico mais agressivo, com a mesma mistura usada nas amostras N9 e N10, mas com um tempo de ataque 6 vezes maior (180s).

Após o ataque químico, tanto a amostra N11 quanto a amostra N7, passaram duas vezes pelo processo de *3IP* com nitrogênio. Na primeira implantação as amostras passaram por uma descarga de argônio com duração de 45 min, energia de 5keV, pulsos de 20 μ s e frequência de 400 Hz. Posteriormente foi realizada implantação de nitrogênio por 20 min, também com energia de 5 keV a pulsos de 20 μ s e frequência de 400 Hz. Na segunda implantação todas as condições anteriores do pulso foram mantidas, mas o tempo de descarga com argônio foi de 20 min e o de implantação de nitrogênio também foi de 20 min. Vale a pena ressaltar que diferente dos tratamentos anteriores, a temperatura dessas amostras durante o processo de *3IP* de nitrogênio foi mantida em, no máximo, 700 °C (contra 1150 °C, de tratamentos anteriores). Após cada implantação foi realizado um teste criogênico para medições de fator de qualidade carregado.

Nas Figuras 3.15 e 3.16 são mostrados os espectros obtidos pelo analisador de rede com as amostras N11 e N7 após as duas implantações, durante as medições em modo de reflexão à 4K. Conforme pode ser observado nas figuras, as depressões mais estreitas (centradas em torno de 12,492 e 12,213 GHz respectivamente) são as do modo ressonante das cavidades de micro-ondas. A partir deste resultado, e utilizando novamente as relações apresentadas na seção 3.1, foi possível determinar os parâmetros de interesse para o estudo realizado (frequência de ressonância, fator-Q carregado).

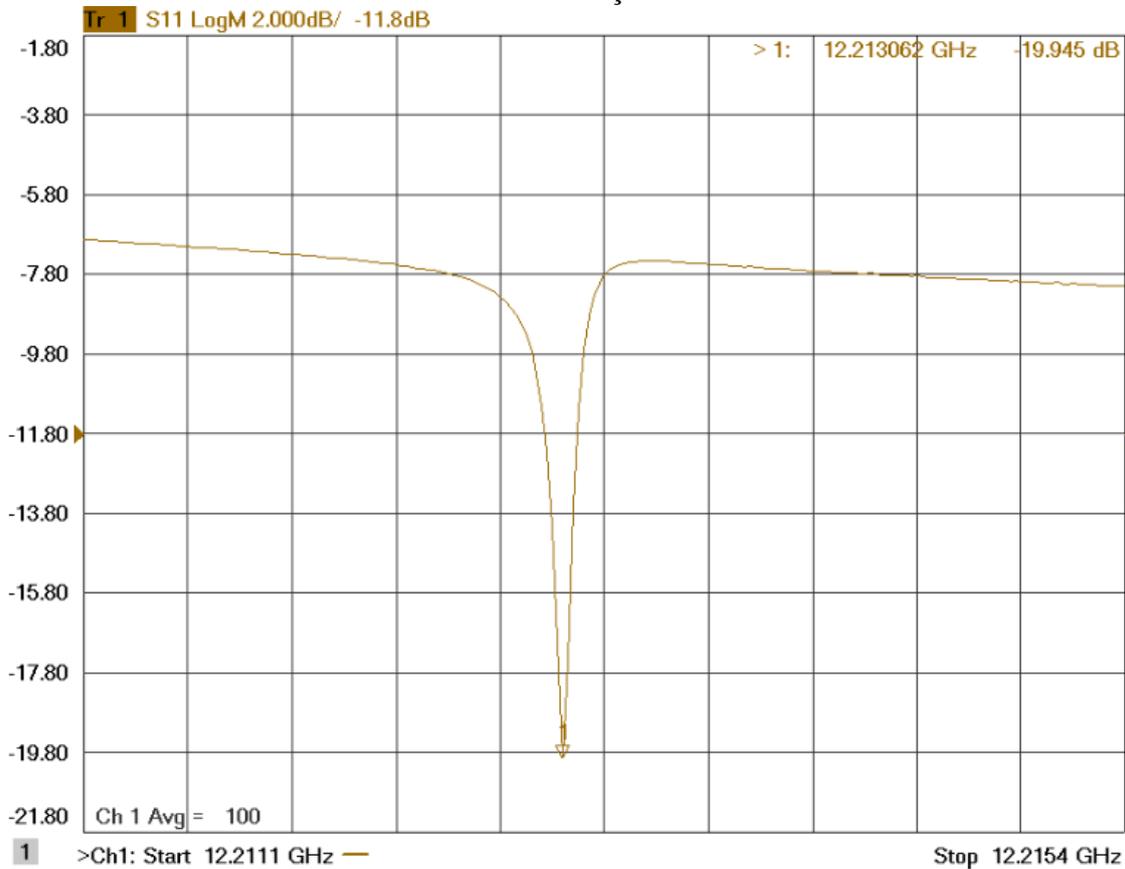
Figura 3.15 – Espectro da amostra N11 (após as duas implantações) apresentado pelo analisador de rede durante as medições em modo de reflexão.



O eixo x representa a frequência, enquanto o eixo y representa um valor relativo da potência em *dB*.

Fonte: Produção do autor.

Figura 3.16 – Espectro da amostra N7 (após as duas implantações) apresentado pelo analisador de rede durante as medições em modo de reflexão.



O eixo x representa a frequência, enquanto o eixo y representa um valor relativo da potência em *dB*.

Fonte: Produção do autor.

