

SENSORES DE GÁS E MEMORISTORES FABRICADOS
POR OXIDAÇÃO ANÓDICA LOCAL UTILIZANDO
MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA

Bráulio Soares Archanjo

Bráulio Soares Archanjo

SENSORES DE GÁS E MEMORISTORES
FABRICADOS POR OXIDAÇÃO ANÓDICA LOCAL
UTILIZANDO
MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física

Orientador: Prof. Dr. Bernardo Ruegger Almeida Neves.

Belo Horizonte

Departamento de Física da UFMG

Maio de 2009

Dedico aos meus pais pelo
comprometimento, apoio,
compreensão e dedicação aos
filhos.

“...a idéia é dar todas as informações para ajudar os outros a julgar o valor de sua contribuição; não apenas as informações que conduzem ao julgamento em uma direção particular ou qualquer outra...”

Richard Philips Feynman (1918 – 1988)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Bernardo, por ser um extraordinário orientador e um grande amigo acima de tudo.

Aos meus pais e a minha irmã, pelo amor e constante apoio aos meus estudos e trabalhos.

À Lilian, por todo amor, carinho, compreensão e companhia.

Ao Além-Mar, Diego Alves, Prof. André Ferlauto, Prof. Rodrigo Lacerda, Sérgio, Bretas e todos do Laboratório de Nanomateriais do Dept. de Física da UFMG que muito contribuíram para este trabalho.

Aos amigos e colaboradores do Laboratório de Nanoscopia do Dept. de Física da UFMG: Guilherme, Giselle, Elisângela, Lino, Ana Paula, Mariana e Samuel.

Ao Pádua, Daniel Elias, Prof. Flávio Plentz e Prof. Elmo pela ajuda na sala limpa.

Ao Pablo, Gilberto, Vinicius e Giovane pela convivência e colaboração no LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Ao Emilson, Prof. Geraldo Mathias e Prof. Juan González pela contribuição em testes com os sensores de gás.

Aos professores do Depto. de Física que contribuíram para minha formação.

A todos que compartilharam comigo, cafés, cervejas, festas enfim, alegrias no Diretório Acadêmico do Depto. De. Física.

Aos amigos, Marcelo, Fabrício, Paula e Rodrigo Alves.

A todos os grandes amigos e colegas do Departamento de Física.

Ao pessoal das oficinas mecânica e eletrônica, ao pessoal da secretaria do Depto. de Física e da pós-graduação.

Às instituições que forneceram apoio financeiro e infra-estrutura: UFMG, CNPq, Capes, Fapemig e LNLS.

RESUMO

Neste trabalho, estudamos micro e nanoestruturas de óxidos metálicos fabricadas diretamente em uma trilha metálica microscópica por oxidação anódica local assistida por microscopia de varredura por sonda. Em especial, alguns óxidos metálicos são bastante conhecidos por suas propriedades semicondutoras, possuindo *gaps* de alta energia com as vacâncias de oxigênio se comportando como portadores de carga tipo-n. Desta forma, investigamos o uso desses óxidos semicondutores em barreiras metal-semicondutor-metal para aplicação como sensores de gás e memoristores (memória-resistor)

A região ativa nos sensores de gás foi definida por duas diferentes rotas de oxidação anódica local, uma lenta (convencional) e uma rápida (não usual), que foram empregadas para a produção de nano e microsensores. Os óxidos metálicos utilizados, MoO_x e TiO_x , foram testados em diferentes temperaturas usando CO_2 e H_2 como gases testes diluídos em nitrogênio industrial, sendo que esses sensores podem chegar a apresentar sensibilidade na escala de partes por milhão. Adicionalmente, estudamos a influência da água adsorvida na superfície na condutividade desses materiais. Além disso, a energia de ativação foi avaliada e estudada dentro do intervalo de temperatura de trabalho dos sensores. Ainda, as estabilidades e durabilidades dos sensores de gás e de seus respectivos contatos elétricos foram analisados. Também foi discutida a possibilidade de aplicação da oxidação local anódica não usual em processos de microfabricação.

O comportamento memorístico surge naturalmente em sistemas nanométricos metal-isolante-metal. A observação de chaveamento (liga-desliga) durante a realização de curvas *i-v* pode ser explicada através do movimento de vacâncias de oxigênio. A dinâmica do acoplamento de elétrons e íons é a responsável pelo processo de chaveamento. Neste trabalho, a técnica de litografia anódica local foi utilizada para fabricar estruturas de Ti- TiO_x -Ti, as quais, após um processo irreversível de formação, passam a apresentar um comportamento memorístico. Nesta nova proposta, a barreira é construída em uma geometria planar onde, as técnicas de microscopia de varredura por sonda podem ser implementadas *in situ* durante o processo de chaveamento destes dispositivos. Deste modo, estudos morfológicos e elétricos podem ser realizados na interface metal-óxido desses dispositivos.

ABSTRACT

In this work we have studied nano- and micro-scale metal oxide structures, which were directly fabricated onto a thin and microscopic metal track via scanning probe microscopy assisted local anodic oxidation (LAO). It is well known that some metal oxides are wide gap semiconductors, where oxygen vacancies act like n-type dopants. In particular, we have investigated the usage of metal-semiconductor-metal barriers as gas sensors and memristors (memory-resistor).

For the gas sensors, the active region of the devices were built by two distinct LAO routes, a slow (conventional) or a fast (unusual) one, which are employed to produce nano- and micro-sensors. Two distinct metal oxides, namely MoO_x and TiO_x , were tested at different temperatures using CO_2 and H_2 as test gases. Sensitivities down to ppm levels are demonstrated. Also, the influence of adsorbed water on these metal oxide conductivities was studied. Furthermore, the activation energy was evaluated and analyzed in the temperature range of this work. Thin metallic film and sensor stabilities and durability under the work atmospheres were also studied. The possibility of easy integration of the fast LAO route into microfabrication processes is also discussed.

Memristive behavior naturally arises in metal-insulator-metal nanosystems. The observed switching processes in i - v curves can be explained in terms of movements of oxygen vacancies. Therefore, the coupled electron-ion dynamics are responsible for switching ON or OFF the device. In such nanostructures, the existence of a strong electric field when an external bias is applied between the metallic terminals is pointed out as the responsible for these movements. Here, the LAO technique was used to fabricate and study such structures. This process produces a metal-semiconductor-metal barrier, such as $\text{Ti-TiO}_x\text{-Ti}$ barriers, which, after an irreversible formation step, show the memristive behavior. In this new proposed manner, the barriers were built in a planar geometry, where SPM-based techniques can be implemented in situ during the device switching process. Hence, morphological studies of the barrier and the electrical characterization of the interface could be performed.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	6
RESUMO.....	8
ABSTRACT	9
SUMÁRIO.....	10
LISTA DE FIGURAS.....	12
LISTA DE TABELAS.....	17
INTRODUÇÃO.....	18
1 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA.....	20
1.1 O microscópio de varredura por sonda.....	20
1.2 A Família SPM	22
1.2.1 Microscopia de força atômica	22
1.2.2 Microscopia de força elétrica	24
1.3 Conclusões.....	28
1.4 Referências bibliográficas	29
2 FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS.....	30
2.1 Litografia Óptica	30
2.1.1 Introdução.....	30
2.1.2 Elaboração da máscara	31
2.1.3 O processo de fotolitografia	32
2.2 Oxidação Local por Microscopia de Força Atômica.....	36
2.2.1 Introdução.....	36
2.2.2 Detalhes experimentais.....	39
2.2.3 Resultados do processo de LAO na fabricação de linhas.....	40
2.2.4 Estequiometria dos óxidos crescidos por LAO.	46
2.2.5 Resultados do processo de LAO na oxidação rápida.	49
2.3 Conclusões.....	52
2.4 Referências bibliográficas	53

3	SENSORES DE GÁS A BASE DE ÓXIDOS METÁLICOS	55
3.1	Introdução.....	55
3.1.1	O princípio de transdução dos sensores a base de óxidos metálicos.	58
3.1.2	Condução elétrica nos sensores a base de óxidos metálicos.	60
3.2	Parte experimental	62
3.2.1	Fabricação dos sensores.....	62
3.2.2	Teste dos sensores	64
3.3	Resultados e discussões	65
3.3.1	Sensores de TiO_x	66
3.3.2	Sensores de MoO_x	77
3.4	Conclusões.....	83
3.5	Referências bibliográficas	86
4	MEMORISTORES	89
4.1	Introdução.....	89
4.1.1	O modelo físico	92
4.1.2	Mecanismos de funcionamento	97
4.2	Memoristores fabricados através de LAO.....	101
4.3	Conclusões.....	109
4.4	Referências bibliográficas	112
	CONCLUSÕES.....	113
	APÊNDICE	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 – Desenho esquemático dos componentes comuns a todos microscópios de varredura por sonda mecânica. Adaptado de Howland e Benatar [7].	22
Figura 1-2 a) Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de AFM. O fotodetector monitora a deflexão da alavanca durante a varredura através da mudança na reflexão de um feixe de Laser incidente. b) Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas.	23
Figura 1-3 Funcionamento da técnica de EFM. Adaptado de V. L. Mironov [10].	26
Figura 1-4 a) Imagens de AFM de um filme metálico sobre um substrato de SiO ₂ , exposto a esquerda da imagem. b) EFM da mesma região coletada a uma altura de 20 nm aplicando diferentes tensões. c) Perfis da diferença de fase $\Delta\phi$ de oscilação da sonda para as tensões mostradas em (b).	27
Figura 2-1 Esquema da mascara de fotolitografia. Os desenhos representam padrões transparentes (sem cromo) na cobertura de cromo sobre quartzo. a) Contatos macroscópicos de dois pontos nas extremidades. b) Aumento da região marcada em (a). c) Contatos macroscópicos de quatro pontos na extremidade. d) Aumento da região marcada em (c).	31
Figura 2-2 Desenho esquemático do processo de fotolitografia, utilizado neste trabalho, também conhecido por <i>lift-off</i> .	33
Figura 2-3 Imagens de AFM do processo de fotolitografia. a) Detalhe do filme metálico; com contraste representando uma escala de altura $Z = 10$ nm. b) Imagem de uma trilha onde a largura da janela na máscara era de $5 \mu\text{m}$; $Z = 50$ nm. c) Imagem de um filme de Mo de 5 nm de espessura. A trilha tem uma largura de $2 \mu\text{m}$ e um comprimento de $8 \mu\text{m}$; $Z = 10$ nm.	34
Figura 2-4 Desenho esquemático do processo de oxidação local por microscopia de força atômica	37
Figura 2-5 Imagem de AFM mostrando uma nano claquete construída por LAO em um filme fino de Mo. Contraste representando a escala Z da imagem à esquerda na figura.	39
Figura 2-6 Linhas de NiO _x construída por LAO em um filme fino de Ni. Contraste representando a escala Z da imagem à esquerda na figura.	41

Figura 2-7 Linhas de TiO_x construída por LAO em um filme fino de Ti. Contraste representando a escala Z da imagem à esquerda na figura.	43
Figura 2-8 Linhas de MoO_x construída por LAO em um filme fino de Mo. Contraste representando a escala Z da imagem à esquerda na figura.	45
Figura 2-9 Imagens de AFM mostrando um filme de Mo oxidado por LAO. a) A imagem da região oxidada. b) Média do perfil dentro do retângulo. c) Imagem após o óxido ser removido d) Média do perfil dentro do retângulo.....	48
Figura 2-10 Gráfico evidenciando a linearidade da quantidade de óxido formada em relação à quantidade de metal consumida. A inclinação da curva é $3,1 \pm 0,2$	49
Figura 2-11 Imagens de AFM de aplicação do processo de oxidação rápida em diferentes metais e condições. a) Filme de Mo. b) Trilhas de Mo definidas por litografia óptica. c) Filme de Mo. d) mesma região mostrada em (c) após dissolver o óxido em água deionizada. e) Filme de Ti. f) Filme de Ti.	51
Figura 3-1 Desenho esquemático das diferentes partes envolvidas na transdução de sensores de óxidos metálicos e suas representações em teoria de circuitos. (1) Superfície, (2) <i>bulk</i> do óxido, (3) contatos elétricos e (4) interface dos grãos. Adaptado da literatura [1, 2].	59
Figura 3-2 Diferentes mecanismos de condução e alterações das bandas sob a ação de agentes oxidantes (O_2) e redutores (CO). São mostradas as geometrias e os diagramas de bandas. Sendo: E_c fundo da banda de condução, E_V topo da banda de valência, E_F energia de Fermi e λ_D comprimento de Debye. As linhas claras contínuas representam a depleção causada por adsorção de gases oxidantes. Maiores detalhes [2,30].	61
Figura 3-3 Imagens de AFM mostrando sensores obtidos através de LAO: Sensores de MoO_x construídos pelos processos rápido (a) e (d), e lento (b) e (c). Sensores de TiO_x fabricados pelos processos lento (e) e (h), e rápido (f) e (g).	63
Figura 3-4 Desenho esquemático do sistema de teste dos sensores.	65
Figura 3-5 a) Curvas <i>i-v</i> típicas de sensores de TiO_x à temperatura ambiente em atmosfera úmida (preto) e seca (vermelha) multiplicada por 10. b) Curva da corrente em escala logarítmica em função do inverso da temperatura absoluta de sensores de TiO_x durante o primeiro aquecimento – curva de Arrhenius. A seta vermelha indica uma alteração do no comportamento da condutividade em torno de $150\text{ }^\circ\text{C}$	67
Figura 3-6 Esquema da adsorção física e química de água sobre a superfície de óxidos metálicos	68

Figura 3-7 a) Imagem de AFM do sensor na amostra 1. b) Imagem de AFM do sensor na amostra 2. Região ativa indicada. Resposta dos sensores a 1,7% de H ₂ em nitrogênio industrial em três diferentes temperaturas (237 °C – linha vermelha; 215 °C – linha preta; e 190 °C – linha azul), em (c) sensor da amostra 1 e em (d) sensor da amostra 2. e) Resposta do sensor da amostra 1 a 1,7% de CO ₂ em nitrogênio industrial nas mesmas três diferentes temperaturas. f) Curva de Arrhenius dos dois dispositivos, amostra um em azul e amostra dois em preto. Linhas vermelhas mostrando as retas ajustadas em ambos os dispositivos.	70
Figura 3-8 a) Curvas <i>i-v</i> de um sensor de TiO _x (vermelha) e do filme de Ti (preta) vizinho a ele após algumas horas de testes. No detalhe é mostrada a curva <i>i-v</i> do filme antes dos testes. b) Teste de um filme de Ti a um pulso com 5% de H ₂ em nitrogênio industrial realizado a uma temperatura de 190 °C	73
Figura 3-9 Curvas de resposta de sensores de TiO _x realizados a uma temperatura de 190 °C a pequenas concentrações de a) H ₂ e b) CO ₂ em nitrogênio industrial.	74
Figura 3-10 Corrente relativa versus concentração de H ₂ em nitrogênio industrial em um sensor de TiO _x para as curvas de resposta mostradas na figura 3-9... ..	75
Figura 3-11 Curvas de resposta para o microsenssor (vermelho) e para o nanosenssor (preto) à 1,5% de H ₂ em nitrogênio industrial a 190 °C.....	76
Figura 3-12 Resposta do sensor de MoO _x em três diferentes temperaturas em nitrogênio industrial. a) Gás teste – 1,7% de H ₂ em nitrogênio industrial (237 °C – linha vermelha, 191 °C – linha azul e 145 °C – linha preta). b) Gás teste – 8% de CO ₂ (329 °C – linha vermelha, 284 °C – linha azul e 237 °C – linha preta).....	78
Figura 3-13 a) Modificação de um filme de Mo a um pulso com 5% de H ₂ (azul escuro) e a um pulso de 5% de CO ₂ (azul claro) em nitrogênio industrial realizado a uma temperatura de 320 °C. b) Curva de Arrhenius dos sensores de MoO _x . As curvas em vermelho foram coletadas quando a temperatura era aumentada e as curvas azuis no esfriamento dos sensores.	80
Figura 3-14 Curvas de resposta para os sensores de MoO _x à 3% de CO ₂ em nitrogênio industrial a 320 °C crescidos pelos processos de oxidação rápida (vermelho) e de oxidação lenta (preto).....	82
Figura 4-1 Os quatro elementos básicos de circuito de dois terminais: resistor, indutor, capacitor e memoristor. Adaptado da referência [2]......	90

Figura 4-2 Diagrama de um circuito equivalente de um memoristor com um voltímetro V , e um amperímetro A . Adaptado da referência [2]	93
Figura 4-3 Nas figuras superiores temos a tensão (curvas azuis), a corrente (curvas verdes) e a variável de estado normalizada w/d (curvas vermelhas) em função do tempo. Em (a) é mostrado o efeito de se usar diferentes frequências. Na figura (b) temos seis ciclos de tensão. Nos detalhes são mostradas as curvas carga versus fluxo magnético. Figuras advindas de simulações retiradas da referência [2].....	94
Figura 4-4 Diferentes comportamentos de memoristores. Nas figuras superiores são mostradas, a tensão aplicada (azul) e a variável de estado normalizada w/d (vermelho) em função do tempo. Abaixo estão mostradas as histereses $i-v$. Figuras advindas de simulações retiradas da referência [2]	96
Figura 4-5 a) Imagem de AFM de nanojunções de Pt-TiO ₂ -Pt produzidas através de litografia de nanoimpressão. b) A curva $i-v$ inicial dos dispositivos antes do processo de formação. O detalhe é um esquema das nanojunções. c) Curvas $i-v$ em azul e vermelho, experimentais (contínuas) e ajustadas (tracejadas), mostram dois diferentes estados condutivos dos dispositivos construídos por J. J. Yang e seus colaboradores. Figura retirada da referência [3].	98
Figura 4-6 a) Esquema do sistema de eletrodos no monocristal de TiO ₂ , os contatos azuis são de Pt e os amarelos de Ti. b) As diferentes curvas $i-v$ entre os contatos sobre o monocristal de TiO ₂ . Figura adaptada da referência [3].....	99
Figura 4-7 a) Esquema das junções com o monocristal de TiO ₂ . Os contatos 1 e 4 são de Pt e os contatos 2 e 3 são de Ti. b) O processo de formação do memoristor. c) Curvas $i-v$ entre os contatos 2-1 e 2-4. d) Curvas $i-v$ comprovando que o processo de formação ocorre em um ponto ou pontos do contato 4. Figura adaptada de [3].	100
Figura 4-8 Imagens de a) AFM e b) EFM. Em preto no alto da figura, está indicado o a diferença de potencial sonda-amostra de cada faixa vertical da imagem. As imagens foram realizadas por uma sonda Olympus com constante de mola 42 N/m e frequência de ressonância 304 kHz. c) Curva $i-v$ do dispositivo e circuito equivalente. d) Logaritmo do módulo da curva em (c).	103
Figura 4-9 Curva $i-v$ de uma linha de oxido de titânio durante o processo de formação de um memoristor. A seta superior indica a região onde há uma alteração da resistência e a seta inferior o sentido de realização da curva.	104

Figura 4-10 Imagens típicas de a) AFM com a polaridade da tensão durante o processo de formação indicado e b) EFM de uma linha de óxido de titânio após o processo de formação. 105

Figura 4-11 Curvas $i-v$ dos diferentes comportamentos dos memoristores obtidos por LAO. a) Curva $i-v$ do memoristor que apresentou maior variação de corrente, o detalhe mostra uma curva $\log(I) \times V$ da curva. b) Curvas do mesmo dispositivo em **b** mostrando o comportamento memorístico com diferentes períodos de varredura, a mencionar: pretas 200 s, azuis 1200 s e vermelha 6400 s. Detalhe superior mostrando o circuito equivalente, detalhe inferior ressaltando o comportamento em torno da origem. c) Comportamento de outro dispositivo, também com diferentes períodos: curvas azuis 160 s e vermelhas 2400 s. O detalhe mostra o circuito equivalente. d) Comportamento de um terceiro dispositivo, o detalhe mostra o circuito equivalente. As setas pretas apontam o sentido de realização das curvas e as setas vermelhas indicam uma mudança da barreira durante a realização das curvas..... 107

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 Parâmetros e características das linhas de NiO _x construída por LAO mostradas na figura 2-6.	42
Tabela 2-2 Parâmetros e características das linhas de TiO _x construída por LAO mostradas na figura 2-7.	44
Tabela 2-3 Parâmetros e características das linhas de MoO _x construída por LAO mostradas na figura 2-8.	45
Tabela 2-4 – Pesos atômicos e densidades dos metais estudados e seu óxidos mais comuns [29], juntamente com as razões entre o volume ocupado pelo óxido e o volume ocupado pelo metal. * Peso Atômico do Ti ₂ O ₃ dividido por 2 por possuir 2 átomos de Ti por molécula.** Unidade de massa atômica.	47
Tabela 3-1 Dados relativos ao ajuste das curvas de resposta dos dois dispositivos. * Dados coletados diretamente da curva.	71
Tabela 3-2 Dados relativos ao ajuste das curvas de resposta da figura 3-9a de acordo com o proposto do apêndice.	74

INTRODUÇÃO

Nanociência e, principalmente, nanotecnologia já afetam e afetarão ainda mais vários aspectos de nossas vidas. As possibilidades de criação e inovação trazidas por essas duas áreas bastante próximas vão além de nossa imaginação. Já há alguns anos, essas áreas têm influenciado dos remédios que usamos ao alimento que comemos, ao poder de processamento dos computadores, à energia que necessitamos, aos carros que dirigimos, dentre muitos outros. Nesse sentido, outro ponto muito importante é que em cada área que podemos prever um impacto, poderemos chegar a novas capacidades ainda não imaginadas [1-3].

Para explorarmos esses impactos e novas capacidades, muitos estudos e experimentos estão sendo realizados. Desta forma, faz-se necessário a utilização de várias técnicas de visualização, de análise, de manipulação e de diversos controles na nanoescala. Nesse sentido, a Microscopia de Varredura por Sonda ‘*Scanning Probe Microscopy*’ – SPM, pode ser utilizada para visualizações, modificações e análises em nanoescala [4,5].

Neste trabalho, iremos utilizar as técnicas de SPM tanto para visualizar quanto fabricar e analisar nano e microdispositivos. Com técnicas de microfabricação [6] e um sistema de teste para sensores de gás, foram fabricados e testados nanosensores e microsensores de gás [7-9] e também, outra classe de nanodispositivos conhecida como memoristores [10].

Assim sendo, este trabalho está dividido em quatro assuntos colocados na seguinte ordem: primeiro capítulo trata das técnicas de SPM de uma forma bastante geral; o segundo capítulo mostra as formas de fabricação dos dispositivos, que podem ser divididas entre litografia óptica e oxidação anódica local LAO – ‘*Local Anodic Oxidation*’. Foram também abordados, além de um processo usual de LAO, um processo rápido não usual. O terceiro capítulo exhibe os estudos realizados com os nanosensores e microsensores de gás. E no quarto e último capítulo são apresentados os resultados iniciais obtidos com memoristores fabricados por LAO. Os memoristores são analisados tanto topograficamente por microscopia de força atômica AFM – ‘*Atomic Force Microscopy*’, como eletricamente, por microscopia de força elétrica EFM – ‘*Electric Force Microscopy*’. Imagens, antes e após um processo de formação, são utilizadas para mapear os canais de condução. Também é proposta, como continuação

do trabalho, a utilização destas técnicas para análises durante o processo de funcionamento do dispositivo.

Referências

- [1] KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; OBRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. *Nature* v. 318, pg. 162, 1985.
- [2] IJIMA, S. *Nature* v. 354, pg. 56, 1991
- [3] SCHWARZ, J. A.; CONTESCU, C. I.; PUTYERA K.; (editors) *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Marcel Dekker, New York, United States, 2004.
- [4] WIESENDANGER, R.; *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [5]. SNOW, E. S.; CAMPBELL, P. M. *Science* v. 270, p. 1639, 1995.
- [6] JAEGER, R. C. *Introduction to Microelectronic Fabrication* 2 ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, United States, 2002
- [7] MADOU, J. M.; MORRISON, S. R. *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, Inc., San Diego, EUA, 1989.
- [8] ADAMOWSKI, J. C. *Sensores: Tecnologias e Aplicações* v.1, Escola Politécnica da USP, São Paulo, Brasil, 2004
- [9] ARCHANJO, B. S.; SILVEIRA, G. V.; GONCALVES, A. M. B.; ALVES, D. C. B.; FERLAUTO, A. S.; LACERDA, R. G.; NEVES, B. R. A. *Langmuir* v. 25 (1), p. 602, 2009.
- [10] STRUKOV, D. B.; SNIDER, G. S.; STEWART, D. R.; WILLIAMS, R. S. *Nature*, v. 453 (7191), p. 80, 2008.

1 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA*

Neste capítulo, iremos abordar o funcionamento de um microscópio de varredura por sonda e também citar algumas das várias técnicas as quais podem ser realizadas utilizando este equipamento. Abordaremos mais profundamente os modos de interação sonda-amostra nos modos de microscopia de força atômica e microscopia de força elétrica.

E, especificamente, mostraremos como se pode obter informações a respeito das propriedades elétricas locais de uma amostra analisando uma imagem de microscopia de força elétrica.

