

**Fabricação
de dispositivos nanoeletrônicos
baseados em Nanotubos de carbono**

Indhira Oliveira Maciel

Março de 2005

Fabricação
de dispositivos nanoeletrônicos
baseados em Nanotubos de carbono

Indhira Oliveira Maciel

Orientador: Prof. Flávio Orlando Plentz Filho

Co- orientadora: Adelina Pinheiro Santos

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE
MINAS GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do
grau de MESTRE EM FÍSICA

Março de 2005

Agradecimentos

- A Deus, inteligência suprema, causa primeira de todas as coisas.
- Ao meu pai e minha mãe, pelo exemplo de trabalho, dedicação e ética.
- A meus irmãos Saulo e Thiago, meus companheiros de trabalho e farras.
- A toda minha família, pelo apoio e confiança, especialmente minha vó Preta, pelas velas que andou acendendo pelo microscópio eletrônico.
- Ao Fabrício, exemplo pessoal e profissional.
- À Escola de 1º e 2º Graus Promove, em Bom Jesus da Lapa – BA, por me ensinar valores morais e despertar em mim o gosto pela carreira acadêmica.
- Ao meu orientador, Flávio Plentz, por me ensinar com muita paciência toda essa tralha que vos apresento.
- A minha co-orientadora, Adelina, por dar rumo a dois desorientados.
- Ao professor Bernardo, por me ensinar com dedicação as técnicas de microscopia de varredura por sonda.
- Ao meu Sifu, Simo e toda minha família Kung Fu, pelo exemplo de bem viver, companheirismo, apoio, diversão e algumas porradas.
- A Joelma, que consertou meus parafusos e me apresentou a minha nova família.
- Aos meus companheiros de laboratório e amigos da física Daniel, Jujubas, Coisa, Camarada, Chewbacca (xubaka), Gordo, Leo, Custela, Geórgia, Júlia, Giselle, Bráulio, Elisângela e tantos outros que sempre me ajudaram no trabalho e na árdua tarefa de tomar umas cervejas.
- Aos meus amigos normais: Flávia, Mariana, Nádia (nem tão normal assim), Lisandra (e toda sua família, que também é minha), Sil, Nina, Sângela, Eugênia e tantos outros que se perderam no tempo mas estão aqui no coração, pelo exemplo de companheirismo, ajudando nos momentos difíceis e compartilhando as alegrias.

Índice

| | |
|---|------------|
| Resumo..... | iii |
| Abstract..... | iv |
| Introdução..... | 1 |
| Capítulo 1 – Transporte elétrico em uma dimensão..... | 4 |
| 1.1 – Conceitos preliminares..... | 4 |
| 1.1.a – Sistemas de baixa dimensionalidade..... | 4 |
| 1.1.b – Materiais semicondutores..... | 6 |
| 1.1.c – Barreira Schottky..... | 6 |
| 1.1.d – Transistor de efeito de campo..... | 8 |
| 1.2 – Condutor balístico unidimensional..... | 11 |
| 1.2.a – Resistência de um condutor balístico..... | 11 |
| 1.2.b – Cálculo da corrente..... | 13 |
| 1.2.c – Resistência de contato..... | 14 |
| Capítulo 2 – Nanotubos de carbono..... | 16 |
| 2.1 – Hibridização do átomo de carbono..... | 16 |
| 2.2 – Folha de grafite..... | 17 |
| 2.2.a – Cálculo Tight-Binding para a dispersão de elétrons do grafite bi- dimensional..... | 18 |
| • Apresentação do modelo tight binding..... | 18 |

| | |
|--|-----------|
| • Estrutura de bandas π para o grafite bi-dimENSIONAL..... | 19 |
| 2.3 – Estrutura dos nanotubos de carbono..... | 21 |
| 2.4 – Propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono..... | 25 |
| 2.5 – Transporte elétrico em nanotubos de carbono..... | 28 |
| Capítulo 3 – Técnicas experimentais: descrição dos materiais e preparação das amostras..... | 34 |
| 3.1 – Nanotubos crescidos por descarga em arco..... | 34 |
| 3.1 – nanotubos crescidos por CVD..... | 37 |
| 3.2 – Deposição de nanotubos em substratos funcionalizados quimicamente.... | 39 |
| 3.3 – Caracterização das amostras por SPM..... | 41 |
| 3.4 – Litografia óptica..... | 43 |
| 3.5 – Litografia por feixe de elétrons..... | 46 |
| 3.6 – Conexão dos contatos microscópicos aos instrumentos de medida..... | 48 |
| Capítulo 4 – Resultados..... | 50 |
| 4.1 – Deposição dos nanotubos em substrato funcionalizado..... | 50 |
| 4.2 – Litografia Óptica..... | 54 |
| 4.3 – Litografia por feixe de elétrons..... | 57 |
| 4.4 – Medidas de transporte..... | 65 |
| Conclusão..... | 68 |
| Referências..... | 69 |

Resumo

O objetivo desse trabalho é implementar técnicas de nanofabricação para construir e realizar medidas em dispositivos de nanotubos de carbono de parede única, crescidos pelos métodos CVD (chemical vapour deposition) na superfície dióxido de silício e HipCO (high pressure carbon monoxide conversion) em suspensão aquosa de surfatantes.

Estudamos a deposição dos nanotubos em suspensão em substrato de dióxido de silício funcionalizado quimicamente por uma monocamada auto-construída com o radical amina ($-NH_2$). O efeito do tempo de deposição e concentração da solução nas deposições foi estudado através do método de microscopia de varredura por sonda.

Obtidos SWNTs isolados em superfície de dióxido de silício sobre os substratos, fizemos marcas com litografia de feixe de elétrons para mapear e indexar a localização dos nanotubos através de imagens de SPM (scanning force microscopy_microscopia de varredura por sonda). Contatos metálicos foram então fabricados combinando litografia óptica e litografia por feixe de elétrons para conectar as extremidades dos nanotubos para medidas de transporte elétrico.

Abstract

In this work we implement nano-fabrication techniques to construct and make measurements in single-walled carbon nanotubes (SWNTs) based devices. The nanotubes used were grown by CVD (chemical vapour deposition) method onto silicon dioxide surface and by HipCO (high pressure carbon monoxide conversion) method. They were further used in aqueous suspension using surfactants.

We studied the suspended SWNTs' deposition in a chemically functionalised silicon dioxide substrate by a self-assembled $-NH_2$ terminated monolayer. We have studied the effects of time of deposition and suspension concentration on the prepared samples using SPM (scanning probe microscopy) method.

Once we had the isolated SWNTs onto the silicon dioxide substrate, we have made lithographic marks using optical and electron-beam lithographies to index the tubes onto the surface using SPM method. Metallic contacts were then fabricated combining the two lithographic methods mentioned above to contact the ends of the tubes to perform electrical transport measurements.

Introdução

Desde seu descobrimento, em 1991¹, os nanotubos de carbono (NTs) vêm sendo alvo de intensa investigação, tanto sob o ponto de vista de ciência básica quanto de aplicações, para o desenvolvimento de novas tecnologias. Nanotubos de Carbono são folhas de grafeno enroladas com diâmetros da ordem de poucos nanômetros (tipicamente entre 0,7 e 100nm). Os nanotubos podem ser de parede única (single-walled carbon nanotubes, SWNTs), quando só há uma folha de grafeno enrolada, ou de paredes múltiplas (multi-walled carbon nanotubes _ MWNTs), quando há várias folhas, formando tubos concêntricos.

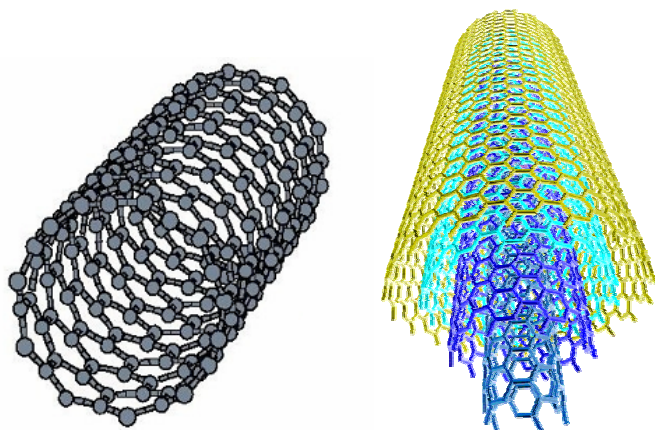


Fig. 1- Nanotubos de carbono de parede única e de paredes múltiplas

Nanotubos possuem propriedades físicas singulares, tais como alta resistência mecânica² (o módulo de Young do nanotubo é da ordem de 200 GPa, cerca de mil vezes maior que o módulo de Young do aço), fotoluminescência^{3,4} e espectro Raman ressonante⁵ intensos, condução elétrica balística^{6,8}, etc. A capacidade dos nanotubos de interagirem com várias moléculas e o fato de essa interação modificar suas propriedades físicas faz com que nanotubos também possam ser usados como sensores químicos⁷. Dependendo da forma com que a folha de grafeno é enrolada para formar os nanotubos, estes podem ser semicondutores ou metálicos, por si só uma propriedade notável, tornando a sua aplicação em dispositivos nanoestruturados bastante vasta. Foi demonstrado que NTs metálicos são ótimos fios para condução

elétrica^{6,8} e que NTs semicondutores podem ser usados também como componentes ativos de transistores de efeito de campo (field effect transistors _ FETs)^{6,8,9,10,11}.

Neste trabalho, procuramos estudar métodos de nanofabricação aplicados à construção de dispositivos baseados em nanotubos de carbono de parede única para o estudo das propriedades de transporte elétrico dessas estruturas. Para tal empregamos as técnicas de litografia óptica, litografia de feixe de elétrons e microscopia de varredura por sonda. Os métodos desenvolvidos são também adequados à fabricação de amostras para o estudo de NTs isolados pelas técnicas de Raman ressonante e fotoluminescência, bem como em estudos futuros com medidas concomitantes de suas propriedades óticas e de transporte elétrico.

Para obter nanotubos isolados numa superfície, partimos de suspensões aquosas de SWNTs, preparadas com diferentes surfatantes, que foram posteriormente depositados em substratos, formados por uma camada de dióxido de silício (SiO₂) sobre silício altamente dopado, cuja superfície foi quimicamente funcionalizada. Tendo-se em vista a afinidade entre NTs e o radical amina^{12,13}, esses foram depositados em substratos funcionalizados quimicamente com uma monocamada auto-construída com terminação amina (-NH₂), possibilitando a remoção de surfatante excedente através de enxágüe e submeter as amostras a diversas etapas de processamento sem que os nanotubos se desprendessem da superfície. A influência do tempo de deposição, tempo de enxágüe e concentração da solução de NTs na qualidade das amostras foi estudada.

Além das deposições, usamos SWNTs crescidos por CVD (chemical vapor deposition_ deposição química na fase vapor) diretamente sobre os substratos.

Obtidos SWNTs isolados em superfície de dióxido de silício sobre os substratos, fizemos marcas litográficas para mapear e indexar a localização dos nanotubos através de imagens de SPM (scanning force microscopy_ microscopia de varredura por sonda). Contatos metálicos foram então fabricados combinando litografia óptica e litografia por feixe de elétrons para conectar as extremidades dos nanotubos para medidas de transporte elétrico.

O objetivo deste trabalho é implementar técnicas de nanofabricação para construir e realizar medidas em dispositivos de nanotubos de carbono de parede única a fim de podermos estudar os processos fundamentais do processo de condução elétrica nesses sistemas unidimensionais, a formação dos contatos metal-nanotubo, a aplicação de SWNTs na fabricação de transístores de efeito de campo e sensores, bem

como explorar a rica Física associada à manifestação de fenômenos quânticos através de suas propriedades de transporte elétrico. Como exemplo do que se tem feito podemos citar pontos quânticos e pontos quânticos duplos gerados por confinamento eletrostático ^{6,14}, oscilações de Aharonov-Bohm ¹⁵, ressonância de Kondo ¹⁶, interferência quântica ¹⁷ e propostas teóricas como o uso de junções nanotubo-supercondutor para a produção de pares de elétrons emaranhados. O presente trabalho abre, portanto, um importante campo de investigação tanto sob o ponto de vista de Física básica como de possíveis aplicações em nanotecnologia.

Ressaltamos ainda que, até onde sabemos, esse é o primeiro trabalho no Brasil que demonstra o uso efetivo de técnicas sofisticadas de nanofabricação, centradas na utilização de litografia por feixe de elétrons, na produção de dispositivos funcionais (funcionais = que podem ser efetivamente estudados e caracterizados) baseados em nanotubos de carbono.

Vários dispositivos foram medidos apresentando alta resistividade. Acreditamos que isso tenha ocorrido devido à qualidade dos contatos e, principalmente, devido à alta barreira Schotky formada entre o nanotubo e os contatos. No atual estágio, o trabalho está direcionado à fabricação e teste desses dispositivos visando formação de contatos que permitam a investigação dessas nanoestruturas unidimensionais.

Capítulo 1- Transporte elétrico em uma dimensão

1.1-Conceitos preliminares

1.1.a – Sistemas de baixa dimensionalidade

Avanços na construção de dispositivos cada vez menores possibilitam a observação de efeitos quânticos, tais como discretização da energia, quantização da condutância, interferência quântica e o estudo das propriedades Físicas de sistemas baixa dimensionalidade. Em um sistema tridimensional com dimensões macroscópicas, dentro da aproximação de partículas livres e independentes, podemos desconsiderar o confinamento associado ao tamanho do sistema, de forma que encontramos elétrons de condução em um contínuo de estados possíveis (Figura 1.1-(a)).

A partir de heterojunções semicondutoras^{18,19,20}, ou seja, junções de semicondutores diferentes, onde o semicondutor de maior “gap” de energia é seletivamente dopado, é possível criar um confinamento longitudinal no material, mostrado na figura 1.2, através da criação de um potencial eletrostático devido à transferência de carga entre os materiais. Com essa transferência de carga, os níveis de Fermi dos materiais se igualam. Se esse nível estiver acima do mínimo de potencial de confinamento na junção (ou seja, acima da banda de condução), o que teremos é o chamado gás de elétrons bidimensional no plano transversal (xy). Seja k_z a componente do vetor de onda associado aos elétrons, segundo a direção do confinamento longitudinal. Esse confinamento torna as condições de contorno importantes na determinação dos valores de k_z , fazendo com que este tome valores discretos. Temos então uma densidade de estados (DOS) em função da energia em forma de degraus, mostrado na figura 1.1-(b) e a formação de **sub-bandas** de energia, com espaçamento inversamente proporcional ao confinamento¹⁸.

Através da redução da dimensão da amostra ou da aplicação de um potencial eletrostático, também é possível confinar os elétrons transversalmente, fazendo com que se forme um canal de condução unidimensional na direção x . Os valores de k_y e

da energia são quantizados, de forma que novas sub-bandas de energia são formadas. No condutor unidimensional, essas sub-bandas também são chamadas de **modos**, de maneira semelhante aos modos de propagação em guias de ondas eletromagnéticas. A cada mínimo da sub-banda associamos uma alta densidade de estados, formando as chamadas singularidades de van Hove na DOS, mostradas na figura 1.1-(c).

Finalmente, para confinamentos em todas as direções a energia e a densidade de estados tornam-se totalmente quantizadas como mostrado na figura 1.1-(d).

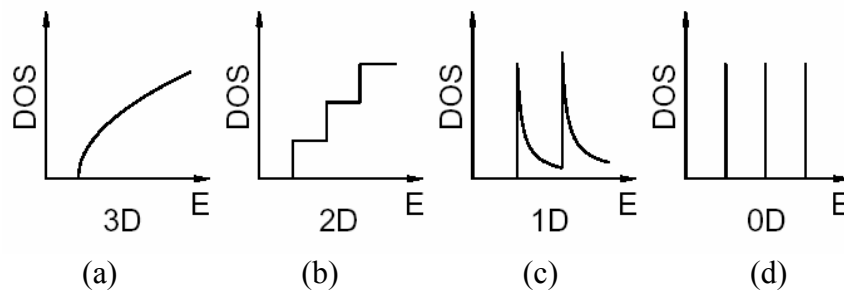


Fig 1.1 – Densidade de estados para elétrons em função da energia em sistemas de várias dimensionalidades.

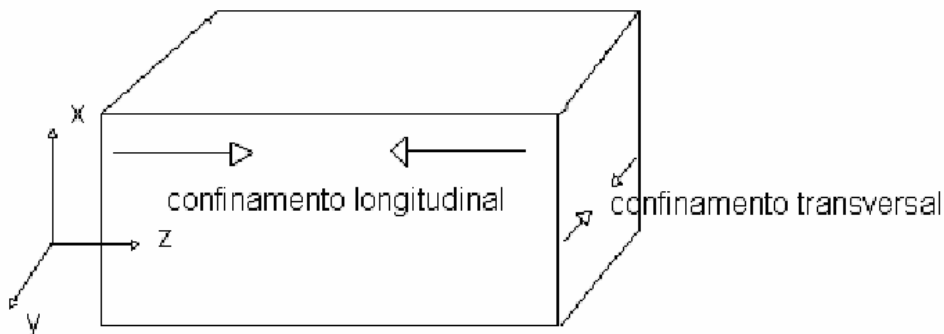


Fig. 1.2 – Esquema mostrando as direções dos confinamento longitudinal e transversal, que serão usadas neste capítulo. Também é mostrada a forma de um potencial de confinamento longitudinal de uma heterojunção e o nível de Fermi do sistema.

A modificação na densidade de estados gera, então, uma profunda modificação nas propriedades óticas e de transporte elétrico a medida que reduzimos a dimensionalidade do sistema, como ocorre com o nanotubo de carbono, que é tratado como um sistema unidimensional.

1.1.b – Materiais semicondutores

Os materiais semicondutores são caracterizados por uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia a $T = 0$, separadas por um gap de energia relativamente pequeno, $E_g < 2\text{eV}$. Devido ao pequeno gap, à temperatura ambiente, o número de elétrons na banda de condução é apreciável, embora muito menor que o de elétrons livres nos metais. Isso resulta em uma condutividade intermediária entre condutores e isolantes. A concentração de elétrons em um semicondutor puro varia exponencialmente com a temperatura. Essa é uma das razões pelas quais os semicondutores puros, chamados *intrínsecos*, são utilizados em poucos dispositivos. A condutividade dos semicondutores também pode ser alterada drasticamente com a presença de impurezas na rede cristalina destes, tornando-os *extrínsecos*. Impurezas doadoras (inserem elétrons na banda de condução formando semicondutores tipo n) ou aceitadoras (inserem buracos na banda de valência formando semicondutores tipo p) possibilitam a fabricação de vários dispositivos diferentes a partir do mesmo material.

1.1.c – Barreira Schottky ¹⁹

Quando um metal é colocado em contato direto com um semicondutor, ocorre transferência de cargas para igualar o nível de Fermi. A diferença para a junção de dois semicondutores é que os buracos não podem passar para o metal, pois são quase-partículas que existem somente nos semicondutores. Essa transferência cria camadas de cargas nos dois lados da junção, formando uma barreira Schottky, em homenagem ao físico W. Schottky que estudou essas junções na década de 30. As formas da barreira Schottky para dois casos típicos estão mostradas na figura 1.3.

A figura 1.3.a mostra o diagrama de energias de uma junção de um metal e um semicondutor tipo n, ou seja, aquele em que elétrons são os portadores de carga majoritários. Note que a função trabalho do semicondutor é menor, isto é, $\phi_s < \phi_m$. Sendo $e\phi_m$ a energia necessária para arrancar um elétron do metal e $-e\chi$ (sendo χ a afinidade eletrônica, associada a quantidade de energia para arrancar um elétron do material) para introduzi-lo no semicondutor, a altura da barreira $e\phi_B$ que um elétron

deve vencer para passar do metal para o semiconductor é $e\phi_b = e(\phi_m - \chi)$. Analisando as posições relativas de E_f e E_c na figura 1.3.a, vemos então que a energia entre o pico da barreira e o mínimo da banda de condução é $e(\phi_m - \phi_s)$. Essa diferença caracteriza o potencial de contato entre o metal e o semiconductor em equilíbrio, $V_0 = \phi_m - \phi_s$, que impede a passagem de elétrons do semiconductor para o metal. Esse potencial pode ser reduzido ou aumentado com aplicação de diferença de potencial externa. A figura 1.3.b mostra uma junção de semiconductor do tipo p com $\phi_s > \phi_m$. Nesse caso, para haver alinhamento dos níveis de Fermi, é preciso que haja um acúmulo de cargas positivas do lado do metal e de cargas negativas do lado do semiconductor. Isto ocorre com a transferência de elétrons do metal para o semiconductor, onde eles ionizam as impurezas aceitadoras numa camada de depleção. As camadas de carga formam uma barreira $V_0 = \phi_s - \phi_m$ que impede a continuação da transferência. Na junção de um nanotubo semiconductor com um metal para contato em dispositivos, geralmente ocorre esse tipo de junção, o que caracteriza o transistor de nanotubo de carbono como sendo um transistor de barreira Schottky.

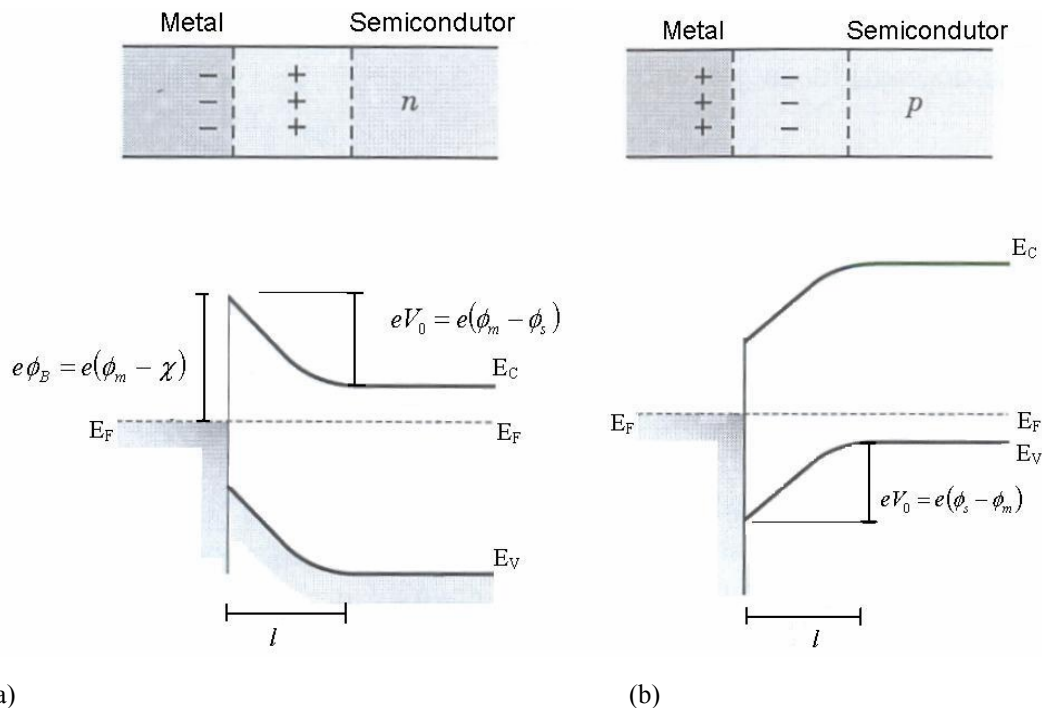


Fig. 1.3 – Diagramas de energia de junções metal-semiconductor em equilíbrio. Em (a), temos semiconductor do tipo n com $\phi_s < \phi_m$ e em (b) temos semiconductor do tipo p com $\phi_s > \phi_m$.

1.1.d – Transistor de efeito de campo

Um transistor de efeito de campo (*Field effect transistor- FET*) é um elemento ativo em um circuito que permite controlar a passagem de corrente (mecanismo de chaveamento) através da aplicação de um campo elétrico no canal condutor deste dispositivo. A figura 1.5 mostra os elementos básicos de um FET. Este é constituído de três terminais: fonte, dreno e porta. O controle da corrente é feito por meio de uma diferença de potencial aplicada à porta, que controla a densidade de carga no canal condutor, constituído de material semiconductor. Em FETs de Si o canal condutor é formado por Si dopado (tipo-n ou tipo-p), como mostrado na figura 1.5. A tensão aplicada na porta gera uma constrição no canal, controlando a densidade de portadores e, conseqüentemente, a condução^{20,21}.