No caso da amostra N11, o novo delta (Δ) foi calculado a partir da Equação (3.6), considerando $P_{on}=17,784 \text{ dB}$ e $P_{off} = 4,348 \text{ dB}$:

$$\Delta = 10 \log 2 + \left[P_{off} - 10 \log \left(10^{\frac{17,784}{10}} + 10^{\frac{4,348}{10}} \right) \right] = 2,81 \quad (3.16)$$

Como a curva era assimétrica, a frequência da esquerda foi obtida a 2,81 *dB* do nível de P_{off} . O fator-Q carregado (Q_{ec}) foi calculado a partir de (3.7), resultando em:

$$Q_{ec} = \frac{f_0}{2 \cdot |f_{d/e} - f_0|} = \frac{12,492815}{2 \cdot |12,491907 - 12,492815|} = 6879 \quad (3.17)$$

No caso da amostra N7, o novo delta (Δ) foi calculado a partir da Equação (3.6), considerando $P_{on}=19,592 \text{ dB}$ e $P_{off} = 7,473 \text{ dB}$:

$$\Delta = 10 \log 2 + \left[P_{off} - 10 \log \left(10^{\frac{19,592}{10}} + 10^{\frac{7,473}{10}} \right) \right] = 2,75 \quad (3.18)$$

Como a curva também era assimétrica, a frequência da direita foi obtida a $2,75 \text{ dB}$ do nível de P_{off} . O fator-Q carregado (Q_{ec}) foi calculado a partir de (3.7), resultando em:

$$Q_{ec} = \frac{f_0}{2 \cdot |f_{d/e} - f_0|} = \frac{12,21306219}{2 \cdot |12,21312672 - 12,21306219|} = 94630 \quad (3.19)$$

Na Tabela 3.4 são mostrados os valores obtidos de Q_{ec} à temperatura ambiente ($300K$) e à temperatura criogênica ($4K$) para as amostras N11 e N7 tratadas quimicamente durante 180s e após as duas implantações iônicas de nitrogênio.

Tabela 3.4- Fator de qualidade elétrico carregado Q_C das amostras N11 e N7.

| Amostra | Descrição | T=300K | | T=4K | |
|---------|---|-------------|----------|-------------|-------------|
| | | f_0 (GHz) | Q_{ec} | f_0 (GHz) | Q_{ecmax} |
| N11 | Polida c/politriz + 1ª implantação/N ₂ | 12,190 | 557 | 11,716 | 747 |
| N11 | Ataque Químico + 2ª implantação/N ₂ | 12,733 | 228 | 12,492 | 6879 |
| N7 | Ataque químico sem implantação | 12,145 | 577 | 9,644 | 742 |
| N7 | Após a 1ª implantação/N ₂ | 12,155 | 634 | 11,982 | 64886 |
| N7 | Após a 2ª implantação/N ₂ | 12,195 | 693 | 12,213 | 94630 |

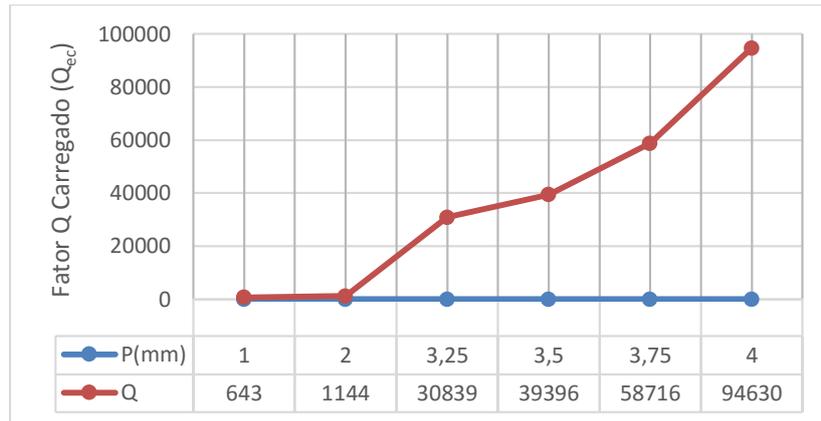
Com tratamento químico (180 s).

Fonte: Produção do autor.

Na Figura 3.17 é mostrada a variação do fator-Q carregado (medido em 4 K) em função da posição da sonda no interior da cavidade de nióbio (Amostra N7), após a 2ª implantação de N₂. Os resultados obtidos mostraram um aumento dos valores de Q_{ec} com

o afastamento da sonda em relação à tampa, causado pela diminuição do acoplamento. Neste caso, o valor máximo de $Q_{ec} = 94630$ calculado em (3.19) foi obtido para a sonda posicionada a 4 mm do topo da cavidade.

Figura 3.17 – Variação do Q carregado (medido em 4K) em função da posição (em mm) da sonda no interior da cavidade de nióbio.



Amostra N7 após a 2ª Implantação. Referência tomada em relação ao topo da cavidade.

Fonte: Produção do autor.

De acordo com a Figura 3.15, a perda por reflexão medida para a amostra N11 após a 2ª implantação foi de $R_L = 13,436 dB$ e o fator de acoplamento pode ser calculado a partir da Equação (3.12), resultando em:

$$\beta = \frac{1 - 10^{\frac{-13,436}{20}}}{1 + 10^{\frac{-13,436}{20}}} = 0,65 \quad (3.17)$$

Finalmente, o valor do fator-Q não-carregado (Q_{eo}) para amostra N11 após a 2ª implantação foi determinado a partir da relação (3.11):

$$Q_{eo}^{N11 \text{ após } 2^a \text{ implantação}} = 6879(1 + 0,65) = 11350 = 1,14 \cdot 10^4 \quad (3.18)$$

De acordo com a Figura 3.16, a perda por reflexão medida para a amostra N7 após a 2ª implantação foi de $R_L = 12,119 dB$ e o fator de acoplamento pode ser calculado a partir da Equação (3.12), resultando em:

$$\beta = \frac{1 - 10^{\frac{-12,119}{20}}}{1 + 10^{\frac{-12,119}{20}}} = 0,60 \quad (3.19)$$