1.1 O microscópio de varredura por sonda

No início dos anos 80, com a técnica de Microscopia de Varredura por Sonda SPM – ‘*Scanning Probe Microscopy*’, foram realizadas as primeiras imagens com resolução atômica, no espaço real, da superfície de um monocristal de silício. Desde então, a técnica de SPM vem sendo utilizada numa ampla variedade de disciplinas, incluindo praticamente todas as áreas de Ciência dos Materiais e de Superfícies, produzindo imagens tridimensionais – de átomos de carbono a relevos nanométricos na superfície de células vivas.

O termo SPM engloba uma família de técnicas de microscopia para visualizações e modificações tanto da topografia como também das propriedades superficiais das amostras. Dentre as técnicas de imagens podemos citar: microscopia de força atômica AFM – ‘*Atomic Force Microscopy*’, microscopia de varredura por tunelamento STM – ‘*Sanning Tunneling Microscopy*’, microscopia de força magnética MFM – ‘*Magnetic Force Microscopy*’, microscopia de contraste de fase PCM – ‘*Phase Contrast Microscopy*’, microscopia de força elétrica EFM – ‘*Electrical Force Microscopy*’, entre outras. Quanto às técnicas de modificações das superfícies, podemos dividi-las em alterações assistidas por força e alterações assistidas por potencial elétrico. Em ambos os casos temos exemplos tanto de processos físicos quanto de processos químicos. Dentre estas modificações, estão entre as mais conhecidas: Deposição por caneta tinteiro DPN – ‘*Dip-Pen Nanolithography*’ e oxidação local anódica LAO – ‘*Local Anodic Oxidation*’ [5,6].

* Tema também abordado nas referências [1-4].

Um mesmo equipamento de SPM pode operar em cada uma das técnicas diferentes, sendo que cada uma surge de acordo com o tipo de interação sonda-amostra que é monitorada. Tais técnicas microscópicas permitem não somente uma análise morfológica de altíssima resolução das amostras sob inspeção, mas também geram uma série de informações sobre outras propriedades da amostra, tais como nano-dureza, visco-elasticidade e propriedades magnéticas e elétricas.

Apesar de fornecerem informações bastante diferentes entre si, todas as técnicas da família SPM se baseiam num mesmo princípio de operação. Assim, todo microscópio que opera as técnicas de SPM possui uma configuração com alguns elementos que são comuns a todo e qualquer equipamento. A figura 1-1 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). Conforme mostra a figura 1-1, 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 esse 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 se posicionar 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.

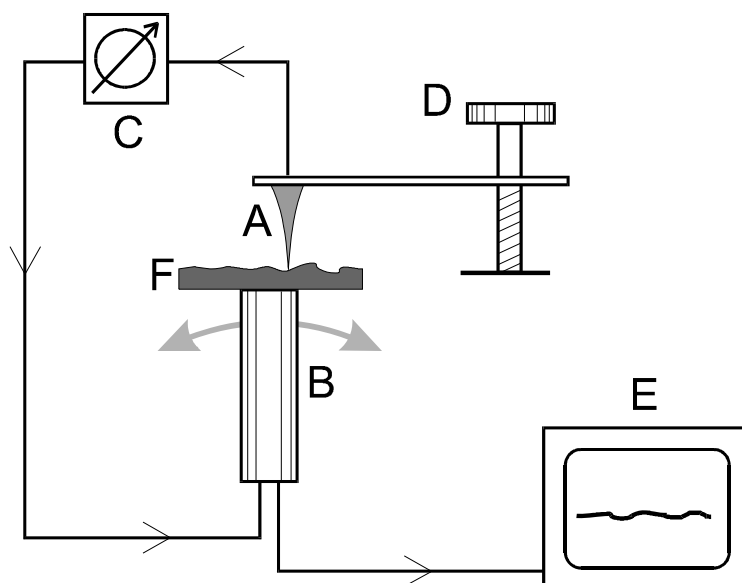


Figura 1-1 – Desenho esquemático dos componentes comuns a todos os microscópios de varredura por sonda mecânica. Adaptado de Howland e Benatar [7].

1.2 A Família SPM

Utilizando-se o sistema básico descrito na figura 1-1 acima, foram desenvolvidas as diversas técnicas que compõem a família SPM. A seguir, descrevemos os modos de funcionamento do microscópio e as técnicas utilizadas neste trabalho AFM e EFM. Além disso, temos a técnica de modificação por AFM chamada de oxidação anódica local, que será discutida no próximo capítulo, por ser utilizada não na análise e sim, na fabricação dos dispositivos apresentados neste trabalho.

1.2.1 Microscopia de força atômica

Na microscopia de força atômica, uma sonda extremamente fina ($\sim 100 \text{ \AA}$ de diâmetro na extremidade da sonda) varre a superfície da amostra em inspeção. A sonda é montada sobre a extremidade livre de uma alavanca que mede cerca de 100 a 200 μm de comprimento. Quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, forças de interação sonda-amostra surgem e fazem a alavanca defletir. Esta deflexão é monitorada por um detector à medida que a sonda varre a superfície, conforme ilustra a figura 1-2a. Este sinal de deflexão da alavanca pode ser utilizado pelo computador para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra, bastando fazer uma conversão de variação do sinal no detector para variação de altura na amostra. Entretanto, este processo de

conversão é complicado e o método mais utilizado na geração de imagens topográficas é o seguinte: determina-se uma força que se quer aplicar constantemente sobre a amostra, ou seja, determina-se um valor do sinal que deve ser permanentemente observado pelo detector. O computador, então, durante a varredura ajusta a posição vertical da amostra, através do *scanner* piezoelétrico, de maneira a manter a força, ou o sinal, no valor previamente determinado. A variação de altura no *scanner* corresponde exatamente à variação topográfica na amostra, e assim a morfologia da amostra é revelada diretamente, sem a necessidade de conversão do sinal do detector. As forças de interação sonda-amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda-amostra, conforme mostra a figura 1-2b. A longas distâncias ($d > 1 \mu\text{m}$), praticamente não há qualquer interação. A medida que a sonda se aproxima da amostra ($d \leq 50 \text{ nm}$), forças atrativas passam a atuar entre a sonda e amostra – tipicamente, forças de Van der Waals. A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda, conforme mostra a figura 1-2b, até que a separação seja da ordem da separação interatômica ($d \approx 0.5 \text{ nm}$). A partir deste ponto, fortes forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar, e a força resultante total passa a ser repulsiva. Nesta região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra.

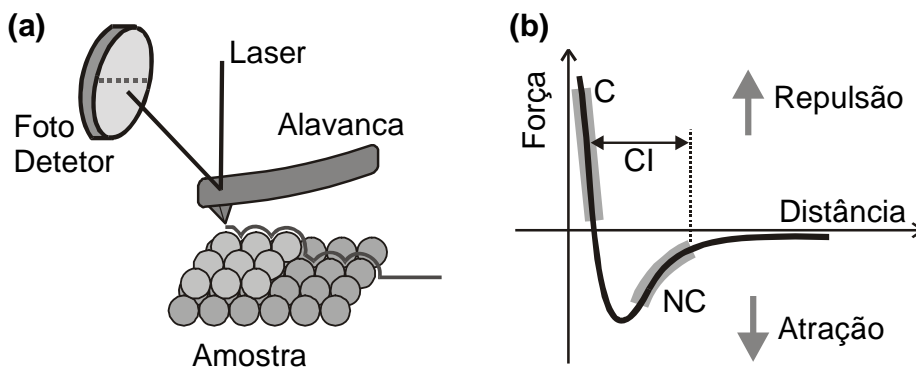


Figura 1-2 a) Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de AFM. O fotodetector monitora a deflexão da alavanca durante a varredura através da mudança na reflexão de um feixe de Laser incidente. b) Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas.

Conforme o caráter da interação, atrativo ou repulsivo, pode-se definir alguns modos de operação na técnica de AFM. São eles: Não-Contato (NC), onde a interação sonda-amostra é atrativa; Contato (C), com interação repulsiva; e Contato Intermitente (CI), onde o regime ora é atrativo, ora é repulsivo. No Contato Intermitente, a sonda oscila sobre a superfície da amostra, tocando-a periodicamente. O modo Contato permite obter imagens com altíssima resolução, a nível atômico, mas o atrito entre a sonda e a amostra pode danificar a superfície, caso ela seja macia, produzindo uma imagem distorcida. O modo Não-Contato apresenta a vantagem de não danificar a amostra, pois a princípio não há contato físico com a sonda, porém a resolução normalmente fica limitada a algumas dezenas de nanômetros, que é a distância sonda-amostra. O modo de Contato Intermitente reúne vantagens dos dois modos anteriores: como há contato físico entre a sonda e a amostra, consegue-se altas resoluções (~ 1 nm). Porém, como a movimentação é feita com a sonda no ar, as forças de atrito entre a sonda e amostra são grandemente reduzidas, eliminando os problemas de deformação da amostra presentes no modo Contato

1.2.2 Microscopia de força elétrica

A técnica de Microscopia de Força Elétrica, EFM, tem sido amplamente utilizada como uma técnica experimental para se obter diversas propriedades elétricas tais como: carga, distribuição de potencial elétrico, constante dielétrica, condutividade, etc. Nos mais diferentes materiais (metais, semicondutores e isolantes) e nas mais distintas formas e tamanhos (nanotubos, nanofios, filmes finos, junções, etc.) [8,9]

A técnica de EFM em relação à separação sonda-amostra pode ser subdividida em três regimes: longo alcance, intermediário, e curto alcance [9].

No regime de longo alcance (distância sonda-amostra > 10 -50 nm), somente forças eletrostáticas entre a ponta e a superfície são significantes. A ponta pode ficar estática (detecção da deflexão) ou oscilando (detecção dinâmica). A amplitude de oscilação é, geralmente, muito menor que a separação sonda-amostra, a qual permite uma extração relativamente fácil, a partir dos dados experimentais, do gradiente de força (para a alavanca movimentada mecanicamente) ou da força (para a alavanca movimentada eletrostaticamente). Para tal, é necessário apenas que sejam conhecidas as propriedades da alavanca como, por exemplo, constante elástica e sensibilidade. A quantificação das propriedades da superfície a partir dos dados de gradiente de força é

complicada, porque a forma exata da ponta e da alavanca deve ser levada em conta, principalmente para grandes separações sonda-amostra

O segundo regime operacional de EFM é caracterizado por uma distância sonda-amostra relativamente pequena ($\sim 10\text{-}50\text{ nm}$), mas a contribuição de forças eletrostáticas ainda domina sobre as interações de Van der Waals. Neste regime a sonda pode operar no modo Não-Contato estático (deflexão) ou pode oscilar. Diferentemente do regime de longo alcance, a amplitude de oscilação é comparável à separação sonda-amostra e a ponta pode tocar a superfície, tornando a extração, a partir do sinal, dos dados de força ou gradiente mais difícil. Neste caso transferências de carga entre a sonda e a amostra e forças eletrostáticas contribuem para detecção do sinal. Contudo, a sonda pode usualmente ser aproximada por modelos geométricos simples (por exemplo, esfera), porque a parte perto da superfície exerce maior contribuição para o sinal de força.

No último caso, a ponta está em contato com a superfície. Como as interações de Van der Waals dominam sobre as forças eletrostáticas, apenas detecção em Contato é possível. Contudo, neste caso, a ponta pode ser usada como um medidor local de capacitância (SCM – ‘*Scanning Capacitance Microscopy*’) ou resistividade (SSRM – ‘*Scanning Spreading Resistance Microscopy*’). Muitas técnicas de SPM usam a resposta dinâmica da sonda a uma força mecânica periódica (modos Contato ou Contato Intermitente), oscilando com a ponta ou a amostra submetidas a uma diferença de potencial ou a um campo magnético (MFM).

A técnica de EFM é conhecida como técnica de duas passagens: durante a primeira varredura, a alavanca oscila excitada por um *piezo*-vibrador com a frequência natural de ressonância da sonda ω_0 e uma imagem topográfica de AFM é gravada no modo Contato Intermitente. Já na segunda passagem existem várias formas diferentes de excitar e até mesmo de coletar o sinal. Considerando o modo EFM nos regimes de intermediário e longo alcance, a sonda é então levantada a uma altura ($h > 10\text{ nm}$), e uma diferença de potencial variável ($V = V_0 + V_1 \sin \omega_0 t$) ou constante ($V_1 = 0$) é aplicada entre a ponta e a amostra; e então, a varredura é repetida medindo a interação elétrica sonda-amostra. Esta interação provoca a variação da frequência e na fase da oscilação da sonda (Fig. 1-3).

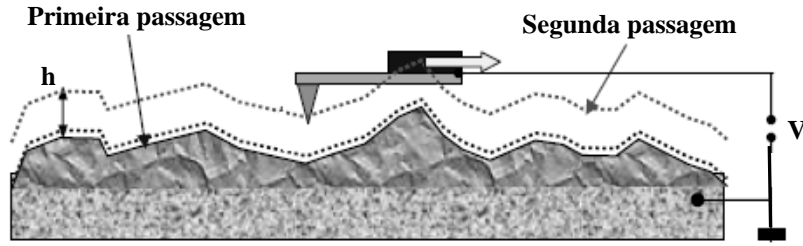


Figura 1-3 Funcionamento da técnica de EFM. Adaptado de V. L. Mironov [10].

É interessante ressaltar que na segunda varredura, na técnica de EFM, a sonda varre a superfície da amostra a uma distância constante da superfície, portanto reduzindo a influência da topografia da amostra. E a interação dominante é de origem eletrostática, permitindo a determinação da variação espacial da densidade de carga na amostra.

Se a sonda, cuja alavanca possui uma constante elástica k , oscila com uma frequência ω_0 sob a ação de uma força variável F , então:

$$\omega_0 = c(m)\sqrt{k}, \quad \text{Eq. 1-1}$$

que corresponde ao caso geral de $\omega_0 = \sqrt{k/m}$. Se considerarmos o efeito de um gradiente de força, $\partial F / \partial z$, atuando na direção de oscilação, o valor efetivo de k fica reduzido e ocorre uma mudança na frequência de oscilação da sonda:

$$\omega_F = c(m)\sqrt{k - \frac{\partial F}{\partial z}}. \quad \text{Eq. 1-2}$$

Assim, podemos calcular a variação produzida na frequência de oscilação da sonda, pela força variável, F :

$$\Delta\omega = \omega_F - \omega_0 = c(m)\left(\sqrt{k - \frac{\partial F}{\partial z}} - \sqrt{k}\right), \quad \text{Eq. 1-3.}$$

evidenciando o fator \sqrt{k} teremos:

$$\Delta\omega = c(m)\sqrt{k}\left(\sqrt{1 - \frac{1}{k} \frac{\partial F}{\partial z}} - 1\right). \quad \text{Eq. 1-4}$$

Se $\frac{\partial F}{\partial z} \ll k$, podemos usar uma expansão em série de Taylor ($\sqrt{1-x} \cong 1 - x/2$ para $x \ll 1$) então:

Substituindo na equação 1-3 obtemos:

$$\Delta\omega = \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} - 1 \right). \quad \text{Eq. 1-5}$$

Assim, chegamos na equação fundamental para a variação de frequência de oscilação de uma alavanca, oscilando sob a ação de uma força variável [12]:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} \quad \text{Eq. 1-6}$$

ou, em termos da variação da fase, $\Delta\varphi$, da alavanca podemos escrever:

$$\Delta\varphi = +\frac{Q}{k} \frac{\partial F}{\partial z}, \quad \text{Eq. 1-7}$$

sendo Q o fator de qualidade da sonda.

Considerando o caso onde uma diferença de potencial elétrica é aplicada entre a sonda e a amostra, uma distribuição de campo elétrico na região sonda-amostra é criada. Esse campo elétrico induz cargas elétricas tanto na sonda quanto na amostra. E dependendo da natureza elétrica destes, diferentes comportamentos elétricos podem surgir. E, pelo menos qualitativamente, podemos dizer que uma maior polarizabilidade da amostra gera um maior valor da força elétrica e conseqüentemente um maior valor na derivada $\partial F/\partial z$. Assim sendo, qualitativamente, um maior valor absoluto da diferença de fase $\Delta\varphi$ é um indicativo de uma maior condutividade.

A critério de ilustração, na figura 1-4 é mostrada uma imagem de AFM (Fig. 1-4a) e uma imagem de EFM (Fig. 1-4b) de um degrau de um filme metálico sobre um substrato de SiO_2 . O filme está aterrado e uma diferença de potencial elétrica é aplicada na sonda. Na figura 1-4c são mostrados os perfis da imagem de EFM para os vários potenciais aplicados na sonda.

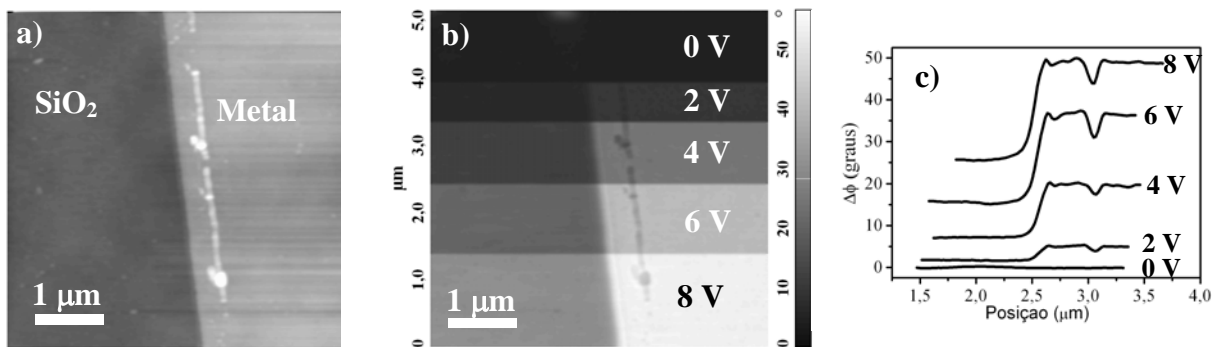


Figura 1-4 a) Imagens de AFM de um filme metálico sobre um substrato de SiO_2 , exposto a esquerda da imagem. b) EFM da mesma região coletada a uma altura de 20 nm aplicando diferentes tensões. c) Perfis da diferença de fase $\Delta\varphi$ de oscilação da sonda para as tensões mostradas em (b).

Desta maneira, podemos perceber uma maior variação da fase na imagem de EFM (Fig. 1-4b) sobre o metal em relação ao substrato isolante. Embora um modelo físico seja possível para explicar o efeito, o nosso interesse aqui é apenas qualitativo. Mas a partir do exposto, fica claro como uma maior condutividade, e conseqüentemente uma maior polarizabilidade, leva a uma maior variação da fase $\Delta\phi$ de oscilação da sonda.

1.3 Conclusões

Neste capítulo foram feitas revisões, através da consulta em textos especializados, da teoria das técnicas de microscopia de varredura por sonda utilizada neste trabalho. Abordamos as interações sonda-amostra e três modos de funcionamento durante a utilização da microscopia de força atômica. E, finalizamos o capítulo mostrando como a utilização da microscopia de força elétrica pode ser usada para se obter informações qualitativas e/ou comparativas a respeito das propriedades elétricas locais das superfícies.

1.4 Referências bibliográficas

- [1] NEVES, B. R. A. *Apostila da XI Escola de Inverno do Departamento de Física da UFMG*, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, 2000.
- [2] PINTO, E. S. *Nanolitografia por Microscopia de Varredura por Sonda*, Dissertação (Mestrado em Física) – UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, 2005.
- [3] ARCHANJO, B. S. *Nanofitas e Nanofilamentos Auto-Construídos a Partir do Ácido Metilfosfônico*, Dissertação (Mestrado em Física) – UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, 2005.
- [4] BARBOZA, A. P. M. *Estudo da Injeção de Carga em Nanotubos de Carbono por Microscopia de Força Elétrica*, Dissertação (Mestrado em Física) – UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, 2008.
- [5] KRAMER, S.; FUIERER, R. R.; GORMAN, C. B. *Chem. Rev.* v. 103, p. 4367, 2003.
- [6] XIE, X. N.; CHUNG, H. J.; SOW, C. H.; WEE, A. T. S. *Materials Science and Engineering* v. R54, p. 1, 2006.
- [7] HOWLAND, R.; BENATAR, L. *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*, Park Scientific Instruments, Sunnyvale, EUA, 1996.
- [8] PATRICIO, P. S. O.; CURY, L. A.; SILVA, G. G.; NEVES, B. R. A. *Ultramicroscopy* v. 108, p. 302, 2008.
- [9] BONNELL, D. A. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications*, Wiley-VCH, New York, EUA, 2001.
- [10] MIRONOV, V. L. *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*, NT-MDT, Russia, 2004.

2 FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Neste capítulo, iremos abordar as técnicas utilizadas na fabricação dos dispositivos estudados neste trabalho. Primeiramente, iremos falar da técnica de litografia óptica ou fotolitografia, que é uma técnica bem estabelecida e bastante utilizada na indústria de microfabricação. Explicaremos as etapas do processo de fotolitografia desde a preparação da máscara de fotolitografia para a utilização em uma fotoalinhadora, até o processo de deposição do material desejado e remoção do polímero. Mostraremos como são importantes o ajuste das etapas do processo e o cuidado que se deve ter com a limpeza do ambiente onde o mesmo é executado. Na seqüência, trataremos da oxidação local anódica por microscopia de força atômica. Será apresentado estudo bibliográfico da técnica desde sua criação até os experimentos atuais de caracterização dos óxidos formados e de sua aplicação na construção de dispositivos. A seguir, mostraremos os resultados obtidos através da oxidação anódica em nosso laboratório aplicada em filmes finos de Mo, Ni e Ti. E finalizando o capítulo, mostraremos um processo de oxidação por microscopia de força atômica bastante interessante e com possíveis aplicações tecnológicas, o qual batizamos de oxidação rápida.

2.1 Litografia Óptica

2.1.1 Introdução

A técnica de litografia óptica, ou também fotolitografia, é um processo amplamente utilizado na indústria de microfabricação. Essa indústria é responsável pela fabricação de dispositivos eletrônicos com as mais variadas funcionalidades e movimentam um imenso mercado em todo o mundo.

A fotolitografia inclui todas as etapas envolvendo a transferência de um padrão de uma máscara a um determinado substrato. A máscara contém um padrão de janelas que primeiramente é transferido a um polímero fotossensível também chamado de fotoresiste. As etapas seguintes da transferência do padrão para o substrato podem envolver corrosões químicas e/ou deposições de materiais. Na seqüência, o fotoresiste é removido e então, temos o padrão desejado [1].

Durante o processo de litografia, condições de alta limpeza precisam ser mantidas. Qualquer partícula de poeira que caia no substrato durante o processamento

pode gerar graves defeitos no padrão final. Assim, salas limpas com fluxo laminar de ar e com controle do número de partículas por metro cúbico são utilizadas [1].

2.1.2 Elaboração da máscara

Para se confeccionar uma máscara, primeiramente deve-se usar um sistema vetorial gráfico de computação (AutoCAD, SolidWorks, etc). De posse do arquivo gráfico, é possível gerar um arquivo contendo todos os comandos utilizados por um gerador de padrões. Esses geradores podem ser microscópios ópticos que varrem a amostra com um feixe de laser ou microscópios eletrônicos de varredura. De uma forma geral, tanto os geradores óticos quanto os eletrônicos utilizam os seus feixes para sensibilizar uma fina camada de polímero depositada sobre o material onde se deseja gerar o padrão.

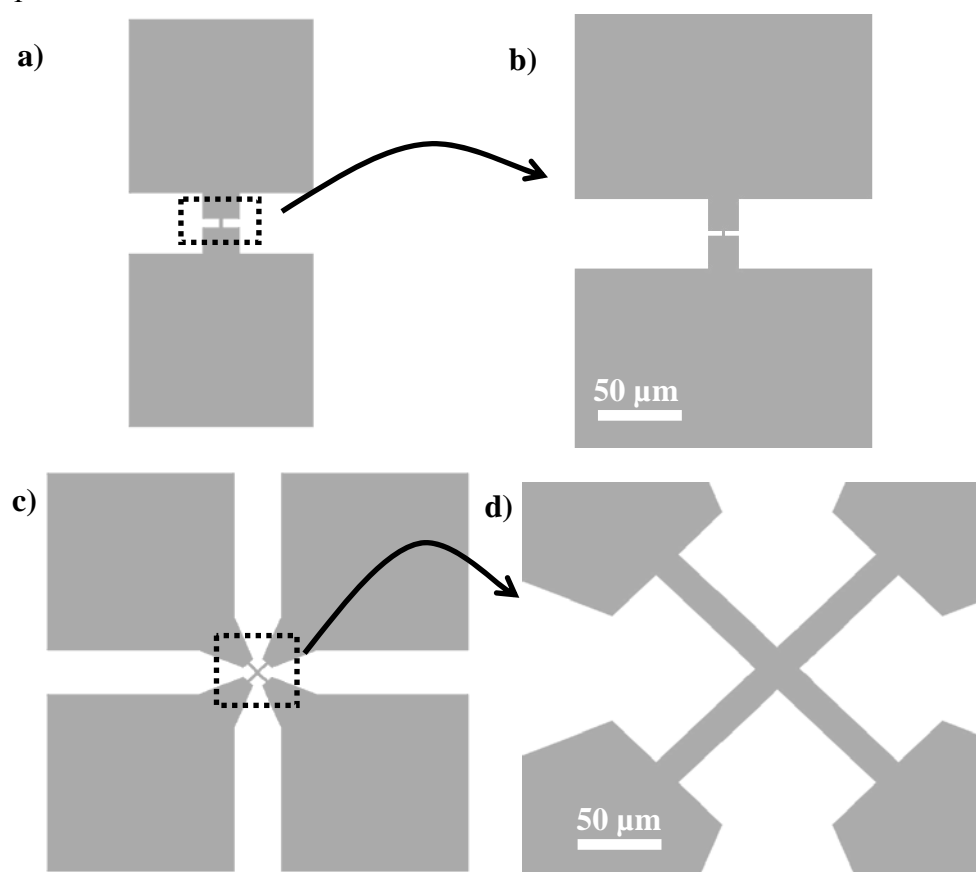


Figura 2-1 Esquema da máscara de fotolitografia. Os desenhos representam padrões transparentes (sem cromo) na cobertura de cromo sobre quartzo. a) Contatos macroscópicos de dois pontos nas extremidades. b) Aumento da região marcada em (a). c) Contatos macroscópicos de quatro pontos na extremidade. d) Aumento da região marcada em (c).