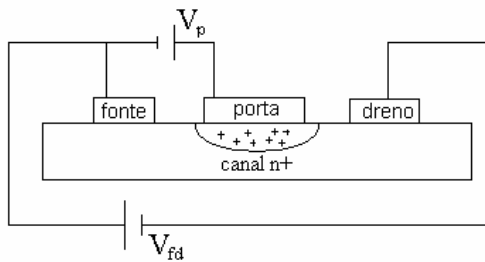


Fig 1.5 – Esquema de um transistor de efeito de campo.

Em nosso trabalho, o objetivo é contruir um transistor tipo FET usando um nanotubo de carbono de parede única como canal de condução. No nosso caso a porta é por um substrato de Si dopado e está isolada do canal de condução pelo óxido superficial, sobre o qual são depositados os nanotubos de carbono. O controle da corrente é feito por uma tensão aplicada entre a porta e a fonte (Figura 1.6). Esse é o chamado capacitor MOSFET (Metal – Oxide –Semiconductor FET). É importante ressaltar que utilizar o substrato dopado como porta é conveniente sob o ponto de vista de facilitar a fabricação do dispositivo. No presente trabalho e em trabalhos futuros de investigação das propriedades de transporte o papel desempenhado pela porta é o de permitir a distinção entre nanotubos metálicos e semicondutores através de medidas da condutância em função da tensão de porta bem como de estudar os efeitos dessa tensão sobre a condutância do canal e sobre as barreiras para injeção de carga que se formam nos contatos metal/nanotubo. Chamamos também atenção para o

fato que esse esquema simplificado de fabricação é adequado para ter-se em mãos dispositivos que permitam tanto o desenvolvimento uso de nanotubos de carbono como nanotransístores como para o estudo de nanotubos sob o ponto de vista de física básica, ou seja, efeitos quânticos na condução em sistemas unidimensionais.

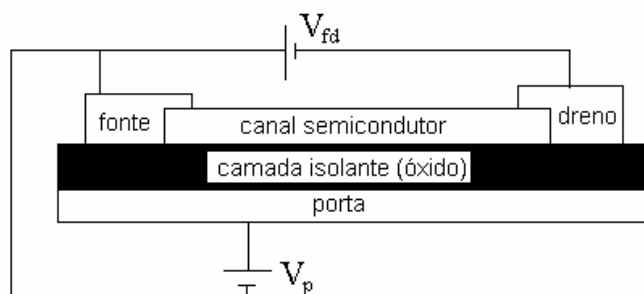


Fig.1.6 – Esquema dos componentes de um MOSFET. A corrente que passa pelo condutor é controlada pela tensão aplicada na porta.

Consideremos um semicondutor tipo p , ou seja, com buracos como portadores de carga. Se a tensão aplicada na porta em relação ao canal (ou fonte) for negativa, o topo da banda de valência do canal semicondutor se inclina para cima e fica mais próximo do nível de Fermi, possibilitando a condução. A figura 1.7 (a) mostra o diagrama de bandas na junção porta - óxido - canal semicondutor para esta situação¹⁶. Quando uma corrente positiva é aplicada na porta, as bandas do canal semicondutor se abaixam em relação ao nível de Fermi, fazendo com que haja menor quantidade de portadores no canal, diminuindo a corrente que passa da fonte para o dreno. No caso de um canal semicondutor tipo n , temos o mesmo tipo de comportamento, porém com tensões invertidas aplicadas na porta.

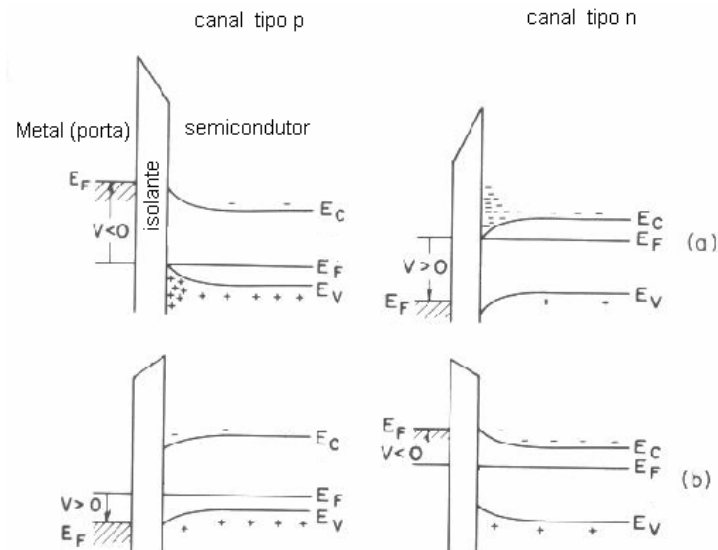


Figura 1.7 – Diagrama de bandas na junção metal –óxido (isolante) – semicondutor¹⁶. O canal tipo p fica aberto, ou seja, com maior quantidade de portadores de carga, para uma tensão negativa aplicada na porta (a). Para o canal tipo n, uma tensão positiva abre o canal para a condução. Em (b) temos as situações em que há uma menor quantidade de portadores de carga.

A figura 1.8 mostra a curva característica de corrente I_{fd} em função da tensão entre a fonte e o dreno V_{fd} para várias tensões aplicadas na porta V_p . Observamos que, a partir de uma dada tensão V_{fd} , há uma saturação no valor da corrente I_s . A transcondutância, que é a variação da corrente de saturação I_s em relação à tensão aplicada na porta V_p está relacionada à capacidade do MOSFET de realizar o chaveamento do circuito, ou seja, modular a corrente através do canal de condução. Transistores de efeito de campo feitos com nanotubos de carbono^{8,9,22} mostram uma grande transcondutância, ou seja, temos um aumento da corrente de saturação muito grande com uma pequena variação da tensão na porta. Isso quer dizer que o mecanismo de chaveamento do circuito é bastante efetivo. Experimentos com MOSFETs de nanotubos de carbono serão estudados na sessão 2.5. Chamamos atenção para o fato de que embora a transcondutância seja grande o mecanismo por trás da modulação da condução através do nanotubo pela tensão de porta não está estabelecido, como discutiremos nos capítulos que se seguem.

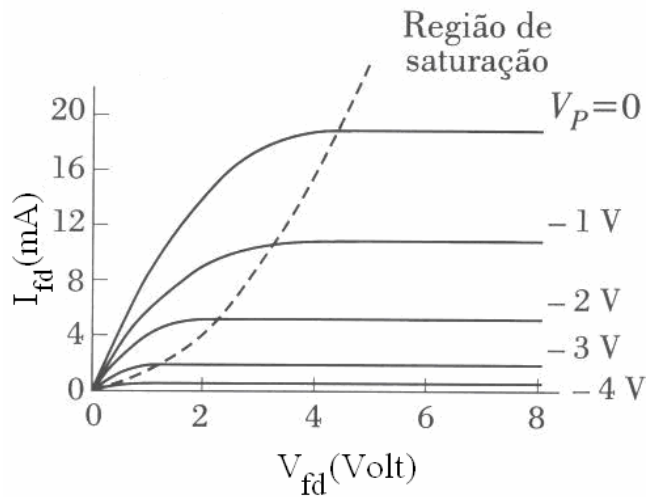


Fig 1.8 – Curva característica de um MOSFET com canal semicondutor tipo p. Vemos que, com o aumento da tensão negativa aplicada na porta V_p , maior a corrente I_{fd} que passa pelo canal para um mesmo valor de V_{fd} .

1.2 – Condutor balístico unidimensional

Nesta sessão, apresentaremos as propriedades básicas da **condução em uma dimensão** e a idéia de **condutor balístico**^{2,18} e suas características a fim de aplicar esses conceitos aos nanotubos de carbono, no capítulo 2.

1.2.a- Resistência de um condutor balístico

A condutância de um condutor macroscópico bidimensional é dada pela relação $G = \sigma W / L$, onde a condutividade σ do material é independente de suas dimensões W (largura) e L (comprimento).

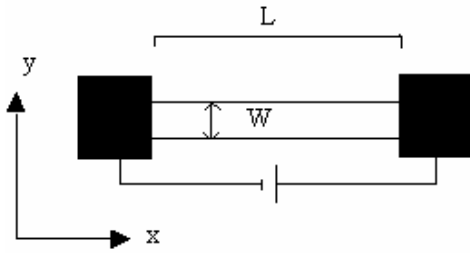


Fig1.6 – Um condutor é colocado entre dois contatos (pads) pelos quais uma tensão externa é aplicada.

Na região de comportamento ôhmico, a redução do comprimento L causaria um aumento indefinido da condutância. Porém, quando diminuimos as dimensões do condutor de forma que L seja muito menor que o livre caminho médio L_m , definido na sessão 1.1.d, a condutância medida se aproxima de um valor limite que denominamos G_c . Como estamos considerando um condutor balístico, essa resistência residual provém da interface entre o condutor e os contatos elétricos em suas extremidades. Para nós os contatos elétricos são reservatórios (e sorvedouros) infinitos de portadores de carga.

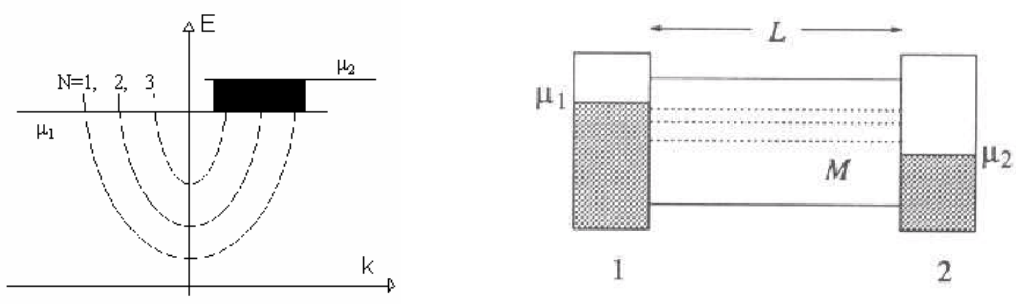


Fig 1.7- O valor da condutância depende do número de níveis ou modos que possuem energia entre μ_1 e μ_2 .

O que acontece é que os elétrons possuem praticamente infinitos modos (sub-bandas) para se locomover ao longo dos pads de contato, mas as dimensões reduzidas do condutor permitem apenas alguns modos, fazendo com que haja uma redistribuição de corrente entre os modos na interface contato-condutor, causando a chamada **resistência de contato** G_m^{-1} . Assim, o valor da condutância dependerá da quantidade de modos disponíveis para os elétrons com energias entre μ_1 e μ_2 ,

onde μ_1 e μ_2 são os níveis de Fermi no contato que injeta carga e no contato que recebe carga, respectivamente. Esse número depende da diferença de potencial ($\mu_1 - \mu_2$) aplicada entre os pads e da separação entre os níveis no condutor, que é inversamente proporcional à sua largura.

1.2.b – Cálculo da corrente

Para calcular a corrente que passa por um condutor balístico estreito, consideraremos que não há reflexão de elétrons entre o contutor e o contato da direita (figura 1.6). Aplicando uma diferença de potencial entre os dois contatos ($\mu_1 - \mu_2$), somente os elétrons que estejam em sub-bandas no condutor com energias entre μ_1 e μ_2 participarão da condução. Isso quer dizer que sub-bandas cujo fundo tem energia maior que o potencial aplicado no contato da esquerda (μ_1) não estarão disponíveis como canais para condução.

Consideraremos agora *um modo* em que os estados k_{x+} , ou seja, elétrons que se movem da esquerda para a direita, possuem uma distribuição de elétrons descrita pela função de distribuição $f_+(k)$. Um gás de elétrons uniforme com n elétrons por unidade de comprimento com velocidade v carrega uma corrente igual a $en v$. Já que a densidade de estados associada a um único estado k num condutor de comprimento L é $(1/L)$, podemos escrever a corrente I que flui da esquerda para a direita como¹⁴:

$$I = \frac{e}{L} \sum_K v f_+(E) = \frac{e}{L\hbar} \sum_K \frac{\partial E}{\partial k} f_+(E), \quad (1.1)$$

lembrando que $v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$. Assumindo condições de contorno periódicas, que levam ao fato de cada estado k ocupar um espaço $2\pi/L$ no espaço recíproco de um condutor unidimensional de comprimento L e transformando a soma em k numa integral de acordo com:

$$\sum_K \rightarrow 2(\text{spin}) \times \frac{L}{2\pi} \int dk, \quad (1.2)$$

obtemos:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{\varepsilon}^{\infty} f_+(E) dE . \quad (1.3)$$

A energia de corte ε está associada ao menor valor de energia da sub-banda ou modo. No caso de sub-bandas parabólicas, essa energia ocorre em $k=0$. Podemos estender esse resultado para várias sub-bandas, somando a corrente transmitida por cada modo:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{\varepsilon}^{\infty} f_+(E) M(E) dE , \quad (1.4)$$

onde $M(E)$ é o número de modos com energias de corte ε menores que E , ou seja, modos que participarão da condução se esta se der por elétrons com energia máxima E . Note que esse resultado não depende da relação de dispersão $E(k)$ do guia de onda para elétrons: a corrente carregada por modo por unidade de energia por um estado ocupado é $2|e|/h$ (80nA/meV).

1.2.c – Resistência de contato

A resistência de contato, introduzida na sessão 1.2.a, pode ser calculada considerando que o número de modos M é constante no intervalo de energia $\mu_1 < E < \mu_2$, de forma que:

$$I = \frac{2e^2}{h} M \frac{(\mu_1 - \mu_2)}{e} . \quad (1.5)$$

Isso implica que , já que $I=VG^{-1}$,

$$G_c = \frac{2e^2}{h} M . \quad (1.6)$$

Isso implica que a resistência de contato de um condutor balístico é :

$$G^{-1}_c = \frac{h}{2e^2M} \approx \frac{12.9K\Omega}{M}$$

(1.7)

Para condutores unidimensionais não balísticos, é necessário incluir a probabilidade de transmissão T , que representa a probabilidade média de um elétron injetado no condutor ser transmitido para a outra extremidade, representando a resistência associada aos processos de espalhamento de elétrons ao longo do condutor.

$$G^{-1}_c = \frac{h}{2e^2M} T \tag{1.8}$$

Em medidas de transporte, essa probabilidade inclui também a probabilidade de transmissão na interface contato–condutor, visto que a fórmula (1.7) considera apenas resistência para contatos sem reflexão, uma aproximação idealizada.

Se a probabilidade de transmissão for a unidade, recuperamos a forma da equação (1.8), que inclui a resistência de contato de um condutor balístico unidimensional.

Em medidas de transporte feitas em estruturas semicondutoras, a quantização da condutância é observada¹⁷. Para baixas temperaturas, onde a energia térmica $K_B T$ é muito menor que a diferença de energia entre os modos, platôs na condutância são visíveis, mesmo com a variação contínua da diferença de potencial entre os contatos. Medidas com campo magnético mostram a queda da condutividade devido ao aumento da massa efetiva. Esses resultados serão descritos com mais detalhes no capítulo 2, onde a condução em nanotubos de carbono será estudada.

Capítulo 2 – Nanotubos de carbono

Neste capítulo, faremos uma breve descrição dos nanotubos de carbono de parede única (SWNT) abordando os principais aspectos de sua morfologia e estrutura eletrônica relevantes para o desenvolvimento dessa dissertação de Mestrado.

2.1 – Hibridização no átomo de carbono ²

O carbono é um dos elementos mais importantes da natureza, sendo capaz de produzir diversas estruturas. Uma das razões para essa variedade é a capacidade do carbono de formar ligações híbridas sp , sp^2 e sp^3 com os seus quatro elétrons de valência, ao contrário do que se vê comumente em outros elementos da coluna IV da tabela periódica (onde ocorre somente hibridização sp^3). Isso ocorre porque, diferentemente do *Si* ou *Ge*, por exemplo, os elétrons fortemente ligados (orbital $1s$) do carbono estão em um orbital esfericamente simétrico, facilitando a hibridização entre orbitais de valência.

A hibridização sp^3 envolve uma combinação dos orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. O metano (CH_3) é exemplo típico dessa hibridização. No metano, para formar orbitais alongados nas direções das ligações entre o carbono e os átomos de hidrogênio, esses orbitais formam as seguintes combinações lineares ortonormais: $(-1,-1,1)$, $(-1,1,-1)$, $(1,-1,1)$, $(1,1,1)$.

A hibridização sp^2 envolve o orbital $2s$ e dois orbitais $2p$. O poli-acetileno $(HC=CH)_n$ possui essa hibridização. Os orbitais $2s$, $2p_x$, e $2p_y$ se combinam no plano xy para formar orbitais com um ângulo de 120 graus entre eles (Ligações σ), enquanto que os orbitais $2p_z$ não hibridizam, formando ligações π entre eles. A energia de ligação das ligações planares σ é bem maior que a energia de ligação das ligações π . Esse fato faz com que os orbitais π sejam os mais relevantes na construção dos estados de energia mais fracamente ligados e, portanto, na descrição da resposta do sistema a campos externos. O modelo Tight-binding que descreveremos mais adiante

para o cálculo da estrutura eletrônica do grafite envolve apenas esses orbitais que, como veremos, descrevem bem a formação das bandas de valência e de condução.

A hibridização sp envolve o orbital $2s$ e um dos orbitais $2p$, e aparece em vários materiais orgânicos, como o acetileno ($HC\equiv CH$).

A natureza das hibridizações do carbono associa cada tipo de ligação à formação de estruturas de diferentes dimensionalidades. A hibridização sp , por envolver somente um orbital em determinada direção, tende a formar estruturas lineares e as ligações sp^2 , por envolverem apenas duas direções, definem estruturas planares. Por fim, a hibridização sp^3 envolve orbitais nas três direções, formando estruturas tridimensionais.

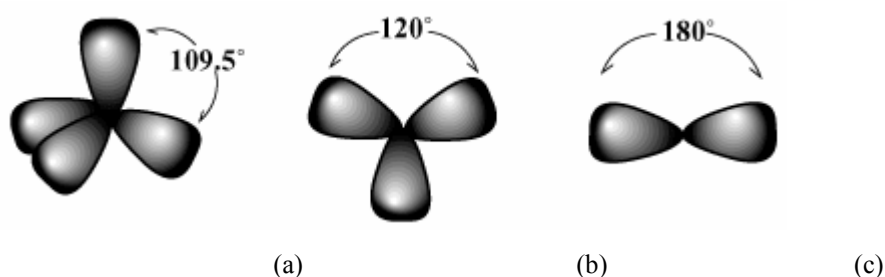


Fig 2.1 – Hibridizações sp^3 , sp^2 e sp , mostrando ângulos entre as ligações.

2.2 – Folha de grafite

O grafite é um material tri-dimensional formado por planos paralelos, sendo cada plano formado por uma rede hexagonal bi-dimensional de átomos de carbono com hibridização sp^2 . Como as ligações entre planos são muito mais fracas que as ligações entre átomos no mesmo plano, a estrutura eletrônica do grafite bi-dimensional (ou folha de grafeno) é uma boa aproximação para a estrutura do grafite tri-dimensional e serve como base para o estudo da estrutura dos nanotubos de carbono. Na figura 2.2 estão ilustradas a célula unitária e a primeira zona de Brillouin do grafeno. Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários da rede direta, enquanto os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores unitários da rede recíproca. Em coordenadas cartesianas:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right), \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2} \right) \quad (2.1)$$

Fazendo $\vec{a}_i \times \vec{b}_j = \delta_{ij} 2\pi$, obtemos os vetores da rede recíproca:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (2.2)$$

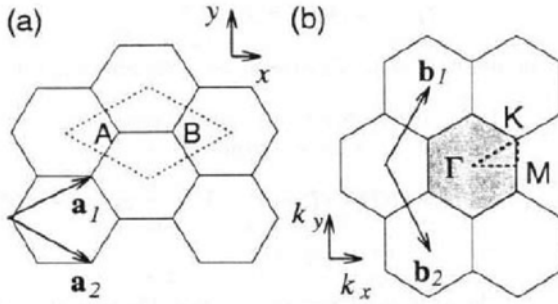


Fig. 2.2 – Célula unitária (a) e zona de Brillouin (b) do grafite bi-dimensional, definidas pelo losango pontilhado e pelo hexágono sombreado, respectivamente.

A primeira zona de Brillouin é definida pelo hexágono sombreado da fig. 2.2, onde são mostrados os três pontos de alta simetria do espaço recíproco do grafite (pontos, Γ , K , e M).

2.2.a – Cálculo Tight-Binding para a dispersão de elétrons do grafite bi-dimensional

Apresentação do modelo tight binding

Considerando que os elétrons da camada $1s$ estão fortemente ligados, portanto suficientemente distantes do nível de Fermi, e ignorando as interações dos elétrons $\sigma-\pi$, a estrutura eletrônica das bandas de valência e condução do grafeno pode ser descrita pelo método tight-binding (TB) levando-se em conta apenas os elétrons π do grafite. Assim, obtemos a relação de dispersão desses elétrons, que são mais relevantes para determinar as propriedades óticas e de transporte elétrico desse sólido por estarem mais fracamente ligados.

O método TB consiste na construção de uma base de funções de onda que satisfaçam o teorema de Bloch^{2,23} a partir das autofunções que descrevem os orbitais

atômicos dos elétrons de valência dos átomos que formam o sólido cristalino. Essa base é então utilizada para descrever as autofunções dos elétrons sujeitos ao potencial cristalino.

A forma mais comum dessas funções é uma combinação linear de ondas planas ou de orbitais atômicos dos sítios da rede. Usaremos estes para contruir a função de Bloch $\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad j=(1, \dots, n) \quad (2.3)$$

onde \vec{R} indexa os N sítios atômicos e j indexa os n orbitais atômicos ϕ_j existentes numa célula unitária que serão usados na descrição da estrutura eletrônica. No caso grafite, como mencionado anteriormente, apenas os orbitais π serão utilizados. Como temos 2 orbitais π por sítio da rede no caso do grafite $j=1,2$ ou $j=A,B$.

Estrutura de bandas π para o grafite bi-dimensional

Aplicando o modelo TB para o grafite unidimensional, obtemos a relação de dispersão²:

$$E(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm tw(\vec{k})}{1 \pm sw(\vec{k})} \quad (2.4)$$

$$w(\vec{k}) = \sqrt{|f(\vec{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)},$$

onde os sinais + do numerador e denominador geram a banda π (*banda de valência*) e os sinais – geram a banda π^* (*banda de condução*). Os parâmetros s e t estão associados às integrais de transferência e superposição, respectivamente:

$$t_{j,j'}(k) = \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle, s_{j,j'}(k) = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle \quad (j, j' = 1, \dots, n), \quad (2.5)$$

Sendo H o hamiltoniano do sistema e Φ_j , a função j de Bloch.

O fato de obtermos duas bandas está associado ao fato de termos dois orbitais π por célula unitária no grafite. Considerando a degenerescência do spin dos elétrons, temos somente dois elétrons π por célula unitária para quatro estados acessíveis. Cada

banda comporta $2xN$ elétrons onde N é o número de vetores de onda permitidos, igual ao número sítios (ou células unitárias) da rede. Assim, temos a banda π (de valência) com todos seus estados ocupados e a banda π^* (de condução) com todos os estados desocupados. Logo o nível de Fermi do sistema está no topo da banda de valência.

O resultado da equação 2.4 é mostrado na figura 2.3, que representa a dispersão dos elétrons π e π^* na primeira zona de Brillouin do grafite. O eixo vertical mostra a energia, e o plano horizontal o espaço de recíproco (k_x, k_y) correspondente à primeira zona de Brillouin.