Devido ao aumento de Q_{ec} com o afastamento da sonda em relação à tampa, o fator de acoplamento β assume valor superior a unidade. Portanto toma-se o inverso de β ($1/\beta = 1/0,60 = 1,66$). Finalmente, o valor do fator-Q não-carregado (Q_{eo}) para a amostra N7 após a 2ª implantação foi determinado a partir da relação (3.11):

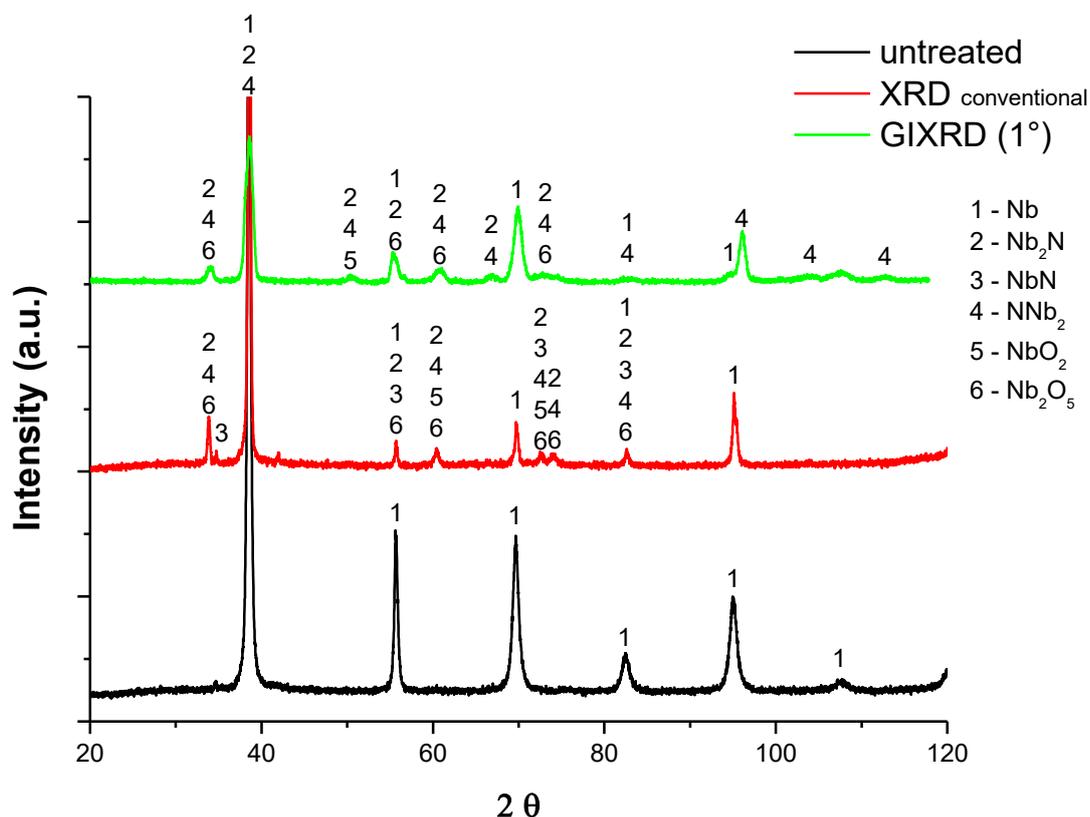
$$Q_{eo}^{N7 \text{ após } 2^{\text{a}} \text{ implantação}} = 94630(1 + 1,66) = 252346 = 2,52 \cdot 10^5 \quad (3.20)$$

Os resultados obtidos em 4 K com as amostras N11 ($Q_{eo} = 1,14 \cdot 10^4$) e N7 ($Q_{eo} = 2,52 \cdot 10^5$) indicam um aumento significativo no efeito da supercondutividade na cavidade após ser fortemente atacada pela mistura concentrada de ácidos e após sofrer implantações seguidas de nitrogênio. A camada de nitreto de nióbio e suas variações (NbN, Nb₂N) deve proteger a superfície metálica da cavidade, sem afetar significativamente o fator-Q elétrico, além da possibilidade de não degradar o seu valor com o passar do tempo. Um tempo mais expressivo de ataque químico com ácido (180s) e de ataque físico por plasma de argônio (45 min) para a remoção da camada de óxido da superfície também deve favorecer o processo de implantação dos íons de nitrogênio no nióbio. Com isso, também se constata o comportamento supercondutor a baixa temperatura do nitreto de nióbio (NbN) com a presença de menor quantidade de óxido de nióbio (Nb₂O₅) na interface modificada (Nb/NbN). Uma temperatura não tão elevada (700° C) durante o processo de 3IP de nitrogênio também deve contribuir com o controle de Nb₂O₅ na camada modificada.

As amostras com alto Q_{eo} (N11 e N7) não puderam ser sacrificadas para caracterizar a formação do nitreto de nióbio, pois foram encaminhadas diretamente para testes no detector *Mario Schenberg*. Paralelamente foram usinadas pequenas moedas com o mesmo nióbio usado na fabricação das amostras N11 e N7. Estas amostras teste passaram pelo mesmo processo de 3IP usado nas amostras N11 e N7. Em seguida estas amostras teste foram caracterizadas através da técnica de difração de raios X em ângulo rasante. O

espectro de raios X é mostrado na figura 3.18 e verificou-se a presença de nitreto de nióbio (Nb_2N) nestas amostras teste de nióbio.

Figura 3.18 – Espectro de raios X em ângulo rasante de amostras teste de nióbio após o processo 3IP com nitrogênio.