O processo em si, de se obter a máscara, também é chamado de litografia (que será explicado melhor na próxima seção), só que neste caso, o feixe varre a região que deve ser sensibilizada. Os geradores ópticos, usualmente, chegam à resolução de cerca de 1 μm (embora, já existam novas tecnologias onde os geradores ópticos atingem resoluções sub-micrométricas) enquanto que, usando um feixe eletrônico pode-se chegar a valores bem menores.

A máscara elaborada para este trabalho é feita de uma fina camada de cromo sobre quartzo, e foi fabricada pela Delta Mask [2]. A figura 2-1 mostra os dois tipos de janelas que foram projetadas.

As figuras 2-1a e 2-1b mostram a janela utilizada na fabricação de sensores com contato de dois pontos enquanto que a figura 2-1c e 2-1d mostram a janela que é utilizada na fabricação de sensores com contato de quatro pontos. No centro da figura 2-1b é mostrada a menor trilha utilizada neste trabalho, tendo dimensões de 2 μm de largura e 4 μm de comprimento. As trilhas centrais da janela mostrada na figura 2-1d têm 20 μm de largura e 100 μm de comprimento, mas também, foram construídas janelas com redução das trilhas no ponto central do padrão, tendo essas trilhas dimensões de 2 μm de largura e 8 μm de comprimento.

2.1.3 O processo de fotolitografia

O processo de fotolitografia por deposição de materiais, que é o utilizado neste trabalho, pode ser ilustrado, simplificada, pela figura 2-2. O substrato utilizado é de Si com camadas de 300 nm ou 1 μm de SiO_2 na superfície. Geralmente, o processo aparenta ser satisfatório sob uma inspeção óptica, no entanto, para o caso específico deste trabalho, para que a próxima etapa, a aplicação da LAO, funcione, é necessário que a trilha de metal esteja bastante limpa e com um perfil bem definido.

As figuras 2-3a e 2-3b mostram duas imagens de AFM onde o processo de fotolitografia não foi otimizado e, portanto, exemplifica alguns dos problemas que podem aparecer. À esquerda na figura 2-3a é fácil perceber que a trilha possui limites curvos e a borda é bem mais alta que o corpo da trilha. Na figura 2-3b, nota-se uma quantidade muito grande de pequenas partículas deixadas pelo fotoresiste durante o processo.

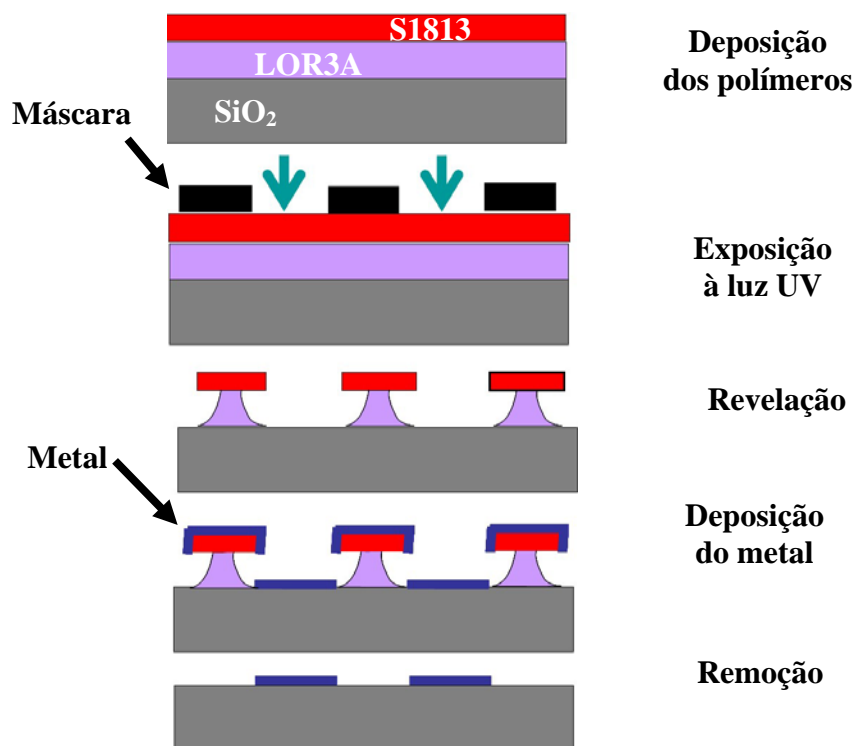


Figura 2-2 Desenho esquemático do processo de fotolitografia, utilizado neste trabalho, também conhecido por *lift-off*.

A seguir é descrito o processo de litografia óptica por deposição depois de realizado todo o processo de otimização do mesmo. O resultado de tais procedimentos pode ser visualizado na figura 2-3c.

No primeiro passo, o *wafer* de silício é clivado e limpo. A limpeza consiste na remoção de resíduos colocando-se o substrato em banhos de cinco minutos de ultra-som em três diferentes solventes. Os solventes utilizados foram, nessa seqüência, tricloroetileno, acetona e álcool isopropílico. Na seqüência, os substratos são aquecidos a 160 °C eliminando qualquer resíduo orgânico deixado pelos solventes.

O procedimento seguinte é depositar uma dupla camada de fotoresiste. Primeiramente fizemos uso de um fotoresiste macio e depois um mais resistente. Essa estratégia de dupla camada fornece um perfil mais bem definido do padrão desejado. Como dito anteriormente, a técnica de fotolitografia é amplamente utilizada na indústria de microeletrônica, desta maneira, existe uma variedade muito ampla de fotoresiste no mercado. No nosso caso, o polímero macio foi o LOR3A e o polímero duro o S1813, ambos da Microchem Corporation [3]. Os polímeros são depositados usando a técnica de *spin coating*. Desta maneira algumas gotas do primeiro polímero são colocadas no

substrato de SiO_2 , e então uma rotação de 700 rpm por 5 s espalha o polímero na superfície. Na sequência, utiliza-se uma rotação de 4500 rpm por 45 s deixando somente uma fina camada homogênea no substrato. O polímero é então curado a uma temperatura de 160 °C por 5 min. Para a deposição do segundo polímero, novamente, algumas gotas são usadas, e então o substrato é mantido a 4500 rpm durante 45 s. Esse segundo polímero é curado a uma temperatura de 110 °C por 2 min. A espessura final dessa dupla camada é de aproximadamente 1,5 μm .

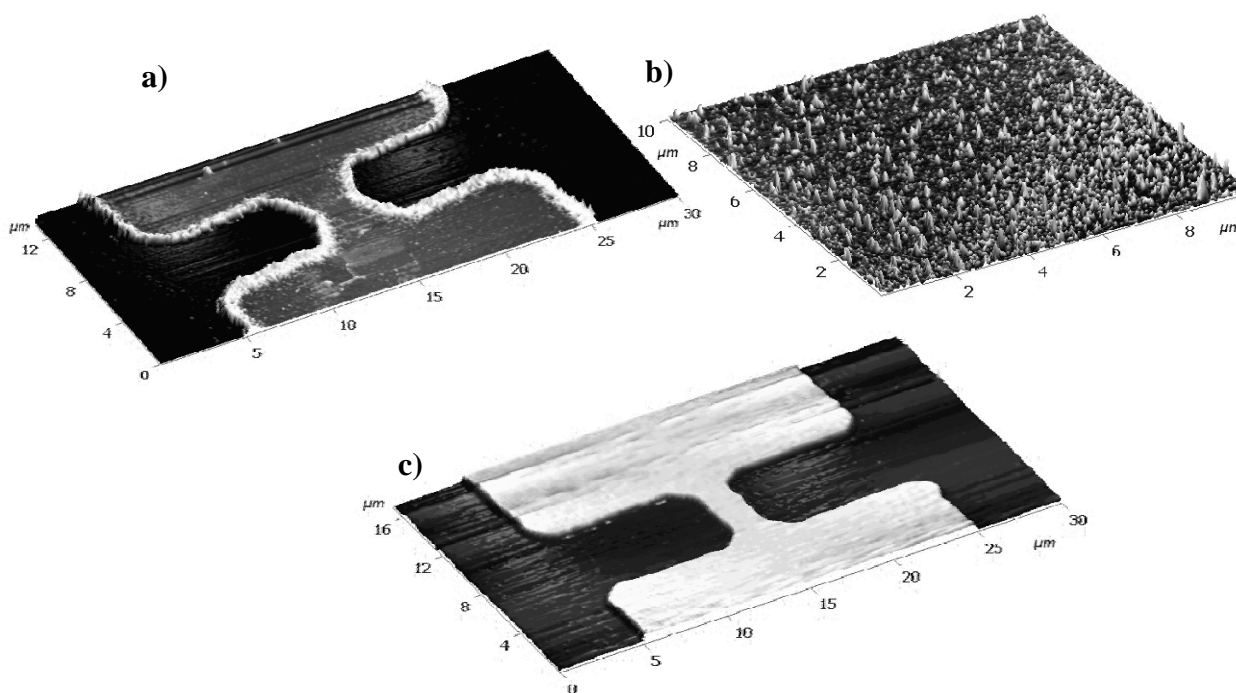


Figura 2-3 Imagens de AFM do processo de fotolitografia. a) Detalhe do filme metálico; com contraste representando uma escala de altura $Z = 10 \text{ nm}$. b) Imagem de uma trilha onde a largura da janela na máscara era de $5 \mu\text{m}$; $Z = 50 \text{ nm}$. c) Imagem de um filme de Mo de 5 nm de espessura. A trilha tem uma largura de $2 \mu\text{m}$ e um comprimento de $8 \mu\text{m}$; $Z = 10 \text{ nm}$.

O próximo passo é sensibilizar o polímero iluminando-o com luz ultravioleta (luz UV) somente nas regiões onde se deseja removê-lo, para depois depositar o metal. Assim, a máscara a ser utilizada tem padrões transparentes com a geometria que se deseja o filme metálico. Desta forma, as outras regiões do polímero ficam protegidas da luz UV. Essa etapa é realizada utilizando uma fotoalinhadora (nesse caso uma Mask Aligner Suss MJB3). O uso da fotoalinhadora se faz necessário, pois essa permite um alto controle sobre o processo de exposição. Principalmente no que diz respeito à

intensidade integrada de luz e o confinamento do feixe, chegando neste equipamento, a uma resolução de cerca de 1 μm .

Após a exposição à luz UV, o polímero é imerso no revelador (CD-26, também da Microchem Corporation [3]) por cerca de 30 s. Durante esses 30 s, a amostra deve ser levemente movimentada para se obter uma remoção mais homogênea e com maior resolução. Ao retirar a amostra do revelador, ela é lavada em água deionizada por cerca de 5 s. Isso remove o restante do revelador, que ficou na amostra, e garante que o polímero ficou em contato com o revelador somente os 30 s. Para limpar as pequenas partículas do polímero que restam na parte exposta de SiO_2 , a amostra é levada a um plasma de O_2 por cerca de um minuto. Sendo os parâmetros do equipamento de plasma (pressão de trabalho e potência) calibrados para se obter uma taxa de corrosão de cerca de 30 nm/min.

Revelado o polímero, o metal é depositado. O Mo (alvo com 99.99% de pureza) foi depositado por *sputtering* em um equipamento montado no Departamento de Física da UFMG. O equipamento contém um gerador de radio frequência RFX-600 acoplado a um ATX-600 ambos da Advanced Energy, juntamente com um suporte para alvo de *sputtering* modelo 720 e um controlador de deposição modelo 860 ambos da Telemark. Esse sistema é evacuado por uma bomba difusora acoplada a uma bomba mecânica rotatória, que podem atingir uma pressão de base com cerca de 10^{-6} torr. E a atmosfera de trabalho é aproximadamente 10^{-3} torr de Ar, onde um fluxo é estabelecido com uso de um MFC – ‘*Mass Flux Control*’. O Ni e Ti (com 99.99% de pureza) são depositados por evaporação térmica utilizando uma evaporadora (Balzers BAE250) onde a pressão de trabalho utilizada foi de cerca de 2×10^{-6} torr. A espessura dos filmes depositados em ambas as técnicas foi acompanhada utilizando um cristal de quartzo como balança. Para o trabalho aqui apresentado as espessuras depositadas variam de 5 a 20 nm.

A última etapa da litografia é a remoção do polímero que protege a superfície do substrato onde não se deposita o metal. Para isso, a amostra é imersa por duas vezes durante 40 min a 80 °C no solvente 1-metil 2-pirrolidona, fornecido pela Vetec [4]. Após retirar a amostra do removedor, ela é lavada em um banho de álcool isopropílico em ultra-som por 1 min.

Após a finalização da fotolitografia, fica então definida uma trilha metálica com dimensões laterais micrométricas, espessura nanométrica e contatos macroscópicos (permitindo que o contato elétrico dos sistemas possa ser realizado manualmente, por exemplo, fazendo-se o uso de tinta prata).

2.2 Oxidação Local por Microscopia de Força Atômica

2.2.1 Introdução

A oxidação anódica local LAO – ‘*Local Anodic Oxidation*’ também chamada de AON – ‘*Anodic Oxidation Nanolithography*’ por microscopia de varredura por sonda SPM – ‘*Scanning Probe Microscopy*’ foi primeiramente demonstrada, sobre um substrato de silício, utilizando a técnica de microscopia de varredura por tunelamento STM – ‘*Scanning Tunneling Microscopy*’ em 1990 por J. A. Dagata e seus colaboradores [5]. E em 1993 a LAO foi aplicada com sucesso, também sobre um substrato de silício, usando a técnica de microscopia de força atômica AFM – ‘*Atomic Force Microscopy*’ [6]. Na seqüência, dois novos trabalhos foram publicados, E. S. Snow et al. [7] e L. Tsau et al. [8] em 1994. Ambos os trabalhos foram realizados em uma superfície de Si (100) passivada com hidrogênio utilizando diferentes tipos de sondas. A partir daí, vários trabalhos foram publicados e no final de 1995, E. S. Snow e seus colaboradores publicaram um novo artigo [9], no qual, eles descrevem a LAO em filmes finos metálicos, onde o processo era utilizado na fabricação tanto de microfios e nanofios metálicos quanto na fabricação de junções metal/óxido/metal. Dentre muitos outros trabalhos publicados posteriormente a esses [10-16], um publicado por K. Matsumoto [17] se destaca tanto por seu valor científico quanto tecnológico. Nesse trabalho o processo de LAO foi utilizado na fabricação de um transistor de um único elétron que operava a temperatura ambiente. Também, outros dispositivos foram construídos a partir da técnica de LAO e, dentre estes, se destacam a construção de pontos quânticos em formato de anéis para serem usados em experimentos de magnetotransporte [18]. E a construção de estruturas supercondutoras para a detecção de fótons individuais [19]. Seguindo esta linha, neste trabalho iremos utilizar a LAO na fabricação de óxidos metálicos para serem utilizados como dispositivos baseados em junções semiconductor-metal. Em especial, iremos trabalhar com sensores de gás e memoristores.

A LAO consiste na oxidação através da aplicação de uma diferença de potencial entre a sonda do microscópio de força atômica e a amostra. Essa diferença de potencial cria, na região logo abaixo da sonda, um campo elétrico muito intenso que, juntamente com uma fina camada de água (também chamada de camada de contaminação) presente no meio sonda-amostra (quanto maior a umidade relativa do ar maior é a camada de

contaminação), possibilita a oxidação da superfície da amostra [5-20]. A figura 2-4 mostra de forma esquemática o processo.

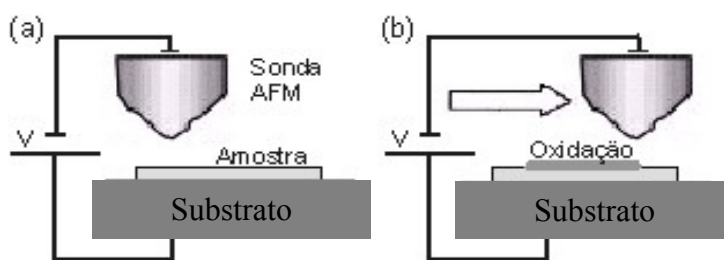


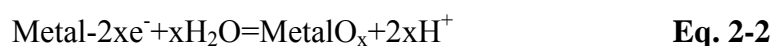
Figura 2-4 Desenho esquemático do processo de oxidação local por microscopia de força atômica

O processo pode ser visto como uma anodização eletroquímica convencional, no qual é necessário um campo elétrico de aproximadamente 10^7 V/m. Durante a oxidação, a sonda atua como o catodo e a camada de contaminação como eletrólito, produzindo a reação química. Devido ao campo elétrico intenso, a molécula de água é quebrada e há uma migração do OH^- ou O^{2-} através da camada de óxido até a interface com o metal não oxidado. Simplificadamente, as reações químicas no processo podem ser escritas da seguinte forma [21-24]:

Na interface sonda-água:



Na interface água-metal



Devido a sua versatilidade quando na modificação e fabricação de nanodispositivos, a LAO foi amplamente estudada e caracterizada. Assim, ficou demonstrado que o resultado da oxidação é influenciado por um grande número de parâmetros, entre os quais podemos citar: tensão aplicada, umidade relativa do ar, modo de varredura (contato intermitente ou contato), velocidade de varredura ou tempo de oxidação, distância sonda-amostra, constituição da amostra, constituição e forma da sonda [23-25]. Alguns desses parâmetros podem ser facilmente controlados. No entanto, parâmetros como a forma da sonda e a constituição da amostra dificilmente podem ser controlados. Pois, durante o processo de oxidação, tanto o formato da sonda quanto a amostra podem ser alterados e temos uma mudança na eficiência e na resolução lateral

do processo de oxidação. Embora, possamos encontrar vários trabalhos na literatura a respeito do processo de LAO, tratando de aspectos como: composição e profundidade do óxido, resolução lateral, eficiência, controle e evolução do processo [9-28], ainda existem muitas incertezas a cerca da LAO. Entretanto, podemos utilizar esses diversos trabalhos [9-28] encontrados na literatura, para entendermos a influência de cada parâmetro no processo e nos direcionar na obtenção de uma rotina que nos permita obter regiões oxidadas com um maior controle.

De uma forma geral, a taxa de crescimento do óxido é dominada pela taxa de difusão/migração dos íons envolvidos [21, 22, 24]. Então, dada uma determinada sonda e um determinado valor de tensão, o valor do campo elétrico na parte não oxidada diminui com o crescimento do óxido. Inicialmente, o crescimento do filme é rápido e, na medida em que o óxido cresce, essa taxa diminui até que o óxido atinja uma espessura máxima [21]. Também, as dimensões laterais da oxidação são fortemente afetadas pela umidade relativa do ar e do tempo de oxidação. O primeiro se deve ao fato que o menisco de água no meio sonda-amostra é tanto maior quanto maior a umidade. E o segundo é que, quanto maior o tempo de oxidação, maior a difusão lateral do óxido [21, 22].

Uma forma razoável de aproximar a quantidade de oxigênio que é inserida na estrutura, previamente metálica, pode ser aproximada avaliando a espessura do metal antes e depois da oxidação [24]. Desta forma, se soubermos a altura do óxido h_{ox} e a profundidade d_{metal} de difusão do óxido no interior do filme e também assumirmos que a variação de volume ocorre somente na direção vertical, (o que é bastante razoável, pois um crescimento lateral envolveria uma movimentação do filme metálico causando algumas trincas ou ondulações próximas à oxidação); então a razão do volume antes e depois da oxidação é:

$$\frac{h_{ox} + d_{metal}}{d_{metal}} = \frac{V_{metalO_x}}{V_{metal}} = \frac{\rho_{metal}}{\rho_{metalO_x}} \times \frac{M_{metalO_x}}{M_{metal}} \quad \text{Eq. 2-3}$$

Onde ρ e M são a densidade e a peso atômico do metal ou do óxido metálico. Essa análise pode vir a ser bastante complicada, pois precisamos obter a profundidade atingida pelo óxido. Entretanto, para o caso de filmes finos, o óxido pode chegar ao fundo do filme. Já em outros metais, os óxidos são solúveis em substâncias que não

atacam o filme, assim, pode se criar o óxido e depois removê-lo, obtendo assim, a profundidade atingida.

Quando se utiliza a LAO na fabricação de dispositivos é necessário que o óxido formado chegue ao fundo da camada de metal, caso contrário, uma fuga da corrente é observada pela parte metálica não oxidada. Uma forma aceitável de verificar se a oxidação do filme foi completa, é observar a morfologia do óxido produzido, utilizando sua altura para inferir sobre a profundidade alcançada. Nesse sentido, é necessário analisar a influência dos parâmetros mais relevantes, umidade relativa do ar, velocidade de varredura, tensão e distância sonda-amostra, na forma das linhas de óxidos construídas por LAO.

Para se ter uma idéia do resultado do processo de LAO, na figura 2-5 é mostrada uma imagem de AFM de um filme de Mo oxidado durante uma varredura. O filme foi crescido por erosão catódica (sputtering) e a espessura aproximada do filme é de 12 nm. A altura do óxido é de 17 nm e foi obtido com uma velocidade de varredura de 1 $\mu\text{m/s}$, com -10 V aplicados na sonda, mantendo-se a amostra aterrada e a umidade relativa do ar a 55%.

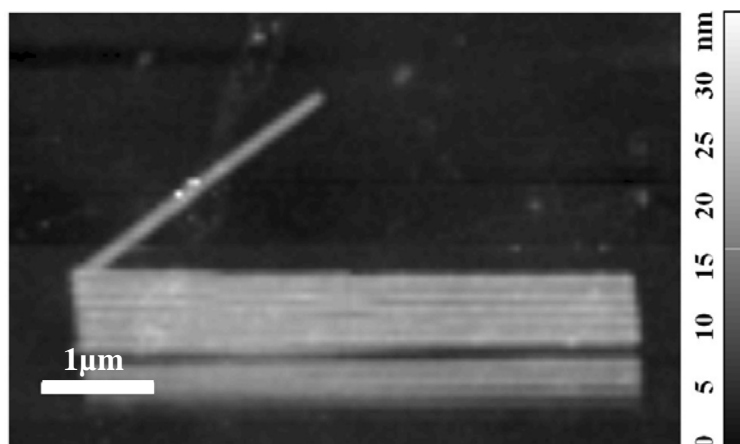


Figura 2-5 Imagem de AFM mostrando uma nano claquete construída por LAO em um filme fino de Mo. Contraste representando a escala Z da imagem à esquerda na figura.

2.2.2 Detalhes experimentais

Foram estudados os filmes de Ti, Ni e Mo, depositados sobre um substrato de SiO_2 de 1 μm de espessura sobre Si. Os filmes de Ti e Ni foram depositados através do método de evaporação térmica. Já o filme de Mo foi depositado pela técnica de *sputtering*.

Durante as varreduras, tanto na oxidação quanto na realização das imagens, o modo utilizado foi o contato intermitente. O valor de deflexão da sonda no contato intermitente é dado pelo valor I_{rms} , em nano-Ampère, da oscilação da alavanca medida pelo laser no fotodetector. Assim, para cada processo de oxidação, é definida uma oscilação livre, uma de varredura e outra para a oxidação. Vale ressaltar aqui, que, ajustados os parâmetros de oscilação da sonda, quanto mais reduzimos a distância sonda-amostra menor é o valor I_{rms} da mesma. A sonda utilizada é uma sonda retangular de silício recoberta com um filme condutor de carbono com estrutura tipo diamante dopado DLC – ‘*Diamond-Like Carbon*’. Essa sonda foi utilizada por apresentar uma maior eficiência no processo devido a sua condutividade e uma maior resistência mecânica devida à dureza do filme de diamante. Essa sonda apresenta uma constante nominal de mola de 2,5 ou 22 N/m e uma frequência de ressonância de 115 ou 320 KHz.

Para o controle de umidade durante a LAO foi construída uma câmara onde é injetada uma mistura de nitrogênio seco e nitrogênio úmido em proporções controláveis. O nitrogênio úmido é produzido borbulhando nitrogênio em um recipiente com água. Com esse sistema é possível variar a umidade relativa do ar de 0 a 80%.

2.2.3 Resultados do processo de LAO na fabricação de linhas.

O objetivo é conseguir obter uma rotina com intuito de controlar a morfologia do óxido formado na fabricação de linhas. Nesse processo, já bastante utilizado na literatura, uma diferença de potencial é aplicada entre a sonda e a amostra, e o óxido vai sendo definido sobre o metal à medida que a sonda se movimenta sobre o mesmo. Esse processo foi chamado de oxidação lenta. Na seção 2.2.5 iremos abordar o processo rápido, onde a sonda fica parada sobre o substrato e o óxido se difunde lateralmente podendo criar regiões oxidadas com raios que chegam a algumas dezenas de micrometros.