A Figura mostra que as bandas de valência π e de condução π^* se tocam nos pontos K (vértices dos hexágonos) da zona de Brillouin, onde onde está o nível de Fermi². Isso mostra que, no grafite, apenas os elétrons próximos ao ponto K podem participar efetivamente do mecanismo de condução elétrica e que o grafite é um semicondutor de gap zero, o que o torna, na verdade, um bom condutor, visto que qualquer variação de energia infinitesimal (como a agitação térmica) dos elétrons na banda de valência os leva para a banda de condução.

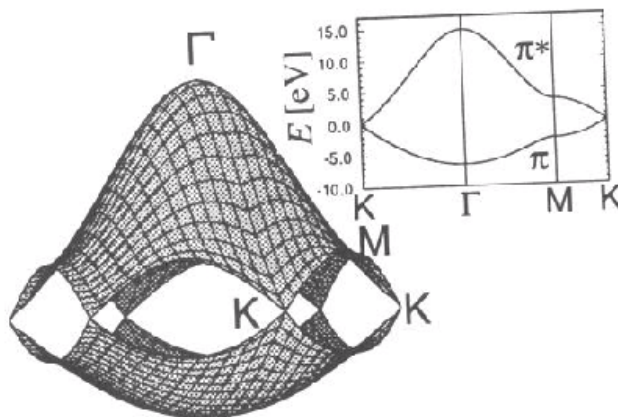


Fig. 2.3 – Relação de dispersão de energia para o grafite bi-dimensional na primeira zona de Brillouin². Ao lado, a dispersão ao longo das direções de alta simetria do triângulo ΓMK mostrado na figura 2.1.

A equação 2.4 pode ser simplificada fazendo $s = 0$. Dessa forma, temos:

$$E(\vec{k}) = \pm t \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

Essa aproximação é comumente usada para calcular a estrutura de bandas de uma folha de grafite e será utilizada na próxima sessão para calcular as relações de dispersão dos nanotubos de carbono.

2.3 – Estrutura do nanotubo de carbono

Os nanotubos de carbono são constituídos de uma folha de grafeno enrolada, com diâmetros que variam entre 0.7 e 100nm, aproximadamente. Podem ainda ser constituídos de duas ou mais folhas formando tubos concêntricos (nanotubos de carbono de paredes múltiplas –MWNTs, multi-wall nanotubes). Descreveremos aqui a estrutura dos nanotubos de parede única.

De acordo com a orientação dos hexágonos da folha de grafite em relação ao eixo dos nanotubos, estes podem ser classificados como aquirais ou quirais. Os nanotubos aquirais são aqueles que possuem imagem espelhada igual à original e podem ser do tipo armchair ou zigzag, mostrados na figura 2.4, de acordo com a forma do anel de carbono perpendicular ao eixo do tubo. Nanotubos quirais não possuem imagem espelhada igual à original. Na figura 2.5 mostramos a representação da folha de grafeno e indicamos os diversos vetores e grandezas relevantes para a descrição da estrutura dos nanotubos de carbono.

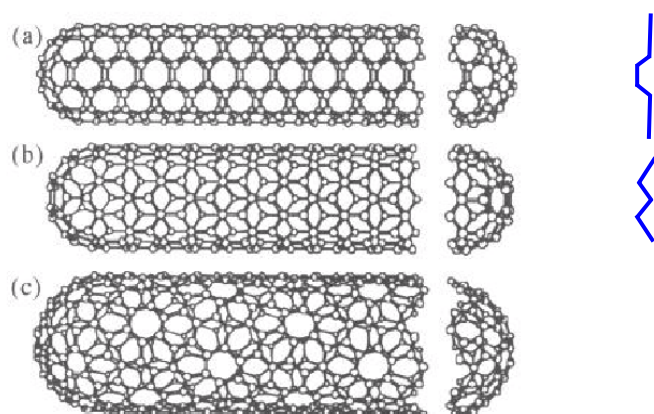


Fig.2.4- Classificação dos nanotubos de carbono: (a)armchair, (b)zigzag, (c)quiral².

Na figura 2.5 o vetor quiral \vec{C}_h determina a direção ao longo da qual a folha é enrolada para formar dado nanotubo. O vetor de translação \vec{T} é perpendicular a \vec{C}_h e está ao longo da direção do eixo do nanotubo. A célula unitária do nanotubo é definida pela área demarcada pelos vetores \vec{C}_h e \vec{T} como mostrado na figura 2.5. O nanotubo é formado enrolando a folha de grafite de forma a juntar os pontos **B** e **B'** e os pontos **A** e **O**.

Podemos escrever os vetores \vec{C}_h e \vec{T} na base dos vetores unitários do grafite, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . Dessa forma, o vetor quiral \vec{C}_h é:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m), \quad (n, m \text{ inteiros}, 0 \leq |m| \leq n) \quad (2.7)$$

Dessa forma diferentes NT's podem ser indexados apenas pelos índices (n, m) . Através desses dois números inteiros, podemos descrever o tipo de nanotubo. Quando $n=m$, o nanotubo é armchair; $m=0$ indica que o NT é zigzag. Todos os outros casos correspondem a nanotubos quirais. O diâmetro do nanotubo também pode ser determinado com esses dois números, pois o módulo de \vec{C}_h é o tamanho da circunferência L do tubo:

$$d = L/\pi, L = |\vec{C}_h| = \sqrt{\vec{C}_h \cdot \vec{C}_h} = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad (2.8)$$

onde $a=2.49\text{Å}$ é o parâmetro de rede da folha de grafeno.

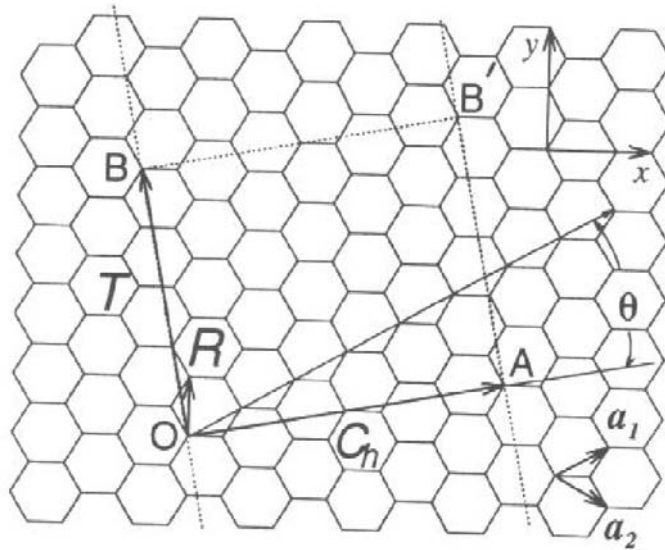


Fig.2.5-A célula unitária do nanotubo de carbono é a área OBB'A.

O vetor \vec{T} aponta na direção do eixo do tubo, ligando o átomo da origem até o primeiro átomo cristalograficamente idêntico a ele. É escrito como:

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2, \quad (t_1, t_2 \text{ inteiros}) \quad (2.9)$$

Usando $\vec{T} \cdot \vec{C}_h = 0$ e o fato de t_1 e t_2 não terem divisores comuns, exceto a unidade, obtemos as expressões para t_1 e t_2 :

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}, \quad (2.10)$$

onde d_R é o máximo divisor comum de $(2n+m)$ e $(2m+n)$.

Os nanotubos também podem ser indexados pelo seu diâmetro o e ângulo quiral θ . Este é definido como o ângulo entre os vetores \vec{C}_h e \vec{a}_1 . Assim:

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}. \quad (2.11)$$

Os nanotubos armchair possuem $\theta=30^\circ$ e os zigzag, $\theta=0^\circ$. Todos os outros nanotubos possuem ângulos com valores entre esses extremos, por simetria da rede hexagonal.

O número de hexágonos da célula unitária é encontrado dividindo a área da célula unitária pela área de um hexágono:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2+n^2+nm)}{d_R} = \frac{2L^2}{a^2 d_R}, \quad (2.12)$$

onde d_R e L são o máximo divisor comum de $(2n+m)$ e $(2m+n)$ e o tamanho da circunferência do tubo, respectivamente.

Podemos obter os vetores base que formam a rede recíproca dos nanotubos de carbono e então definir a sua zona de Brillouin. A rede recíproca uni-dimensional do nanotubo pode ser mapeada em duas dimensões, através dos vetores base \vec{K}_1 e \vec{K}_2 , obtidos da relação $R_i \cdot K_j = 2\pi \delta_{ij}$, onde \vec{R}_i são os vetores base da rede direta (\vec{C}_h e \vec{T} para $i=1$ e 2 respectivamente) e \vec{K}_j são os vetores base da rede recíproca. Os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 podem então ser escritos como:

$$\begin{aligned} \vec{K}_1 &= \frac{1}{N}(-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2) \\ \vec{K}_2 &= \frac{1}{N}(m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2), \end{aligned} \quad (2.13)$$

onde \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores base da rede recíproca do grafite 2D. A Fig. 2.5 mostra a rede recíproca da folha de grafeno e os vetores que \vec{b}_1 e \vec{b}_2 geram bem como os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 para nanotubos zigzag, armchair e de um nanotubo quiral (6,3).

A partir da relação $\vec{C}_h \vec{K}_1 = \vec{T} \vec{K}_2 = 2\pi$, obtemos os módulos dos vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 , ou seja:

$$\begin{aligned} |K_1| &= \frac{2}{d} \\ |K_1| &= \frac{2\pi}{|\vec{T}|}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Devido à condição de contorno $\Psi(0) = \Psi(C_h)$ para as funções de onda ao longo da circunferência, observa-se a quantização do vetor de onda k na direção circunferencial \bar{K}_1 . Na direção \bar{K}_2 , os vetores de onda podem ser considerados contínuos devido ao confinamento em maior escala ($> 100 \text{ nm}$) e à simetria de translação. Devido a essa quantização do vetor de onda, os valores permitidos de k na zona de Brillouin formam linhas discretas, que chamamos de linhas de corte, como mostra a Fig. 2.6. Note que as linhas de corte no espaço K tem a mesma direção e sentido do vetor quiral \bar{C}_h e são, portanto, perpendiculares à direção do vetor de translação \bar{T} . A equação 2.14 mostra que a separação entre as linhas de corte ($|\bar{K}_1|$) aumenta com a diminuição do diâmetro do nanotubo. Para nanotubos de diâmetros muito grandes, a separação entre os vetores de onda fica muito pequena, praticamente desaparecendo o efeito de quantização da zona de Brillouin. Para nanotubos infinitamente longos ($L \gg d$) os vetores de onda na direção \bar{K}_2 assumem valores contínuos. Porém, em nanotubos de comprimento pequeno, é esperado que na direção \bar{K}_2 os vetores de onda também sejam visivelmente quantizados.

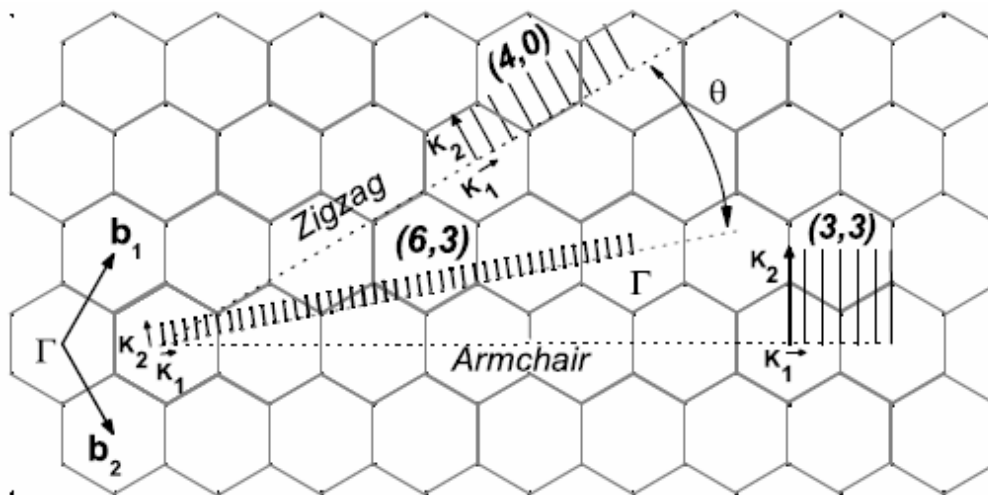


Fig.2.6 – Espaço recíproco para o grafeno mostrando os vetores \bar{K}_1 e \bar{K}_2 e as linhas de corte que formam a zona de Brillouin. As linhas pontilhadas representam as direções do vetor \bar{K}_1 para os nanotubos armchair e zigzag. Os vetores \bar{K}_1 e \bar{K}_2 e as linhas de corte para um nanotubo armchair (3,3) e um zigzag (4,0) são mostradas também.

2.4- Propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono

A estrutura eletrônica do nanotubo de carbono pode ser obtida a partir do modelo tight-binding para o grafite unidimensional. Usaremos a equação 2.6 e as condições de contorno periódicas ao longo da direção do vetor quiral \vec{C}_h .

Para nanotubos armchair, o vetor \vec{C}_h está na direção x (figura 2.7), de forma que a condição de contorno para k_x é:

$$n\sqrt{3}k_x a = 2\pi q, \quad (q=1, \dots, 2n). \quad (2.15)$$

Substituindo o valor de k_x na equação 2.6, temos:

$$E_a(k) = \pm t \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (2.16)$$

com $(-\pi \leq ka \leq \pi)$, $(q = 1, \dots, 2n)$, onde o vetor k está na direção do vetor \vec{K}_2 .

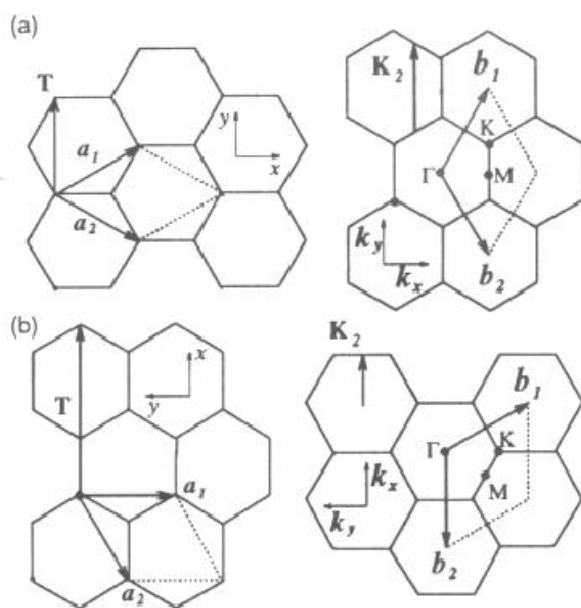


Fig. 2.7 – Parte da célula unitária e zona de Brillouin do nanotubo armchair (a) e zigzag (b). São mostradas as direções dos vetores translação \vec{T} e quiral \vec{C}_h , bem como os vetores unitários das redes direta e recíproca do grafite bi-dimensional.

Para nanotubos zigzag, a condição de contorno periódica ocorre com o vetor de onda na direção y , de forma que:

$$nk_y a = 2\pi q, \quad (q=1, \dots, 2n). \quad (2.17)$$

Assim:

$$E_z(k) = \pm t \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right) \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (2.18)$$

com $\left(\frac{-\pi}{\sqrt{3}} \leq ka \leq \frac{\pi}{\sqrt{3}}\right), (q = 1, \dots, 2n)$.

A figura 2.9 mostra as relações de dispersão para nanotubos (5,5) armchair e nanotubos zigzag (9,0) e (10,0). A condição geral para que um nanotubo seja metálico, ou seja que seu gap de energia seja nulo, é necessário que uma das linhas de corte feitas no espaço recíproco do grafite para formar o espaço recíproco do nanotubo passe pelo ponto K, onde o gap do grafeno é nulo. Na figura 2.8, representamos a primeira zona de Brillouin do grafeno (hexágono) e primeira zona de Brillouin de um dado nanotubo de carbono. Para que as linhas de corte (perpendiculares a \bar{K}_1) passem pelo ponto K, o vetor \bar{YK} , definido na figura 2.8 deve ser múltiplo do vetor de onda \bar{K}_1 , definido na equação 2.32. Como \mathbf{YK} é dado por:

$$\bar{YK} = \frac{2n+m}{3} \bar{K}_1, \quad (2.19)$$

todos os nanotubos em que $(2n+m)$ ou, de maneira equivalente, $(n-m)$ for múltiplo de 3, serão metálicos. Esse é o caso de todos os nanotubos *armchair* e os nanotubos *zigzag* $(n,0)$, com n múltiplo de 3, bem como uma variedade de nanotubos quirais que satisfazem essa condição.

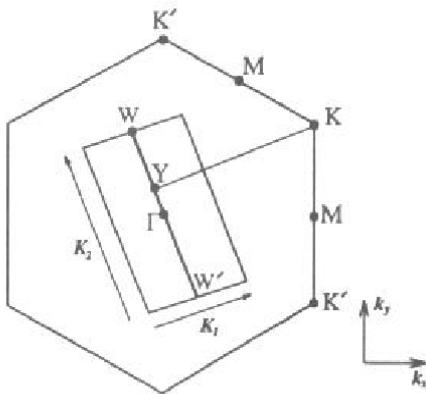


Fig 2.8 – Condição para bandas de energia metálicas: se a razão entre o vetor \mathbf{YK} e o vetor \mathbf{K}_1 for múltiplo de 3, uma das sub-bandas passará pelo ponto K, onde o gap de energia no grafite é nulo.

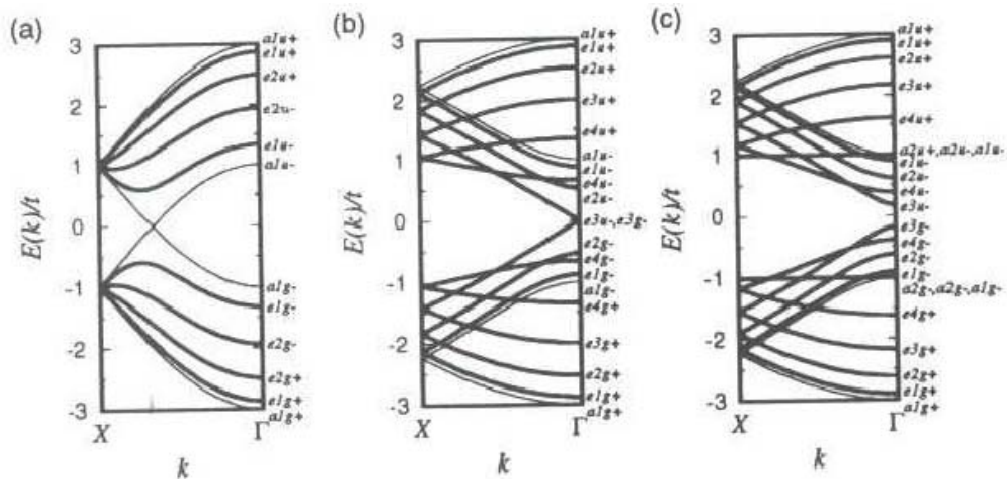


Fig 2.9 – Observa-se que, nos nanotubos armchair (a), as bandas de valência e condução se tocam no ponto $k=2\pi/3a$. Para os nanotubos zigzag, obtemos os comportamentos tanto de metálico como de semiconductor. O gap ocorre no ponto $k=0$.

A densidade de estados dos nanotubos de carbono possui as chamadas singularidades de Van Hove, associadas ao fundo de cada sub-banda de energia. Os nanotubos metálicos possuem uma densidade de estados não nula próximo de $E=0$, ou seja, existem elétrons próximos do ponto K , que são aqueles que participam efetivamente da condução através de excitações infinitesimais.

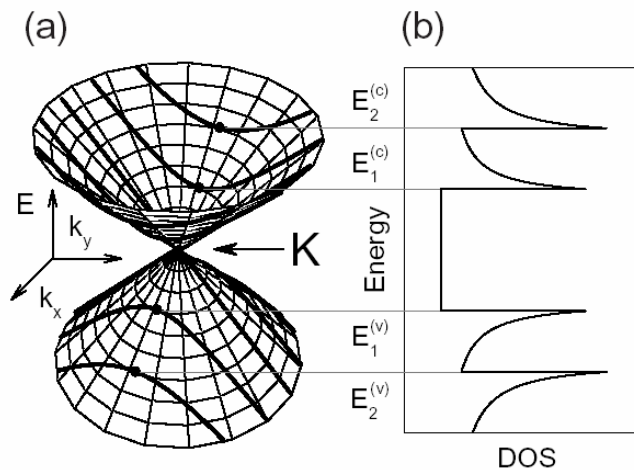


Fig 2.10 – Densidade de estados para um nanotubo de carbono metálico. Cada singularidade, que representa uma alta densidade de elétrons, está associada a uma das sub-bandas geradas pelo confinamento ao longo de C_h .

Através do método Tight-Binding, pode-se calcular a densidade de estados para os elétrons, bem como o valor do gap de energia, dado por:

$$E_g = \frac{t|a_{c-c}}{d}, \quad (2.20)$$

onde t é a integral de superposição do cálculo tight binding, a_{c-c} é a distância entre átomos de carbono vizinhos na folha de grafite e d é o diâmetro do tubo. A equação acima mostra que, quanto maior for o diâmetro do nanotubo, menor o seu gap de energia.

2.5 – Transporte elétrico em nanotubos de carbono

A primeira medida das propriedades elétricas de nanotubos de carbono de parede única foram realizadas em 1997⁶. Neste experimento, os nanotubos foram depositados sobre contatos de *Pt* feitos por litografia de feixe de elétrons (LFE) sobre a superfície de silício oxidado, como mostra a figura 2.11. O contato superior à esquerda foi utilizado como porta para mudar o potencial do nanotubo. O que temos então é a estrutura de um MOSFET, descrito no capítulo 1. A resistência encontrada foi da ordem de 1 M Ω para os vários dispositivos construídos. A resistência do dispositivo da figura 2.11, em particular, é de 550k Ω a 300K Ω . Nessas medidas aplicou-se uma diferença de potencial através do nanotubo (V_{bias}) e mediu-se a corrente em função dessa diferença de potencial. Uma tensão de porta (V_{gate}) foi também aplicada utilizando-se o substrato dopado como eletrodo e o SiO₂ sobre o qual o nanotubo foi depositado como dielétrico para isolamento elétrico.

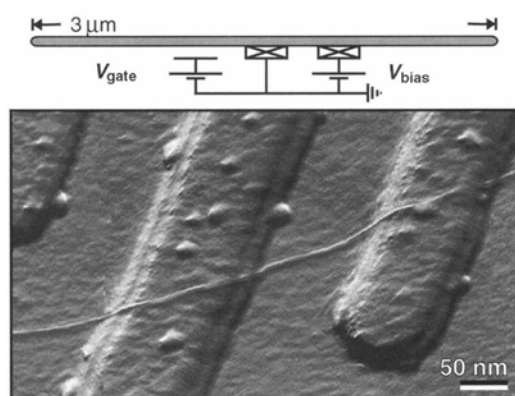


Fig. 2.11 – Imagem de AFM de nanotubo sobre contatos de *Pt*. No canto superior à esquerda, temos o contato usado como porta, para modular o potencial do tubo⁶.

A figura 2.12 mostra os resultados de medidas de corrente em função da tensão aplicada entre a fonte e o dreno V_{fd} na figura 2.11 para várias tensões aplicadas na porta a uma temperatura de 5 mK. Vemos que a condução é quantizada, apresentando plateaus para certas regiões de variação contínua da diferença de potencial V_{fd} (V_{bias} na figura 2.11), como previsto para um canal unidimensional. Utilizando o modelo por nós discutido anteriormente a variação da tensão V_{fd} controla a diferença entre os níveis de Fermi μ_1 e μ_2 entre a fonte e o dreno, respectivamente. A mudança no potencial do nanotubo pela tensão de porta faz com que a energia do fundo de suas sub-bandas sejam deslocadas em relação às tensões aplicadas na fonte e no dreno, fazendo com que mais ou menos modos estejam disponíveis para a condução, dada uma diferença de potencial V_{fd} .