Preto: Difração de raios X de nióbio puro; Vermelho: Difração de raios X típico do nitreto de nióbio; Verde: Difração de raios X em ângulo rasante das amostras teste após o tratamento por 3IP com nitrogênio.

Fonte: Produção do autor.

A partir dos resultados atuais, espera-se em trabalhos futuros obter fatores Q não-carregados superiores a $Q_{eo} \approx 3 \cdot 10^5$ em 4,2 K, através de um tratamento superficial adequado (com ácido e plasma de argônio) seguido de uma implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio com a menor quantidade possível de óxido. Estas cavidades (N11 e N7) já estão instaladas no Detector *Mario Schenberg* para testes do sistema de transdução.

4 CONCLUSÕES

As membranas atuantes como terceira massa do sistema de osciladores acoplados formado pelo conjunto: esfera, corpo do transdutor e membrana - se feitas de silício (revestidas de nióbio), devem possuir uma espessura extremamente pequena para que oscilem na frequência adequada. A primeira parte deste trabalho de doutorado foi dedicado a fabricação de membranas ressonantes baseadas em silício para serem usadas na segunda geração de transdutores do detector Mario Schenberg.

As primeiras membranas obtidas, com espessura de $\sim 18 \mu\text{m}$, foram as primeiras a serem caracterizadas eletromagneticamente pela Divisão de Astrofísica do INPE. Foram produzidas membranas com massas efetivas da ordem de 5,4 mg. As dificuldades que surgiram ao longo de todas as etapas de processo foram contornadas com sucesso. Problemas de aderência entre resiste e substrato, na etapa de litografia, foram resolvidos através da alteração de condições ambientais (temperatura, umidade) e também no aquecimento das amostras em chapa quente. Foi possível se familiarizar com a etapa de alinhamento por infravermelho, etapa esta fundamental na fabricação das membranas. Após a manutenção de um processo de fabricação no laboratório de micromecânica, foram obtidas as primeiras membranas ressonantes fornecidas ao Grupo Gráviton da DAS/INPE.

Também foram usinadas quimicamente membranas ressonantes de silício para serem usadas numa nova geração de transdutores do detector Mario Schenberg. Para que se obtivessem lâminas com as dimensões desejadas, optou-se novamente pela corrosão química. A metodologia exposta apresentou bons resultados, entretanto devido à fragilidade dessas estruturas, houve um aproveitamento ruim das membranas que foram sujeitas ao procedimento, visto que elas se quebraram facilmente durante o manuseio. Alternativas foram expostas, melhorias no aparato de corrosão devem oferecer maior segurança às membranas, nesse sentido um novo suporte para suspensão delas no reator foi desenhado, visando protegê-las da agitação da solução.

A segunda etapa deste trabalho de doutorado foi dedicada para a fabricação de transdutores de nióbio do tipo *klystron* e verificar o efeito do nitreto de nióbio sobre o fator de qualidade elétrico destes transdutores.

Transdutores de nióbio foram construídos e testados criogenicamente para determinação das frequências de ressonâncias e dos fatores Q não-carregados em função do acoplamento eletromagnético. Para as cavidades de nióbio sem tratamento superficial, obteve-se $Q_{eo} \approx 3,0 \cdot 10^3$, indicando o efeito da supercondutividade nas cavidades quando resfriadas criogenicamente. Ainda assim os valores obtidos estavam aquém dos valores esperados de fator de qualidade elétrico.

Durante os testes criogênicos, foi verificada a necessidade de uma modificação superficial adequada, envolvendo ataque químico (ácido), físico (*sputtering* de argônio) e implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio para proteção das superfícies internas das cavidades contra oxidação progressiva.

Com a modificação superficial obteve-se $Q_{eo(s)}$ da ordem 10^4 e 10^5 com amostras tratadas quimicamente por ácidos, fisicamente por *sputtering* e em seguida por 3IP à $700^\circ C$. Os resultados obtidos em 4 K com estas amostras indicaram um aumento significativo no efeito da supercondutividade na cavidade após ser fortemente atacada pela mistura concentrada de ácidos e após sofrer implantações seguidas de nitrogênio. A camada de nitreto de nióbio deve proteger a superfície metálica da cavidade sem afetar significativamente o fator-Q elétrico além de não degradar o seu valor com o passar do tempo. Um tempo mais expressivo de ataque químico com ácido (180s) e de ataque físico por *sputtering* de argônio (45 min) para a remoção da camada de óxido da superfície também deve favorecer o processo de implantação dos íons de nitrogênio no nióbio. Com isso também se constata o comportamento supercondutor à baixa temperatura do nitreto de nióbio (NbN) com a presença de menor quantidade de óxido de nióbio (Nb_2O_5) na interface modificada (Nb/NbN). A partir dos resultados atuais, espera-se em trabalhos futuros obter fatores Q não-carregados superiores a $Q_{eo} \approx 3,0 \cdot 10^5$ em 4,2 K, através de um tratamento superficial ainda mais rigoroso (com ácido e *sputtering* de argônio) seguido de uma implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio com a menor quantidade possível de óxido, através de testes mais sistemáticos e de uma caracterização mais completa dos nitretos obtidos e da influência destes no fator Q-não carregado das cavidades de nióbio. Estas cavidades já estão instaladas no Detector *Mario Schenberg* para testes do sistema de transdução.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, O. D.; DE PAULA, L. A. N.; FERREIRA, E. C.; CARVALHO, N. C. High sensitivity niobium parametric transducer for the Mario Schenberg gravitational wave detector. **Journal of Instrumentation**, v. 10, 2015.

AGUIAR O. D. **Parametric motion transducer for gravitational wave detectors**. 1990. 98f. Tese (Doutorado em Física) - The Louisiana State University and Agricultural Mechanical Col., Louisiana State, 1990. (INPE-5238-TAE/002).