A seguir serão mostrados alguns resultados do processo de LAO em três diferentes filmes metálicos: Mo, Ni e Ti. Em cada experimento, alguns parâmetros foram variados com o intuito de se fazer uma análise qualitativa das alterações morfológicas do óxido formado.

Na figura 2-6 é mostrada uma imagem de AFM de alguns testes da utilização da LAO na formação de linhas de óxido em um filme de Ni. Esses testes foram realizados em uma atmosfera de N_2 com a umidade relativa do ar de 65%, e o filme tem

aproximadamente (6 ± 1) nm de espessura. Nesse experimento foram variadas a tensão sonda-amostra, a velocidade de varredura e valor de amplitude de oscilação da sonda, sendo que a oscilação livre era de 10 nA. Na tabela 2-1, estão mostrados os valores desses parâmetros, as alturas em relação ao substrato e as larguras-a-meia altura das linhas.

Nas primeiras seis linhas ocorreu a variação somente da tensão e praticamente nenhuma alteração foi percebida. Além disso, nas cinco primeiras linhas não observamos um perfil regular ao longo das mesmas, de certa forma, podemos dizer que o processo não foi estabelecido de forma estável. No entanto, na sexta linha, com a aplicação de 9 V, temos um perfil bem regular. Nessas condições, uma tensão de 9 V é suficiente para estabelecer um processo de oxidação constante à medida que a sonda é movimentada ao longo da linha.

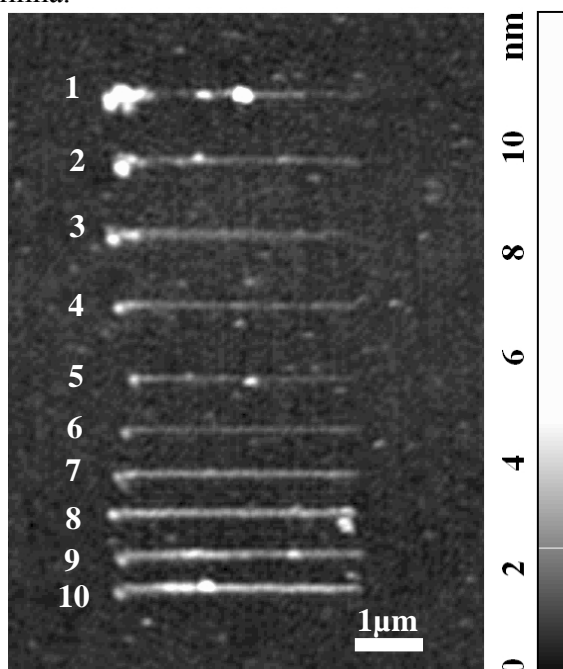


Figura 2-6 Linhas de NiO_x construída por LAO em um filme fino de Ni. Contraste representando a escala Z da imagem à esquerda na figura.

Na sétima linha, com o aumento da tensão para 10 V e redução da amplitude de oscilação é observado um aumento da altura da linha. Esse aumento da linha ocorre porque tanto o aumento da tensão, quanto a redução da amplitude oscilação levam a um aumento do campo elétrico na região sonda-amostra. E um maior campo elétrico permite uma migração mais rápida e mais profunda dos íons negativos para o interior do metal.

Linha	Tensão sonda-amostra (V)	Velocidade de varredura ($\mu\text{m/s}$)	Amplitude de oscilação (nA_{rms})	Altura $\pm 10\%$ (nm)	Largura-a-meia altura $\pm 20\%$ (nm)
1	4	0,3	1	1,0	100
2	6	0,3	1	1,0	120
3	5	0,3	1	1,0	120
4	6	0,3	1	1,0	120
5	8	0,3	1	1,0	100
6	9	0,3	1	0,9	90
7	10	0,3	0,8	1,7	100
8	10	0,2	0,5	2,3	140
9	12,5	0,3	0,5	2,2	130
10	13,5	0,2	0,5	3,0	140

Tabela 2-1 Parâmetros e características das linhas de NiO_x construída por LAO mostradas na figura 2-6.

Na oitava linha, com a redução da velocidade e da amplitude de oscilação temos um novo aumento da altura da linha e também uma maior largura de linha. Nesse caso, além de termos um maior campo elétrico e, com a redução da velocidade ocorreu uma maior difusão lateral dos íons negativos. Também, pode ter ocorrido um aumento do menisco de água com a redução da amplitude de oscilação aumentando a migração dos íons negativos a uma maior distância do ponto de contato sonda-amostra.

Na nona linha apesar do aumento da tensão não podemos observar grandes diferenças em relação à oitava linha. Mas neste caso, o aumento da velocidade para $0,3 \mu\text{m/s}$ pode ter inibido uma maior migração dos íons negativos para o interior do metal. Novamente, na décima linha, reduzimos a velocidade para $0,2 \mu\text{m/s}$ e aplicamos uma tensão de $13,5 \text{ V}$, desta forma, observamos um aumento razoável na altura da linha.

Assim sendo, para o Ni, nas condições abordadas acima, necessitamos de uma tensão de no mínimo 9 V para estabelecermos um processo de oxidação estável à medida em que a sonda se movimenta sobre o metal. Vimos também que aumentando essa tensão e utilizando uma velocidade de $0,2 \mu\text{m/s}$ com uma amplitude de oscilação da alavanca de $0,5 \text{ nA}$ foi possível aumentar a eficiência do processo formando uma linha de NiO_x com dimensões razoáveis e bastante regular sobre o substrato.

Na figura 2-7 é mostrada uma imagem de AFM de alguns testes da utilização da LAO na formação de linhas de óxido em um filme de Ti. Esses testes foram realizados em uma atmosfera de N_2 com a umidade relativa do ar de 60% , e o filme tem

aproximadamente (7 ± 1) nm de espessura. Nesse experimento foram variadas a tensão sonda-amostra e a velocidade de varredura, sendo que a oscilação livre era de 10 nA e a oscilação durante a oxidação era de 1 nA. Na tabela 2-2 estão mostrados os valores desses parâmetros, as alturas em relação ao substrato e as larguras-a-meia altura das linhas.

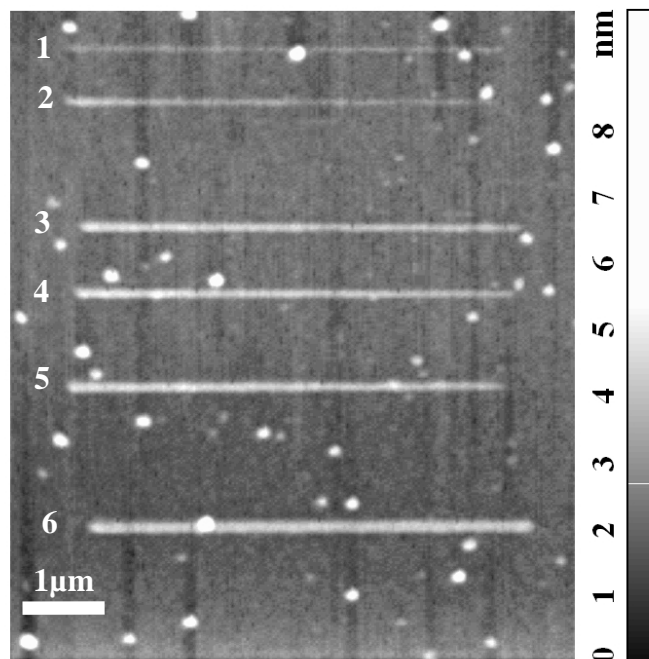


Figura 2-7 Linhas de TiO_x construída por LAO em um filme fino de Ti. Contraste representando a escala Z da imagem à esquerda na figura.

De uma forma geral, à medida em que aumentamos a tensão e/ou diminuimos a velocidade, podemos observar claramente uma maior altura da linha. Também há um ligeiro aumento da largura da linha com a redução da velocidade de varredura o que pode ser observado diretamente na figura 2-7 para as linhas 3, 4 e 5. Embora essa diferença entre a linha 3 e 4 fique dentro do erro da medida de perfil, ela pode ser notada diretamente na imagem pela melhora na definição da linha 4. A linha 6 com uma tensão de 12,5 V e uma velocidade de $0,3 \mu\text{m/s}$ é a mais bem definida

Linha	Tensão sonda-amostra (V)	Velocidade de varredura ($\mu\text{m/s}$)	Altura $\pm 10\%$ (nm)	Largura-a-meia altura $\pm 20\%$ (nm)
1	6	0,5	0,8	90
2	8	0,5	1,4	110
3	10	0,5	2,2	110
4	10	0,3	2,5	110
5	10	0,1	2,6	130
6	12,5	0,3	2,7	140

Tabela 2-2 Parâmetros e características das linhas de TiO_x construída por LAO mostradas na figura 2-7.

Do mesmo modo como para o Ni, essas observações a respeito do processo de LAO em Ti nos levam aos seguintes resultados qualitativos. Uma maior tensão gera um maior campo elétrico permitindo uma migração mais profunda dos íons negativos para o interior do metal, levando a uma linha de óxido mais alta. E também uma menor velocidade permite uma linha mais larga e mais alta, pois há uma maior difusão desses íons negativos no interior do metal.

Na figura 2-8 são mostradas duas imagens de AFM de alguns testes da utilização da LAO na formação de linhas de óxido em um filme de Mo de aproximadamente $(3,5 \pm 0,5)$ nm de espessura. Nesses experimentos foram variados a tensão sonda-amostra, a velocidade de varredura, valor de amplitude de oscilação da sonda e também a umidade relativa do ar R_h – ‘*Relative Humidity*’, sendo que a oscilação livre era de 10 nA. Na tabela 2-3 estão mostrados os valores desses parâmetros, as alturas em relação ao substrato e as larguras-a-meia altura das linhas.

Dos metais analisados, o Mo foi o mais estudado, devido a uma oxidação mais eficiente durante a aplicação do processo de LAO (regiões oxidadas maiores e mais espessas quando comparadas com os outros metais aqui estudados), e também, devido às propriedades do óxido formado (solubilidade em água), abordadas na próxima secção. Considerando os dados mostrados na tabela 2-3 é fácil verificar a influência dos quatro parâmetros mais importantes durante a oxidação. Aumentado a tensão, tem-se uma maior profundidade de migração dos íons negativos no interior do metal, e também um maior campo elétrico distribuído lateralmente, o que leva, respectivamente, a uma maior espessura e largura da linha de óxido. Efeitos que podem ser observado entre as linhas 1, 2 e 3, e entre as linhas 5 e 6.

Se a velocidade aumenta temos uma redução na largura e na altura da linha devido à um menor tempo para que ocorra a migração/difusão do oxigênio no metal, como pode ser observado nas linhas 3 e 4.

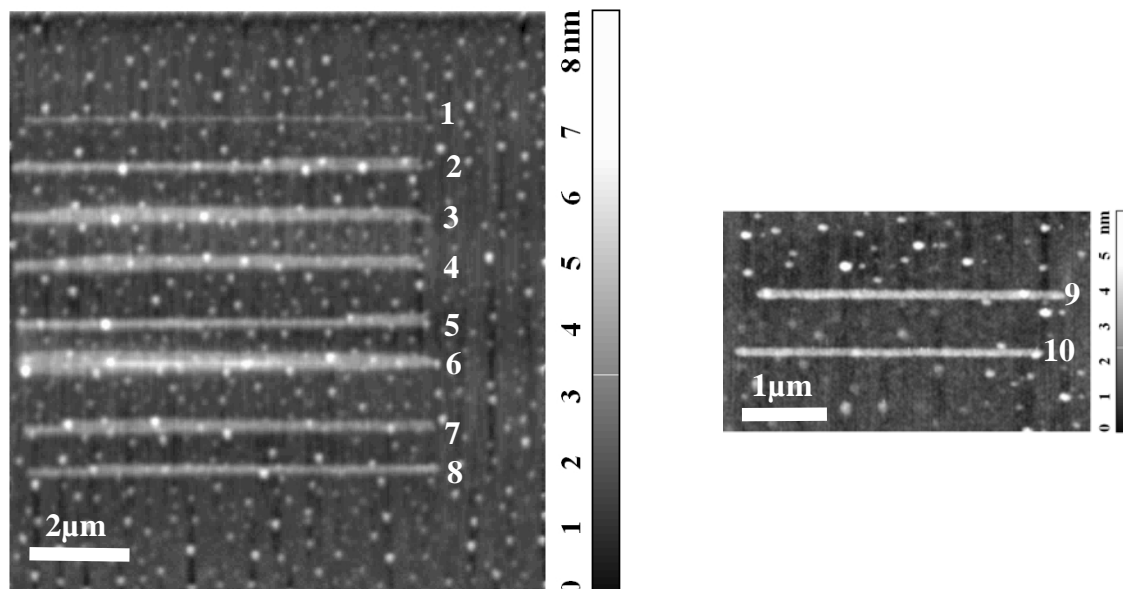


Figura 2-8 Linhas de MoO_x construída por LAO em um filme fino de Mo. Contraste representando a escala Z da imagem à esquerda na figura.

Linha	Tensão sonda-amostra (V)	Velocidade de varredura ($\mu\text{m/s}$)	Amplitude de oscilação (I_{rms})	Rh \pm 1 (%)	Altura \pm 10% (nm)	Largura-a-meia altura \pm 20% (nm)
1	3	0,7	1	62	1,2	90
2	5	0,7	1	62	2,3	188
3	6	0,7	1	62	2,5	376
4	6	1	1	62	2,3	329
5	6	1	3	62	2,5	235
6	7	1	3	63	3,5	420
7	6	1	3	64	2,5	370
8	6	1	3	61	2,3	282
9	6	1	3	56	2,5	140
10	6	1	3	51	2,3	118

Tabela 2-3 Parâmetros e características das linhas de MoO_x construída por LAO mostradas na figura 2-8.

Pode-se ver também que aumentando o valor de amplitude de oscilação da sonda, tem-se uma redução expressiva na largura da linha. Tal efeito pode ser tanto

devido a uma maior distância efetiva sonda-amostra reduzindo o campo elétrico como também uma redução lateral do menisco de água. Ambos os efeitos atuam diminuindo a eficiência do processo lateralmente ao ponto de contato sonda-amostra, ou seja, reduzindo a espessura das linhas formadas.

E finalmente, nas linhas 7, 8, 9 e 10 reduzimos a umidade relativa do ar obtendo, portanto, uma redução expressiva na largura da linha. Novamente aqui, devido à redução lateral do menisco de água, é diminuída a eficiência lateral do processo.

O processo de oxidação de linhas, ou oxidação lenta, foi estudado de forma qualitativa com o intuito de se definir uma ou várias linhas de óxido com geometrias requeridas para a formação de dispositivos baseados em junções metal/semicondutor/metal. Apesar de não controlarmos o processo de forma absoluta, a partir de testes como os mostrados acima, podemos executá-lo dadas às características do filme e da sonda. Desta maneira, podemos por exemplo, reduzir a largura da linha reduzindo a tensão aplicada, aumentando a oscilação da sonda, aumentando a velocidade de varredura e/ou reduzindo a umidade relativa do ar. Assim sendo, com a alteração desses parâmetros, ou combinação dos mesmos, podemos controlar a largura, altura e profundidade das linhas de óxido.

2.2.4 Estequiometria dos óxidos crescidos por LAO.

K. Dengfeng e seus colaboradores [24] estimaram a estequiometria dos óxidos formados através da aplicação da LAO em um filme fino de Ti utilizando a equação 2-3 juntamente com as massas molares M e as densidades ρ do Ti e de seus óxidos. Entretanto, os próprios autores concordam que novos experimentos necessitam ser realizados para confirmar os resultados por eles obtidos. Nos capítulos seguintes iremos tratar da estequiometria dos óxidos crescidos por LAO utilizando a estratégia das medidas das razões volumétricas do metal e de seu óxido como feito por K. Dengfeng e seus colaboradores [24]. E no nosso caso, como são feitos dispositivos, é essencial que o óxido atinja o fundo do filme e, desta forma, sempre sabemos a profundidade d_{metal} alcançada pelo óxido.

Na tabela 2-4 estão mostradas as estimativas das razões volumétricas V_{metalO_x} / V_{metal} para os metais Ti, Ni e Mo e seus óxidos mais comuns.

	Metal	Óxido1	Óxido2	Óxido3	Óxido4
	<i>Ti</i>	<i>Anatase(TiO₂)</i>	<i>Rutila(TiO₂)</i>	<i>TiO</i>	<i>Ti₂O₃</i>
Peso Atômico (u**)	47,9	79,9	79,9	63,9	71,9*
Densidade (g/cm³)	4,5	3,84	4,26	4,93	4,6
Razão volumétrica		2,0	1,8	1,2	1,5
	<i>Ni</i>	<i>NiO</i>	<i>NiO₂</i>	-----	-----
Peso Atômico (u)	58,7	74,7	90,7		
Densidade (g/cm³)	8,9	6,67	4,77		
Razão volumétrica		1,7	2,9		
	<i>Mo</i>	<i>MoO₃</i>	<i>MoO₂</i>	-----	-----
Peso Atômico (u)	96	143	127		
Densidade (g/cm³)	10,2	4,7	6,5		
Razão volumétrica		3,2	2,1		

Tabela 2-4 – Pesos atômicos e densidades dos metais estudados e seu óxidos mais comuns [29], juntamente com as razões entre o volume ocupado pelo óxido e o volume ocupado pelo metal. * Peso Atômico do Ti₂O₃ dividido por 2 por possuir 2 átomos de Ti por molécula. ** Unidade de massa atômica.

Especificamente nesta seção trataremos do caso especial do MoO_x, pois neste caso, é fácil retirar o óxido formado através de uma corrosão química seletiva, uma vez que, o MoO₃ é solúvel em água [29]. Desta maneira, medimos primeiramente a altura h_{ox} do óxido, e logo após a amostra é imersa em água e na seqüência realizamos uma nova medida da profundidade d_{metal} atingida pelo óxido.

Foram realizados vários experimentos de LAO em um filme de 60 nm de Mo. Nestes experimentos foi utilizada uma umidade relativa do ar de aproximadamente 60% e foram variadas a velocidade de varredura e a tensão sonda-amostra. Depois de crescido o óxido, a amostra era lavada em água deionizada e então, o óxido de molibdênio era removido. Na figura 2-9 temos duas imagens de AFM mostrando o óxido formado, com uma altura de (8 ± 1) nm, e também o buraco, com uma profundidade de (5 ± 1) nm, evidenciando que o óxido foi removido.

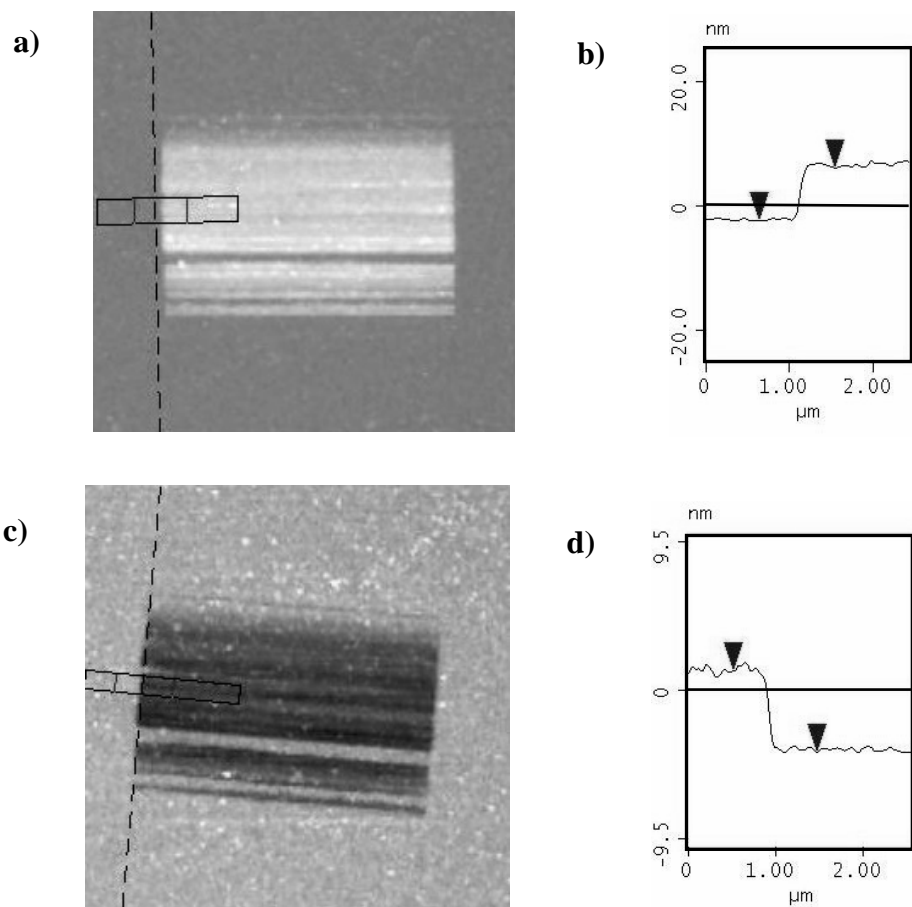


Figura 2-9 Imagens de AFM mostrando um filme de Mo oxidado por LAO. a) A imagem da região oxidada. b) Média do perfil dentro do retângulo. c) Imagem após o óxido ser removido d) Média do perfil dentro do retângulo.

Utilizando as várias alturas de óxidos produzidas h_{ox} e as respectivas profundidades geradas no metal d_{Mo} , foi construído o gráfico mostrado na figura 2-10. E de acordo com a tabela 2-4, o óxido formado realmente parece ser o MoO_3 , para o qual a razão esperada era de 3,2. Este resultado corrobora a informação de que, dentre os óxidos mais comuns de Mo, somente esse é solúvel em água [29].

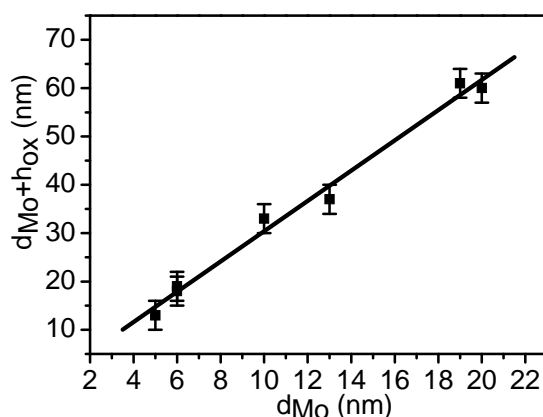


Figura 2-10 Gráfico evidenciando a linearidade da quantidade de óxido formada em relação à quantidade de metal consumida. A inclinação da curva é $3,1 \pm 0,2$.

Ainda que tenhamos conseguido caracterizar o MoO_x como tendo o $x \sim 3$ não temos garantias de que sejam formadas outras estequiometrias do óxido durante o processo de LAO. Em algumas amostras, dependendo das condições de deposição do filme de Mo, as quais temos evidências de estarem contaminadas com outros materiais, não obtemos as mesmas razões, embora parte do óxido formado ainda seja solúvel em água. Para que tenhamos certeza das estequiometrias e estruturas formadas durante o processo é necessária a utilização de um microscópio eletrônico de transmissão de alta-resolução, como também foi sugerido por K. Dengfeng e seus colaboradores [24].

2.2.5 Resultados do processo de LAO na oxidação rápida.

Na oxidação rápida, uma diferença de potencial entre a sonda e a amostra é aplicada, mas diferentemente da oxidação lenta, a sonda não se movimenta sobre o substrato. E dependendo das condições, sonda, material, umidade relativa do ar e tensão de oxidação, esse processo pode ocorrer com uma eficiência muito grande. A grande vantagem desse processo está no seu aspecto tecnológico. Pois, como a sonda não precisa ser movimentada durante a realização da oxidação, a região a ser oxidada pode ser localizada com uma precisão da ordem de alguns micrometros. Desta forma, não há realmente a necessidade do uso de um microscópio de força atômica, bastando apenas um sistema óptico ou mecânico que ajuste a posição da sonda sobre a região a ser oxidada. Portanto, esse processo pode ser integrado à indústria de microfabricação

permitindo sua reprodução em série, o que torna viável sua incorporação na fabricação de dispositivos comercializáveis. No entanto, para que alguma aplicação tecnológica desse processo de oxidação seja possível, muitos estudos ainda são necessários. Principalmente no que diz respeito à realização, à caracterização química, à eficiência e à reprodutibilidade do processo.

Na figura 2-11 são mostradas algumas imagens topográficas de AFM de regiões onde foram realizados testes da oxidação rápida em filmes metálicos Ti e Mo. Os filmes têm espessura de alguns nanômetros e foram depositados sobre um substrato de SiO₂ de 1 µm sobre Si. Na figuras 2-11a, b, c, e d temos exemplos da aplicação do processo em filmes de Mo utilizando diferentes parâmetros. Nas figuras 2-11e e f temos exemplos do processo em filmes de Ti. Como na oxidação lenta ou de linhas, apresentada na seção 2.2.3, a oxidação rápida apresentou uma maior eficiência quando aplicada ao Mo em relação ao Ti.