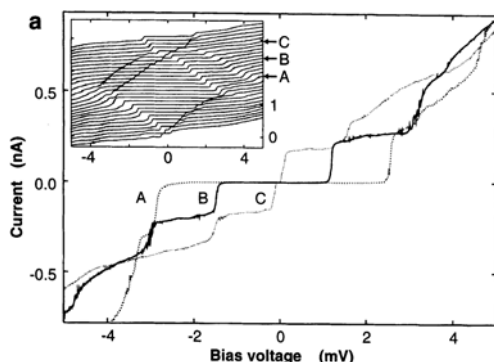


Fig 2.12 – I_{fd} versus V_{fd} para várias tensões da porta: $V_{porta} = 88.2$ mV para A, 104.1 mV para B e 120.0 mV para C. O quadro à esquerda mostra a variação do comportamento da corrente de 50 mV a 136 mV para a tensão na porta⁶.

O primeiro FET feito com nanotubos de carbono foi demonstrado em 1998⁸ e pela primeira vez foram feitas medidas de transporte que confirmam a existência de nanotubos metálicos e semicondutores. Na figura 2.13 mostramos um desenho esquemático do dispositivo fabricado. A construção do dispositivo foi feita da mesma forma que a descrita acima. A figura 2.14 mostra os resultados obtidos para a corrente. Nota-se que o nanotubo possui um comportamento típico de um dispositivo semicondutor.

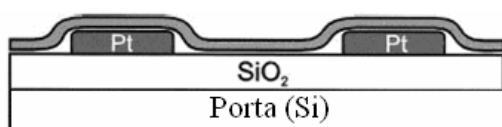


Fig. 2.13 – MOSFET de nanotubo de carbono⁸.

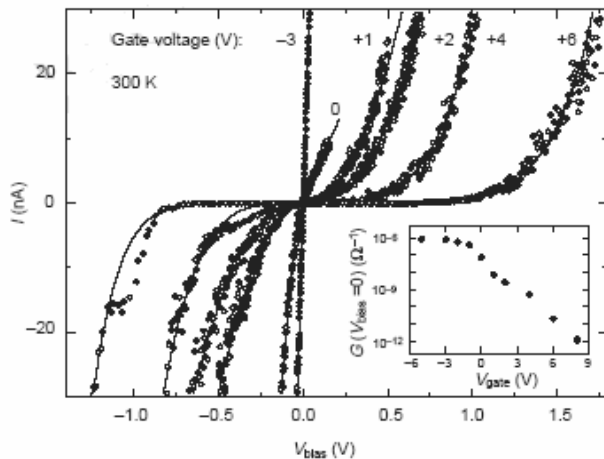


Fig 2.14 – Curva $I_{fd} \times V_{fd}$ para tensões na porta de -3 a 6 V. Observamos que a condutância cresce com o aumento da tensão negativa na porta, o que caracteriza portadores de carga positivos (buracos) no dispositivo⁸.

A partir desses primeiros experimentos, vários outros foram realizados por diversos grupos^{9,10,11} havendo algum avanço na melhoria da qualidade dos contatos metálicos nas extremidades dos nanotubos. Através de métodos de LFE, contatos foram feitos sobre os nanotubos, utilizando vários metais, como *Au*, *Cr*, *Pt*, *Ti* e *Pd* a fim de encontrar a melhor configuração para diminuir a grande resistência de contato encontrada na maioria dos dispositivos fabricados. A existência dessa resistência é atribuída à qualidade dos contatos e à formação de uma grande barreira Schottky^{18,19,21} na junção metal–nanotubo. Vale ainda ressaltar que os dispositivos fabricados apresentam pouca reprodutibilidade e que as medidas elétricas variam, para o mesmo dispositivo, dependendo da história e das condições ambientais.

A maioria dos trabalhos publicados descreve os MOSFETS de nanotubos como sendo do tipo *p*, já que a corrente I_{fd} aumenta com a aplicação de uma tensão negativa na porta, aumentando a quantidade de portadores positivos (buracos) nos nanotubos. Mas sabe-se que os NTs semicondutores são intrínsecos. O que se descobriu é que átomos de oxigênio ou mesmo água presentes na atmosfera são adsorvidos na superfície do tubo, doando buracos para o sistema²². Experimentos também mostram que a adsorção de Potássio faz com que o MOSFET de nanotubo tenha sua condução domada por elétrons na banda de condução^{22,24}, ou seja, o dispositivo passa a conduzir com tensões positivas na porta, como um semiconductor tipo *n*. Isso mostra o potencial do nanotubo de ser utilizado como sensor químico

local^{7,22}, já que moléculas do ambiente alteram suas propriedades de transporte mas, como ressaltamos anteriormente, impõe problemas à fabricação reprodutível dos mesmos.

O que se observa na literatura é um esforço ainda não concluído de entender os mecanismos que controlam as propriedades desses dispositivos. Vemos que o estudo da barreira Schottky entre o nanotubo e os contatos é peça determinante nas propriedades dos dispositivos. Especulações sobre a influência de Oxigênio e Potássio surgem dos resultados mostrados na figura 2.15²². Em (a), temos a Corrente de saturação I_s em função da tensão da porta V_p . Os dados representados por círculos abertos se referem à amostra após um tratamento térmico para retirar o oxigênio, presente na atmosfera. Os dados representados por triângulos se referem à amostra sendo novamente exposta ao oxigênio, fazendo com que a condução, essencialmente feita por elétrons, seja feita também por buracos, já que há um comportamento bipolar do transistor. Os círculos pretos mostram a situação inicial, em que a amostra está em atmosfera ambiente. Vemos então que o dispositivo passa de tipo n para p , com um comportamento intermediário.

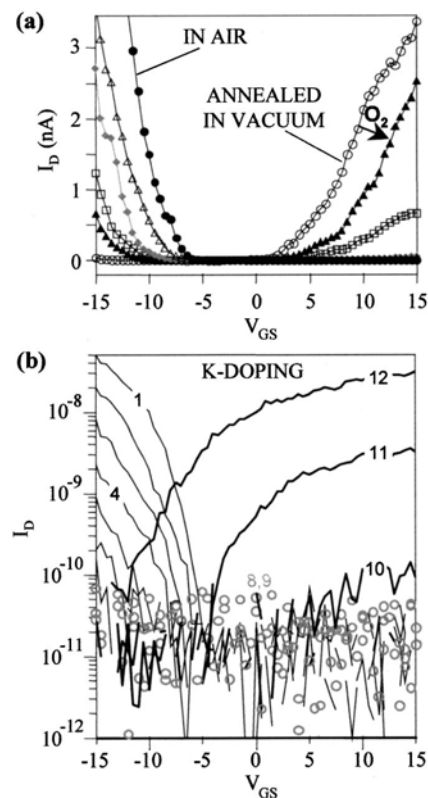


Fig 2.15 – Mudança no comportamento dos MOSFETs de nanotubos na presença de oxigênio (a) e Potássio (b)²².

No caso de dopagem com Potássio, a condução passa de p para n com o aumento do potássio adsorvido como mostra a figura 2.15 (b), sem que haja um comportamento intermediário. As curvas da esquerda (1 a 7) mostram o comportamento inicial tipo p , quanto o dispositivo esta exposto ao oxigênio do ar. Com o aumento da quantidade de K , a corrente de saturação I_d diminui até que haja uma inversão de comportamento, onde a condução é feita essencialmente por elétrons (curvas à direita, 12 e 13).

Esses resultados podem ser explicados a partir do fato de que a adsorção de oxigênio na região dos contatos muda a função trabalho²² dos contatos em relação ao nanotubo, fazendo com que as bandas de energia se dobrem e a barreira de potencial para buracos fica pequena para tensões negativas aplicadas na porta (figura 2.16(a)). Com um tratamento térmico com um gás inerte, o oxigênio é retirado e a configuração das bandas fica tal que a barreira para elétrons fica pequena, pois o nível de Fermi fica próximo à banda de condução, como mostrado na figura 2.16 (b). A situação intermediária, em que o transistor apresenta comportamento bipolar, a quantidade de oxigênio é tal que o nível de Fermi fica próximo ao meio do gap de energia do nanotubo, favorecendo igualmente a condução tanto por elétrons quanto por buracos.

Na absorção de K e outros metais alcalinos, o que se observa é a variação da largura da barreira Schottky, devido a uma mudança efetiva nos níveis de energia do nanotubo, como mostra a figura 2.16 (c) e (d). Assim sendo, para tensões positivas aplicadas na porta, a barreira para buracos continua elevada, mas a largura da barreira para os elétrons diminui, tornando maior a probabilidade de tunelamento através da mesma. Isso explica o fato de que a condução por buracos é suprimida com o aumento da barreira para estes até que a condução cesse, para depois aumentar devido à contribuição dos elétrons que tunelam pela barreira.

É importante ressaltar que este é apenas um dos resultados e modelos propostos para explicar o funcionamento dos MOSFETS de nanotubos. Muitos outros experimentos foram realizados, inclusive aqueles em que a resistência de contato é bastante pequena, fazendo com que a condução nos nanotubos chegasse a 50% do valor máximo de condutância⁹ (condutor balístico sem resistência de contato, como descrito no capítulo 1), que é de $4\frac{e^2}{h}$, já que o nanotubo possui dois (mais 2 x spin) canais de condução próximos ao nível de Fermi. Mesmo dispositivos fabricados de

forma idêntica podem apresentar contatos elétricos com resistências que variam de dezenas de $K\Omega$ a dezenas de $M\Omega$.

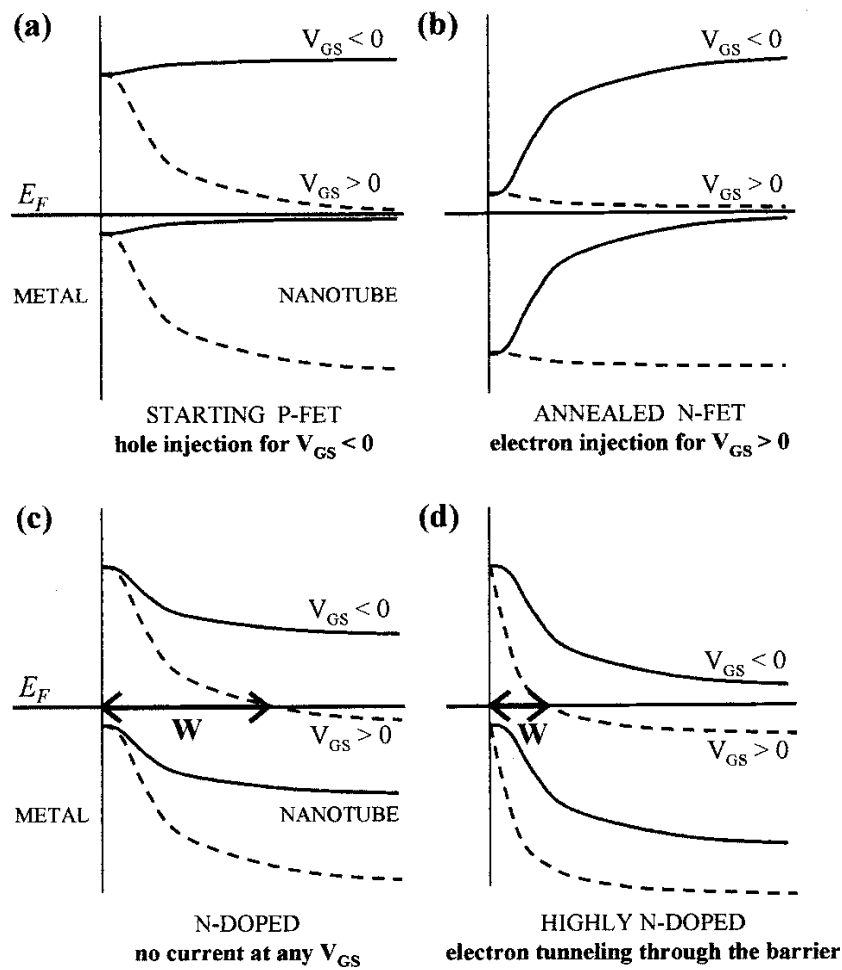


Fig 2.16 – Diagramas de bandas para nanotubos em atmosfera (ou seja sob a presença de oxigênio) (a) e após o tratamento térmico para retirada de oxigênio (b). Em (c), nanotubo com dopagem negativa através da adsorção de Potássio, e em (d), dopagem de K muito alta, que resulta na diminuição da largura da barreira para os elétrons ²².

Capítulo 3 – Técnicas experimentais: descrição dos materiais e preparação das amostras

Este capítulo trata das técnicas experimentais usadas para preparação e caracterização de nanotubos de carbono de parede única, desde sua deposição em superfície de silício, passando pela caracterização e localização dos NTs com microscopia de varredura por sonda até a construção dos contatos elétricos entre as extremidades dos tubos.

O primeiro passo para o presente trabalho é a obtenção de nanotubos isolados em uma superfície limpa, já que estamos interessados em realizar medidas de transporte elétrico em SWNT's isolados. Para tal escolhemos 2 métodos. Depositar nanotubos previamente crescidos por algum dos métodos padrão disponível²⁵ sobre algum substrato ou usar SWNT's crescidos diretamente sobre substratos adequados pela técnica de CVD (deposição química na fase vapor).

3.1 – Nanotubos crescidos por descarga em arco

No caso das deposições, nanotubos de carbono tendem a formar agregados ou feixes devido às forças atrativas de van der Waals entre as paredes dos tubos²⁶. Dessa forma, faz-se necessário separá-los desses agregados, bem como realizar um processo de purificação adequado, visto que, juntamente com os nanotubos, uma quantidade considerável de carbono amorfo, grafite e fulerenos é formada durante o processo de fabricação. Além disso, os metais catalizadores também precisam ser removidos para garantir a pureza dos nanotubos, levando a medidas confiáveis das propriedades físicas desses materiais. O método utilizado para separá-los uns dos outros é a suspensão desses nanotubos, tanto em solventes orgânicos^{27,28} como em água, com o uso de surfatantes^{3,29,30,31,32}. É importante ressaltar que a suspensão em solventes orgânicos ainda hoje é problemática e produz pequenos agregados. O método de formação de suspensões aquosas estáveis só foi reportado pela primeira vez em Julho 2002³ e essas amostras só se tornaram disponíveis a partir de abril de 2003. Um

trabalho anterior foi realizado por nós envolvendo a purificação e suspensão de nanotubos crescidos por descarga em arco (Prof. Luiz Orlando Ladeira, Laboratório de Nanomateriais, UFMG) em solventes orgânicos, como a Dimetilformamida (DMF). Embora esse trabalho não forme o corpo principal dessa dissertação acreditamos que ele contribuiu de forma significativa para o projeto de produção desse importante nanomaterial. Descrevemos a seguir as etapas de purificação dos nanotubos das figuras 3.1 e 3.2:

1. 24 horas de refluxo dos nanotubos em uma solução aquosa 3 Molar de ácido nítrico, para remoção dos metais catalisadores;
2. Centrifugação da solução a 5000 RPM até que os nanotubos fiquem suspensos em H₂O durante o processo de centrifugação. Isso ocorre descartando-se o sobrenadante até que a solução deixe de ter um tom avermelhado e os nanotubos fiquem suspensos. Isso quer dizer que a acidez da solução está diminuindo com as lavagens e acréscimo de água, permitindo assim que os nanotubos fiquem suspensos;
3. Secagem do material coletado;
4. 18 horas no extrator Soxhlet para remoção de metais catalisadores e outras formas de carbono, em particular, fulerenos;
5. Oxidação por duas horas do material coletado a 300°C em fluxo de Argônio com 5% de O₂, a fim de remover outras formas de carbono;
6. Novo refluxo em ácido nítrico por 12 horas;
7. Nova oxidação por duas horas do material coletado a 500°C em fluxo de Argônio com 5% de O₂. Essa oxidação mais severa é possível porque parte dos catalisadores já foi removida, e estes aumentam a oxidação dos nanotubos. Com esse processo de duas etapas de oxidação, menos nanotubos são danificados.
8. Repetição dos dois processos anteriores;
9. Secagem do material coletado.

Após a purificação, os NTs foram suspensos em dimetilformamida (DMF), ficando no ultra-som por aproximadamente 12 h. Um substrato nanotubo-fílico foi preparado de acordo com os procedimentos mostrados na sessão 3.2.

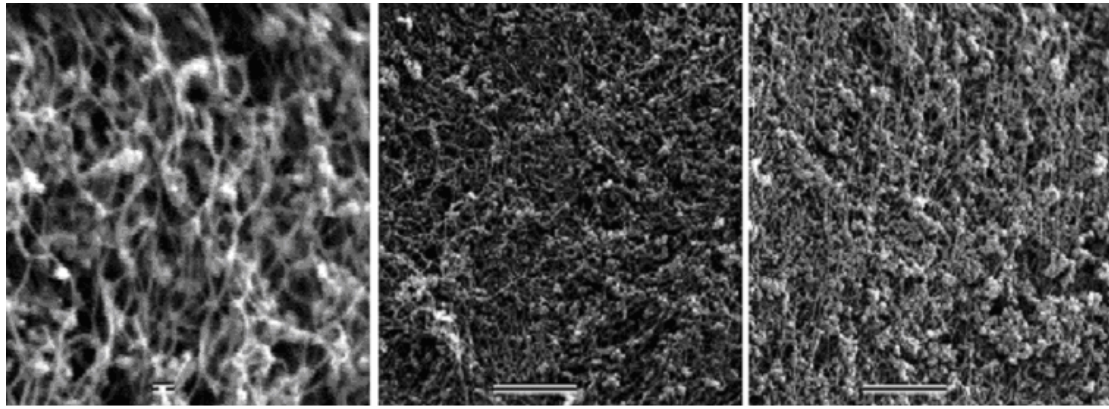


Fig 3.1 – Imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura de amostras de nanotubos crescidos por descarga em arco em feixes ou agregados sem purificação. Observa-se grande quantidade de partículas. As barras de escala correspondem a $0.1\mu\text{m}$ na primeira imagem e a $1\mu\text{m}$ na segunda e terceira imagens.

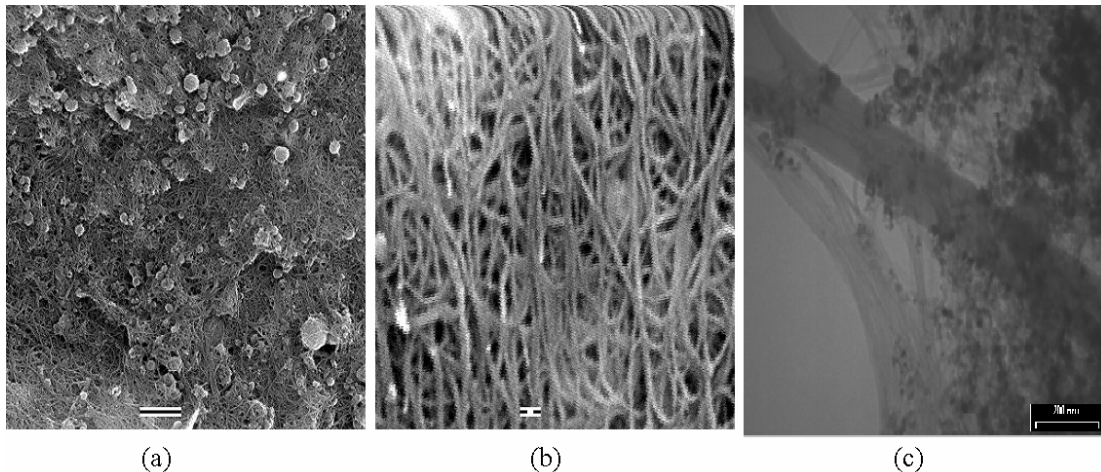


Fig. 3.2 – Imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura (a e b) e de transmissão (c) de nanotubos em feixes após o processo de purificação. Observa-se que há significativa redução quantidade de carbono amorfo e partículas catalizadoras e que a integridade estrutural dos agregados foi preservada em grande medida. As barras de escala correspondem a $1\mu\text{m}$ na primeira imagem, $0.1\mu\text{m}$ na segunda e 200nm na terceira.

Foram feitas imagens no microscópio de força atômica (AFM) dos substratos em que os NTs foram depositados. Nota-se que ainda há sujeira e uma quantidade pequena de nanotubos, que parecem ter sido quebrados, pois a maioria tem bem menos de um micrômetro. Isso pode ter ocorrido devido ao longo tempo em que ficaram no ultra-som para a dispersão em DMF, já que as imagens feitas por

microscopia eletrônica antes da solubilização mostram agregados relativamente grandes com nanotubos longos.

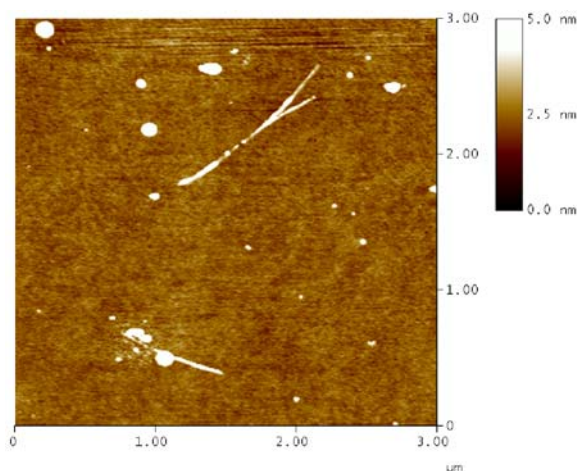


Fig. 3.3 – Imagem de AFM dos nanotubos depositados na superfície de dióxido de Silício modificado quimicamente. A dispersão não se mostrou eficiente, e o longo tempo no ultra-som para a dispersão pode ter danificado os nanotubos.

3.2 – Nanotubos crescidos por CVD

Nanotubos crescidos por CVD (chemical vapor deposition – deposição química na fase vapor, Easy Tube System, First nano INC., André S. Ferlauto, Laboratório de Nanomateriais, UFMG) tornaram-se disponíveis a partir de março de 2003. Utilizamos nanotubos de parede única crescidos diretamente na superfície de dióxido de silício crescido sobre substrato de silício altamente dopado. Esse processo consiste na injeção de gases compostos de carbono, como o metano (CH_4), e outros gases carreadores inertes (como o argônio) e ativadores (como o hidrogênio) num forno a aproximadamente 900°C contendo substratos com catalizadores (foram utilizados um filme de ferro depositado por “sputtering” ou uma solução de nitrato de ferro. Não há diferença relevante entre o uso desses dois processos para o presente trabalho). Com o aumento da temperatura, o material catalisador coalesce formando nanopartículas de aproximadamente 3 nm que absorvem e dissolvem o carbono presente no ambiente. A quantidade de carbono dissolvida aumenta na medida em que os gases são injetados no forno, saturando as nanopartículas. O carbono excedente é

então expulso dos catalizadores em forma de nanotubos. Chamamos a atenção para o fato de que esse é apenas o modelo mais aceito para o crescimento^{33,34,35}. O diâmetro médio desses tubos, analisados por SPM e espectroscopia Raman é da ordem de 1,3 nm. Na figura 3.4, mostramos imagens de AFM desse nanotubos crescidos por CVD.

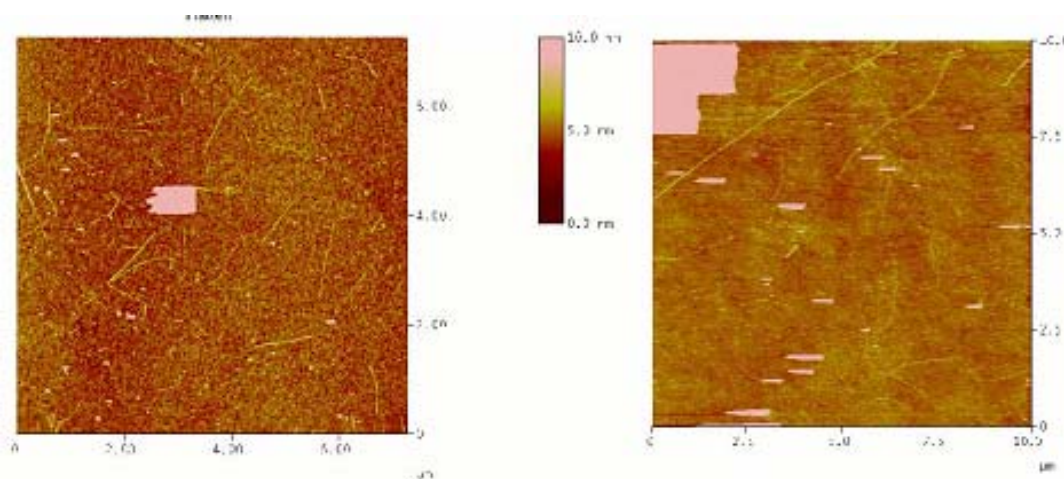


Fig 3.4 – Imagens SPM de SWNT's crescidos por CVD com marcas litográficas para alinhamento. À esquerda, foi utilizado um filme de ferro como catalizador. À direita, solução de nitrato de ferro.