AGUIAR, O. D. The GRAVITON Project: first feasibility study. Cryogenic Gravitational Wave Antennae: a progress workshop, Legnaro (Padova), Italy, 1993. Program and abstracts of contributions.

AGUIAR, O. D.; ANDRADE L. A.; BARROSO, J. J.; CASTRO, P. J.; COSTA, C. A.; DE SOUZA, S. T.; DE WAARD, A.; FAUTH, A. C.; FRAJUCA, C.; FROSSATI, G.; FURTADO, S. R.; GRATENS, X.; MAFFEI, T. M. A.; MAGALHÃES, N. S.; MARINHO JR, R. M.; OLIVEIRA JR, N. F.; PIMENTEL, G. L.; REMY, M. A.; TOBAR, M. E.; ABDALLA, E.; ALVES, M. E. S.; BESSADA, D. F. A.; BORTOLI, F. S.; BRANDÃO, C. S. S.; COSTA, K. M. F.; DE ARAÚJO, H. A. B.; ARAUJO, J. C. N. DE; GOUVEIA DAL PINO E. M.; DE PAULA, W.; DE REY NETO, E. C.; EVANGELISTA E. F. D; LENZI C. H.; MARRANGHELLO G. F.; MIRANDA O. D.; OLIVEIRA S. R; OPPER, R.; PEREIRA, E. S.; STELLATI, C.; WEBER, J. The Schenberg spherical gravitational wave detector: the first commissioning runs. **Classical and Quantum Gravity**, v. 25, p. 114042-114051, 2008.

AGUIAR, O. D.; ANDRADE, L.A; BARROSO, J.J.; CAMARGO FILHO, L.; CARNEIRO, L.A.; CASTRO, C.S.; CASTRO, P.J.; COSTA, C. A.; COSTA, K.M.F.; DE ARAUJO, J. C. N; DE LUCENA, A.U.; DE PAULA, W.; DE REY NETO, E. C.; DE SOUZA, S. T.; FAUTH, A. C.; FRAJUCA, C.; FROSSATI, G.; FURTADO, S. R.; LIMA, L.C.; MAGALHÃES, N. S.; MARINHO JR.; MATOS, E.S.; MELO, J. L.;

MIRANDA, O. D.; OLIVEIRA JR., N. F.; PALEO, B.W.; REMY, M.; RIBEIRO, K. L.; STELLATI, C.; VELLOSO JR., W. F.; E WEBER, J. The brazilian spherical detector: progress and plans. **Classical and Quantum Gravity**, v. 21, p. 457-463, 2004.

AGUIAR, O. D.; ANDRADE, L.A; CAMARGO FILHO, L.; COSTA, C. A.; DE ARAUJO, J. C. N; DE REY NETO, E. C.; DE SOUZA, S. T.; FAUTH, A. C.; FRAJUCA, C.; FROSSATI, G.; FURTADO, S. R.; FURTADO, V. G. S.; MAGALHÃES, N. S.; MARINHO JR.; R. M.; MATOS, E. S.; MELIANI, M. T.; MELO, J. L.; MIRANDA, O. D.; OLIVEIRA JR., N. F.; RIBEIRO, K. L.; SALLES, K. B. M.; STELLATI, C.; VELLOSO JR., W. F. The status of brazilian spherical detector Mario Schenberg. **Classical and Quantum Gravity**, v. 19, p. 1949-1953, 2002.

AGUIAR, O. D.; ARAUJO J. C. N.; MIRANDA O. D.; VELLOSO W. F. JR. Prováveis fontes candidatas à observação pelo detector de ondas gravitacionais MARIO SCHENBERG. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE ASTRONÔMICA BRASILEIRA, 25., 1999, Caxambú. **Boletim da Sociedade Astronômica Brasileira**, v. 19, n.1, p. 35, 1999.

ANDERS, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. 1. ed, New York: John Wiley and Sons Inc., 2000. 750 p.

ANDRADE, L. A. **Desenvolvimento de um oscilador em 10 GHZ de ultrabaixo ruído de fase e a análise de seu desempenho nos transdutores paramétricos do detector de ondas gravitacionais Mario Schenberg**. 2004. 205 p. (INPE-14088-TDI/1071). Tese (Doutorado em Astrofísica) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2004. Disponível em:<<http://urlib.net/sid.inpe.br/jeferson/2005/01.07.11.49>>. Acesso em: 03 nov. 2015.

ANDRADE, L. A.; COSTA, C. A.; AGUIAR, O. D; FRAJUCA, C.; MOSSO, M. M.; PODCAMENI, A.; SILVA, H. J. P. P.; MAGALHÃES, N. S. Ultra-low phase noise 10 GHz oscillator to pump the parametric transducers of the Mario Schenberg gravitational wave detector. **Classical and Quantum Gravity**, v. 21, n. 5, p. S1215-S1219, 2004.

ASTONE, P. Resonant mass detectors: present status. **Classical and Quantum Gravity**, v. 19, p. 1227-1235, 2002.

BARROSO, J. J.; CASTRO, P. J.; AGUIAR, O. D.; CARNEIRO, L. A. Experimental tests on re-entrant Klystron cavity for a gravitational wave antenna. **Classical and Quantum Gravity**, v. 21, n. 5, p. S1221-S1224, 2004.

BARROSO, J. J.; CASTRO, P. J.; LEITE NETO, J. P.; AGUIAR, O. D. Analysis and simulation of reentrant cylindrical cavities. **International Journal of Infrared and Millimeter Waves**, v. 26, n. 8, p. 1071-1083, 2005.