Nas figuras 2-11a, 2-11b e 2-11c temos exemplos da utilização do processo de oxidação rápida sobre o Mo com eficiências bastante diferentes. A primeira foi realizada aplicando uma tensão sonda-amostra de 8 V com uma umidade relativa do ar de 54% durante 160 s. Já no segundo experimento (Fig. 2-11b) a tensão aplicada foi de 60 V com uma umidade relativa do ar de 60% durante 2 s. No terceiro experimento, mostrado na figura 2-11c, foi aplicada uma tensão de 12 V com uma umidade relativa do ar de 57% durante 100 s. Analisando as figuras é fácil perceber como a eficiência do processo pode ser alterada. E para se ter uma maior eficiência é necessária uma maior umidade relativa do ar e uma maior tensão. Uma maior umidade permite que o menisco de água da camada de contaminação tenha um maior raio. E uma maior tensão proporciona uma maior velocidade de migração dos íons e também que o campo elétrico seja suficiente para estabelecer o processo de oxidação a uma maior distância do ponto de contato sonda-amostra.

A figura 2-11d mostra a mesma amostra em 2-11c após ser lavada em água deionizada por 3 min, observa-se então, que somente o óxido lateral foi removido. Assim, no ponto central da oxidação rápida, que geralmente apresenta uma maior altura em relação ao óxido lateral, certamente temos um composto diferente do MoO₃. E o fato de o óxido crescido lateralmente ser solúvel em água e apresentar uma razão volumétrica de ~ 3,2 para o Mo, nos sugere fortemente que este apresente a estequiometria MoO₃.

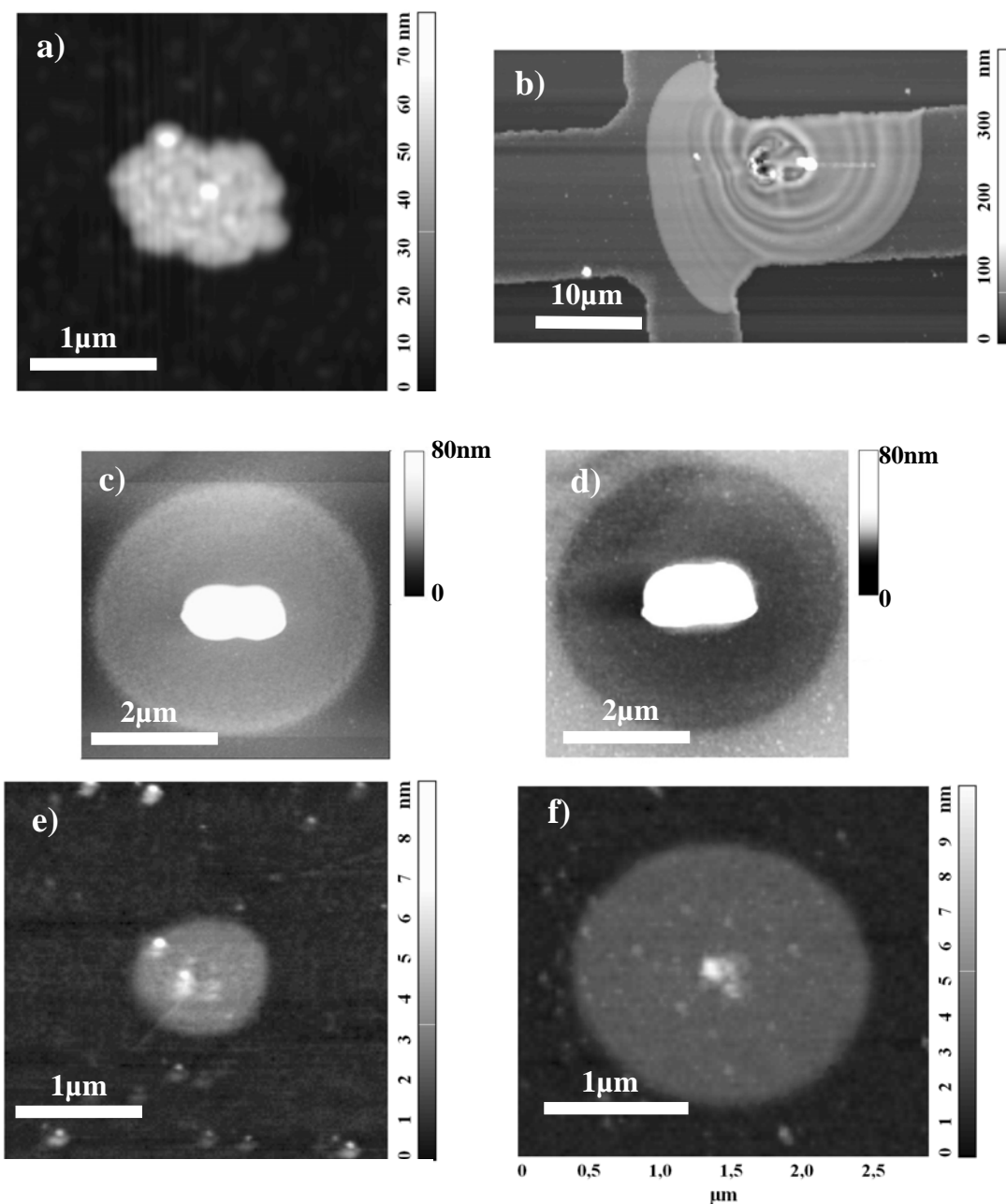


Figura 2-11 Imagens de AFM de aplicação do processo de oxidação rápida em diferentes metais e condições. a) Filme de Mo. b) Trilhas de Mo definidas por litografia óptica. c) Filme de Mo. d) mesma região mostrada em (c) após dissolver o óxido em água deionizada. e) Filme de Ti. f) Filme de Ti.

Nos testes realizados com filmes de Ti, a oxidação rápida não apresentou uma eficiência muito grande, no entanto, novos testes devem ser realizados aumentando a umidade relativa do ar para que se possa tentar uma melhor eficiência. Nas figuras 2-11e 2-11f são mostradas imagens de AFM da realização do processo nas seguintes

condições: 40 V durante 130 s com umidade relativa do ar de 58% e, 80 V durante 500 s com umidade relativa do ar de 58%, respectivamente. Mesmo com a baixa eficiência apresentada, na figura 2-11f foi possível estabelecer uma região oxidada de cerca de 2 μm de diâmetro.

Embora o processo de oxidação rápida seja inédito na literatura, ele não foi amplamente estudado e caracterizado neste trabalho. No entanto esse processo pode vir a apresentar um interesse tecnológico no que diz respeito à fabricação de sensores gás a base óxidos metálicos. Nesse sentido, no próximo capítulo iremos apresentar algumas aplicações desse processo na fabricação de sensores de gás a base de TiO_x e MoO_x .

2.3 Conclusões

Neste capítulo abordamos as técnicas utilizadas na fabricação dos dispositivos estudados neste trabalho. Primeiramente, tratamos do processo de fotolitografia e mostramos que, após a calibração dos parâmetros, a litografia óptica pode, de maneira satisfatória, ser utilizada na fabricação de trilhas metálicas com até 2 μm de largura e 5 nm espessura. Os fatores mais importantes foram: a dupla camada de fotoresiste e o processo duplo de remoção. O primeiro define adequadamente a borda da trilha deixando-a com a mesma altura do corpo da mesma. E a segunda remoção remove todos os resíduos orgânicos da superfície da trilha. Fatores esses, de extrema relevância para a aplicação da técnica de LAO no filme metálico.

Na sequência, apresentamos a técnica de oxidação anódica local por microscopia de força atômica e após o ajuste dos parâmetros (umidade relativa do ar, tensão sonda-amostra, velocidade de varredura ou tempo de oxidação e amplitude de oscilação da sonda), a LAO pode ser satisfatoriamente controlada. Também mostramos que essa técnica pode ser aplicada aos vários metais de interesse, Ti, Ni e Mo. E para estimar a estequiometria do óxido formado utilizamos a razão entre volume do metal oxidado e do óxido criado. E, principalmente para o MoO_x , que é solúvel em água, os resultados concordaram muito bem com a estequiometria MoO_3 . Finalizando o capítulo, apresentamos um processo de oxidação por microscopia de força atômica original e que pode apresentar um grande interesse tecnológico, ao qual batizamos de oxidação rápida. Esse processo rápido ainda não foi amplamente caracterizado e seu estudo ainda está em andamento. O aspecto inovador do processo de oxidação rápida é que não há necessidade do uso de um microscópio de força atômica para sua realização, o que facilita a sua implementação na indústria de microfabricação.

2.4 Referências bibliográficas

- [1] JAEGER, R. C. Introduction to Microelectronic Fabrication 2 ed., Upper Saddle River, New Jersey, United States: Prentice Hall, 2002.
- [2] Sítio em <<http://www.deltamask.nl>>.
- [3] Sítio em <<http://www.microchem.com>>.
- [4] Sítio em <<http://www.vetecquimica.com.br>>.
- [5] DAGATA, J. A.; SCHNEIR, J.; HARARY, H. H.; EVANS, C. J.; POSTEK, M. T.; BENNETT, J. J. *Appl. Phys. Lett.*, v. 56 (20), p. 2001, 1990.
- [6] DAY, H. C.; ALLEEA, D. R. *Appl. Phys. Lett.* v. 62 (21), p. 2691, 1993.
- [7] SNOW, E. S.; CAMPBELL, P. M. *Appl. Phys. Lett.* v. 64 (15), p.1932 (1994).
- [8] TSAU, L.; WANG, D.; WANG, K. L. *Appl. Phys. Lett.* v. 64 (16), p. 2133, 1994.
- [9] SNOW, E. S.; CAMPBELL, P. M. *Science* v. 270, p. 1639, 1995.
- [10] MURANO, P.; ABADAL, G.; BARNIOL, N.; AYMERICH, X.; SERVAT, J.; GOROSTIZA, P.; SANZ, F. *Journal of Applied Physics* v.78 (11), p. 6797, 1995.
- [11] SNOW, E. S.; CAMPBELL, P. M.; PERKINS, K. *Proceedings of the IEEE* v. 85, p. 601, 1997.
- [12] SNOW, E. S.; PARK, D.; CAMPBELL, P. M. *Appl. Phys. Lett.* v. 69 (2), p. 269. 1996.
- [13] IRMER, B.; KEHRLE, M.; LORENZ, H.; KOTTHAUS, J. P. *Appl. Phys. Lett.* v. 71 (2), p. 1733, 1997.
- [14] HUH, C.; PARK, S. J. *J. Vac. Sci. Technol. B* v. 18 (1), p. 55, 1999.
- [15] VULLERS, R. J. M.; AHLKOG, M.; HAESSENDONCK, C. V. *Applied Surface Science* v. 144, p. 584, 1999.
- [16] VULLERS, R. J. M.; AHLKOG, M.; CANNAERTS, M.; HAESSENDONCK, C. V. *J. Vac. Sci. Technol. B*, v. 17 (6), p. 2417, 1999.
- [17] MATSUMOTO, K. *Proceedings of the IEEE* v. 85 (4), p. 612, 1997.
- [18] FUHRER, A.; LUSCHER, S.; IHN, T.; HEINZEL, T.; ENSSLIN, K.; WEGSCHEIDER, W.; BICHLER, M. *Nature* v. 413 (6858) p.822, 2001.
- [19] DELACOUR, C.; CLAUDON, J.; POIZAT, J.-P.; PANNETIER, B.; BOUCHIAT, V.; LAMAESTRE, R. E.; VILLEGIER, J. C.; TARKHOV, M.; KORNEEV, A.; VORONOV, B.; GOL'TSMAN, G. *Appl. Phys. Lett.* v. 90 (19), p. 191116, 2007.

- [20] PINTO, E. S. Nanolitografia por microscopia de varredura por sonda, Dissertação (Mestrado em Física) – UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, 2005.
- [21] SUGIMURA, H.; UCHIDA, T.; KITAMMA, N.; MASUHARA, H., *J. Phys. Chem.*, v. 98 (16), p. 4352, 1994.
- [22] HELD, R.; HEINZEL, T.; STUDERUS, P.; ENSSLIN, K. *Physica E* v. 2, p. 748, 1998.
- [23] LEMESHKO, S.; GAVRILOV, S.; SHEVYAKOV, V.; ROSCHIN, V.; SOLOMATENKO, R. *Nanotechnology* v. 12, p. 273, 2001.
- [24] DENG FENG, K.; QINGGANG, L.; WEILIAN, G.; SHILIN, Z.; XIAOTANG, H. *Ultramicroscopy* v. 105, p. 111, 2005.
- [25] SHEN, Z.; HOU, S.; SUN, H.; ZHAO, X.; XUE, Z. *J. Phys. D: Appl. Phys.* v. 37 p. 1357, 2004.
- [26] SNOW, E. S.; CAMPBELL, P. M. *Physica B* v. 227, p. 279, 1996
- [27] HSU, J. H.; LAI, H.W.; LIN, H.N.; CHUANG, C. C.; HUANG, J. H.; *J. Vac. Sci. Technol. B* V 21 (6), p. 2599, 2003.
- [28] LU, Y.S.; WU, H. I.; WU, S. Y.; MA, Y. R. *Surface Science* v. 601 p. 3788, 2007.
- [29] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56TH Edition, CRC Press, 1976.

3 SENSORES DE GÁS A BASE DE ÓXIDOS METÁLICOS

Neste capítulo, trataremos da análise do uso das barreiras metal-óxido-metal fabricadas por litografia anódica local como sensores de gás. Primeiramente, será apresentada uma introdução onde serão abordados os vários exemplos de sensores de gases a base de óxidos metálicos presentes na literatura. Veremos que esses sensores e suas estruturas são fabricados usando os mais diferentes materiais, técnicas de deposição e forma. Nesse sentido, recentemente a comunidade científica tem se mostrado bastante interessada na busca por esses sensores na escala mesoscópica, com o intuito de obter uma maior integração de dispositivos de diferentes materiais, como também, reduções do tempo de resposta e aumento da sensibilidade. Abordaremos também, o princípio de transdução desses sensores e como as suas diferentes partes e estruturas contribuem na condução elétrica. Na seqüência, falaremos sobre o sistema de mistura dos gases e teste dos sensores.

Como resultado do capítulo, serão apresentados os testes dos sensores de TiO_x e de MoO_x . Esses testes serão realizados em diferentes temperaturas sob uma atmosfera de nitrogênio industrial utilizando como gases testes, neste caso H_2 e CO_2 , em diferentes concentrações. Além disso, curvas de Arrhenius serão realizadas possibilitando o estudo da energia de ativação dos sensores e de suas modificações durante os aumentos da temperatura. Em especial, para o TiO_x iremos realizar testes relativos a sensibilidade em relação a umidade relativa do ambiente. Finalizaremos as análises abordando as sensibilidades dos sensores crescidos pelas diferentes formas de oxidação local anódica estudadas no capítulo 2 – oxidação rápida e oxidação lenta.

3.1 Introdução

A importância da análise da composição de gases está intimamente relacionada com a preocupação crescente em relação aos seguintes tópicos: economia de energia e matérias primas, controle de qualidade, otimização de processos industriais, proteção do meio-ambiente, entre outros. Nesse sentido, a pesquisa, a elaboração e a utilização de sensores de gases têm-se tornado extremamente necessários, uma vez que estes dispositivos permitem o monitoramento de diversos processos químicos e/ou físicos. Além disso, com os recentes avanços tecnológicos, tanto na área de materiais quanto

nos elevados índices de integração, os sensores têm-se tornado cada vez mais sofisticados, atendendo as necessidades de interação destes com os processos onde são essenciais. O desenvolvimento de novos sensores e a aplicação dos já existentes requer um profundo conhecimento dos processos de funcionamento destes. Dentre as características estudadas em um sensor estão: seletividade, sensibilidade, frequência de resposta, estabilidade ao longo do tempo, reprodutibilidade e outras [1,2].

Dentre os diferentes tipos de sensores, os sensores de óxidos metálicos ou óxidos semicondutores, têm atraído um grande interesse por parte da comunidade científica devido as suas aplicabilidades como sensores de gás. Embora esses sensores apresentem alguns problemas – reprodutibilidade, estabilidade, sensibilidade e seletividade – eles possuem um grande potencial de mercado devido principalmente ao baixo custo de produção quando comparado a outros meios de detecção de gases e também, às suas aplicabilidades em diferentes situações [3]. Assim, há uma busca por novos materiais, diferentes formas de preparação e configurações de contato e da forma da região ativa, tendo como finalidade a obtenção de sensores de gás com características adequadas para suas funcionalidades específicas [1-23].

O princípio fundamental de funcionamento destes sensores de óxidos metálicos se baseia na alteração de sua condutividade quando na presença de gases. Uma das possíveis reações leva a uma mudança estequiométrica do semicondutor. Por exemplo, átomos da estrutura do material podem ser retirados para o ambiente ou mesmo átomos do ambiente podem ser adicionados nesta estrutura. Mais comumente, quando se procura sensores com respostas rápidas e principalmente reversíveis, as “reações” que levam a alteração da condutividade dos mesmos são consideradas adsorção e dessorção de gases na superfície do sólido semicondutor. Outro processo que também pode ocorrer é uma troca iônica entre o semicondutor e a atmosfera que o envolve. Neste caso, uma molécula ou átomo adsorvido na superfície do sólido semicondutor pode ser substituído por espécimes da atmosfera [3].

Como mencionado anteriormente, um dos grandes atrativos do uso de óxidos semicondutores na detecção de gases é o baixo custo de produção. No entanto, o grande problema da reprodutibilidade deve ser superado. Essa irreprodutibilidade se deve ao fato de que a sensibilidade destes sensores depende de parâmetros como: estequiometria, resistência intergranular e contatos elétricos, que variam fortemente com os detalhes de preparação. Também, como geralmente estes sensores trabalham a alta temperatura, alterações ou reações irreversíveis com impurezas da atmosfera são

altamente prováveis. Além disso, a seletividade e o tempo de resposta, que dependem de processos catalíticos, um campo a ser muito explorado ainda, pode variar gradualmente em relação aos resultados iniciais. Problemas como esses estão sob investigação em todo o mundo [1-4]. Os recentes avanços no entendimento do funcionamento desses dispositivos através de modelos, juntamente com as pesquisas experimentais, onde são estudados as propriedades dos óxidos semicondutores, formas de preparação dos sensores, entre outros, têm permitido o desenvolvimento de novas aplicações e tecnologias na área de detecção de gases [3].

Devido a essa busca por novas tecnologias e aplicações, a literatura a respeito de sensores de gás a base de óxidos metálicos é bastante extensa e, assim, é possível encontrar informações a respeito das diferentes formas de preparação e também dos diferentes tipos de óxidos metálicos. Dependendo destes parâmetros, esses sensores são sensíveis e seletivos a diferentes gases. Para se ter uma idéia dos diferentes materiais usados, são mostrados abaixo alguns exemplos, citados na literatura, de óxidos metálicos e a quais gases esses óxidos são sensíveis:

$\text{MoO}_3 \rightarrow \text{CO}, \text{NH}_3, \text{NO}_2, \text{NO} \text{ e } \text{C}_3\text{H}_6$ [5];

$\text{SnO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S}, \text{CO}, \text{NO}_2 \text{ e } \text{H}_2$ [6];

$\text{NiO} \rightarrow \text{NO}_2, \text{NH}_3, \text{ e } \text{H}_2$ [7,8];

$\text{TiO}_2 \rightarrow \text{NO}_2, \text{CO}_2, \text{NH}_3, \text{H}_2 \text{ e } \text{alcoóis}$ [9-12];

$\text{WO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{S} \text{ e } \text{SO}_2$ [13,14];

$\text{ZnO} \rightarrow \text{NH}_3, \text{CO} \text{ e } \text{H}_2$ [15,16].

Já as formas mais comuns de preparação podem ser divididas em cerâmicas, filmes finos e filmes espessos onde as técnicas de deposição utilizadas são: sinterização, *sputtering*, CVD – ‘*Chemical Vapor Deposition*’, PVD – ‘*Physical Vapor Deposition*’, deposição sol-gel, cobertura por imersão. Os contatos elétricos são interdigitados, e geralmente, são depositados antes do filme sensível através da técnica de litografia [1-22].

Com os recentes avanços nas áreas de nanociência e microfabricação, tornou-se possível a fabricação e a interligação de nanosensores de óxidos metálicos. Um exemplo amplamente divulgado na literatura é a fabricação e a manipulação de nanofios de óxidos metálicos [23, 24], embora a necessidade de manipulação de nanofios de forma individual impeça qualquer aplicação em larga escala. Também recentemente, um novo processo de fabricação de microsensors foi demonstrado. Utilizando um

micromanipulador, gotas de precursores dos compostos WO_3 , In_2O_3 e SnO_2 foram colocadas entre microeletrodos. Após um tratamento térmico, filmes finos desses compostos, conectados por meio desses microeletrodos, foram utilizados como sensores de gás [25-27].

Neste trabalho, uma nova metodologia de fabricação de micro e nanosensores de óxidos metálicos é proposta. Essa nova metodologia de fabricação é bastante simples baseando-se em dois passos. Primeiramente, é realizada uma litografia óptica, de trilhas metálicas micrométricas com alguns nanômetros de espessura são definidas sobre um substrato isolante, e na seqüência, a técnica de LAO – abordada no segundo capítulo – é utilizada para oxidar a parte central da trilha, formando assim, a parte sensível do sensor [28,29].

Do ponto de vista tecnológico, essa nova metodologia tem fortes pontos positivos. Os nano e microsensores são fabricados já com os contatos elétricos, e desde que otimizada, a LAO pode ser aplicada à vários metais e combinações de metais. Ainda, como discutido no capítulo 2, para o caso dos microsensores, o processo de oxidação rápida pode ser implementado em linhas de produção de processos de microfabricação. Devido a suas pequenas dimensões, os nano e microsensores podem ser aquecidos localmente, levando a uma economia de energia e também possibilitando uma melhor integração de diferentes materiais com o intuito de se obter uma maior seletividade.

3.1.1 O princípio de transdução dos sensores a base de óxidos metálicos.

Nos últimos anos, os sensores de óxidos metálicos vêm sendo otimizados, havendo uma melhora substancial em seus desempenhos. Entretanto, a maioria dos estudos têm sido feitos de forma empírica e assim, muitos esforços vêm sendo realizados, por parte da comunidade científica, com o intuito de explicar os fenômenos envolvidos no processo de transdução desses sensores. Em geral, os óxidos metálicos são materiais policristalinos e mudanças das propriedades elétricas resultam da interação de gases com a superfície do material. Tal fenômeno deve ser entendido e otimizado para uma detecção específica de certas moléculas [1-3].

No entanto, a condutância elétrica de tais materiais depende de diferentes fenômenos que podem ocorrer a diferentes faixas de temperatura. De uma forma geral, a sensibilidade química dos óxidos metálicos envolve etapas de adsorção e dessorção

física e química, reações na superfície, reações catalíticas, reações nas fronteiras de grãos, reações no interior do material (*bulk*) e reações nos contatos elétricos ou eletrodos. A influência desses efeitos pode ser entendida a partir de modelos de modificações nas bandas desses dispositivos semicondutores, com seus diferentes aditivos, defeitos, dopantes, tamanhos de grãos como também contatos elétricos. Mas, o maior interesse nesses materiais surge do fato deles serem capazes de estabelecer, principalmente em altas temperaturas, reações físico-químicas reversíveis, via adsorções e dessorções, com moléculas em suspensão gasosa [1-3].

As propriedades elétricas dos sensores baseados em óxidos metálicos podem ser aproximadas pelo circuito elétrico equivalente ilustrado na figura 3-1. Nessa aproximação, todos os elementos apresentam características resistivas e capacitivas.

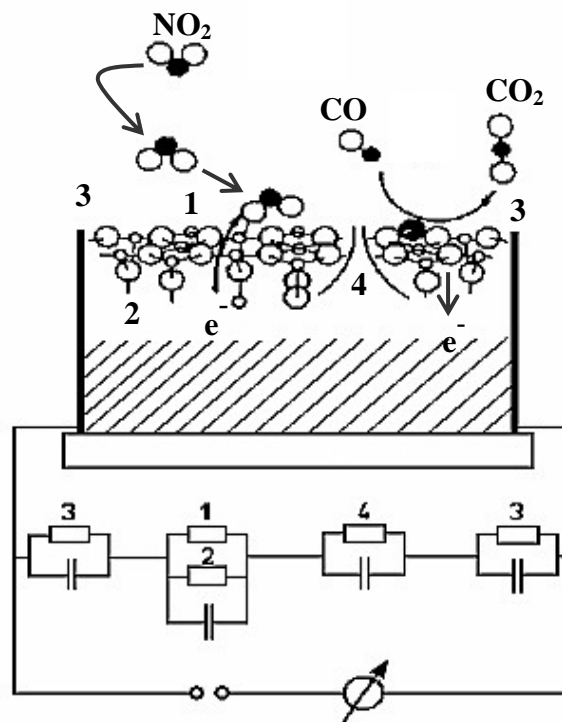


Figura 3-1 Desenho esquemático das diferentes partes envolvidas na transdução de sensores de óxidos metálicos e suas representações em teoria de circuitos. (1) Superfície, (2) *bulk* do óxido, (3) contatos elétricos e (4) interface dos grãos. Adaptado da literatura [1, 2].

Nessa figura, a adsorção de uma molécula de dióxido de nitrogênio na superfície é ilustrada, desta maneira, para um material tipo-n, aprisionando um elétron do material. Juntamente, ocorre uma redução da superfície onde uma molécula de monóxido de carbono promove a dessorção de um átomo de oxigênio liberando um elétron para a

condução. Em atmosferas contendo gases oxidantes, ocorre a oxidação da superfície aprisionando elétrons, ou liberando vacâncias do material. Analogamente, em atmosfera contendo gases redutores, a superfície libera elétrons ou aprisiona vacâncias.