Os nanotubos crescidos por CVD, por crescerem presos à superfície, já estão prontos para a próxima etapa do processo de fabricação dos dispositivos, que inclui litografias óptica e de feixe de elétrons. Nanotubos crescidos por este processo apresentam as vantagens de crescerem diretamente sobre o substrato, fazendo com que a densidade e a localização de nanotubos possam ser controladas ajustando o processo de fabricação e construindo matrizes ordenadas de catalizadores no substrato por litografia, respectivamente. Além disso, são mais limpos, pois não há o uso de surfatantes para dispersão e o processo de crescimento não gera carbono amorfo. Esses nanotubos também possuem o diâmetro maior que os nanotubos HipCo das soluções que utilizamos, o que facilitaria o processo de medidas de transporte elétrico. Apesar disso, não é possível explorar de forma mais ampla a química covalente desses nanotubos, como por exemplo, a afinidade ou não por certos radicais para deposição controlada em sítios do substrato funcionalizados seletivamente com diferentes grupos químicos^{12,13} ou a separação de nanotubos metálicos dos semicondutores

através de processos de suspensão, o que pode vir a ser um caminho interessante para a produção de dispositivos.

3.3 – Deposição de nanotubos em substratos funcionalizados quimicamente

Nanotubos de carbono são, essencialmente, apolares. Durante o processo de purificação, pode ocorrer funcionalização das extremidades ou mesmo defeitos ao longo do tubo por radicais, como $-\text{COOH}$ ^{28,36}. Porém, esses radicais não são efetivos para dispersão dos nanotubos em solventes inorgânicos, como água. Dessa forma, o uso de surfatantes faz-se necessário. Os surfatantes envolvem a superfície dos nanotubos, fazendo com que fiquem suspensos em água e não se unam formando agregados (Figura 3.5). Neste trabalho, usamos nanotubos suspensos em SDS (dodecil sulfato de sódio) e Triton $-\text{X}$ 405, crescidos pelo método HipCo (High-Pressure CO Conversion).

As soluções aquosas possuem as seguintes especificações:

Solução SWNT/SDS:

- 0,0115g de SWNT HipCo (High-Pressure CO Conversion) e 1,98g de SDS (sodim dodecyl sulfate) como surfatante em 200ml de água. Para manter o PH da solução em aproximadamente 10, 40 μ l de solução de NaOH a 1N foi adicionado à solução.

Solução SWNT/Triton-X:

- 0,0120g de SWNT HipCO e 2,87g de Triton-X-405 dissolvidos em água numa concentração de 70% em peso dissolvidos em 200ml de água. A mesma quantidade de NaOH adicionada à solução de SDS foi usada para controlar o PH.

Essas amostras foram preparadas pelo grupo do professor M.S. Strano, University of Illinois at Urbana Champaign e gentilmente cedida pelo Professor Marcos Pimenta, do Laboratório de espectroscopia Raman da UFMG.

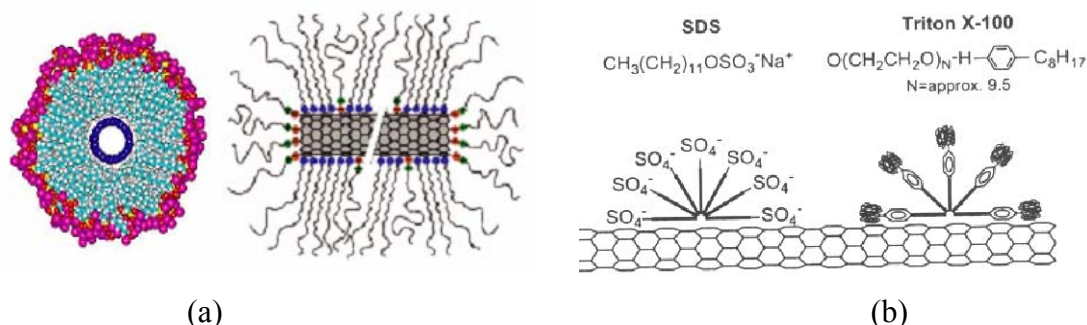


Fig. 3.5- Possíveis configurações para os surfatantes na superfície do nanotubo: em (a), o SDS é disposto na direção perpendicular ao tubo^{3,30}, somente com a cabeça apolar tocando a superfície do nanotubo. Em (b), as moléculas de SDS e Triton X formam semi-círculos³⁰, fazendo com que algumas moléculas de surfatante estejam alinhadas com o eixo do nanotubo. Chamamos atenção para o fato de que a forma pela qual os surfatantes interagem com os nanotubos ainda é controversa.

Um dos problemas causados pelo uso de suspensões aquosas é que, ao depositarmos os nanotubos em um substrato, uma grande quantidade de surfatante permanece na superfície, impossibilitando, em particular, realizar imagens de microscopia de força atômica para localizar e analisar os nanotubos na superfície. Passamos por diversas experiências desse tipo durante o trabalho de preparação e caracterização dos substratos com SWNT's isolados. Dessa forma, faz-se necessário enxaguar a amostra para retirar o excesso de surfatante sem retirar os nanotubos do substrato, ou seja, esses devem estar fortemente aderidos à superfície do mesmo. Essa adesão é essencial também para garantir a estabilidade da localização espacial dos nanotubos durante o processo de fabricação dos dispositivos.

Sabe-se da afinidade dos nanotubos pelo radical amina^{12,13}. Para fixação dos nanotubos na superfície, depositamos uma monocamada auto-construída com essa terminação química. Para tal, mergulhamos o substrato de silício numa solução 1mMol de 3-aminopropiltriétoxissilano em água deionizada por 30 min. É importante que o substrato esteja oxidado, pois para que as moléculas de amina possam se aderir, a superfície deve ser hidrofílica (com radicais -OH). Em seguida, enxaguamos em água deionizada por 5 minutos e secamos com nitrogênio, obtendo uma superfície

limpa e bastante hidrofílica. Anteriormente utilizamos um procedimento baseado no uso de Clorofórmio mas o uso de água mostrou-se mais eficiente e reprodutível.

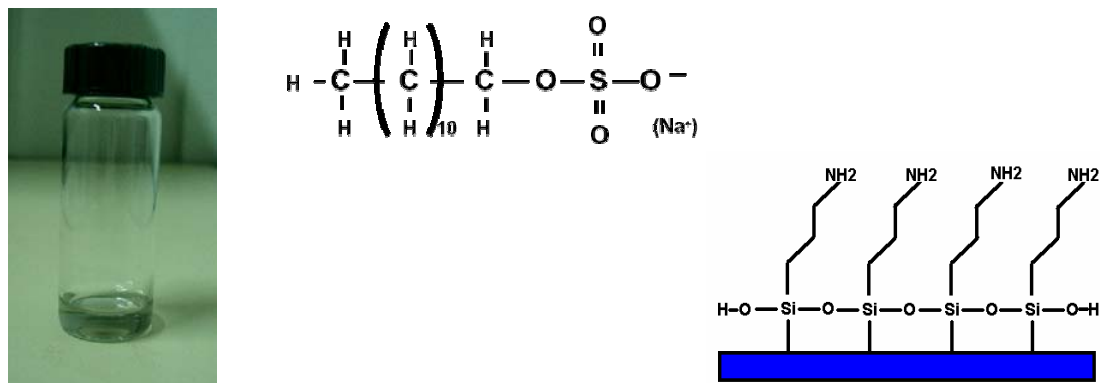


Fig.3.6 – À esquerda: solução SWNT-SDS; ao centro, SDS; à direita, esquema de monocamada com terminação amina no substrato.

Após a construção da monocamada, mergulhamos o substrato na solução SWNT-SDS, enxaguamos em água deionizada e secamos com nitrogênio. Variamos o tempo de deposição (5, 10, 30 e 60 min) e de enxágue (30, 60 e 120 min) para observar se havia variação na quantidade de nanotubos depositados e na concentração de surfatante excedente na superfície. Tratamentos térmicos, com temperaturas variadas (entre 100 e 400°C) foram realizados para tentar retirar o surfatante das paredes dos tubos. Todos esses procedimentos foram devidamente monitorados por imagens de AFM, como iremos apresentar no capítulo 4.

3.3 – Caracterização das amostras por SPM

Para realização desse trabalho mostrou-se fundamental o uso da técnica de SPM (microscopia de varredura por sonda) tanto para caracterização das amostras fabricadas a partir de deposições de nanotubos a partir de soluções aquosas, bem como das amostras crescidas por CVD. Os SWNT's têm diâmetros típicos de aproximadamente 1nm, fazendo-se necessário o uso de uma técnica que permita a obtenção de imagens nessa escala de tamanho.

A figura 3.7 apresenta de modo esquematizado o que é um Microscópio de Varredura por Sonda e quais são seus elementos principais: sonda mecânica (A); posicionador piezoelétrico - “scanner”- (B); mecanismo de monitoração da interação sonda-amostra (C); sistema de posicionamento preliminar da sonda sobre a amostra (D) e computador que controla todo o sistema (E).

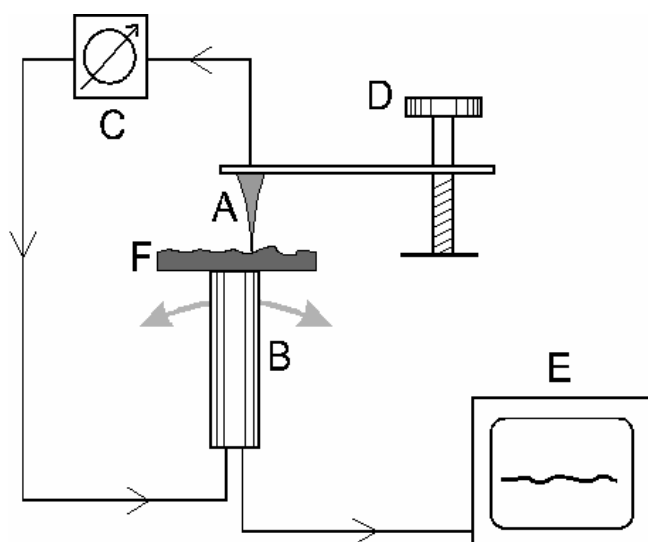


Fig. 3.7- Desenho esquemático dos componentes comuns a todos microscópios de varredura por sonda³⁷.

Conforme mostra a figura 3.7, o princípio de funcionamento pode ser resumido da seguinte maneira: a sonda mecânica (A) é colocada em contato, ou muito próxima, da superfície da amostra (F) que se quer investigar, o que dá origem a uma interação altamente localizada entre a sonda e a amostra. Quanto mais localizada for esta interação, maior será a resolução do microscópio. Logo, para se atingir uma alta resolução, a distância sonda-amostra deve ser bastante reduzida e as dimensões físicas da sonda serem as menores possíveis. O “scanner” piezoelétrico (B) provê a movimentação lateral da amostra em relação à sonda, descrevendo um padrão de varredura. Através do mecanismo de monitoração (C), detecta-se a variação da interação sonda-amostra durante a varredura e esta informação é passada a um sistema de realimentação que controla a posição vertical da sonda. A posição vertical da sonda sobre a superfície da amostra também é definida pelo “scanner”, que, portanto, é responsável pela movimentação relativa sonda-amostra nas três direções espaciais. Todo este processo é controlado por um computador

(E), que controla a movimentação do “scanner”, recebe os dados da interação sonda-amostra e converte toda a informação obtida, formando a imagem da amostra. Com o objetivo de posicionar-se a sonda sobre uma determinada região da amostra, o sistema possui ainda um mecanismo de aproximação (D) que coloca a sonda nas proximidades da localização desejada. Para tanto, uma lupa ou um microscópio óptico normalmente fazem parte deste mecanismo de aproximação.

Para caracterizar os nanotubos no substrato, usamos o método AFM (atomic force microscopy) no modo tapping (Multimode Nanoscope IV, Digital Instruments, laboratório de Nanoscopia, UFMG). Nesse modo, a ponta varre a superfície realizando oscilações próximas à sua frequência de ressonância, com uma amplitude fixa. Essa amplitude é monitorada pelo fotodetector (mecanismo de monitoração C) que recebe um laser refletido nas costas da sonda. Assim, quando a topografia da amostra varia a amplitude de oscilação, o sistema de realimentação levanta ou abaixa a sonda em relação à superfície a fim de manter a amplitude de oscilação constante ao longo da varredura. Essa resposta do sistema para manter a amplitude constante formará uma matriz bi-dimensional com as informações de topografia da superfície.

Pode-se também monitorar a diferença de fase das oscilações da sonda ao longo da varredura. Diferentes materiais possuem variados níveis de interação com a sonda. Superfícies mais hidrofílicas, por exemplo, são mais aderentes, atrasando a fase da oscilação, enquanto que superfícies hidrofóbicas repelem a sonda, adiantando a fase da oscilação. Dessa forma, obtemos uma matriz bi-dimensional mostrando os diferentes materiais existentes na superfície.

3.4- Litografia óptica

O processo de litografia consiste na deposição de materiais ou corrosão controladas em superfícies, de acordo com padrões desejados. A figura 3.8 mostra o esquema básico do processo de litografia por deposição de materiais, que é o processo usado neste trabalho. Usamos um polímero foto-sensível (no nosso caso é o AZ5214, mas existem muitos outros) para cobrir a superfície com um filme fino e uniforme (3.7 μ m). Esse filme é obtido colocando-se a amostra em um suporte giratório e depositando uma pequena quantidade de polímero sobre a mesma. Com

a rotação da amostra, o polímero é espalhado uniformemente. Podemos controlar a espessura do polímero através da velocidade e tempo de rotação. Para o AZ5214, usamos uma velocidade de rotação de 7000 rpm por 40 s, formando um filme de espessura da ordem de 3 μm . Depois disso, a amostra é colocada na estufa a 110°C por 15 min para secar o polímero. Usando uma fotoalinhadora (*mask aligner* Suss MJB3), protegemos as regiões em que não queremos depositar nenhum material e expomos a amostra à radiação ultravioleta por 20s, sensibilizando o polímero somente nas áreas desejadas (3.8B). O uso da fotoalinhadora se faz necessário, pois essa permite um alto controle sobre o processo de exposição e, mais ainda, o alinhamento entre diferentes padrões a serem transferidos para o substrato em etapas consecutivas de processamento.

O esquema de uma fotoalinhadora está mostrado na figura 3.9. Esta é formada de um microscópio óptico para alinharmos o desenho da máscara com a amostra, um suporte para uma máscara contendo o padrão de litografia desejado e uma lâmpada ultravioleta, para a sensibilização do polímero. A radiação ultravioleta quebra as ligações poliméricas do AZ5214 exposto, tornando-o solúvel em um revelador adequado. A amostra é então mergulhada por aproximadamente 1 minuto numa solução de água e revelador (AZ400K) na proporção 3:1 e depois enxaguada. O que se obtém são áreas expostas em regiões específicas no substrato (3.8C). Em seguida, com o uso da evaporadora (*coating system* Balzers BAE250), depositamos filmes finos do(s) metal(is) desejados (3.8D) e na seqüência, retiramos o polímero não sensibilizado com acetona quente (processo de *lift-off*). Finalmente, o que resta é o metal depositado diretamente no substrato (3.8E).

O equipamento para litografia óptica que utilizamos possui resolução para criar padrões de até 2 μm de tamanho de maneira rápida e reproduzível. Para padrões de dimensões menores, usamos a técnica de litografia por feixe de elétrons, descrita a seguir.

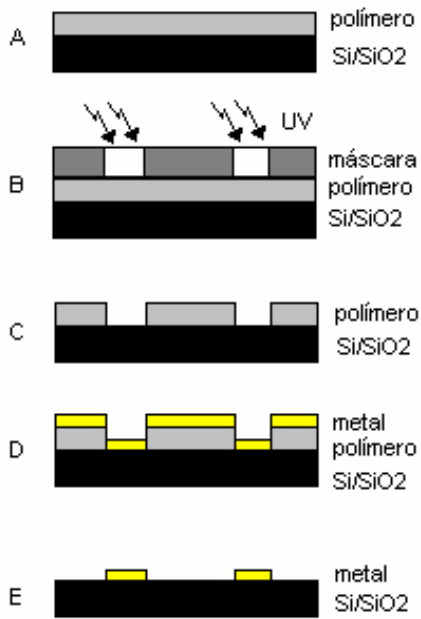


Fig.3.8 – Esquema básico do processo de litografia.

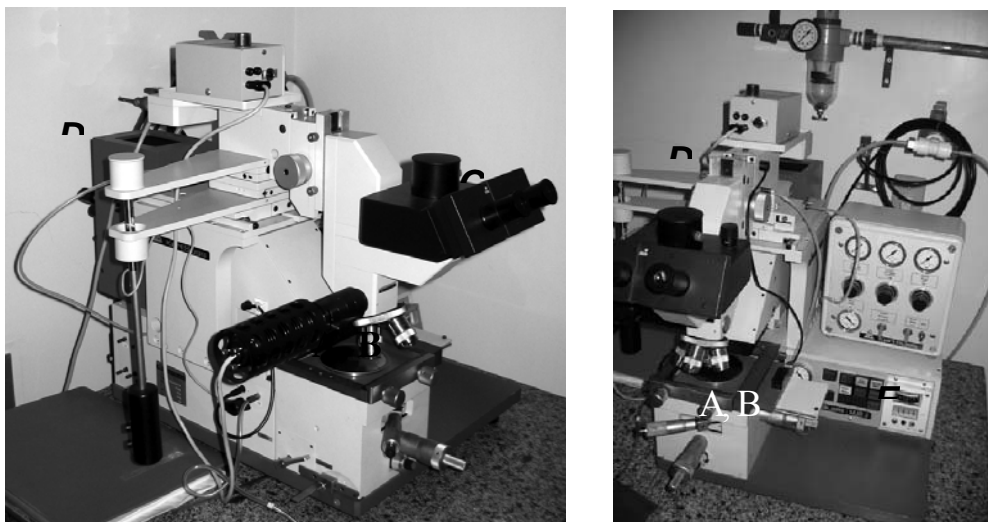


Fig. 3.9 – Fotos da fotoalinhadora. Através de um microscópio óptico (c), alinhamos a amostra (a) com a máscara (b) contendo o padrão litográfico. Depois disso, escolhemos o tempo de exposição no painel (e) e a amostra e a máscara se movem para uma câmara onde serão expostas à luz ultravioleta (d).

3.5 – Litografia por feixe de elétrons

A litografia por feixe de elétrons (LFE) tem os mesmos princípios básicos da litografia óptica, ou seja, há sensibilização de um polímero em áreas específicas para posterior deposição ou corrosão de material. Como os elétrons possuem um comprimento de onda menor que o da luz, a técnica de LFE proporciona uma maior resolução dos padrões desejados, sendo possível construir elementos litográficos de até 10 nm, enquanto que processos ópticos produzem elementos de, no mínimo, 1 a 2 μm .

O polímero utilizado é o PMMA (poli-metil metacrilato), que é sensibilizado pelo feixe de elétrons do microscópio eletrônico (JEOL JSM-840A Laboratório de micro-análises, UFMG). Este é colocado sobre a superfície de maneira similar ao fotorresiste, usando uma base giratória para obter um filme fino e uniforme. Usamos uma rotação de 5000 rpm por 40s, levando a amostra ao forno a 180°C por 40 minutos para secagem do polímero, cuja espessura é da ordem de 2 μm .

A técnica de LFE não utiliza máscaras como a litografia óptica. Em vez disso, o feixe de elétrons percorre a superfície da amostra, desenhando o padrão desejado, ou seja, é uma técnica de escrita direta. Isso faz com que o processo seja bastante demorado em relação à litografia óptica, já que cada ponto da amostra é sensibilizado separadamente,

O microscópio eletrônico é composto basicamente das seguintes partes, mostradas nas figuras 3.10 e 3.11:

A – Canhão de elétrons, que fornece os elétrons para a litografia. Nosso microscópio possui um filamento de Tungstênio como fonte de elétrons. Ao aplicarmos uma corrente no filamento, ocorre emissão termoiônica dos elétrons;

B – Coluna de aceleração, onde os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial (entre 10 a 40 KV) e colimados;

C – Estágio mecânico, que posiciona a amostra em relação ao feixe de modo a desenhar o padrão desejado;

D – Câmara do microscópio, onde fica a amostra. Tanto a câmara como toda a coluna permanecem em atmosfera de vácuo, numa pressão da ordem de 10^{-7} Torr.

E – Computador, que controla todo o sistema.

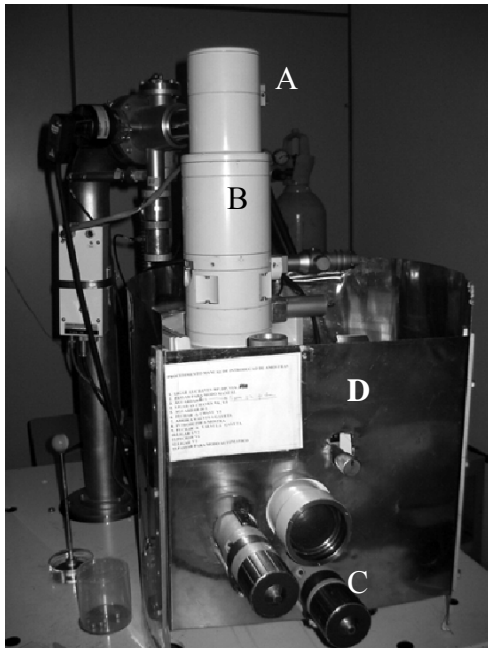


Fig. 3.10 – Fotografia do microscópio eletrônico de varredura



Fig 3.11 – Fotografia de todo o sistema de controle do microscópio, que inclui, um painel e um computador.

Para desenhar o padrão desejado, a amostra é movida pelo estágio do microscópio na direção horizontal de acordo com os comandos fornecidos por um programa de computador (*Nanometer pattern generation system, version 80001.109*). Este também controla o momento em que o feixe atinge ou não a amostra, através da ativação de um campo elétrico que desvia os elétrons. O que se obtém é, então, ampla variação de padrões litográficos com precisão na posição de até 20 nm.

Após a sensibilização, o PMMA é revelado numa solução de álcool isopropílico e MIBK (metilisobutilcetona) numa proporção de 3:1 por 90s. A amostra é então enxaguada com álcool isopropílico e seca com nitrogênio. Depois disso, é feita a deposição do material e remoção do polímero não sensibilizado com acetona, de maneira semelhante à descrita na sessão anterior.

As técnicas de litografia aqui descritas são complementares no processo de nanofabricação. Com a litografia óptica, construímos elementos do circuito de maior dimensão com maior rapidez. Os elementos do circuito de menor dimensão, como os que fazem contato com os nanotubos de carbono, são feitos no microscópio eletrônico, que proporciona maior resolução, tanto em tamanho como em posicionamento em relação ao tubo. Os processos de alinhamento das litografias óptica e eletrônica com os nanotubos serão descritos no capítulo 4.

3.6 – Conexão dos contatos microscópicos aos instrumentos de medida

Para conectar o dispositivo microscópico aos instrumentos de medida, a amostra é montada numa mesa (*header*) onde é possível fazer soldas macroscópicas em sua parte inferior, como mostra a figura 3.12. Fios de ouro conectam os contatos microscópicos à parte superior da mesa. Esses fios são colados na amostra usando um pulso de ultra som aplicado numa ponta por onde passa o fio (*Wire Bonder, Kulicke and Soffa Industries, Inc.*, mostrada na figura 3.13). Em geral a amostra é aquecida entre 100 e 120°C para facilitar o processo de adesão do fio à superfície do contato metálico. A outra extremidade do fio é colada à mesa com tinta prata.