BELOTO, A.F.; CLOSS, H.; CUNHA, S. P.; SENNA, J.A.; SENNA, J.R. **Fabricação em Sensores de Pressão Piezoresistivos de Silício**. In: CONGRESSO DA SOC. BRAS. DE MICROELETRÔNICA, 3., 1988, São Paulo, Brasil. **Anais...** São Paulo: SBMicro, 1988. p 158-165.

BLAIR D. G. **The detection of gravitational waves**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1991. 481p. ISBN-13: 9780521352789 - ISBN-10: 0521352789.

BLAIR, D. G.; IVANOV, E. N.; TOBAR, M. E.; TURNER, P. J.; VAN KANN, F.; HENG, I. S. High sensitivity gravitational wave antenna with parametric transducer readout. **Physical Review Letters**, v. 74, n. 11, p. 1908 - 1911, 1995.

BOOTHE, C.; BOOTHE, S. Anodizing titanium and niobium: science and art combined, Exotica Jewelry, 2010. Disponível em: <http://youtu.be/OzShFSj3xxA>. Acesso em: 08 out. 2015.

CHEUNG, N. W. Processing considerations with plasma immersion ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v.156, n.1-3, p. 24-30, July 2002.

CIOVATI, G.; KNEISEL, P. Measurement of the high-field drop in the h_{11} and h_{21} modes in a niobium cavity. **Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams**, v. 9, n. 4, p. 042001, 2006. [doi = 10.1103/PhysRevSTAB.9.042001](https://doi.org/10.1103/PhysRevSTAB.9.042001).

COCCIA, E. et al. SFERA: Research and development for a spherical gravitational wave detector. In: EDOARDO AMALDI CONFERENCE, 2, 1997, CERN, Switzerland. **Proceedings...**Singapore: World Scientific, 1998. v. 1, p. 551.

FRANÇA, E. K. **Corrosão do silício (100) e de SiO₂ em KOH assistida por ultrassom e desenvolvimento do processo de oxidação para mascará-la**. Dissertação (Mestrado em Física) – ITA, São José dos Campos, SP, 2003.

FROSSATI, G. A. 100 ton 10 mK spherical gravitational wave detector. In: OMNIDIRECTIONAL GRAVITATIONAL RADIATION OBSERVATORY, 1996, São José dos Campos, SP. **Proceedings...** Singapore: World Scientific, 1997. p. 163-168.

FURTADO, S. R. Desenvolvimento de transdutores paramétricos de alta sensibilidade para o detector de ondas gravitacionais Mario Schenberg. 2009. 378 p. (INPE-15714-TDI/1472). Tese (Doutorado em Astrofísica) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2009. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP8W/354KQ3E>>. Acesso em: 03 nov. 2015.

FURTADO, S. R.; AGUIAR, O. D.; ALMEIDA, D. S. Progress report on the development of a very high sensitivity parametric transducer for the Mario Schenberg Gravitational wave detector. **Journal of Physics. Conference Series**, v. 32, p. 439-444, 2006.

GRUNDNER, M.; HALBRITTERA, J. On the natural Nb₂O₅ growth on Nb at room temperature. **Surface Science**, v. 136, n. 1, p. 144-154, 1984.

- HAYS, T. **Cavity analysis by reflection**. Ithaca, NY: Cornell University, 1994.
Internal Notes - SRF 940525-4 - Laboratory of Nuclear Studies, 1994.
- HIRVONEN, J. K.; SARTWELL, B. D. Ion implantation. **Surface engineering**. [S.l.]: ASM International, The Materials Society, 1992. v. 5, 1056 p. ASM Handbook.
- IVANOV E. N.; TOBAR M. E.; TURNER P. J.; BLAIR D. G. Noncontacting microwave coupling to a cryogenic gravitational radiation antenna. **Rev. Sci. Instrum.** v.64, n. 7, July 1993.
- KIM, K.S; BAITINGER, W. E.; AMY, J.W.; WINOGRAD, N. ESCA Studies of metal-oxygen surfaces using Argon and Oxygen ion-bombardment. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v.5, p. 351-367, 1974.
- KOKKOTAS, K. D. Gravitational wave astronomy. **Reviews in Modern Astronomy: Cosmic Matter**, v. 20, 2008. Disponível em: <http://arxiv.org/abs/0809.1602v1> . Acesso em: 08 set. 2015.
- KOSTOV, K. G.; UEDA, M.; LEPIENSKY, C. M.; SOARES JR., P. C.; GOMES, G. F.; SILVA, M. M.; REUTHER, H. Surface modification of metal alloys by plasma immersion ion implantation and subsequent plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 186, n. 1-2, p. 204-208, Aug. 2004.
- TOTH, L.E. **Transition metal carbides and nitrides**. New York: Academic Press, 1971.
- LINTHORNE N. P.; BLAIR D. G. Superconducting re-entrant cavity transducer for a resonant bar gravitational radiation antenna, **Rev. Sci. Instrum.** v. 63, n. 9, p. 0.4154,1992.
- LINTHORNE, N. P. **A cryogenic resonant bar gravitational radiation antenna with a superconducting re-entrant cavity parametric transducer**. Tese (Doutorado em Física) - University of Western Australia, 1991.

MELLO, B. C. **Modificação das propriedades superficiais de materiais através da implantação de cromo por recoil por meio de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio.** 2007. 166 p. (INPE-14796-TDI/1239). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007. Disponível em:<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/04.04.12.25>>. Acesso em: 16 dez. 2015

NOGUEIRA, L. A. **Otimização do sistema de transdução paramétrica do detector de ondas gravitacionais Mario Schenberg.** Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Instituto de Física, São Paulo, Brasil, 2013.

OELFKE, W. C.; HAMILTON, W. O. Design and Preparation of high-Q niobium reentrant cavities for physics measurements. **Rev. Sci. Instrum.** v.54, n. 4, April 1983.