Para se fazer alguma previsão com relação às alterações nas propriedades elétricas do sensor, é necessário saber se o óxido é do tipo-p ou tipo-n, as propriedades dos contatos, o tamanho dos grãos do óxido, assim como a afinidade e a forma de interação das moléculas do gás com os átomos e estruturas presentes no sensor. Desta forma, transições do tipo-n-p podem ocorrer dependendo da depleção da banda nos contatos elétricos e também do tipo de sítio onde ocorre a ligação entre as moléculas gasosas e a superfície do material (podendo modificar tanto os estados doadores quanto os estados aceitadores).

3.1.2 Condução elétrica nos sensores a base de óxidos metálicos.

Embora não exista um modelo definitivo para se explicar a condução nos sensores a base de óxidos metálicos, algumas considerações podem ser feitas a respeito do comportamento condutivo dos mesmos.

Na figura 3-2 são mostrados de forma esquemática os diferentes efeitos na condução dos óxidos metálicos: depleção das bandas do semiconductor devido a sua superfície, depleção da banda nas fronteiras de grãos, comprimento de Debye relativo ao tamanho de grãos e os contatos elétricos.

Para os sensores de gás desenvolvidos neste trabalho, temos condições bastante especiais: os sensores (espessura < 60 nm) e seus contatos metálicos (espessura até 20 nm) são extremamente finos. Considerando a forma de obtenção destes, a LAO, onde a oxidação do metal se dá localmente e não em toda superfície, a granulação do material fica extremamente reduzida. Além disso, as imagens de AFM nos sugerem que não existem fronteiras entre grãos bem definidas. Novos estudos devem ser realizados para se determinar melhor a estrutura destes materiais, como por exemplo, fazendo se o uso de microscopia eletrônica de transmissão.

Dadas essas características dos óxidos metálicos crescidos por LAO, filmes finos e geralmente não estequiométricos com vacâncias de oxigênio, temos uma grande quantidade de estados de superfície e, assim, a depleção das bandas de energia devido a esses estados de superfície se estende por todo, ou por grande parte, do material. Portanto, podemos considerar os estados de superfície desses sensores como sendo os principais responsáveis pela condução elétrica nos mesmos. Além disso, as vacâncias de

oxigênio nos óxidos metálicos geralmente se comportam como portadores tipo-n. Também, devido aos pequenos grãos ou a interconexão destes, no corpo dos óxidos crescidos por LAO, as dimensões intergranulares são menores que o comprimento de Debye. Assim sendo, podemos lançar mão da aproximação de bandas planas nos sensores estudados neste trabalho e considerar as estruturas de bandas dos sensores, crescidos por LAO, como apresentando apenas pequenas, ou mesmo nenhuma, depleções devido às fronteiras de grãos no corpo da região ativa.

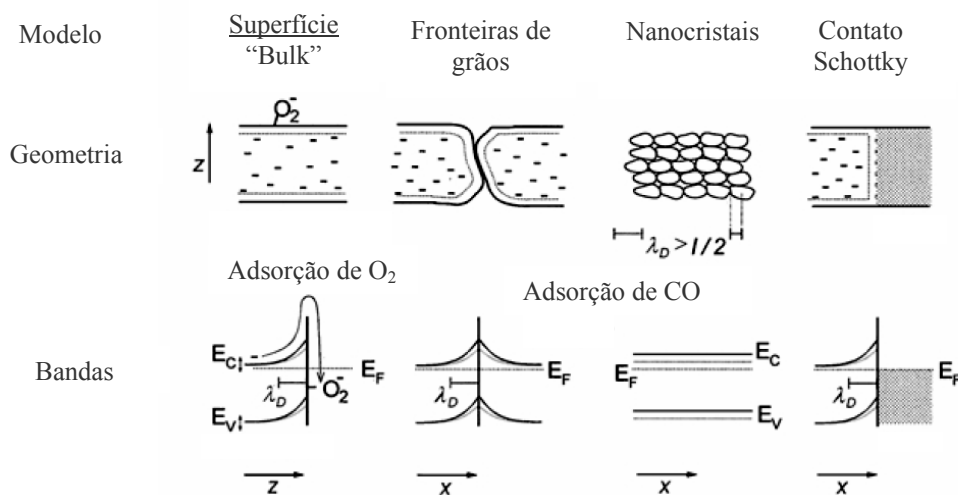


Figura 3-2 Diferentes mecanismos de condução e alterações das bandas sob a ação de agentes oxidantes (O_2) e redutores (CO). São mostradas as geometrias e os diagramas de bandas. Sendo: E_C fundo da banda de condução, E_V topo da banda de valência, E_F energia de Fermi e λ_D comprimento de Debye. As linhas claras contínuas representam a depleção causada por adsorção de gases oxidantes (O_2) ou redutores (CO). Maiores detalhes [2, 30].

Devemos fazer também algumas considerações a respeito da barreira metal-semicondutor: devido a LAO, a barreira de óxido é muito bem definida, de forma que a transição óxido-metal é abrupta, fato esse confirmado pelas curvas $i-v$ retificadoras mostradas nas próximas seções e capítulos. Assim, dependendo das características do metal e de seu óxido, a barreira Schottky irá apresentar uma grande influencia na análise do funcionamento desses sensores. Para se ter uma idéia da altura da barreira Schottky, podemos aproximá-la pela seguinte equação [3]:

$$E_1 = W - \chi_e \quad \text{Eq. 3-1}$$

Onde, E_I é altura aproximada da barreira, W é a função trabalho do metal e χ_e é a elétron afinidade do semiconductor. No entanto, essa análise pode ser dificultada devida a presença dos estados de superfície [31,32] e possíveis alterações na função trabalho do metal em diferentes ambientes [3]. Da mesma forma, a densidade de estados na superfície desses óxidos crescidos por LAO é grande e, portanto, é bem provável que estes estados possam acomodar portadores de carga alterando, assim, a depleção esperada das bandas no contato Schottky.

3.2 Parte experimental

3.2.1 Fabricação dos sensores

Antes de oxidar o centro da trilha, é necessário testar a eficiência e a resolução da sonda durante a execução da LAO. Primeiramente, é realizado um ensaio para otimizar o processo. Desta forma, a umidade relativa do ar, a tensão sonda-amostra, a velocidade de varredura (oxidação lenta), tempo de oxidação (oxidação rápida) e a amplitude de oscilação da sonda são ajustados. Após chegar a um resultado satisfatório, o processo de LAO é efetuado no centro da trilha metálica.

As regiões ativas, que são fabricadas através da LAO, podem apresentar diversas formas. Imagens de AFM de exemplos de aplicação do processo são mostradas na figura 3-3. Durante os processos de oxidação, o sinal de amplitude de oscilação da sonda foi reduzida a 10% do seu valor de oscilação livre. As sondas utilizadas têm constante nominal de mola de 2,5 ou 22 N/m e uma frequência de ressonância de 115 ou 320 KHz. Geralmente, o processo começa a ocorrer com umidades relativas do ar em torno de 45% e, quanto maior essa umidade, maior é a eficiência do processo, aumentando principalmente o alcance lateral da região oxidada ou, de outra forma, para maiores umidades, menores resoluções laterais são obtidas.

De uma forma genérica, para o Mo na oxidação lenta, onde a sonda varre a amostra durante a execução do processo, uma tensão entre 7 a 10 V, juntamente com uma velocidade de varredura que pode variar de 1 $\mu\text{m/s}$ a 20 $\mu\text{m/s}$ são suficientes. Na figura 3-3b temos uma imagem de um exemplo típico de utilização desses parâmetros na realização de algumas linhas lado-a-lado em trilha de Mo. Se essa tensão for aumentada para cerca de 15 V e/ou a velocidade de varredura reduzida para valores de cerca de 0,1 $\mu\text{m/s}$, começa a ser observada uma maior difusão lateral do óxido (Fig. 3-3c). Para a oxidação rápida em Mo podemos utilizar tensões de 10 a 100 V, para as

tensões menores, maiores tempos são necessários, e estes podem chegar a cerca de dezenas de segundos (Fig. 3-3d). No caso de tensões acima de 50 V, podemos obter regiões ativas em tempos de alguns segundos (Fig. 3-3a).

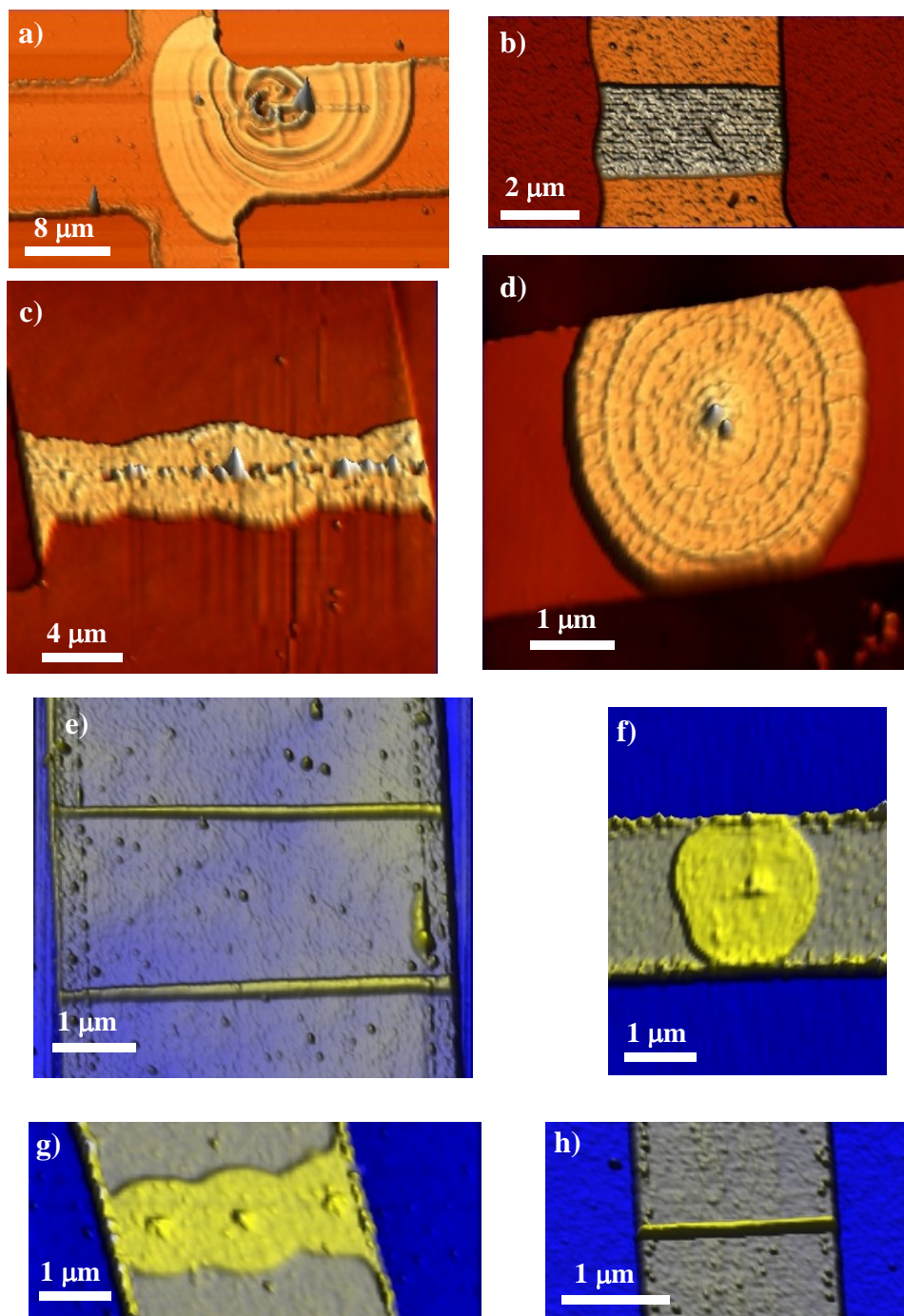


Figura 3-3 Imagens de AFM mostrando sensores obtidos através de LAO: Sensores de MoO_x construídos pelos processos rápido (a) e (d), e lento (b) e (c). Sensores de TiO_x fabricados pelos processos lento (e) e (h), e rápido (f) e (g).

Para o titânio, sob as mesmas condições de umidade, amplitude de oscilação e propriedades da sonda, devemos utilizar maiores tensões e/ou menores velocidades. Para uma oxidação lenta típica, devemos aplicar tensões entre 10 e 30 V com velocidades de varredura menores que 10 $\mu\text{m/s}$ (Fig. 3-3e e 3-3h). Para a oxidação rápida, devemos utilizar tensões entre 40 e 100 V durante tempos que podem chegar a 10 min (Fig. 3-3f e 3-3g).

Pode-se estimar a estequiometria dos óxidos criados através de uma comparação das razões entre a espessura da trilha de metal e a espessura do sensor, com os valores apresentados na tabela 2-4 do capítulo anterior. Supondo que o óxido difundiu verticalmente até o substrato, o que é bastante razoável, considerando que os sensores apresentaram uma alta resistividade. Ou seja, não há possibilidade de existir uma fina camada de metal entre o substrato e a parte oxidada da trilha, pois nesse caso, fugas de corrente seriam observadas e, portanto, os sensores apresentariam uma menor resistência. Assim, para o Mo as razões (para ambas as oxidações rápida e lenta) são de aproximadamente 3, ou seja, a maior parte do óxido formado é o MoO_3 , como mostrado nos resultados analisados no capítulo 2. No caso do Ti, as razões (oxidações rápida e lenta) podem variar de 1,3 a 2, estando a estequiometria entre TiO e TiO_2 , o que também condiz com os resultados obtidos na literatura [33].

3.2.2 Teste dos sensores

Para testar os sensores é utilizada uma câmara com aquecimento, construída no próprio Departamento de Física da UFMG, acoplada a dois controladores de fluxo MFC – ‘*Mass Flux Control*’ que misturam os gases. A saída da câmara pode estar ligada a uma bomba mecânica de vácuo ou ao ambiente. As medidas elétricas são realizadas por um eletrômetro da Keitlhey modelo 6517A. Um esquema do sistema de testes está ilustrado na figura 3-4.

Para facilitar a coleta de dados, todo o sistema está automatizado, e durante o experimento, rampas de aquecimento e controle do fluxo de gases podem ser programados através do computador.

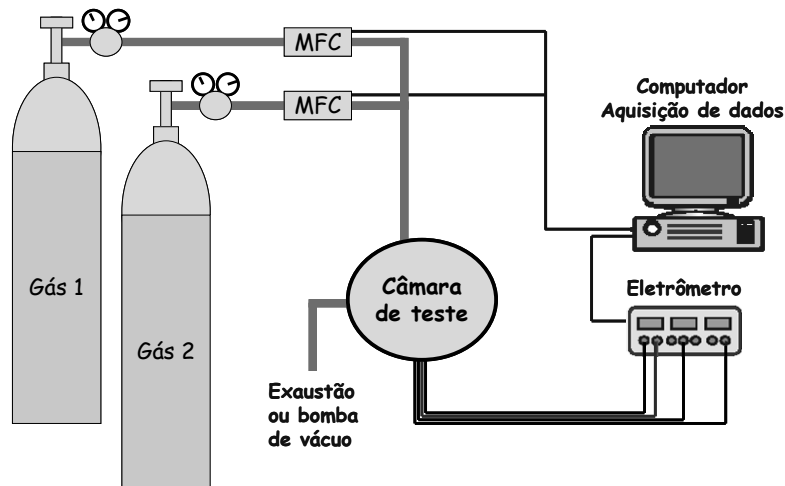


Figura 3-4 Desenho esquemático do sistema de teste dos sensores.

3.3 Resultados e discussões

Nesta seção, iremos apresentar os testes com os sensores de MoO_x e TiO_x . Em ambos os materiais foram testadas a sensibilidade e tempo de resposta à CO_2 e H_2 como gases testes, diluídos em uma atmosfera de nitrogênio industrial (ar seco). Foram variadas, principalmente, a concentração desses gases e a temperatura de operação dos sensores. Para o caso específico do TiO_x , fizemos curvas $i-v$ em atmosfera ambiente e em atmosfera seca, afim de averiguar a sensibilidade desses sensores à umidade. Também analisamos a energia de ativação dos sensores através da curva de Arrhenius [3,34-36], onde a energia de ativação pode ser extraída da inclinação da curva logarítmica da corrente em função do inverso da temperatura absoluta. Desta maneira, usando a equação de Arrhenius:

$$I(T) \propto \exp(E_A / k_B T) \quad \text{Eq. 3-2}$$

Onde, $I(T)$ é a corrente em função da temperatura, E_A é a energia de ativação do material e k_B a constante Boltzmann.

Outro fato importante foi análise da reprodutibilidade de fabricação dos sensores, e como será mostrado a seguir, muito ainda deve ser feito nesse sentido. Para que se possa realizar uma boa análise, e também obter um melhor direcionamento da aplicação de uma melhor reprodutibilidade, deve ser realizado uma micro- ou nanocaracterização dos óxidos metálicos, principalmente por microscopia eletrônica de

transmissão, a respeito de aspectos como: cristalinidade, estequiometria, estabilidade do metal, do óxido e da interface metal-óxido, dentre outros.

Para a medida de sensibilidade de sensores de gás a base de óxidos metálicos, é possível encontrar na literatura várias formas diferentes. Entretanto, aqui neste trabalho, calcularemos a sensibilidade como sendo:

$$S = 100 \left| \frac{I_0 - I_{gás}}{I_0} \right| \quad \text{Eq. 3-3}$$

Onde I_0 e $I_{gás}$ são respectivamente a corrente de base na presença de nitrogênio industrial e a corrente quando na presença do gás teste. Desta forma, se durante os testes tivermos uma redução da corrente a zero, a sensibilidade será no máximo 100. De outro modo, quando tivermos um aumento da corrente, a sensibilidade poderá assumir qualquer valor.

3.3.1 Sensores de TiO_x .

Para os testes com TiO_x , várias amostras foram preparadas utilizando tanto a oxidação lenta quanto oxidação rápida, variando os parâmetros de fabricação dentro dos intervalos explicitados na secção 3.2.1. Utilizando a razão das alturas óxido/metal para caracterizar a estequiometria [33], estes apresentam valores de x podendo variar de 1,3 até 2, dependendo dos parâmetros de oxidação e da qualidade do filme metálico depositado. Desta maneira, fica evidente a presença de vacâncias de oxigênio na estrutura, sendo que essas vacâncias atuam como portadores tipo-n [3,33]. Também, levando em consideração a equação 3-1 e os valores $W_{Ti} = 4,3$ eV [31] e $\chi_{eTiO_2} \sim 3,9$ eV [37], temos como primeira aproximação para altura em energia da barreira na interface TiO_2 -Ti o valor de $\sim 0,4$ eV. Esta altura da barreira Schottky (pequena depleção da barreira) e as vacâncias de oxigênio (dopantes tipo-n) reforçam o caráter tipo-n dos sensores de TiO_x .

Embora todas as amostras testadas apresentassem um comportamento muito próximo, não foi possível estabelecer uma relação direta entre os parâmetros de fabricação com propriedades dos sensores. Desta forma, entre um sensor e outro, podemos observar diferentes estabilidades e sensibilidades. Entretanto, foi possível obter alguma diferença de sensibilidade com relação à detecção de H_2 , quando

comparamos uma oxidação rápida com uma oxidação lenta, realizadas em amostras que sofreram um mesmo processo de fotolitografia.

Primeiramente, foram realizadas curvas $i-v$ à temperatura ambiente em atmosfera ambiente com uma umidade relativa de cerca de 50% e em atmosfera seca. O resultado pode ser visualizado na figura 3-5a, e para tornar os dados comparáveis, a curva realizada em atmosfera seca foi multiplicada por 10 (curva vermelha). Analisando as curvas vemos que esse sensor de TiO_x apresenta uma condutividade cerca de 15 vezes maior em atmosfera úmida em relação à uma atmosfera seca. Além disso, podemos observar também que a interface metal-semicondutor é bem definida, devido ao comportamento retificador nos dois sentidos (barreira Schottky). Caso a interface TiO_x -Ti fosse contínua, teríamos um contato ôhmico, pois, a medida que fossem aumentando as vacâncias de oxigênio na transição semicondutor-metal, maior seria a quantidade de portadores tipo-n, possibilitando um melhor contato pela anulação da depleção das bandas de energia na interface.

No entanto, quando realizamos o primeiro aquecimento em nitrogênio industrial das linhas de TiO_x , observamos que, por volta dos 150 °C, ocorre uma transição na condutividade dos sensores (na seção seguinte veremos que o mesmo comportamento é apresentado pelo MoO_x). Acreditamos que tal efeito seja devido à dessorção de água na superfície do óxido metálico, como já apontado na literatura como uma das razões para as alterações da condutividade em WO_3 [34] durante o primeiro processo de aquecimento.

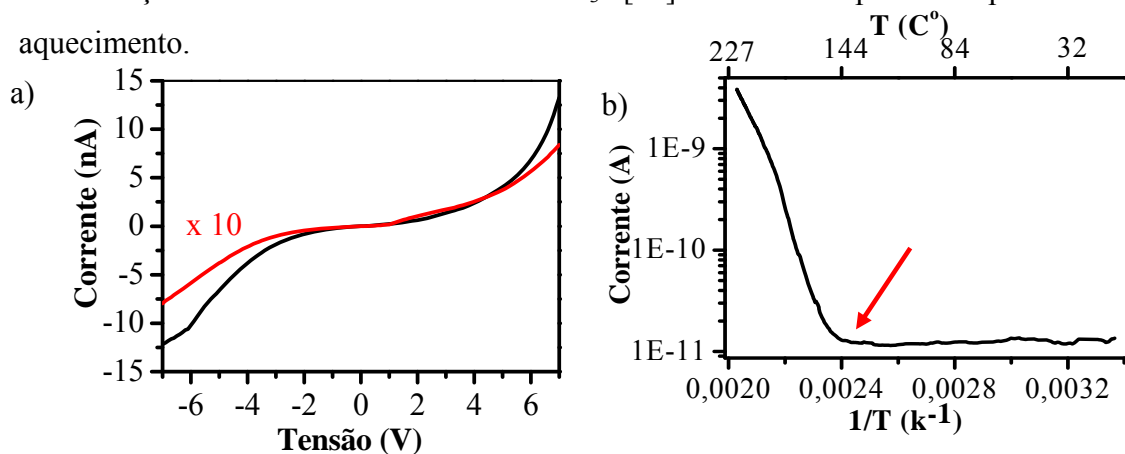


Figura 3-5 a) Curvas $i-v$ típicas de sensores de TiO_x à temperatura ambiente em atmosfera úmida (preto) e seca (vermelha) multiplicada por 10. b) Curva da corrente em escala logarítmica em função do inverso da temperatura absoluta de sensores de TiO_x durante o primeiro aquecimento – curva de Arrhenius. A seta vermelha indica uma alteração no comportamento da condutividade em torno de 150 °C.

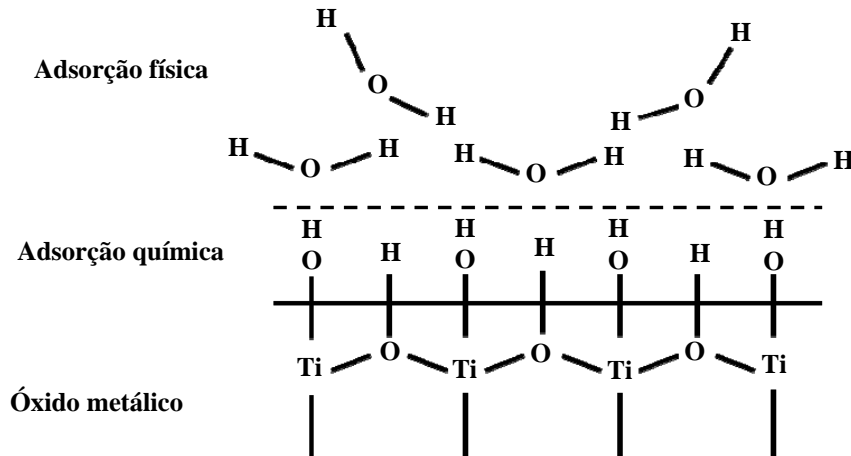


Figura 3-6 Esquema da adsorção física e química de água sobre a superfície de óxidos metálicos

Assim, à temperatura ambiente, quando secamos a atmosfera, temos uma redução da condutividade do material e, durante o primeiro processo de aquecimento, provavelmente devido à saída de água da superfície, temos um aumento da condutividade. Em outras palavras, temos dois processos aparentemente iguais, saída de água da superfície, que aumentam e diminuem a condutividade do material. Para que possamos explicar o que está ocorrendo, devemos nos lembrar dos dois possíveis processos de adsorção de água na superfície desses óxidos. Primeiro, a temperatura ambiente e em atmosfera úmida, é observado uma adsorção física de água sobre a superfície, também conhecida como camada de contaminação, que, como explorado no capítulo anterior, é essencial para que o LAO ocorra. Segundo, temos a adsorção química de água criando uma superfície hidroxilada onde OH^- é atraído pelo cátion do óxido e o H^+ é atraído pelo oxigênio do óxido [3]. Um esquema desses dois processos de adsorção pode ser visualizado na figura 3-6. Quando o óxido está em uma atmosfera úmida, a camada de contaminação ou adsorção física, devido a alta polaridade das moléculas de água, diminui a energia associada à adsorção química de outros grupos na superfície. Desta maneira, estados de superfície são temporariamente criados, injetando elétrons na banda de condução do material, aumentando assim, a condutividade do óxido. Portanto, na ausência de umidade, esses elétrons não são injetados na banda de condução e um aumento da resistência é observado. Da mesma forma, quando o óxido é aquecido acima de $150\text{ }^\circ\text{C}$, energia suficiente é dada às moléculas na superfície para que

ocorra a dessorção dos OH^- e/ou dos H^+ e, novamente, surjam estados de superfície, aumentando a condutividade do óxido.