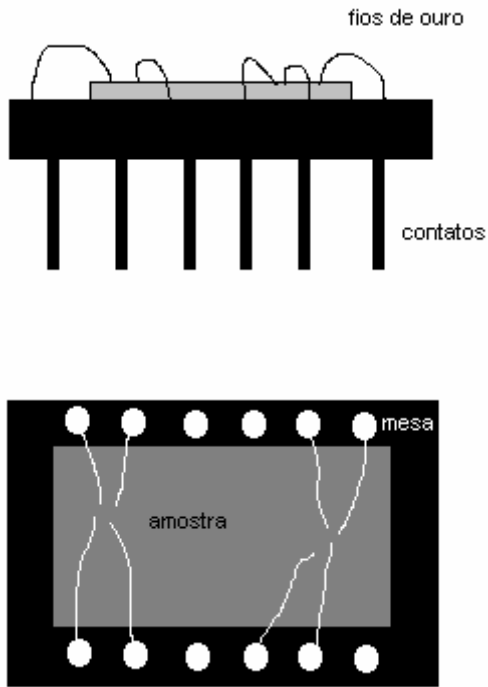


Fig.3.12 – Esquema de montagem da amostra para medidas elétricas

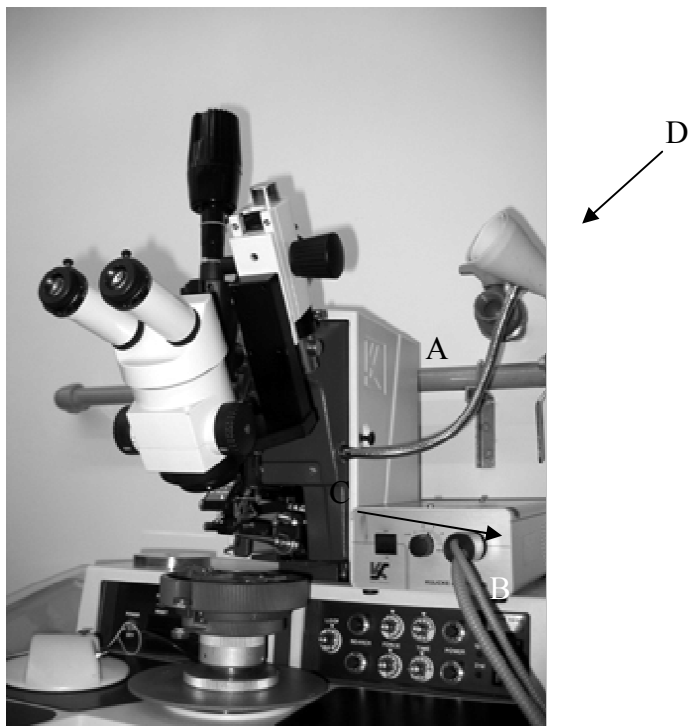


Fig 3.13 – *Wire Bonder*. O equipamento é composto de um microscópio óptico (A); uma mesa que pode ser aquecida, onde a amostra é colocada (B); uma alavanca com uma ponta (C) que leva o fio de ouro (D) até a amostra e um painel de controle (F), onde a força do pulso de ultra-som que gruda o fio é controlada.

Capítulo 4 – Resultados

Descreveremos os resultados obtidos em cada fase da fabricação do dispositivos, integrando as técnicas descritas no capítulo anterior para completar o processo de nanofabricação de dispositivos baseados em SWNTs.

4.1 – Deposição dos nanotubos em substrato funcionalizado

A primeira etapa na construção dos dispositivos é a obtenção de nanotubos de parede única isolados sobre um substrato condutor com uma camada isolante. Em nosso caso, usamos silício com cobertura de dióxido de silício crescido termicamente. Para a deposição de nanotubos em solução, realizamos os procedimentos descritos na sessão 3.2 usando as suspensões de nanotubos em água com os surfatantes SDS e TritonX. No nosso caso os nanotubos dispersados são crescidos pela técnica de Hipco (High Pressure Carbon Oxide). Nanotubos crescidos por Hipco apresentam a vantagem de serem relativamente livres de carbono amorfo e partículas catalisadoras e, por possuírem agregados menos densos, serem mais facilmente dispersados. A grande desvantagem desses nanotubos é o seu diâmetro médio pequeno o que dificulta a realização de contatos elétricos de baixa resistividade. No nosso caso o uso desses nanotubos está atrelado ao fato que as dispersões eram de ótima qualidade, estavam prontamente disponíveis e permitia-nos prosseguir no desenvolvimento da fabricação dos dispositivos.

Imagens de AFM (atomic force microscopy) da deposição dos nanotubos em substrato quimicamente funcionalizado com uma monocamada com terminação amina estão mostradas na figuras 4.1 a 4.3. Nota-se que a qualidade das imagens é bastante boa e que a solução de SDS possui nanotubos mais longos e uma quantidade menor de sujeira que a solução dispersa com TritonX. Frizamos que ser capaz de realizar boas imagens das deposições é um fator que se mostrou importante ao longo do desenvolvimento desse trabalho. Os nanotubos possuem o diâmetro médio de 1 nm para as duas soluções utilizadas, que é o diâmetro típico dos SWNTs crescidos por Hipco.

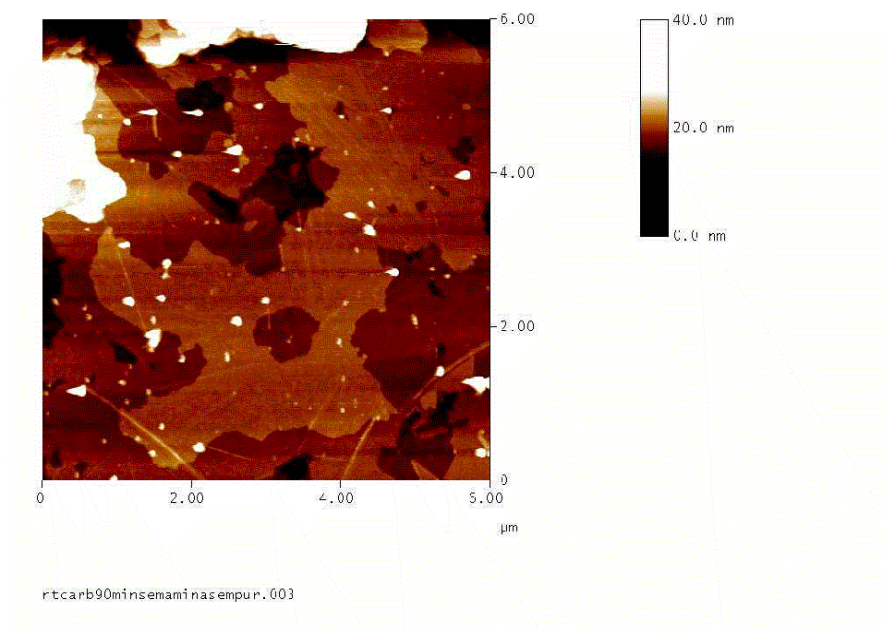


Fig.4.1- imagem de nanotubos depositados na superfície de silício sem enxaguar o excesso de surfatante. Nota-se que camadas de surfatante (SDS) são formadas na superfície, dificultando a visualização dos nanotubos.

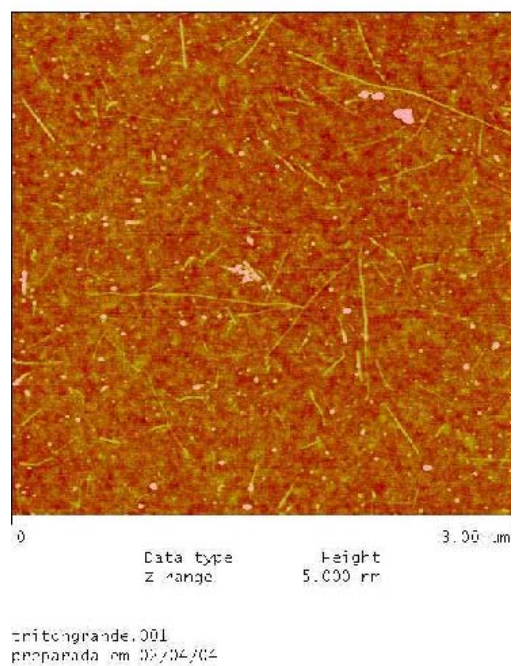


Fig.4.2 – SWNT/tritonX depositados em superfície quimicamente funcionalizada com monocamada com terminação amina. A imagem à esquerda mostra a topografia da superfície, enquanto a da direita mostra o contraste de fase gerado pelos diferentes materiais no substrato.

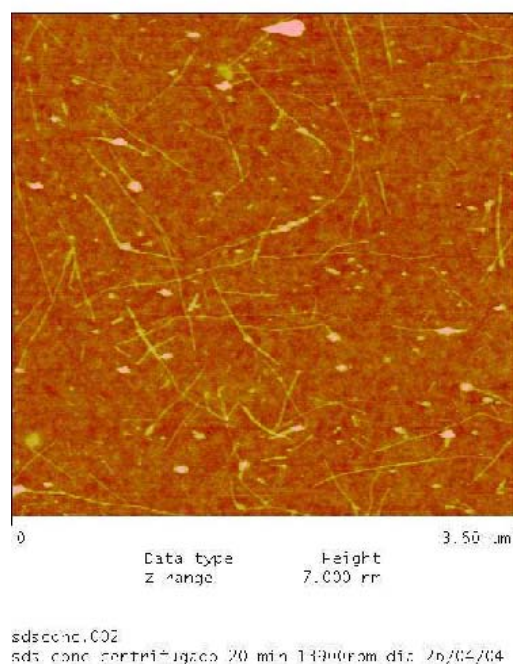


Fig.4.3 – Imagens topográfica e de fase dos nanotubos provenientes da solução com SDS. Os nanotubos são em geral, mais longos que os dispersos em TritonX.

Como descrito anteriormente, fizemos um estudo da influência do tempo de deposição (tempo em que o substrato funcionalizado fica mergulhado na solução de nanotubos) no aspecto das amostras. Esse estudo foi feito porque o controle da densidade de nanotubos sobre o substrato é um fator importante visto que o objetivo é contatar-se nanotubos individuais. Para a construção de dispositivos, é necessário que os nanotubos estejam suficientemente espaçados no substrato, para que haja espaço para os contatos e marcas de alinhamento, sem que dois nanotubos estejam conectados ao mesmo tempo nos mesmos contatos metálicos. Densidades iguais ou menores que 1 SWNT por μm^2 são as desejáveis. O que observamos, através de caracterização por AFM, é que esse tempo não influencia na concentração de nanotubos que aderem à superfície. Dessa forma, diluímos as soluções em 10:1 para os nanotubos em SDS e 20:1 para a solução de tritonX, já que as concentrações iniciais de nanotubos (0.06 mg.ml^{-1}) geram deposições muito densas, como mostrado nas figuras 4.2 e 4.3. As imagens das figuras 4.4 e 4.5 mostram deposições feitas por 5, 10 e 20 minutos com as soluções já diluídas.

Os nanotubos depositados a partir das suspensões diluídas estão bem isolados e os substratos bastante limpos de tal forma que o procedimento por nós adotado mostrou-se adequado na produção de amostras com as características desejadas. Uma questão importante diz respeito à presença dos surfatantes no substrato e nos nanotubos após a deposição. É incerta a influência dessas moléculas nas propriedades elétricas dos nanotubos. Na tentativa de reduzir a quantidade de SDS e TritonX nas amostras, variamos o tempo de enxágüe em 30, 60 e 120 minutos. Não há diferenças aparentes entre essas amostras nas imagens de AFM. Vemos que há uma variação na espessura dos tubos ao longo de seu comprimento, o que indica a presença de surfatantes aderidos à superfície do tubo. Tratamentos térmicos com temperaturas entre 100 e 400°C também não retiraram os surfatantes.

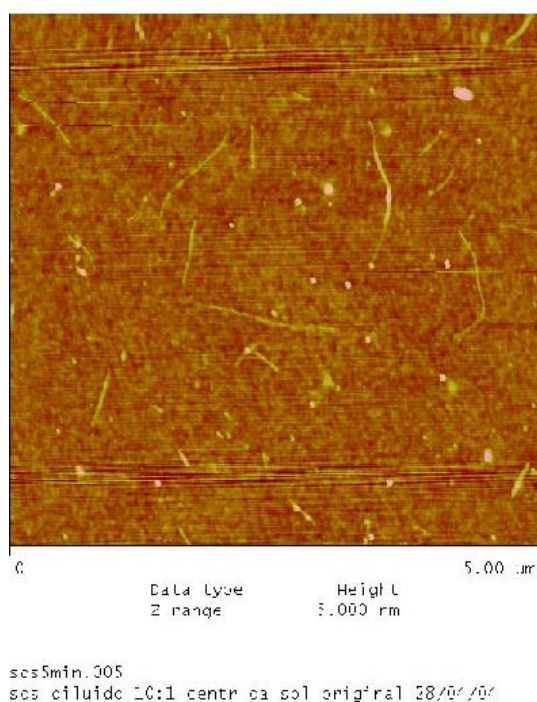


Fig.4.4 – Imagem de topografia e contraste de fase representativa das deposições da solução de nanotubos em solução com SDS com durações de 5, 10 e 20 minutos. Não há diferença na quantidade geral de nanotubos na superfície. Foram feitas, no total, 24 imagens em diferentes regiões das amostras.

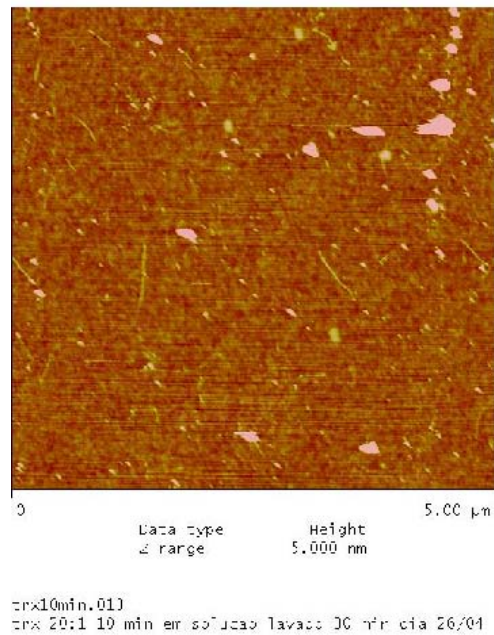


Fig.4.5 – Imagem de topografia a contraste de fase representativa das deposições de nanotubos da solução com TritonX com deposições durando 5, 10 e 20 minutos. Há uma diferença não relevante na concentração dos tubos com a variação do tempo de deposição.

Através das imagens de AFM, observamos que os nanotubos suspensos em SDS são maiores que os nanotubos suspensos em Triton-X. Além disso, a superfície das deposições com NTs em SDS são mais limpas, fazendo com que escolhêssemos essa solução e os nanotubos crescidos por CVD (que tem um comprimento médio maior que 1 μm e estão em uma superfície bastante limpa também) para construir os dispositivos por processos litográficos.

4.2 – Litografia Óptica

Estando os nanotubos dispostos na superfície de dióxido de silício, a litografia óptica é realizada para construir os contatos maiores, que serão ligados aos instrumentos de medida e trilhas condutoras largas que estendem esses contatos até a região central da amostra, onde os nanotubos são contactados.

As etapas de processamento a partir dos substratos com os SWNTs são as seguintes:

1. Fotolitografia para definir contatos grandes, trilhas condutoras largas e marcas de alinhamento que servem de guia para todo o processo. A máscara contém todos esses elementos.

2. Litografia por feixe eletrônico (LFE), alinhada com a anterior, para definir marcas de indexação (ou marcas para localização) dos nanotubos na região central da amostra.
3. Imagens de AFM para localizar os nanotubos, indexá-los e gerar as imagens que irão servir de guia para o design da LFE subsequente.
4. LFE para contatar os nanotubos e estender esses contatos até as trilhas largas.

A figura 4.5 mostra as dimensões aproximadas da amostra e da máscara utilizada no primeiro processo de fotolitografia.

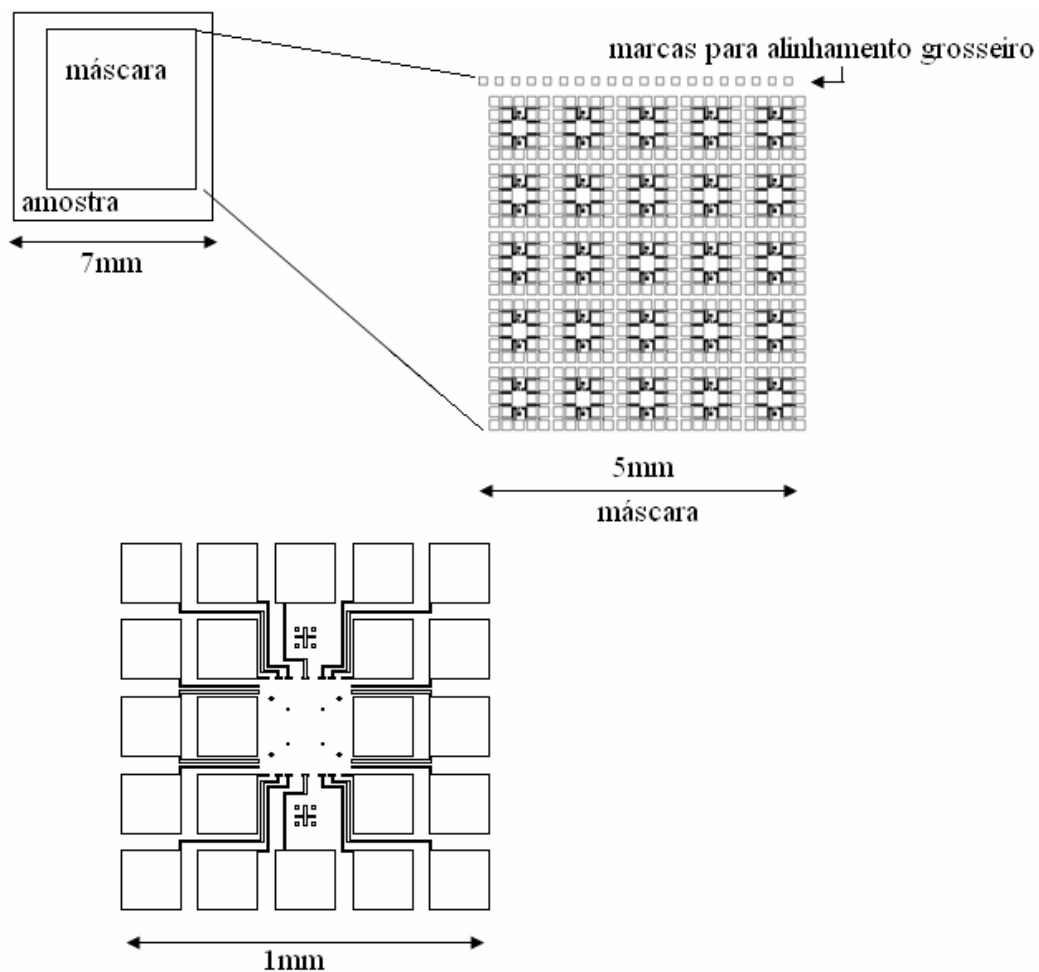


Fig.4.5 – máscara para litografia óptica. No canto superior à direita temos a máscara completa. Abaixo, à esquerda, temos um pad, com 22 contatos disponíveis para conectar o dispositivo aos instrumentos de medida.

Cada máscara é composta de 25 conjuntos de contatos. Cada conjunto possui 22 contatos de 200 μ m de lado e aproximadamente 200nm de espessura e 22 trilhas

condutoras largas correspondentes ligando-os à região central do conjunto. É nesses 22 contatos que se faz a conexão com os fios de ouro para a mesa onde se cola a amostra, como descrito na sessão 3.6. A região central é a região de trabalho, mostrada na figura 4.6, onde a litografia por feixe de elétrons será feita para indexar e conectar os nanotubos. Nela existem marcas usadas para alinhar a litografia óptica com a posição do estágio do microscópio de feixe de elétrons, de forma que haja um casamento entre os padrões já existentes e aqueles feitos por litografia eletrônica. As cruzes grandes também são marcas para um alinhamento inicial mais grosseiro.

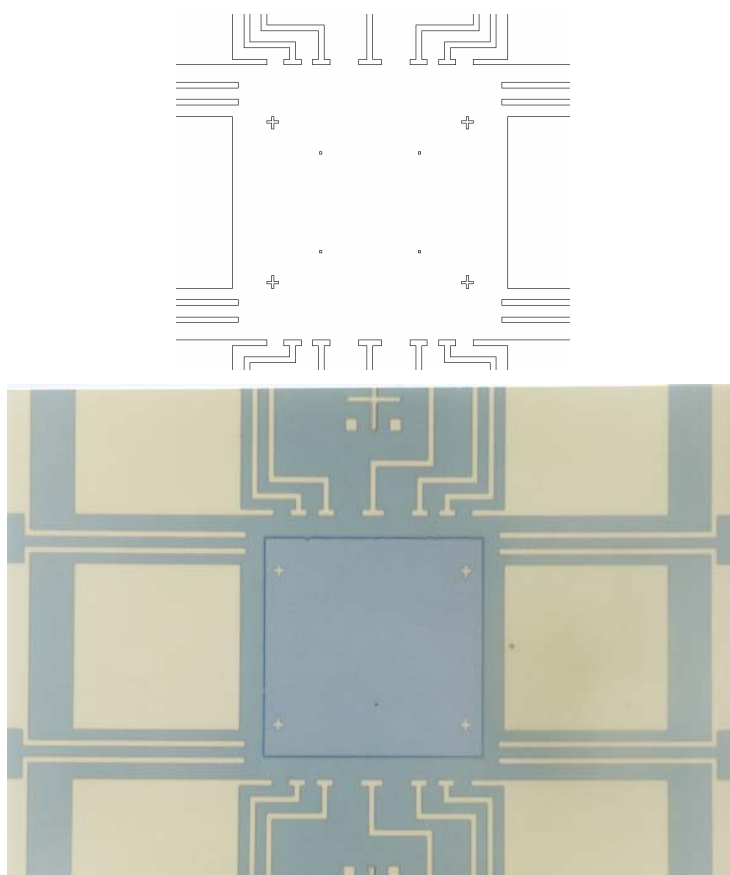


Fig. 4.6 – Parte central do conjunto de contatos feitos por litografia óptica. É nessa região que será feita a litografia por feixe de elétrons.

Para formação dos contatos metálicos e trilhas condutoras utilizamos o sistema Cromo/Ouro. Primeiramente depositamos uma camada de 5 a 10 nm de Cromo que funciona como camada adesão. Depois depositamos uma camada ente 50 a 100nm de Ouro, por onde a condução elétrica ocorrerá efetivamente. Os contatos foram testados e possuem resistência elétrica coerente com os valores esperados para a resistividade do ouro, boa adesão e reprodutibilidade.

4.3 – Litografia por feixe de elétrons

Feita a litografia óptica, realizamos a primeira das duas etapas de litografia eletrônica, que consiste na construção de marcas de indexação na região central de cada conjunto de contatos para que a posição dos nanotubos possa ser medida e indexada através de imagens de AFM. Junto com as marcas de indexação mostrou-se importante gerar-se, concomitantemente, novas marcas de alinhamento. Como nosso objetivo é contatar SWNTs isolados é essencial uma grande precisão de alinhamento, igual ou melhor que 100nm, entre as marcas de indexação e a LFE posterior, feita com base nas imagens de AFM. A maneira de obter-se essa precisão foi construir as marcas de indexação e alinhamento no mesmo processo de LFE.