OLIVEIRA, R.M.; OLIVEIRA, A.C.; CARRERI, F.C.; GOMES, G.F.; UEDA, M.; SILVA, M.M.N.F.; PICHON, L.; TÓTH, A. Detailed surface analyses and improved mechanical and tribological properties of niobium treated by high temperature nitrogen plasma based ion implantation. **Applied Surface Science.** v. 283, p. 382-388, 2013.

PETERSEN, K. Silicon as a mechanical material. **Proceedings of the IEEE**, v. 70, p. 420-457, 1980.

PIZZELLA, G. Resonant detectors for the search for gravitational waves. **Classical Quantum Gravity**, v.14, p. 1481-1485, 1997.

RIBEIRO, K. L.; AGUIAR, O. D.; FURTADO, S. R.; FRAJUCA, C.; CASTRO, P. J.; BARROSO, J. J.; REMY, M. A. Tests with superconducting re-entrant cavities for transducer applications in gravitational wave detectors. **Classical and Quantum Gravity**, v. 21, n. 5, p. 1225-1229, 2004.

SATHYAPRAKASH, B. S.; SCHUTZ, B. F. Physics, astrophysics and cosmology with gravitational waves. **Living Rev. Relativity**, v. 12, 2009. Disponível em:

<http://arxiv.org/abs/0903.0338v1>. Acesso em: 08 out. 2015.

SCHUTZ, B. F.; RICCI, F. Gravitational waves, sources, and detectors. In: CIUFOLINI, I, et al. (eds). **Gravitational waves**. Bristol: Institute of Physics, 2001.

Disponível em: <http://arxiv.org/abs/1005.4735v1>. Acesso em: 08 out. 2015.

TOBAR M. E., IVANOV E. N.; BLAIR D. G. Parametric transducer for the advanced cryogenic resonant-mass gravitational wave detectors. **General Relativity and Gravitation**, v. 32, n. 9, p. 1799-1821, 2000.

TOBAR M. E.; BLAIR D. G. Sensitivity of a resonant-mass gravitational wave antenna with a parametric transducer. **Review of Scientific Instruments**, v. 66, n. 4, p. 2751, 1995.

TSUBONO, K.; HIRAMATSU, S.; HIRAKAWA H. Cavity transducer for subatomic mechanical vibration. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 16, n. 9, Sept, p. 1641-1645, 1977.

TSUBONO, K.; OHASHI, M.; HIRAKAWA, H. Parametric transducer for gravitational radiation detector. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 4, p. 622-626, April, 1996.

WEBER, J. Detection and generation of gravitational waves. **Physical Review**, v. 117, n.1, p. 306-313, 1960.

WEDENIG, R.; NIINIKOSKI, T. O.; BERGLUND, P.; KYYNARAINEN, J.; COSTA, L.; VALTONEN, M.; LINNA, R.; SALMI, J.; SEPPA, H.; SUNI, I. **Superconducting NbN microstrip detectors**. In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1999. Disponível em: <www.elsevier.com>

WEISBERG, J. M.; TAYLOR, J.H. The Relativistic binary pulsar B1913+16: thirty years of observations and analysis. In: ASTRONOMICAL SOCIETY OF THE PACIFIC CONFERENCE, 2005, Aspen. **Proceedings...** Aspen: ASP, 2005.

WILLIAMS, J.S.; POATE, J.M. (eds). **Ion Implantation and Beam Processing**. New York: Academic Press, 1984.

ANEXO A

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A.1) Limpeza química RCA:

- 1) Enxágue em água deionizada corrente por 5 minutos;
- 2) Imersão em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ (2:1) por 10 minutos;
- 3) Enxágue em água deionizada corrente por 5 minutos;
- 4) Imersão em solução de $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2$ (5:1:1) por 10 minutos a 75°C ;
- 5) Enxágue em água deionizada corrente por 5 minutos;
- 6) Imersão em solução de $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ (1:10) por 10 segundos para remover o óxido nativo;
Enxágue em água deionizada corrente por 5 minutos;
- 7) Imersão em solução de $\text{H}_2\text{O} : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2$ (6:1:1) por 15 minutos a 75°C ; e
- 8) Enxágue em água deionizada corrente por 5 minutos.

A.2) Oxidação térmica:

- Ajustar a pressão da linha de N_2 para a posição baixa (12 psi);
- 2) Ajustar o fluxômetro de N_2 para 94,00 em sua escala de leitura;
 - 3) Ajustar a temperatura desejada no controlador do forno:
“Pontos de operação” para 1000°C : 1055/1050/1042 - Gás/Centro/Boca, e
“Pontos de operação” para 1100°C : 1174/1165/1161 - Gás/Centro/Boca;
 - 4) Encher de água DI o borbulhador até 1 cm acima da metade (tomar como referência o topo da manta, ou seja, 1 cm acima desta referência) e ajustar o controle de aquecimento da manta para manter a temperatura perto de 98°C (marca no controlador). Ligar a fita aquecedora (marca no controlador) e ajustar o N_2 de arraste do vapor para 50,0 na escala de leitura do fluxômetro;
 - 5) Proceder a limpeza química RCA das amostras enquanto o forno, manta e fita estão aquecendo;
 - 6) Ligar o módulo de fluxo laminar da cabine limpa e preparar sob ele a placa de vidro e o elefante (com a barqueta dentro);
 - 7) Abrir a válvula do cilindro de O_2 . Não mexer no ajuste da válvula reguladora;
 - 8) Transportar as lâminas da capela até a cabine limpa protegendo-as com uma placa de petri e um béquer usado exclusivamente para este fim;