Continuando os testes com os sensores de TiO_x , estes foram submetidos a várias concentrações de H_2 e CO_2 em atmosfera de nitrogênio industrial a diferentes temperaturas. Nas figuras 3-7a e 3-7b temos dois diferentes sensores de TiO_x , amostra 1 e amostra 2 respectivamente, onde os parâmetros de fabricação e geométricos dos sensores estão explicitados abaixo:

- Amostra 1

Espessura do filme: 9 nm.

Parâmetros de fabricação: Velocidade 10 $\mu\text{m/s}$, Rh 65% e tensão 15 V.

Dimensões do sensor: 13 nm x 130 nm x 3 μm .

- Amostra 2

Espessura do filme: 7 nm.

Parâmetros de fabricação: Velocidade 110 nm/s, Rh 65% e tensão 8 V.

Dimensões do sensor: 11 nm x 110 nm x 4,5 μm .

Algumas respostas dos sensores são mostradas nas figuras 3-7c e 3-7d. Nestes casos, a tensão aplicada foi de 1 V e os sensores foram submetidos à seqüência de testes de três pulsos consecutivos de 1,7% de H_2 diluído em nitrogênio comercial em três diferentes temperaturas, (237 °C – linha vermelha; 215 °C – linha preta; e 190 °C – linha azul). Na figura 3-7e podemos visualizar o resultado da aplicação de três pulsos consecutivos de 1,7% de CO_2 em nitrogênio industrial, na amostra 1, nas mesmas três diferentes temperaturas explicitadas acima. As curvas de Arrhenius de ambas as amostras podem ser visualizadas na figura 3-7f. Em vermelho, temos os ajustes das curvas de acordo com a linearização da equação 3-2. Para amostra 1, temos duas curvas (em azul), a de maior corrente foi obtida após uma seqüência de testes e a de menor corrente foi realizada após uma nova seqüência de testes.

Quando comparamos a resposta do sensor de TiO_x aos dois diferentes gases, CO_2 e H_2 , vemos claramente o comportamento tipo-n desse material. Pois, quando o sensor é exposto à CO_2 (oxidante) temos um aumento da resistência, e quando exposto à H_2 (reduzidor) observamos uma redução da mesma. O processo de adsorção de CO_2 envolve uma interação do átomo de oxigênio deste com a superfície do óxido, limitando o movimento de um elétron de condução. Do mesmo modo, quando na presença de H_2 ,

a superfície do oxido é reduzida pela dessorção de um átomo de oxigênio, injetando um elétron de condução no material.

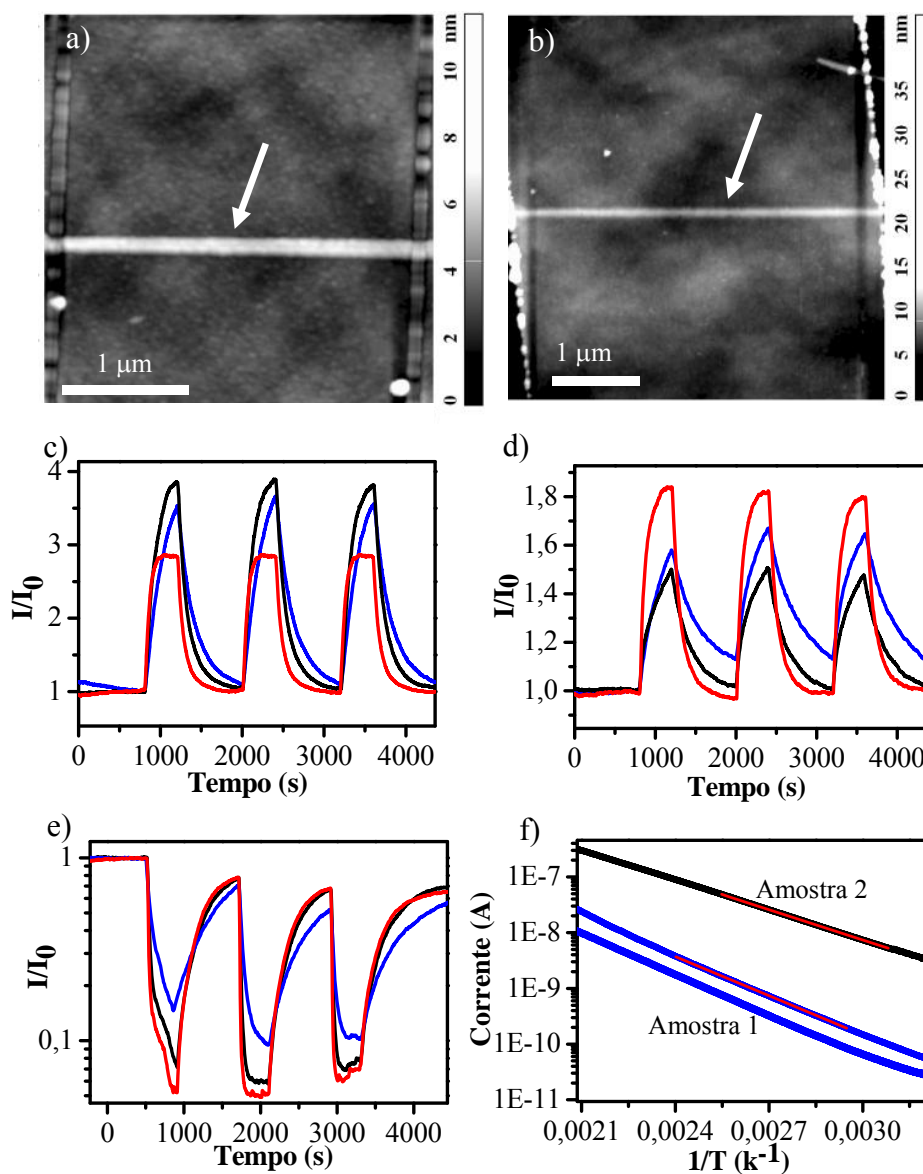


Figura 3-7 a) Imagem de AFM do sensor na amostra 1. b) Imagem de AFM do sensor na amostra 2. Região ativa indicada. Resposta dos sensores a 1,7% de H_2 em nitrogênio industrial em três diferentes temperaturas (237 °C – linha vermelha; 215 °C – linha preta; e 190 °C – linha azul), em (c) sensor da amostra 1 e em (d) sensor da amostra 2. e) Resposta do sensor da amostra 1 a 1,7% de CO_2 em nitrogênio industrial nas mesmas três diferentes temperaturas. f) Curva de Arrhenius dos dois dispositivos, amostra um em azul e amostra dois em preto. Linhas vermelhas mostrando as retas ajustadas em ambos os dispositivos.

Apesar dos diferentes parâmetros de fabricação, sendo a amostra 1 fabricada com maior velocidade de varredura e maior tensão, topograficamente, os sensores tem características muito próximas. No entanto, observando a curva de resposta em relação a H_2 , fica claro que a amostra 1 possui uma maior sensibilidade. Utilizando o processo descrito no apêndice, podemos melhor estimar a sensibilidade e os tempos de resposta e de recuperação dos sensores. Na tabela 3-1 podemos visualizar os vários parâmetros envolvendo as curvas de resposta dos sensores. Analisando os dados da tabela, vemos que a amostra 1, além de apresentar maior sensibilidade em relação à amostra 2, também apresenta menores tempos de resposta e tempos de recuperação. Essas melhores qualidades observadas na amostra 1 podem estar relacionadas com o fato do filme metálico desta ser um pouco mais espesso e, portanto menos suscetível ao efeito da contaminação orgânica deixada pelo processo de microfabricação e, também a uma menor razão em volume de óxido natural em relação ao metal. Ao mesmo tempo, a linha de óxido parece estar mais bem definida na amostra 1, apresentando uma interface metal-semicondutor mais abrupta, e como consequência uma menor corrente de base em relação à amostra 2 foi observada. Outra consideração importante pode ser levantada quando comparamos a energia de ativação das duas amostras (extraída da Fig 3-7f). A amostra 1 possui uma energia de ativação de ~ 450 meV, ficando um pouco acima dos 350 meV da amostra 2, e, portanto, os estados disponíveis para condução nesta amostra estão a uma energia mais profunda na estrutura de bandas. Acreditamos que essa maior energia de ativação, juntamente com uma maior resistência, na amostra 1, levam a uma maior influência do gás teste na condutividade do dispositivo. Colaborando assim, para essas melhores qualidades no sensor da amostra 1.

	Amostra 1 (H_2/N_2)			Amostra 2 (H_2/N_2)			Amostra 1 (CO_2/N_2)*		
Temperatura ($^{\circ}C$)	190	215	237	190	215	237	190	215	237
Corrente de base (nA)	25	40	81	60	140	300	16	23	43
Sensibilidade $\pm 5\%$	4,3	4,1	2,9	1,8	1,6	1,8	11	17	20
Resposta (s) $\pm 10\%$	810	500	210	810	770	320	≥ 400	200	150
Recuperação (s) $\pm 10\%$	910	650	420	2000	910	430	≥ 1000	850	700

Tabela 3-1 Dados relativos ao ajuste das curvas de resposta dos dois dispositivos. *Dados coletados diretamente da curva.

O resultado dos testes realizados com o sensor de TiO_x à CO_2 estão mostrados na figura 3-7e. Analisando esta figura, juntamente com os dados da tabela 3-1, vemos que o sensor de TiO_x apresenta uma melhor sensibilidade, um menor tempo de resposta e um maior tempo de recuperação à CO_2 quando comparado a H_2 . Além disso, após a exposição a CO_2 , o sensor de TiO_x tem sua corrente de base reduzida, isto devido a sua baixa durabilidade, nessa atmosfera rica em CO_2 , a medida que o sensor vai sendo testado.

Essa durabilidade depende da robustez das partes que compõem o sensor – estrutura do óxido, condutividade do filme de metal e interface óxido-metal – em relação à temperatura, à atmosfera de trabalho e, também, ao gás que se deseja detectar. Assim, o sensor pode perder sua sensibilidade após certo período de tempo, chegando a apresentar resposta por dezenas de horas para as temperaturas mais baixas ($< 90\text{ }^\circ\text{C}$) e por poucas horas em temperaturas mais elevadas ($\sim 330\text{ }^\circ\text{C}$). Por exemplo, nas figuras 3-7c e 3-7d juntamente com os dados da tabela 3-1, vemos que justamente os últimos testes realizados (na amostra 1 – curva vermelha e na amostra 2 – curva azul) apresentaram as menores sensibilidades. Além disso, analisando a figura 3-7e, para cada temperatura, a primeira redução da corrente, devida a exposição a CO_2 , o sensor de TiO_x apresenta uma curva bem característica e diferente da resposta aos pulsos seguintes. E, por conseqüência, o sensor tem sua corrente de base reduzida. Por outro lado, as curvas de resposta seguintes apresentam uma boa reprodutibilidade. Mostrando que uma melhor estabilidade e durabilidade podem ser obtidas se o sensor for submetido a um tratamento térmico com CO_2 à temperatura de trabalho deste. Do mesmo modo, na figura 3-7f, temos duas curvas de Arrhenius da amostra 1, uma realizada algumas horas após a outra – neste caso horas de uso do sensor, sendo que o resultado de maior corrente (linha preta) foi a primeira a ser realizada. Vemos claramente que, apesar da energia de ativação ter se mantido constante, houve uma redução expressiva na corrente. Observando as curvas presentes na figura 3-8a fica mais bem esclarecido esse efeito de baixa durabilidade. O detalhe mostra uma curva $i-v$ de uma trilha metálica vizinha a um sensor antes dos testes destes. Vemos que o contato na trilha é ôhmico. Mas após alguns testes (curva preta) esta trilha passa a se comportar também como um material de alta resistência. Mesmo assim, quando comparamos as curvas $i-v$ da trilha com as do sensor após os testes, vemos que o sensor ainda apresenta uma resistência cerca de dez vezes maior que a do filme. Para se ter certeza do efeito do gás teste na condutividade do filme, na figura 3-8b é mostrada uma curva de

sensibilidade do filme. Esse teste foi realizado a 190 °C com cerca de 5% de H₂ em nitrogênio industrial e, durante o teste, a corrente no filme chegou a variar 4%. Com base nessas informações, acreditamos que esses filmes finos de Ti se oxidam à medida que o sensor vai sendo testado.

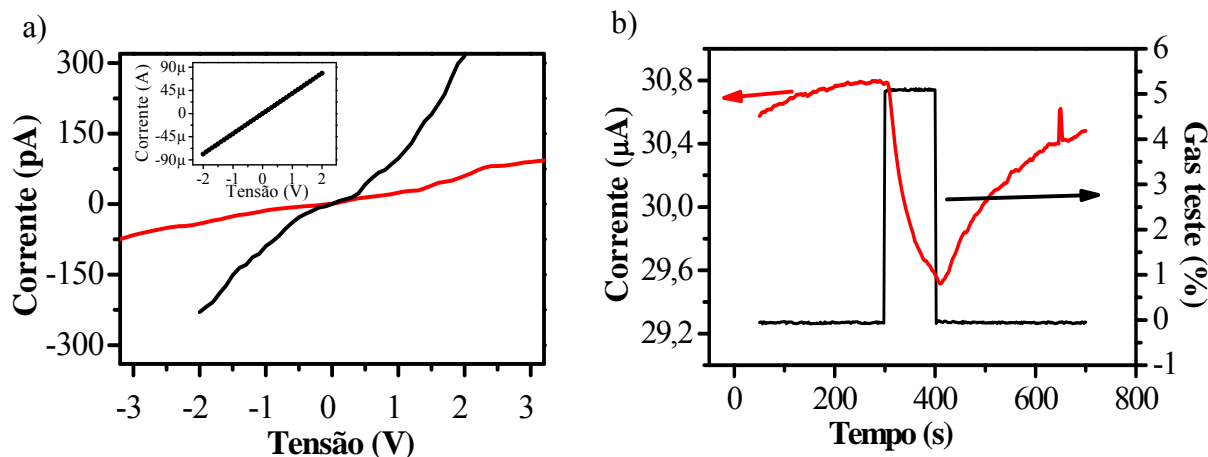


Figura 3-8 a) Curvas *i-v* de um sensor de TiO_x (vermelha) e do filme de Ti (preta) vizinho a ele após algumas horas de testes. No detalhe é mostrada a curva *i-v* do filme antes dos testes. b) Teste de um filme de Ti a um pulso com 5% de H₂ em nitrogênio industrial realizado a uma temperatura de 190 °C

Nos testes mostrados até agora, as concentrações de gás teste eram muito elevadas, sendo que na maioria dos casos, há um maior interesse pela detecção de pequenas concentrações dos gases testes. Nesse sentido, procedemos aos experimentos com pequenas concentrações dos gases testes na amostra 1. O resultado pode ser visualizado na figura 3-9. À esquerda, na figura 3-9a, o gás teste utilizado foi o H₂ e o sensor apresentou uma sensibilidade para concentração de cerca de até 340 ppm a uma temperatura de 190 °C. À direita, fig. 3-9b, o gás teste utilizado foi o CO₂ e o sensor apresentou uma sensibilidade para concentração de cerca de até 800 ppm à mesma temperatura de 190 °C. Diretamente pela visualização da figura, para os testes com CO₂, o sensor apresentou uma boa sensibilidade, um tempo de resposta maior que 400 s e um tempo de recuperação maior que 800 s, sendo que, durante o pulso a corrente somente se estabilizou no patamar mais baixo a partir do terceiro pulso. Igualmente, após cada pulso, a corrente de base não retornou ao seu valor anterior ao pulso. Do

mesmo modo, no final dos testes, a recuperação não foi total, sendo que a corrente de base no final dos quatro pulsos de CO₂ chegou a pouco mais de 60% da inicial.

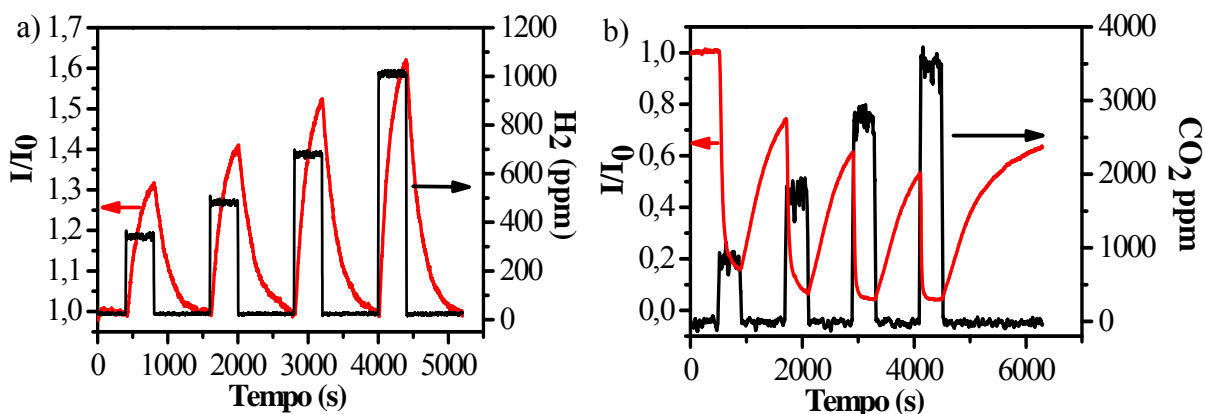


Figura 3-9 Curvas de resposta de sensores de TiO_x realizados a uma temperatura de 190 °C a pequenas concentrações de a) H₂ e b) CO₂ em nitrogênio industrial.

O resultado mais interessante foi o apresentado a pequena quantidade de H₂ e utilizando os ajustes, como demonstrado no apêndice, construímos a tabela 3-2. Como este teste foi realizado a temperatura constante, é esperado que os tempos de resposta e os tempos de recuperação não dependam das concentrações de gás teste. Quando comparamos os ajustes destes valores para as diferentes concentrações, vemos que realmente eles estão muito próximos. Calculando então os tempos de resposta e recuperação médios com seus respectivos desvios, temos que o tempo de resposta foi de 600 s com erro de 4% e o tempo de recuperação 730 s com erro de 5%. Mostrando aqui novamente, a robustez do ajuste empírico apresentado no apêndice.

Gás teste (ppm)	340	470	680	1020
Sensibilidade ± 5%	36	45	58	67
Resposta (s) ± 10%	630	580	610	570
Recuperação(s) ± 10%	670	780	740	710

Tabela 3-2 Dados relativos ao ajuste das curvas de resposta da figura 3-9a de acordo com o proposto do apêndice.

Analisando a curva da corrente normalizada versus a concentração de H₂ (Fig. 3-10) vemos que a relação é aproximadamente linear até por volta de 800 ppm de H₂ concordando com o resultado apresentado na literatura [29]. Quando chegamos a cerca de 1000 ppm, este sensor, claramente deixa de apresentar essa relação linear. O que nos sugere que o sensor parece começar a saturar quando aumentamos a concentrações acima deste valor.

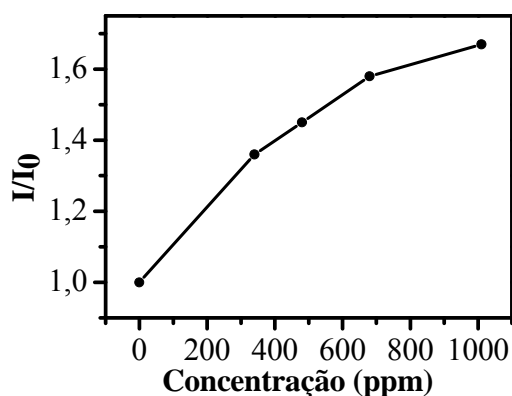


Figura 3-10 Corrente relativa versus concentração de H₂ em nitrogênio industrial em um sensor de TiO_x para as curvas de resposta mostradas na figura 3-9.

O próximo passo foi estudar a influência do tamanho dos sensores de TiO_x na sensibilidade quanto a H₂. Utilizamos as diferentes formas de preparação (sonda em movimento – oxidação lenta – ou ainda nanosensor e sonda parada – oxidação rápida – e microsensor) para modificar as dimensões de comprimento de contato e comprimento de condução. O comprimento de contato é a largura da trilha metálica w , ou o comprimento da interface metal-óxido, e o comprimento de condução seria a distância entre os contatos elétricos L , ou comprimento da linha de óxido. Desta forma, podemos tratar a resistência elétrica do sensor como dada por:

$$R = \rho_s \frac{L}{w} + \rho_l \frac{1}{w} \quad \text{Eq. 3-4}$$

Onde ρ_s seria uma resistividade da superfície com dimensão de Ohm e ρ_l seria uma resistividade de contato da interface tendo dimensão de Ohm vezes metro. Analisando a equação 3-4, vemos que, dependendo dos valores de comprimento e das resistividades, diferentes fatores geométricos irão influenciar no valor de resistência. Do mesmo modo,

dependendo de qual resistividade sofre maior alteração quando na presença de diferentes gases, diversos valores de sensibilidades poderão ser obtidos.

Com o intuito de se aplicar esse raciocínio, foram construídos dois sensores em um mesmo substrato, ou melhor, por uma trilha da mesma amostra, assim, as duas trilhas metálicas têm a mesma espessura de 11 nm e, como passaram pela mesma etapa de fotolitografia, possuem as mesmas propriedades condutivas. A amostra que chamaremos de micro sensor foi crescida aplicando se uma tensão de 60 V durante 500 s em uma umidade relativa do ar de 60%. As dimensões do micros sensor são de 3 μm de comprimento, 3 μm de contato elétrico e 17 nm de altura. O nanosensor foi obtido utilizando uma velocidade 100 nm/s, *Rh* 60% e tensão 13 V e suas dimensões são 170 nm de comprimento, 7 μm de contato elétrico e 17 nm de altura. Desta forma, em ambos os sensores, temos o mesmo material com uma razão de altura óxido/metal de 1,54, que está próxima da razão 1.8 da estrutura rutila do TiO_2 [33].

As curvas de resposta destes dois sensores estão esboçadas na figura 3-11 a 1,5% de H_2 em nitrogênio industrial a uma temperatura de 190 °C, em vermelho temos o micros sensor e em preto o nanosensor. A corrente de base do micros sensor ficou em 10 pA e a do nanosensor em 250 pA. Analisando a figura, vemos que o nanosensor apresentou uma sensibilidade cerca de quatorze vezes maior que o micros sensor.

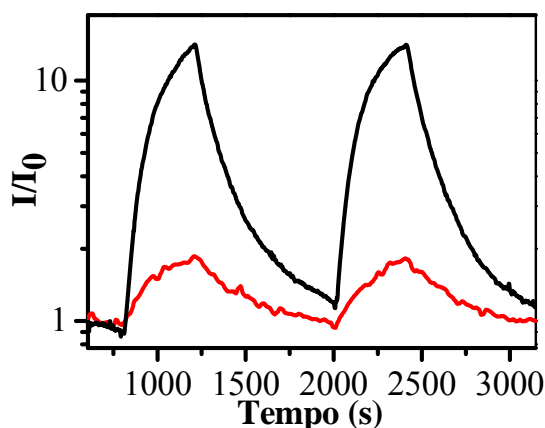


Figura 3-11 Curvas de resposta para o micros sensor (vermelho) e para o nanosensor (preto) à 1,5% de H_2 em nitrogênio industrial a 190 °C.

Agora, vamos olhar para a equação 3-4 juntamente com as dimensões dos dois sensores. Temos que o micros sensor tem o primeiro termo da equação 33 vezes maior que o do nanosensor, enquanto que a resistência de contato do micros sensor é somente 2

vezes a do nanosensor. Como a resistência do sensor aumentou 25 vezes (valor entre 33 vezes do primeiro termo e 2 vezes do segundo) vemos que os dois termos da equação contribuem significativamente para resistência total do dispositivo. Deste modo, o microsensor, quando comparado ao nanosensor, apresenta uma resistência devida à superfície bem mais significativa que a dos contatos metal-óxido. Como este apresentou uma menor sensibilidade, temos que os sensores de TiO_x aqui estudados apresentam uma maior sensibilidade nos contatos elétricos. Então, a detenção de H_2 é feita principalmente pela alteração da barreira Schottky.