Primeiramente corrigimos a rotação da amostra em relação aos eixos xy do estágio motorizado do microscópio eletrônico de varredura utilizando as marcas quadradas existentes na parte superior do padrão da litografia óptica, mostradas na figura 4.5. Essas marcas também servem de referência para localizar cada um dos 25 conjuntos de contatos na amostra. Movemos o estágio até o centro do primeiro conjunto, fazemos o alinhamento nas cruces grandes e depois nas menores posicionadas na área central (figura 4.6). Litografamos então o padrão, mostrado na figura 4.7.

O conjunto de marcas mostradas na figura 4.7 possui dimensões ideais para localização dos nanotubos por AFM, pois podemos visualizar os NTs com tranquilidade em uma varredura de 5 a 10 μ m no microscópio de força atômica e essa varredura abrange sempre uma ou mais marcas do desenho, como mostra a figura 4.8.

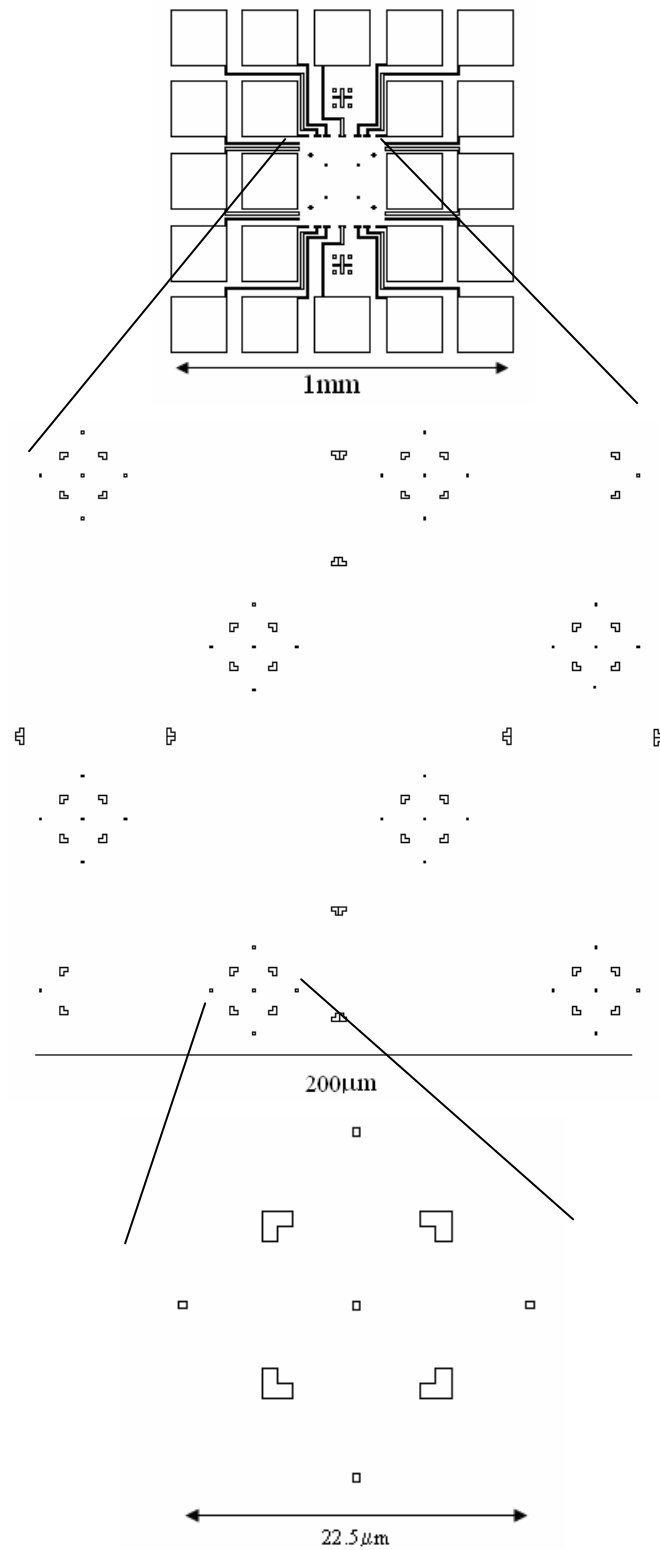


Fig.4.7 – marcas para localização dos nanotubos na superfície feitas por litografia eletrônica. Os desenhos em forma de L e os quadrados menores têm 2 e 0,5µm de lado, respectivamente.

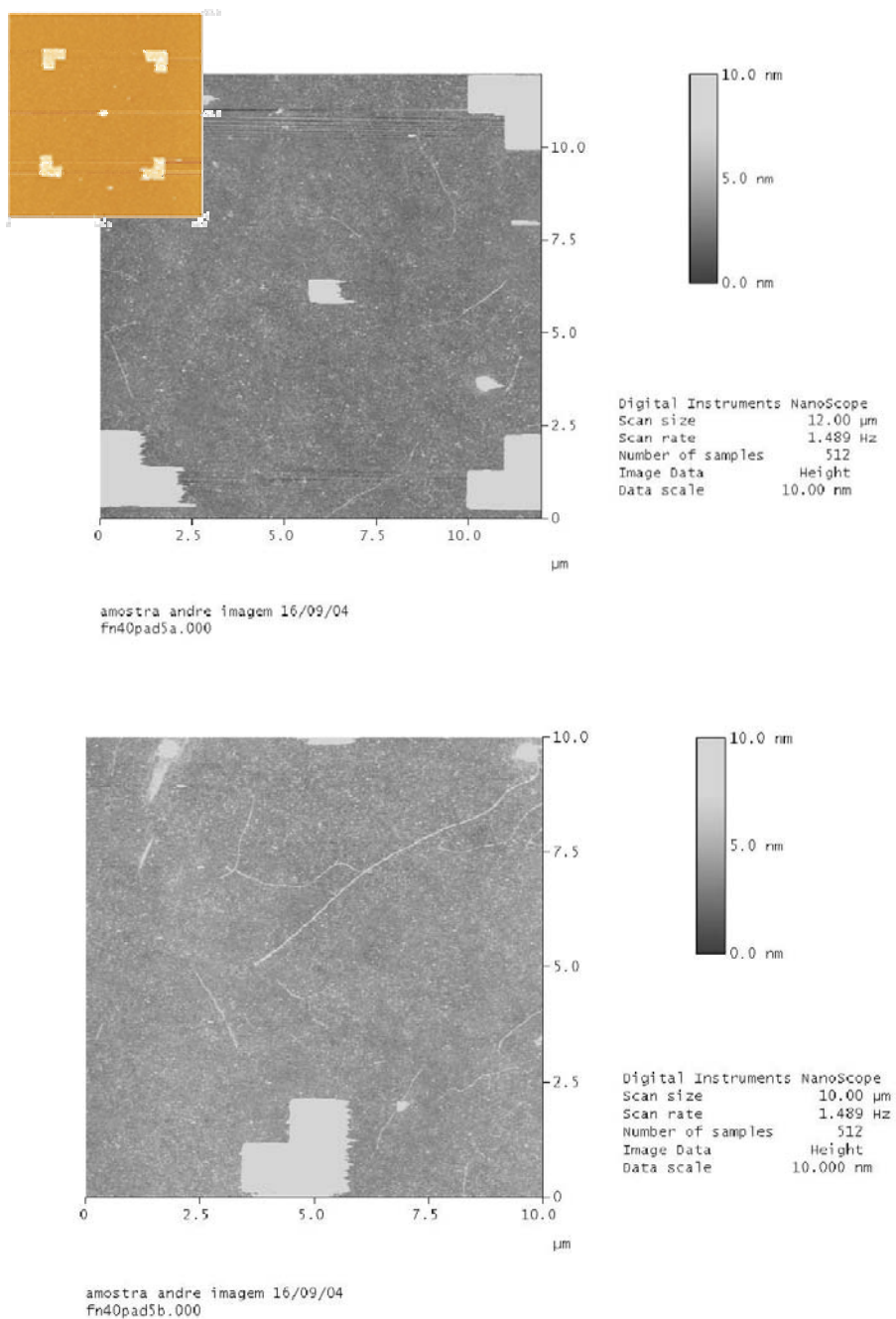


Fig. 4.8 – Imagens de topografia de nanotubos crescidos por CVD. Sua posição relativa aos padrões litográficos permitem localizá-los na superfície da amostra.

Conhecida a localização dos NTs, a próxima etapa é construir contatos metálicos que vão dos pads feitos por litografia óptica até as extremidades dos nanotubos. Para isso, posicionamos a imagem de AFM em escala no desenho da LFE anterior, já com as marcas de localização feitas por litografia eletrônica e desenhamos os contatos na posição correta, como mostra a figura 4.9.

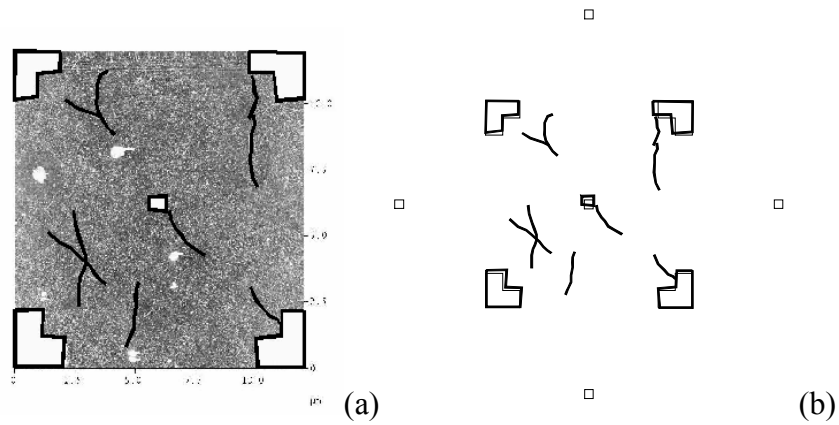


Fig.4.9 – Superposição da imagem de AFM em escala no desenho para litografia. Primeiramente desenhamos os contornos das marcas de alinhamento e dos nanotubos (a), para depois posicioná-los corretamente no desenho (b).

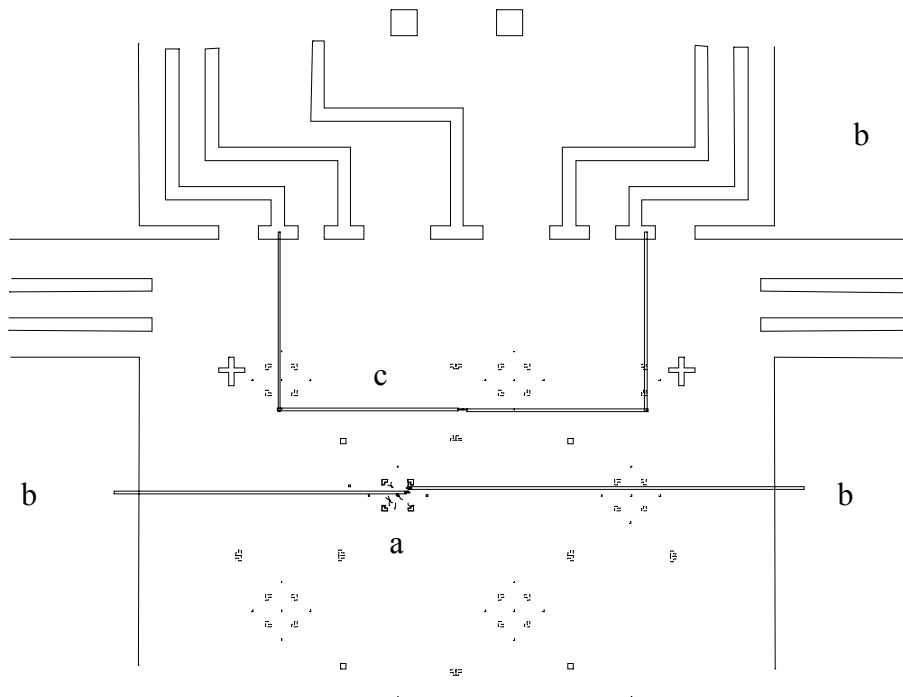


Fig. 4.10 – Integração das litografias óptica e eletrônica, ligando os nanotubos (a) aos contatos maiores (b). Em c, temos contatos curto-circuitados para testar as trilhas metálicas.

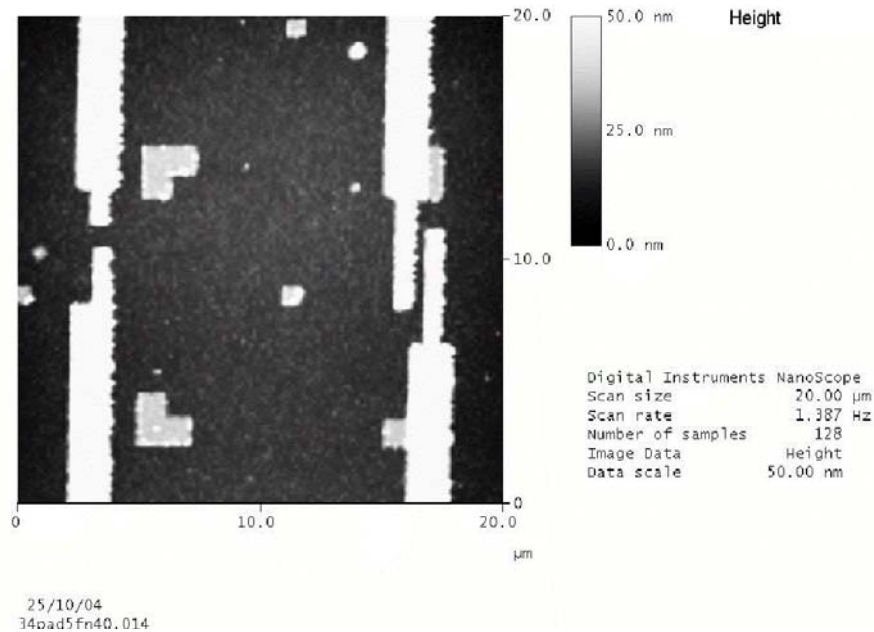


Fig 4.11 – Imagem topográfica dos contatos e das marcas de alinhamento.

Para fazer os contatos nas extremidades dos nanotubos, usamos Cr/Au e Ti/Au e Ti. Também foram feitas trilhas curto-circuitadas e trilhas separadas por distâncias da ordem de 500 nm nas proximidades do nanotubo para testar a condutividade das trilhas metálicas e a qualidade do óxido, respectivamente. A Figura 4.12 mostra uma imagem topográfica de uma das trilhas metálicas curto-circuitadas e suas dimensões. A altura é da ordem de 44 nm. As larguras das partes mais grossa e mais fina são, respectivamente, 1.4 μm e 740 nm, aproximadamente. Estas também são as dimensões de todos os contatos feitos nas extremidades dos nanotubos.

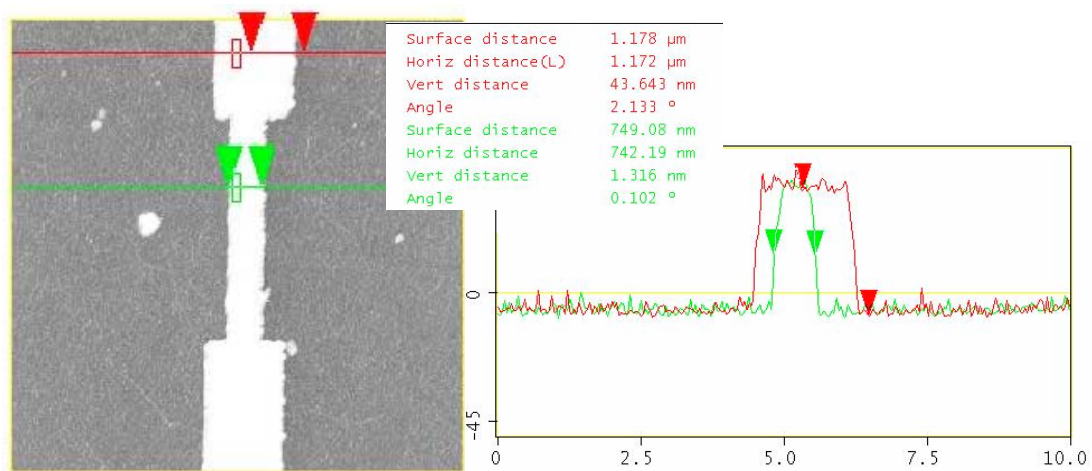


Fig.4.12 – Dimensões do contato metálico feito para testar a condutividade das trilhas. As dimensões foram analisadas através do programa *Nanoscope III 5.12b41*.

Após o processo de litografia, novas imagens de AFM foram feitas. A estabilidade química do nanotubo permite que todo o processo de nanofabricação seja feito sem que este seja danificado, como mostram as imagens 4.14 a 4.15 de NTs com os contatos metálicos em suas extremidades. Os nanotubos ficam também posicionalmente estáveis durante as etapas de processamento.

Fica evidente nas imagens que a rota de processamento desenvolvida é capaz de gerar dispositivos onde SWNT's isolados são eletricamente contatados e dispositivos funcionais, no sentido de que estão prontos para serem caracterizados e estudados através de medidas de transporte elétrico, são fabricados com sucesso. É importante chamar atenção para o fato de que esses dispositivos podem ser fabricados de forma consistente e reprodutível, com flexibilidade para testes de novas configurações. Nosso trabalho agora direciona-se à formação de contatos com baixa resistência.

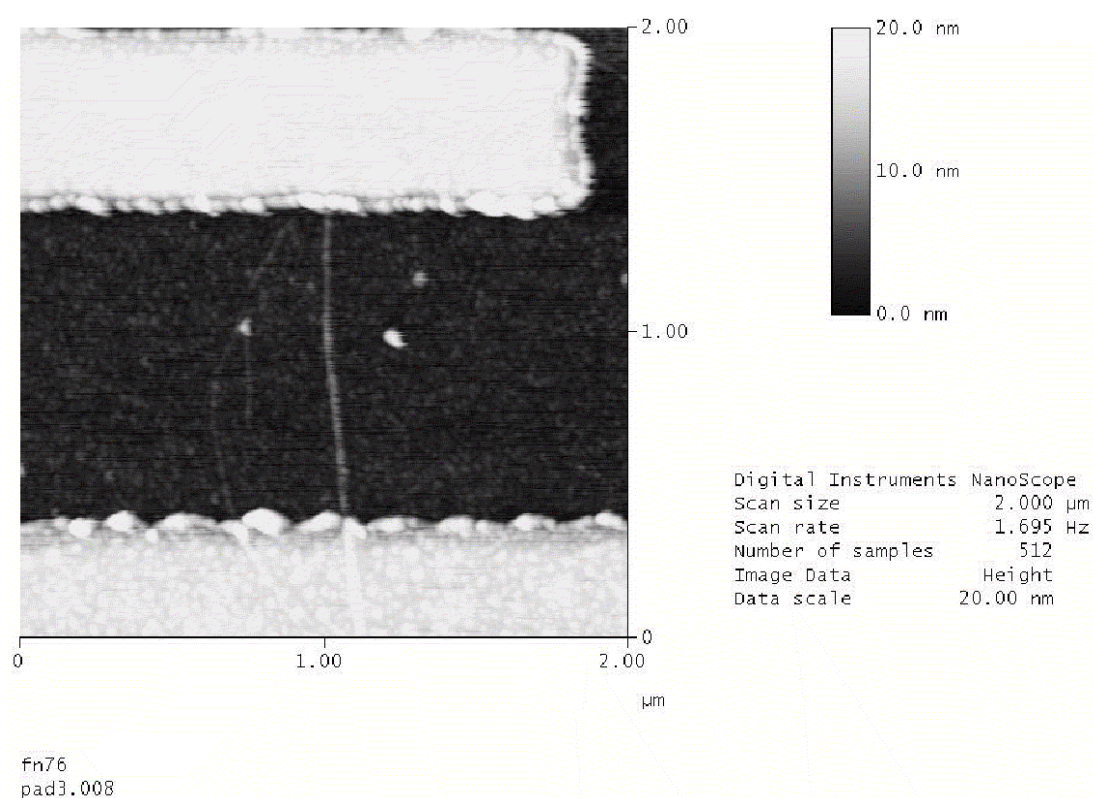
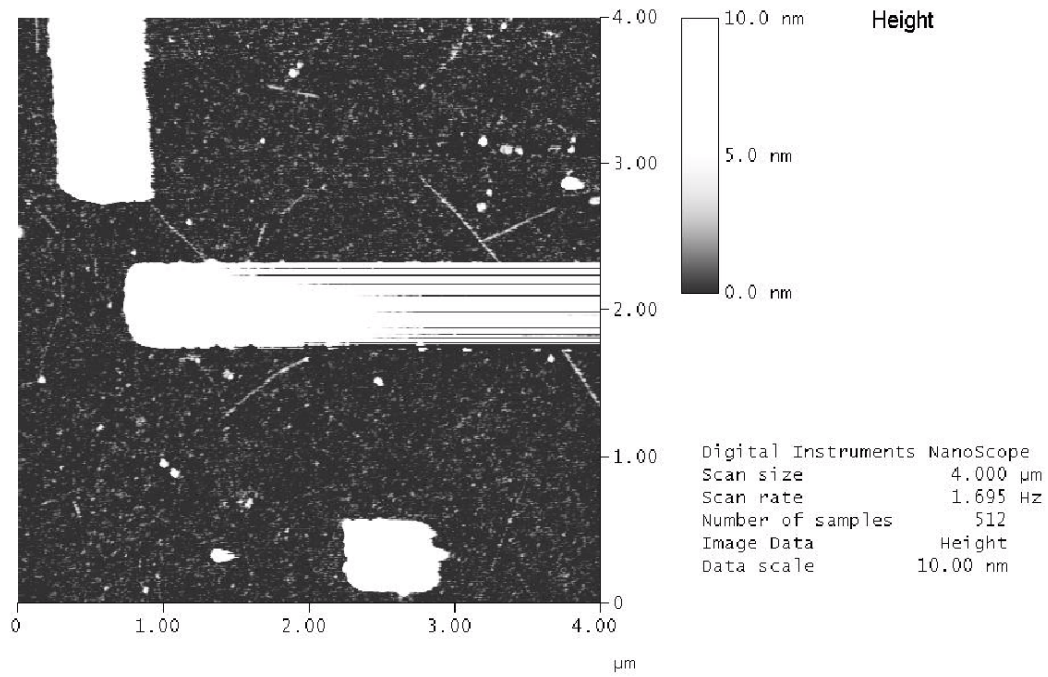
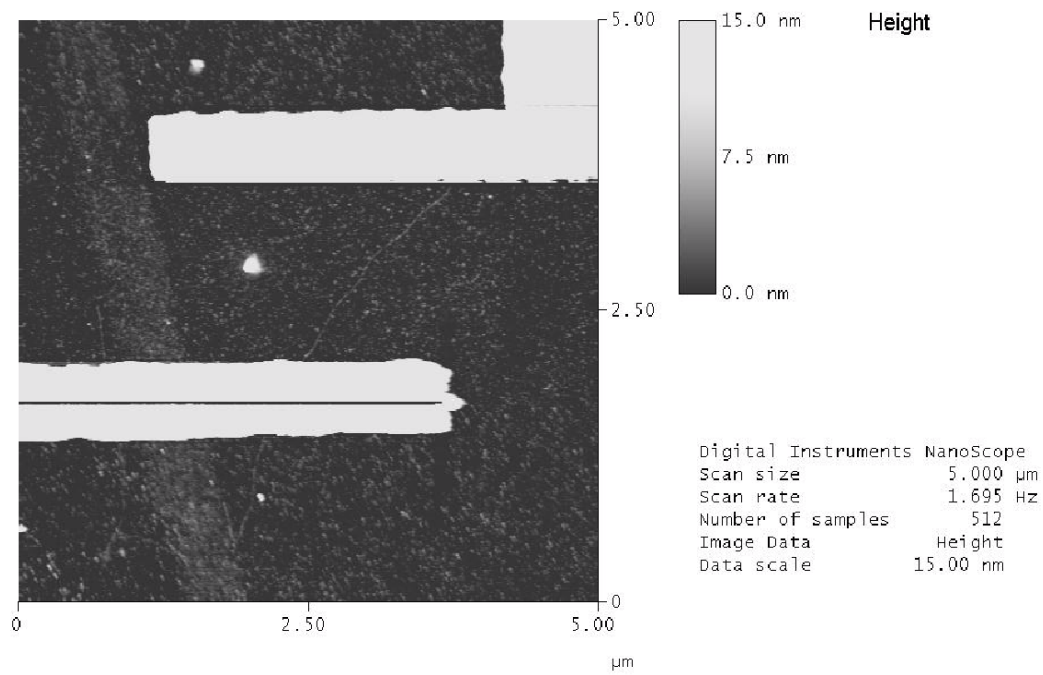


Fig. 4.14 – Nanotubo crescido por CVD entre contatos metálicos (Cr/Au). A espessura dos contatos é de 50 a 100nm, com largura de 700nm, aproximadamente.