- 9) Colocar as lâminas de silício na barqueta (sob fluxo laminar);
- 10) Empurrar a barqueta para dentro do “elefante” com auxílio da vareta de quartzo pequena. Esta operação deve ser feita debaixo de um fluxo laminar de ar classe 100;
- 11) Estando o forno em equilíbrio térmico (e a temperatura dentro do balão perto de 98°C), transportar a barqueta dentro do elefante até a entrada do tubo de forno. Usando a vareta curta, introduzir a barqueta na entrada do tubo de forno e deixar descansar durante 10 minutos;
- 12) Introduzir lentamente (~6 cm/min) a barqueta com as lâminas no forno com auxílio de uma vareta longa de quartzo, até a região plana sob um fluxo de O₂ + N₂. Deixar descansar no centro durante 10 minutos;
- 13) Ligar a válvula solenoide (interrompendo o fluxo de O₂ + N₂) para iniciar o fluxo de vapor de água durante o tempo de oxidação úmida desejado e logo em seguida fechar a válvula de escape de N₂;

OBS: Reabastecer o balão volumétrico com água DI (à 94 °C) antes do nível da água atingir a referência (topo da manta). Repetir este processo antes e durante a oxidação.

- 14) Decorrido o tempo desejado: 1º) abrir a válvula de escape e 2º) desligar a válvula solenoide (interrompendo o fluxo de vapor de água), retirar a barqueta com as lâminas lentamente (~6 cm/min) sob fluxo de 0,5 l/min de N₂;
- 15) Deixar descansar a barqueta na entrada do tubo de forno durante 10 minutos;
- 16) Remover a barqueta usando novamente a vareta pequena e o "elefante";
- 17) Remover as lâminas oxidadas e proceder à inspeção visual das amostras;
- 18) Ajustar o fluxômetro de N₂ de arraste para 10,0 em sua escala de medida;
- 19) Fechar a válvula do cilindro de O₂. Não mexer no ajuste da válvula reguladora;
- 20) Retornar a pressão de N₂ da linha para posição alta (38 psi);
- 21) Ajustar o controlador para temperatura de inatividade: “Pontos de operação”: 300 / 300 / 300;
- 22) Guardar a barqueta, o “elefante” e a placa de vidro.

Esta sequência de etapas passou a ser o procedimento padrão para oxidação no laboratório de microfabricação, a ser seguido por qualquer usuário. Uma cópia do procedimento foi guardada no laboratório, junto ao forno.

A.3) Litografia:

- 1) Desidratação das amostras oxidadas e aplicação do Resiste Shipley S1813 sobre a lâmina com o spinner, a uma rotação de 3000 rpm durante 30 s;
- 2) Pré-recozimento das amostras à 100 °C durante 5 min em estufa a pressão atmosférica. Esta etapa tem como finalidade remover o solvente presente no resiste;
- 3) Exposição do resiste em luz ultravioleta através da fotoalinhadora. Como o resiste é positivo, somente a parte exposta através da máscara é sensibilizada e se torna solúvel no revelador;
- 4) Revelação do resiste através do revelador Shipley MF 319, durante 1 minuto à temperatura ambiente;
- 5) Lavagem em água corrente com agitação manual durante 4 minutos;
- 6) Pós-recozimento das amostras a 100 °C durante 20 min em estufa a pressão atmosférica. Esta etapa tem como finalidade o fortalecimento do resiste sobre o óxido;
- 7) Abertura das janelas no óxido por imersão em solução tamponada de HF (BOE – “Buffered Oxide Etch”) consistindo em uma mistura de soluções aquosas de HF e NH₄F. Lavagem em água DI e em seguida remoção do resiste com acetona.

A.4) Corrosão química em KOH (reator sem ultrassom):

- 1) Ligar o banho de refrigeração da serpentina de condensação e ligar agitador;
- 2) Ligar o banho Fisher para controlar a temperatura do banho e esperar até a temperatura estabilizar;
- 3) Mergulhar amostra na solução de HF 2% em água, por 10 segundos;
- 4) Imediatamente mergulhar em H₂O DI, e em seguida lavar rapidamente em H₂O DI corrente e secar com N₂ ;
- 5) Imediatamente inserir amostra na solução de KOH 30% em água + isopropanol dentro do reator (que está pronto à temperatura desejada) e iniciar timer. Após 1 minuto iniciar outro timer (reserva e segurança);
- 6) Deixar bécker grande (~1litro) com água ao lado do reator;
- 7) Recolher HF e guardar o que não for usar mais;
- 8) Decorrido o tempo de corrosão: Retirar de uma vez só a amostra e mergulhar no bécker com água. Por em água corrente durante 5 minutos; e
Desligar agitador e baixar temperatura do banho Fisher para 22 ° C

A.5 Corrosão química em KOH (reator atlas 1.4):

- 1) Colocar a solução de KOH no reservatório do reator e ligar o reator.
- 2) Abrir o software Atlas 1.4, escolher a rotina de aquecimento e esperar até a temperatura estabilizar. Nesta etapa a agitação é maior.
- 3) Mergulhar amostra na solução de HF 2% em água, por 10 segundos;
- 4) Imediatamente mergulhar em H₂O DI corrente e secar com N₂;
- 5) Imediatamente inserir amostra na solução de KOH 30% em água + isopropanol dentro do reator (que está pronto à temperatura desejada) e iniciar timer. Após 1 minuto iniciar outro timer (reserva e segurança); Diminuir a agitação mecânica para não arrancar a amostra do suporte.
- 6) Deixar um bécker com água ao lado do reator;
- 7) Recolher HF e guardar o que não for usar mais;
- 8) Decorrido o tempo de corrosão: Retirar de uma vez só a amostra e mergulhar no bécker com água. Por em água corrente durante 5 minutos, secar em N₂ e reservar a amostra.
- 9) Acionar a rotina de resfriamento e esperar até a temperatura da solução estabilizar em 22° C.
- 10) Desligar o aparelho, lavar o reator e guardar a solução.