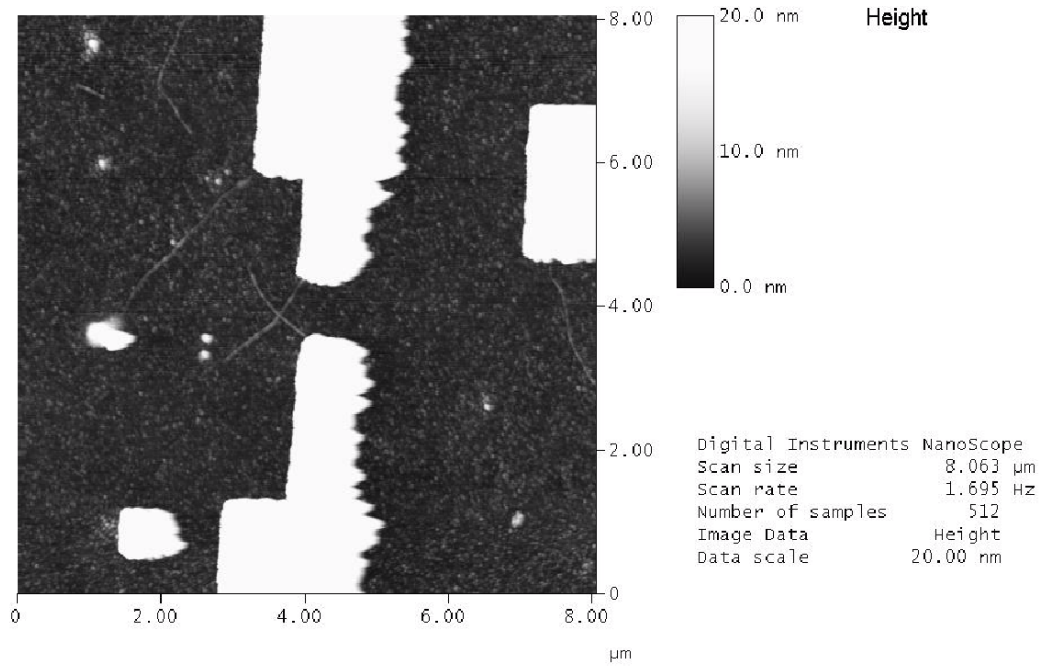


fn76
pad3.002

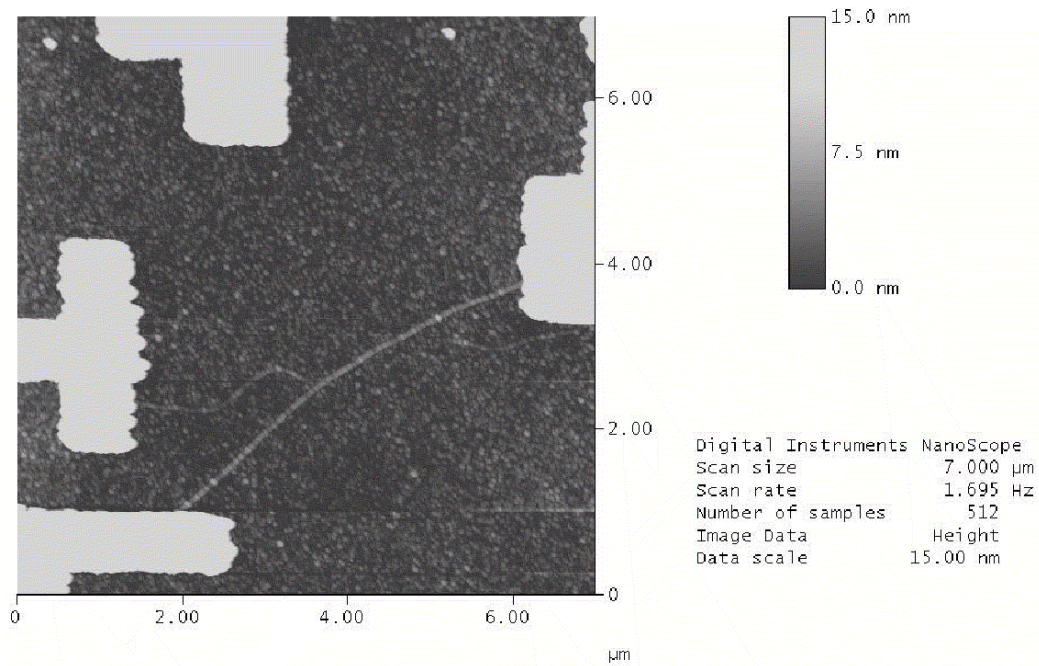


nt_25/10/04
3pad14fn40.007

Fig. 4.15 – Nanotubos crescidos por CVD entre contatos metálicos



teste oxido 25/10/04
2pad8fn40.001



nts 25/10/04
56pad5fn40.018

Fig 4.16 – Imagens de topografia de nanotubos cruzados, ligados aos contatos.

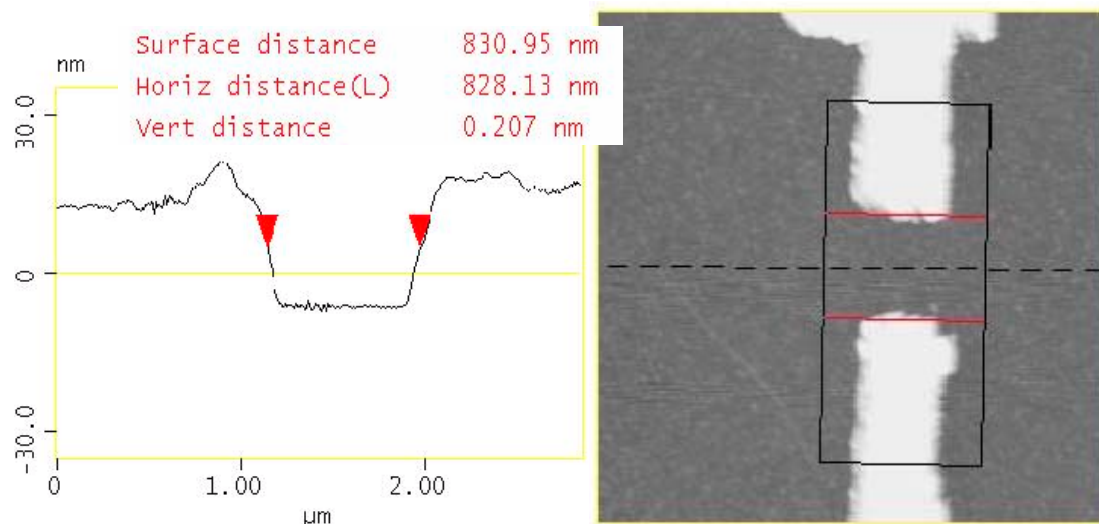


Fig 4.17 –trilhas separadas de aproximadamente 830nm para testar o isolamento do óxido.

4.4 – Medidas de transporte

A partir das imagens de AFM, pudemos identificar vários nanotubos que estavam devidamente posicionados entre os contatos metálicos. Conectamos então esses dispositivos aos instrumentos de medida, formando o circuito esquematizado na figura 4.18.

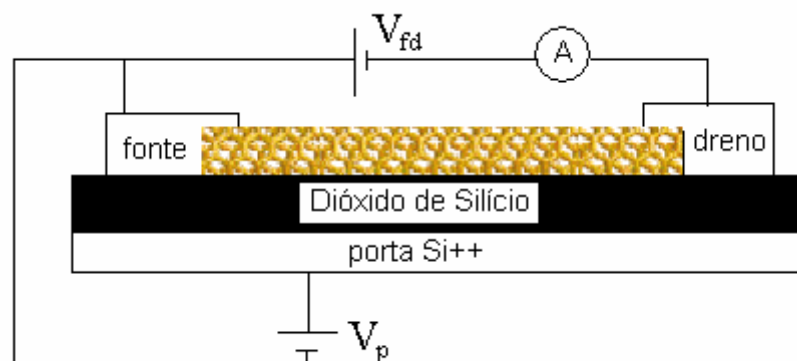


Fig 4.18 – Circuito montado para realizar as medidas de transporte nos NTs.

Nenhum dos dispositivos construídos apresentou uma curva $I_{fd} \times V_{fd}$ esperadas, mesmo com grandes variações na tensão da porta V_p (até 10V) e com grandes tensões V_{fd} , de até 20V. A resistências medidas foram da ordem de $G\Omega$. Isso levantou suspeitas quanto à qualidade tanto dos contatos elétricos como das trilhas metálicas estreitas propriamente ditas. Para confirmar a qualidade das trilhas

metálicas, fizemos medidas em contatos curto circuitados, como o da figura 4.19. A resistência encontrada foi da ordem de 300 Ω , como mostram os dados na figura 4.20, feitos para um dos contatos. Vemos então que as trilhas metálicas conduzem devidamente bem e a alta resistividade pode estar associada à existência de barreiras Schottky muito grandes na interface metal–nanotubo.

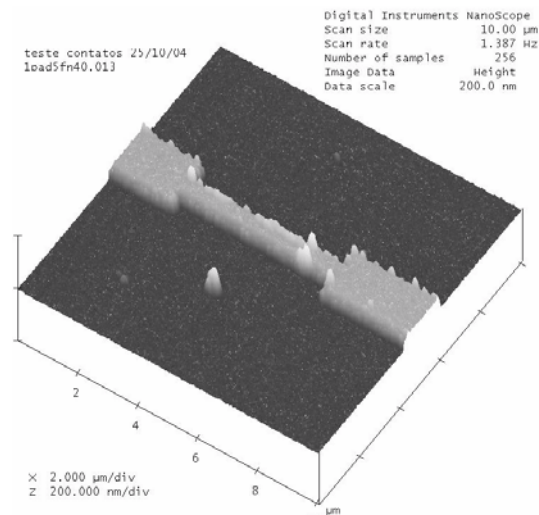


Fig 4.19 – Imagem tridimensional de um contato curto circuitado.

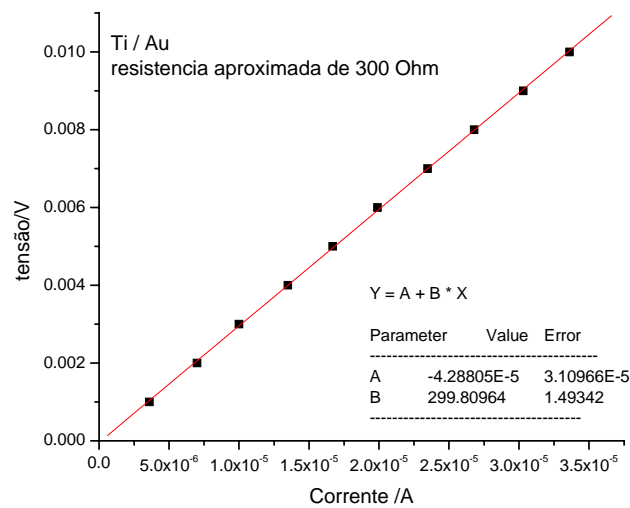


Fig. 4.20 – Resistência do contato da figura 4.19. O valor encontrado é condizente com a resistividade do Au ($2.271 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$) e as dimensões aproximadas das trilhas feitas por litografia de feixe de elétrons.

Para resolver esse problema, tentamos diminuir a espessura da camada de dióxido de Silício para aumentar o campo elétrico aplicado ao nanotubo através da tensão de porta e, conseqüentemente, aumentar a influência da tensão aplicada na porta na condução dos dispositivos.

Como nossos dispositivos apresentavam-se muito resistivos é importante verificar se o isolamento elétrico da camada de óxido nos permitiria medir dispositivos com resistências na faixa de $M\Omega$. Para tal realizamos medidas entre trilhas metálicas separadas de pequenas distâncias. As medidas feitas nos contatos, como o da figura 4.17, mostram um bom isolamento do Dióxido de Silício mais fino, com resistividades da ordem de $G\Omega$ ou maiores. Mesmo com essas mudanças, não fomos capazes de observar condução nos nanotubos de carbono, sendo necessária a fabricação de novos dispositivos usando metais mais eficientes como contatos, como Pd e Pt.

Conclusão

Neste trabalho, estudamos técnicas de nanofabricação de dispositivos baseados em Nanotubos de Carbono de Parede Única (SWNTs). As técnicas aqui desenvolvidas envolvem a combinação de litografia ótica (LO), litografia por feixe eletrônico (LFE) e microscopia de varredura por sonda (MVS). Nosso objetivo inicial era ter disponíveis nanodispositivos funcionais para o estudo das propriedades de transporte elétrico em SWNTs. Esse objetivo foi alcançado com a ressalva de que a resistividade dos contatos elétricos com os SWNTs ainda é muito alta. Sabe-se também que, além de promover o estudo da física básica desses materiais, esse trabalho é importante para o desenvolvimento de novos materiais para transistores, visto que os dispositivos convencionais de silício já atingiram limitações de escala, como descrito na introdução deste trabalho.

O primeiro passo no desenvolvimento desses dispositivos é a obtenção de nanotubos isolados em um substrato de dióxido de silício, depositados com a densidade, aderência e limpeza compatíveis com todas as etapas de processamento. Para isso, fizemos deposições de NTs em substrato quimicamente funcionalizado com o radical amina (-NH₂) a partir de suspensões aquosas de nanotubos de parede única. Nanotubos crescidos na superfície de SiO₂ através do método CVD também foram utilizados.

A partir dessas amostras, utilizamos os métodos de LO, LFE e MVS para construir marcas de indexação para localizar os nanotubos na superfície, bem como para construir contatos metálicos nas extremidades dos tubos para realizar medidas de transporte elétrico.

Todos os dispositivos construídos apresentaram uma alta resistência de contato, impedindo o estudo das propriedades de transporte elétrico. Isto indica que há uma barreira de potencial muito grande para os portadores de carga na interface metal-nanotubo. Faz-se necessário diminuir essa barreira, melhorando a qualidade dos contatos, ou seja, construindo contatos com um metal com uma função trabalho que esteja próxima ao nível de Fermi do nanotubo. A direção desse trabalho vai nesse sentido de tal forma a permitir a investigação de SWNTs por medidas de transporte elétrico.

Referências

- [1] S. Ijima, *Nature* **354**, 56 (1991);
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial college Press, (1998);
- [3] Michael J. O'Connell, Sergei Bachilo, Chad B. Huffman, Valery C. Moore, Michael S. Strano, Eric H. Haroz, Kristy L. Hialon, Peter J. Boul, William H. Noon, Carter Kittrel, Jiapeng Ma, Robert H. Hauge, R. Bruce Weisman, Richard E. Smalley, *Science*, **297**, 593 (2002);
- [4] J. Lefebvre, Y. Homma, and P. Finnie, *Phys. Rev. Lett*, **90**, 217401 (2003);
- [5] A. Jorio, R. Saito, J.H. Hafner, C.M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett*, **86**, 1118 (2001);
- [6] Sander J. Tans, Michel H. Devoret, Hongjie Dai, Andreas Tess, Richard E. Smalley, L.J. Gerligns, Cees Dekker, *Nature*, **386**, 474 (1997);
- [7] Robert J. Chen, Hee Cheul Choi, Sarunya Bangsaruntip, Erhan Yenilmez, Xiaowu Tang, Qian Wang, Ying-Lan Chang, Hongjie Dai, *J. Am Chem. Soc.*, **123**, 1563 (2004);
- [8] Sander J. Tans, Alwin R. M. Verschueren, Cees Dekker, *Nature*, **393**, 49 (1998);
- [9] Ali Jarvey, Jing Guo, Qian Wang, Mark Lundstrom, Hongjie Dai, *Nature*, **424**, 654 (2003);
- [10] J. Apenzeler, J. Knoch, V. Derycke, R. Martel, S. Wind, Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 126801 (2002)

- [11] Ali Jarvey, Jing Guo, Damon B. Farmer, Quian Wang, Dunwei Wang, Roy G. Gordon, Mark Lundstrom, Hongjie Dai, *Nano Letters*, **4**, 447 (2004);
- [12] Jie Liu, Michael J. Casavant, Michael Cox, D.A. Walters, P. Boul, Wei Lu, A.J. Rimberg, K. A. Smith, Daniel T. Colbert, Richard E. Smalley, *Chemical Physics Letters*, **303**, 125 (1999);
- [13] K.H. Choi, J. P. Burgoin, S. Auvray, D. Esteve, G.S. Duesberg, S. Roth, M. Burghard, *Surface Science*, **462**, 195, (2000);
- [14] N. Mason, J. M. Biercuk, C. M. Marcus, *Science*, **303**, 655 (2004);
- [15] Adrian Bachtold, Christoph Strunk, Jean-Paul Salvetat, Jean-Marc Bonard, Laszló Forró, Thomas Nussbaumer, Christian Chronenberger, *Nature*, **397**, 673 (1999);
- [16] Wenjie Liang, Mathew P. Shores, Marc Bochrath, Jeffrey R. Long, Hongkun Park, *Nature*, **417**, 725 (2002);
- [17] Wenjie Liang, Marc Bochrath, Dolores Bosovic, Jason H. Hafner, M. Tinkham, Hongkun Park, *Nature*, **411**, 665 (2001);
- [18] Supriyo Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, 1995;
- [19] Sérgio M. Rezende, *Materiais e dispositivos eletrônicos*, Editora Livraria da Física, 2004;
- [20] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley-Interscience, 1981;
- [21] Charles M. Wolfe, Nick Holonyak Jr., Gregory E. Stillman, *Physical Properties of semiconductors*, Pernticce Hall International Editions, 1989;
- [22] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, Ph. Avouris, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2773 (2002);

- N. Mason, J. M. Biercuk, C. M. Marcus, *Science*, **303**, 655 (2004);
- [23] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, *Solid State Physics*, Brooks/Cole, 1976;
Adrian Bachtold, Christoph Strunk, Jean-Paul Salvetat, Jean-Marc Bonard, Laszlo Forró, Thomas Nussbaumer, Christian Chronenberger, *Nature*, **397**, 673 (1999);
- [24] Chongwu Zhou, Jing Kong Erhan Yenilmez, Hongjie Dai, *Science*, **290**, 1552 (2000);
- [25] Jie Lui, Shoushan Fan, Hongjie Dai, *MRS Bulletin*, 29, 244 (2004);
- [26] Jian Chen, Apparao M. Rao, Sergei Lyuksyutov, Mikhail E. Itkis, Mark A. Hamon, Hui Hu, Robert W. Cohn, Peter C. Eklund, Daniel T. Colbert, Richard E. Smalley, Robert C. Haddon, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2525 (2001);
- [27] Jian Chen, Mark A. Hamon, Hui Hu, Yongsheng Chen, Apparao M Rao, Peter C. Eklund, Robert C. Raddon, *Science*, **282**, 95 (1998);
- [28] Mark A. Hamon, Jian Chen, Hui Hu, Yongshen Chen, Misha E. Itkis, Apparao M. Rao, Peter C. Eklund, Robert C. Haddon, *Adv. Mater.*, **11**, 834 (1999);
- [29] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, A. G. Yodh, *Nano Lett.*, **3**, 269 (2003);
- [30] Cyrille Richard, Fabrice Balavoine, Patrick Schultz, Thomas E. Ebbesen, Carles Mioskowski, *Science*, **300**, 775 (2003);
- [31] Michael S. Strano, Christofer A. Dyke, Monica L. Usrey, Paul W. Barone, Mathew J. Allen, Hongwei Shan, Carter Kittrell, Robert H. Hauge, James M. Tour, Richard E. Smalley, *Science*, **301**, 1519 (2003);
- [32] Moonsub Shim, Nadine Wong Shi Kam, Robert J. Chem, Yiming Li, Hongjie Dai, *Nano Lett.*, **2**, 285 (2002);

- [33] Mauricio Terrones, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 419 (2003);
- [34] Henning Kanzow, Adalbert Ding, *Phys. Rev B.*, **60**, 11180 (1999);
- [35] Hongjie Dai, Jing Kong, Chongwu Zhou, Nathan Franklin, Thomas Tomblor, Alan Cassell, Shoushan Fan, Michael Chapline, *J. Phys. Chem. B* **103**, 11246 (1999);
- [36] Jie Liu, G. Rinzler, Hongjie Dai, Jason H. Hafner, R. Kelley Bradley, Peter J. Boul, Adruan Lu, Terry Iverson, Konstantin Shelimov, Chad B. Huffman, Fernando Rodriguez-Macias, Young-Seok Shon, T. Handall Lee, Daniel T. Colbert, Richard E. Smalley, *Science*, **280**, 1253, (1998);
- [37] R. Howland e L. Benatar, *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*, Park Scientific Instruments (1996). Essa sessão é uma adaptação do texto do professor Bernardo R.A. Neves para a apostila da *XI Escola de Inverno (Departamento de Física, UFMG, 2000)*;
- [38] Jie Liu, G. Rinzler, Hongjie Dai, Jason H. Hafner, R. Kelley Bradley, Peter J. Boul, Adruan Lu, Terry Iverson, Konstantin Shelimov, Chad B. Huffman, Fernando Rodriguez-Macias, Young-Seok Shon, T. Handall Lee, Daniel T. Colbert, Richard E. Smalley, *Science*, **280**, 1253, (1998);
- [39] R. Howland e L. Benatar, *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*, Park Scientific Instruments (1996). Essa sessão é uma adaptação do texto do professor Bernardo R.A. Neves para a apostila da *XI Escola de Inverno (Departamento de Física, UFMG, 2000)*;
- [40] Jinhee Kim, Jeong-O Lee, Hwangyou Oh, Kyung-Hwa Yoo, Ju-Jin Kim, *Phys. Rev. B*, **64**, 161404 (2001);
- [41] Y. Tzeng, Y. Chen, C. Liu, *Diamond and Related Materials*, **12**, 774 (2003);
- [42] M. S. Fuhrer, B. M. Kim, T. DÜrkop, T. Brintlinger, *Nano Lett.*, **2**, 755 (2002);

- [43] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, Ph. Avouris, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2447 (1998);
- [44] J. Nygard, D. H. Cobden, M. Bockrath, P. L. McEuen, P. E. Lindelof, *Appl. Phys. A*, **69**, 297 (1999);
- [45]. R. Martel, V. Derycke, C. Lavoie, J. Appenzeller, K. K. Chan, J. Tersoff, Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 256805 (2001);
- [46] Phaedon Avouris, Joerg Appenzeller, Richard Martel, Shalom J. Wind, *Proceedings of the IEEE*, **91**, 1772 (2003);
- [47] Wenjie Liang, Marc Bockrath, Dolores Bozovic, Jason H. Hafner, M. Tinkham, Hounkoun Park, *Nature*, **411**, 665 (2001);
- [48] Paul L. McEuen, Michael S. Fuhrer, Hongkun Park, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, **1**, 78 (2002);
- [49] J. Kong, C. Zhou, A. Morpurgo, H. T. Soh, C. F. Quate, C. Marcus, H. Dai, *Appl. Phys. A*, **69**, 305 (1999);
- [50] Joerg Appenzeller, Joachim Knoch, Richard Martel, Vincent Derycke, Shalom J. Wind, Phaedon Avouris, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, **1**, 185 (2002).
- [51] Cristina Bena, Smitha Vishveswara, Leon Balents, Matthew P. A. Fisher, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 037901 (2002);
- [52] B. J. van Wees, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel, C. T. Foxon, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 848 (1988);