3.3.2 Sensores de MoO_x .

Para os testes com MoO_x , várias amostras foram preparadas utilizando tanto a oxidação lenta quanto oxidação rápida, variando os parâmetros de fabricação dentro dos intervalos explicitados na secção 3.2.1. Entretanto, para a aplicação da LAO em Mo, não foi possível estabelecer uma linha fina estável sem a presença de fuga de corrente. Nos casos em que foram obtidas linhas sem fuga, as linhas se alargavam já na primeira aplicação de tensão. Aumentando assim, o comprimento de condução do sensor e conseqüentemente sua resistência elétrica. Mesmo os sensores mais largos não resistiam à aplicação de tensão em atmosfera úmida, impossibilitando, por exemplo, a realização dos testes de umidade, como feito para os sensores de TiO_x . De acordo com o relatado no capítulo 2, o Mo pode ser oxidado por LAO com tensões bem menores que o Ti. Como o processo de alargamento dos sensores nada mais é que uma oxidação do metal próximo a interface metal-óxido, essa oxidação durante os testes com ambiente úmido era esperada no Mo. Utilizando a razão das alturas óxido/metal para caracterizar a estequiometria [33], estes apresentam valores bem próximos de 3,1, dependendo, no entanto, dos parâmetros de oxidação e da qualidade do filme metálico depositado. Deste modo, levando em consideração a equação 3-1 e os valores $W_{Mo} \sim 4,6$ eV [31] e $\chi_{eMoO_3} \sim 2,2$ eV [37], temos, como primeira aproximação para altura em energia da barreira MoO_3 -Mo, o valor de $\sim 2,3$ eV. Vemos que este valor é bem maior que os 0,4 eV do TiO_2 e, como conseqüência desse alto valor, temos uma maior depleção das bandas no MoO_x . Como o gap no MoO_3 é de $\sim 2,8$ eV [38], temos que a distância entre a banda de valência e a energia de Fermi, na ausência de estados de superfície, é de 0,5 eV, facilitando, assim, um comportamento tipo-p na interface metal-óxido. Conseqüentemente, para sensores com essa característica, é mais fácil observarmos uma transição do tipo-n-p. Inclusive, esse comportamento já fora relatado para filmes de

MoO₃ [5]. Deste modo, as vacâncias de oxigênio presentes no material são responsáveis pelo caráter tipo-n, e a barreira Schottky, juntamente com a forma com que os gases interagem na superfície do sensor, possibilitam um comportamento tipo-p.

Procedendo aos testes dos sensores, que podem ser visualizado na figura 3-12, como no caso do TiO_x, o sensor de MoO_x foi testado com pulsos de H₂ (Fig. 3-12a) e CO₂ (Fig. 3-12b) em três diferentes temperaturas, com concentrações respectivamente de 1,7% e 8% em nitrogênio industrial.

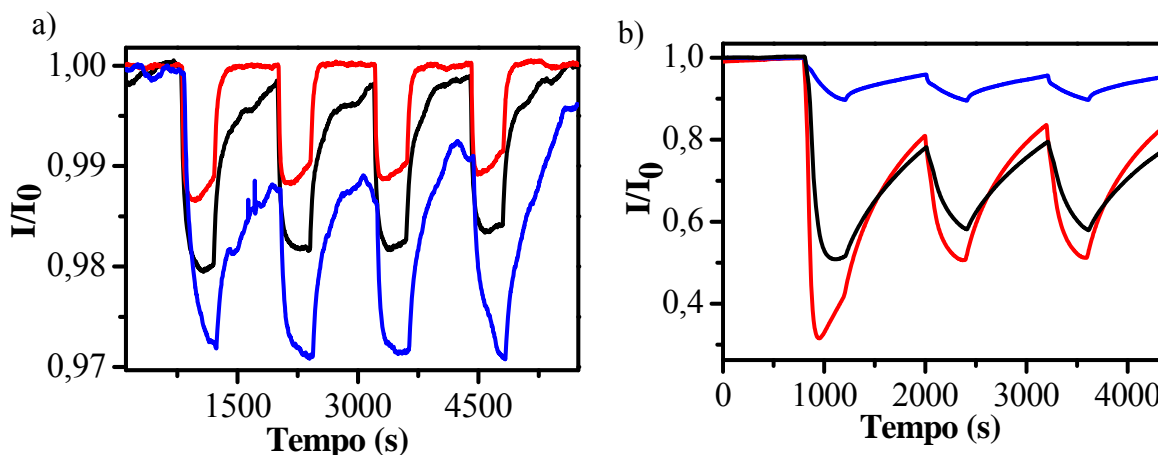


Figura 3-12 Resposta do sensor de MoO_x em três diferentes temperaturas em nitrogênio industrial. a) Gás teste – 1,7% de H₂ em nitrogênio industrial (237 °C – linha vermelha, 191 °C – linha preta e 145 °C – linha azul). b) Gás teste – 8% de CO₂ (329 °C – linha vermelha, 284 °C – linha preta e 237 °C – linha azul).

Com H₂, os testes foram realizados a 145 °C – curva azul, 190 °C – curva preta e 237 °C – curva vermelha. As correntes de base observadas foram respectivamente de 100 nA, 220 nA e 340 nA. Analisando as medidas, vemos que o sensor teve a corrente diminuída quando na presença de H₂. Como o H₂ apresenta propriedades redutoras, na presença deste gás, o sensor apresentou um comportamento tipo-p. Também vemos que a sensibilidade é bastante baixa e diminui com o aumento da temperatura. Para maiores temperaturas, essa sensibilidade praticamente desaparece. Já o tempo de resposta e de recuperação foram os menores observados neste trabalho. Chegando, respectivamente, a cerca de 150 s e 200s para os tempos de resposta e de recuperação em 237 °C

Com CO₂, os testes foram realizados também a 237 °C – curva azul, 284 °C – curva preta e 329 °C – curva vermelha. As correntes de base observadas foram de 43 nA, 160nA e 1μA. Entretanto, para os testes com CO₂, o sensor apresentou um

comportamento condutivo tipo-n. Observando as curvas, fica claro que a sensibilidade do sensor aumenta com a temperatura e seus tempos de resposta e de recuperação diminuem. Para temperaturas inferiores a 237 °C, a sensibilidade praticamente desaparece. Observando as curvas, também vemos que como ocorreu para o TiO_x , após os testes de com CO_2 , a corrente de base do sensor de MoO_x não retorna ao seu valor inicial.

Claramente, para o MoO_x temos uma transição tipo-n-p, se comportando como tipo-n na presença de CO_2 e como tipo-p na presença de H_2 . Como abordado acima, comportamento típico de sensores com a estrutura de bandas semelhantes à interface MoO_3 -Mo. A pequena sensibilidade deste sensor a H_2 pode estar relacionada uma mistura do estado condutivo do mesmo. Ou seja, quando na presença deste gás, o sensor aumenta sua condutividade devido ao comportamento tipo-n e também diminui sua condutividade devido ao comportamento tipo-p. Desta forma, elétrons são injetados na banda de condução do material, no entanto, a barreira Schottky aumenta sua resistência pela redução de portadores tipo-p.

Como acontece para o TiO_x , a condutividade do sensor de MoO_x vai mudando a medida que testes de sensibilidade vão sendo realizados. A princípio, esse efeito pode estar relacionado a uma modificação da estrutura do sensor, da interface metal-óxido ou, também, alguma alteração do filme metálico. Com o intuito de entendermos tal efeito, construímos varias curvas de Arrhenius e também expomos os filmes metálicos aos gases testes. As curvas podem ser visualizadas na figura 3-13.

Os testes de durabilidade do filme foram realizados a 320 °C em um filme de aproximadamente 20 nm de espessura (Fig. 3-13a). Quanto à durabilidade do filme de Mo, esse se mostrou bem mais resistente que o filme de Ti, pois, a uma temperatura de 320 °C, o filme de Mo quase não sofre alteração na resistência devida à presença de 5% de H_2 em nitrogênio industrial. Quando submetido a 5% de CO_2 , observa-se um aumento de 1% na sua resistência no mesmo tipo de teste. No entanto, pela maior facilidade de oxidação durante a fabricação do sensor por LAO, os filmes de Mo puderam ser crescidos a maiores espessuras. Os filmes de Ti possuíam no máximo 12 nm de espessura, enquanto que os de Mo chegavam a até 25 nm.

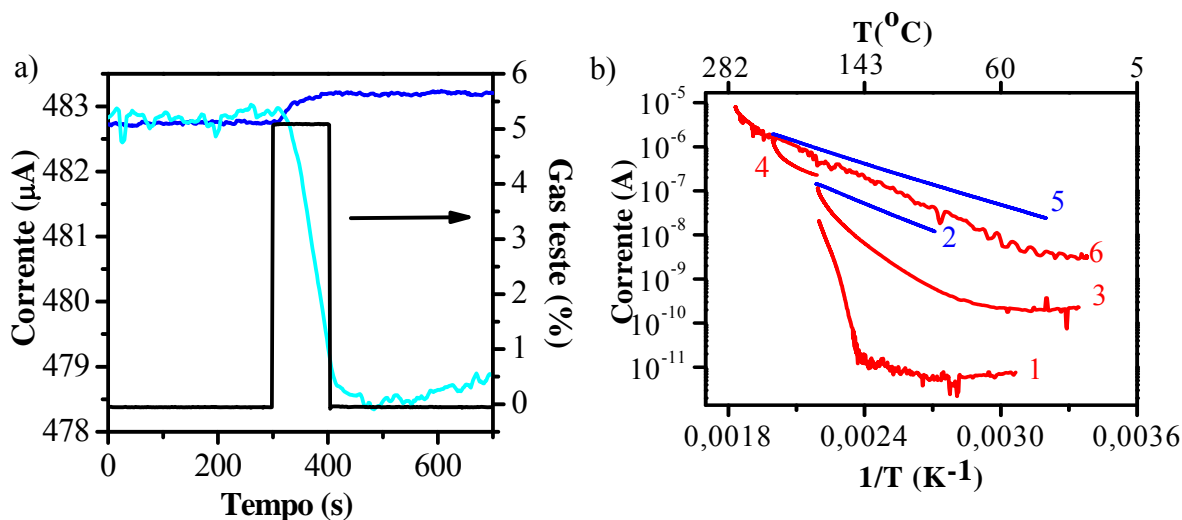


Figura 3-13 a) Modificação de um filme de Mo a um pulso com 5% de H_2 (azul escuro) e a um pulso de 5% de CO_2 (azul claro) em nitrogênio industrial realizado a uma temperatura de 320°C . b) Curva de Arrhenius dos sensores de MoO_x . As curvas em vermelho foram coletadas quando a temperatura era aumentada e as curvas azuis no esfriamento dos sensores.

No gráfico de curvas de Arrhenius (Fig. 3-13b) foram realizadas em uma atmosfera de nitrogênio industrial. Os números de cada curva indicam a ordem destas e, nas curvas em vermelho, a temperatura do óxido era aumentada e, nas curvas azuis, a temperatura era reduzida. A curva 1 é o resultado do primeiro aquecimento e, como também observado para o TiO_x em torno de 150°C , a condutividade do óxido começa a sofrer uma mudança de comportamento. Esse efeito é devido à saída de água na forma de grupos OH^- adsorvidos na superfície, criando níveis doadores próximos da banda de condução. Na sequência, o óxido foi mantido a 190°C por algumas dezenas de minutos e então foi resfriado (curva 2). Como também observado para o TiO_x , durante o resfriamento, a energia de ativação se manteve constante em um valor de 410 meV . Após esse resfriamento, o sensor passou por algumas horas de descanso entrando em contato com a atmosfera ambiente. Então, na curva 3, temos o efeito do próximo aquecimento. Novamente, durante esse aquecimento, temos uma nova perda de água adsorvida na superfície. Mas agora, a energia relacionada à adsorção desses grupos parece ser um pouco menor e possuir um contínuo de níveis. Assim, em torno de 65°C , o processo começa a ocorrer, e a curva de Arrhenius exibe uma inclinação variável que aumenta com a temperatura. Na sequência, o sensor foi mantido a 190°C por alguns

minutos e um novo aquecimento foi realizado até 230 °C. Na curva 4, podemos observar novamente uma inclinação que aumenta com a temperatura. Continuando o experimento, a temperatura foi reduzida novamente, e o resultado pode ser visualizado na curva 5. Durante esse novo resfriamento, a energia de ativação se manteve constante em um valor de 310 meV. A curva 6 é o resultado do quarto aquecimento ao qual o sensor foi submetido. Novamente, nesse aquecimento a curva apresenta uma derivada que aumenta com a temperatura e, a partir dos 230 °C, podemos notar um novo aumento nesta derivada.

Analisando esses ciclos de corrente versus o inverso da temperatura absoluta, podemos levantar varias observações a respeito da estabilidade do sensor de MoO_x . Inicialmente, temos que no primeiro aquecimento ocorre uma dessorção de água ou grupos OH^- com um comportamento muito característico e não cíclico. Apesar dessa dessorção ser observada nos aquecimentos posteriores, o processo começa a ocorrer em menores temperaturas. Como esse efeito também fora observado nas mesmas condições de temperatura para o TiO_x , esse comportamento pode estar relacionado com o processo de fabricação dos sensores. Ou seja, o processo de LAO gera uma quantidade destes grupos na superfície do óxido adsorvidos com energias muito próximas.

Baseado nessas observações, e no fato de que a cada aquecimento, a resistência do sensor e sua energia de ativação diminuem, acreditamos que à medida que o sensor seja submetido a uma maior temperatura, provavelmente ocorra uma transformação na estrutura do óxido e ou na interface óxido-metal. A presença dessas alterações nos sensores pode ser vista como um efeito de instabilidade do mesmo, reduzindo sua durabilidade. Entretanto, as observações aqui relatadas podem ser usadas para se fazer um pré-tratamento térmico com o filme e o sensor, com o intuito de estabelecer um maior tempo de vida e uma melhor reprodutibilidade dos mesmos. Assim sendo, para que o sensor seja usado para fins práticos, primeiramente o filme metálico deve ser crescido a uma espessura e condições estruturais (forma e condições de deposição, impurezas, etc.) que possibilitem uma alta durabilidade do filme na temperatura e atmosfera de trabalho do sensor. Também, o sensor antes de ser usado deve passar por um processo de aquecimento na temperatura e atmosfera de trabalho a fim de estabilização do mesmo.

Também estudamos a influência do tamanho dos sensores de MoO_x na sensibilidade quanto a CO_2 . Utilizamos as diferentes formas de preparação (sonda em movimento – oxidação lenta – ou sonda parada – oxidação rápida) para modificar as

dimensões de comprimento de contato e comprimento de condução. Assim, foram construídos dois sensores em um mesmo substrato, desta forma as duas trilhas tem a mesma espessura de 18 nm e, como passaram pela mesma etapa de fotolitografia, possuem as mesmas propriedades condutivas. A amostra onde foi utilizada a oxidação rápida foi fabricada aplicando se uma tensão de 15 V durante 200 s sob umidade relativa do ar de 60%. As dimensões aproximadas do sensor são de 3 μm de comprimento, 3 μm de contato elétrico e 65 nm de altura. No caso do sensor obtido com sonda em movimento durante o processo de LAO, foram utilizados uma velocidade de 0,5 $\mu\text{m/s}$, Rh 60% e uma de tensão 10 V e as dimensões ficaram com 4 μm de comprimento, 20 μm de contato elétrico e 63 nm altura. Desta forma, analisando segundo a espessura do óxido, em ambos o sensores temos o mesmo material com uma razão de altura metal/óxido de pouco mais que 3, que está próxima a razão 3,2 da estrutura do MoO_3 . Embora, aqui não possamos chamar o sensor obtido por oxidação lenta de nanosensor, este apresenta uma barreira com dimensões de contato e condução bastante diferentes.

As curvas de resposta destes dois sensores estão esboçadas na figura 3-14 a 3% de CO_2 em nitrogênio industrial a uma temperatura de 320 $^\circ\text{C}$ onde, em vermelho, temos o sensor obtido por oxidação rápida e, em preto, o sensor obtido por oxidação lenta. A corrente de base do primeiro (linha vermelha) ficou em 5 μA , enquanto que, no segundo sensor (linha vermelha) está ficou em 25 μA .

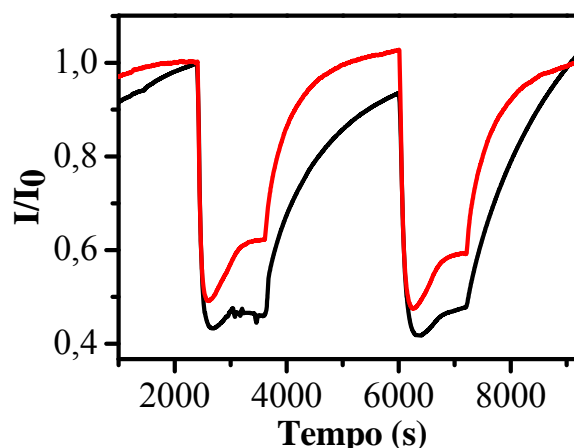


Figura 3-14 Curvas de resposta para os sensores de MoO_x à 3% de CO_2 em nitrogênio industrial a 320 $^\circ\text{C}$ crescidos pelos processos de oxidação rápida (vermelho) e de oxidação lenta (preto).

Agora vamos olhar para a equação 3-4 juntamente com as dimensões dos dois sensores. Temos que o sensor obtido por oxidação rápida tem o primeiro termo da equação (resistência elétrica da superfície) 5 vezes maior que o do obtido por oxidação lenta. Do mesmo modo, a resistência de contato (segundo termo da equação) do primeiro é 7 vezes maior que a do segundo. Assim sendo, comparativamente, o sensor obtido por oxidação rápida possui uma maior contribuição da resistência elétrica de superfície. Entretanto, a razão das correntes de base entre os sensores foi de 5 vezes, assim, vemos que a resistência elétrica da superfície parece contribuir mais significativamente para resistência total do dispositivo. No entanto, o resultado deve ser mais bem explorado. Pois, para o MoO_x , diferentemente de como fizemos para o TiO_x , não obtemos uma diferença muito grande das dimensões dos sensores. Portanto, o aumento da resistência elétrica dos dois termos da equação 3-4 entre os sensores fabricados pelos diferentes modos foi praticamente a mesma. Como já mencionado, 5 vezes para a resistência de superfície e 7 vezes para a resistência de contato. Mas, mesmo com essa pequena diferença nos aumentos das contribuições para a resistência, vemos que o sensor que apresenta a maior resistência de superfície em relação à resistência de contato (curva preta e oxidação lenta) apresentou uma sensibilidade um pouco maior.

Quando procedemos à comparação das curvas de resposta, vemos que um dos sensores (curva vermelha) apresenta tempos de resposta e tempo de recuperação um pouco menor. Esse efeito pode estar indicando pequenas diferenças na estrutura de cada sensor, apesar de ambos os sensores apresentarem a mesma razão de altura óxido/metal e, portanto, devendo apresentar a mesma estequiometria [33]. Aqui, mais uma vez, fica evidente a necessidade de utilização de técnicas de micro e nanocaracterização para melhor direcionar as análises e fabricações destes dispositivos.

3.4 Conclusões

Neste capítulo, estudamos a aplicabilidade das barreiras metal-óxido-metal fabricadas por litografia anódica local como sensores de gás. Primeiramente, foi realizada uma introdução onde foram abordados os vários exemplos de sensores de gases a base de óxidos metálicos presentes na literatura. Mostrou-se que o princípio de funcionamento destes se baseia na alteração de suas propriedades elétricas quando na presença de diferentes gases e estes geralmente apresentam melhores condições de funcionamento a alta temperatura. Desde a década de 80, estes dispositivos são

produzidos comercialmente e, para atender as crescentes demandas nas mais diversas funções, muitas pesquisas ainda são realizadas. Desta forma, esses sensores e suas estruturas são fabricados usando os mais diferentes materiais, técnicas de deposição e forma. Nesse sentido, a comunidade científica tem se mostrado bastante interessada na busca por esses sensores na micro e nanoescala, com o intuito de obter uma maior integração de dispositivos de diferentes materiais, como também, reduções do tempo de resposta, aumento da sensibilidade, economia de energia e material, dentre outros objetivos. Um exemplo amplamente encontrado é a fabricação e a manipulação de nanofios de óxidos metálicos, mas diferentemente dos dispositivos aqui estudados, a manipulação individual destas nanoestruturas dificulta sua aplicação e fabricação em larga escala.

Especificamente, foram demonstrados a sensibilidade de micro e nanosensores de TiO_x e MoO_x crescidos por LAO em diferentes temperaturas sob uma atmosfera de nitrogênio industrial utilizando como gases testes o H_2 e o CO_2 em diferentes concentrações. Em especial, para o TiO_x apresentamos testes relativos a sensibilidade deste em relação a umidade ambiente. Com os resultados destes testes, vimos que esses sensores começam a alterar suas propriedades condutivas para concentrações de algumas centenas de partes por milhão. Como esperado, pela presença de vacâncias de oxigênio e da estrutura de bandas dos contatos metal-óxido, o TiO_x apresentou um comportamento condutivo puramente tipo-n. Já o sensor de MoO_x apresentou um comportamento tipo-n quando na presença de CO_2 e uma transição tipo-n-p quando na presença de H_2 . Também foram testadas as durabilidades dos sensores e de seus contatos elétricos e percebemos que quanto maior for a espessura dos filmes metálicos, maior será a durabilidade dos nano e micros sensores. Nestes estudos, o Mo apresenta uma maior durabilidade quando comparado com o Ti.

Também propusemos uma nova forma de aplicação do processo de LAO na fabricação de micros sensores – a oxidação rápida – onde não há a necessidade de uso de um microscópio de força atômica. Bastando um sistema mecânico para sua aplicação e, assim, uma possível implementação na indústria de microfabricação foi discutida.

De uma forma geral, o trabalho aqui apresentado demonstra uma nova proposta para a fabricação de micro e nanosensores. Embora tenham sido abordadas várias propriedades destes dispositivos, muitos estudos ainda devem ser realizados para que estes possam ser produzidos com uma maior reprodutibilidade, estabilidade e sensibilidade; possibilitando, assim, a fabricação e a aplicação em massa desses

dispositivos. De certo modo, a aplicação da LAO na fabricação de micro e nanosensores abre um amplo campo de possibilidades de pesquisa na área de sensores de gás a base de óxidos metálicos.

3.5 Referências bibliográficas

- [1] ADAMOWSKI, J. C. *Sensores: Tecnologias e Aplicações* v.1, Escola Politécnica da USP, São Paulo, Brasil, 2004.
- [2] GOPEL, W.; SCHIERBAUM, K. D. *Sensor and Actuat. B* v. 26 (1-3), p. 1, 1995.
- [3] MADOU, J. M.; MORRISON, S. R. *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, Inc., San Diego, EUA, 1989.
- [4] BARSAN, N.; WEIMAR, U. *J. Phys. Condens. Matter* v. 15, p. R813, 2003.
- [5] PRASAD, A. K.; KUBINSKIAND, D. J.; GOUMA, P. I. *Sensor Actuat. B* v.93, p. 25, 2003.
- [6] HOOKER, S. A. *The Nanoparticles 2002 Conference Proceedings* p. 1, 2002.
- [7] HOTOVY, I.; HURAN, J.; SICILIANO, P.; CAPONE, S.; SPIESS, L.; REHACEK, V. *Sensor and Actuat. B* v. 103 (1-2), p. 300, 2004.
- [8] IMAWAN, C.; SOLZBACHER, F.; STEFFES H.; OBERMEIER, E. *Sensors and Actuat. B* v. 68 (1-3), p. 184, 2000.
- [9] MOON, W. T., LEE, K. S.; JUN, Y. K.; KIM, H. S., HONG, S. H. *Sensors and Actuat. B* v. 115 (1), p. 123, 2006.
- [10] JUN, Y. K.; KIM, H. S.; LEE, J. H.; HONG, S. H. *Sensors and Actuat. B* v. 120 (1) p. 69, 2006.
- [11] GARZELLA, C.; COMINI, E.; TEMPESTI, E.; FRIGERI, C.; SBERVEGLIERI, G. *Sensor and Actuat. B* v. 68 (1-3), p. 189, 2000.
- [12] MANNO, D.; MICOCCI, G.; RELLA, R.; SERRA, A.; TAURINO, A.; Tepore, A. *J. Appl. Phys.* v. 82 (1), p. 54, 1997.
- [13] SHIMIZU, Y.; MATSUNAGA, N.; HYODO, T.; EGASHIRA. M *Sensor and Actuat. B* v. 77 (1-2), p. 35, 2001.
- [14] SOLIS, J. L.; HEEL, A.; KISH, L. B.; GRANQVIST, C. G.; SAUKKO, S., LANTTO, V. *Journal of the American Ceramic Society* v. 84 (7), p. 1504, 2001.
- [15] WAGH, M. S.; JAIN, G. H.; PATIL, D. R.; PATIL, S. A.; PATIL, L. A. *Sensor and Actuat. B* v. 115 (1), p. 128, 2006.
- [16] GONG, H.; HU, J. Q.; WANG, J. H.; ONG, C. H.; ZHU, F. R. *Sensor Actuat. B* v. 115 (1), p. 247, 2006.
- [17] MEIXNER, H.; GERBLINGER, J.; LANPE, U.; FLEISCHER, M. *Sensor Actuat. B* v. 23 (2-3), p. 119, 1995.

- [18] SUNU, S. S.; PRABHU, E.; JAYARAMAN, V.; GNANASEKAR, K. I.; SESHAGIRI, T.K.; GNANASEKARAN, T. *Sensor and Actuat. B* v. 101 (1-2), p. 161, 2004.
- [19] FERRONI, M.; GUIDI, V.; MARTINELLI, G., NELLI, P.; SACERDOTI, M.; SBERVEGLIERI, G. *Thin Solid Films* v. 307 (1-2), p. 148, 1997.
- [20] SUNU, S. S.; PRABHU, E.; JAYARAMAN, V.; GNANASEKAR, K.I.; GNANASEKARAN, T. *Sensor and Actua.t B* v. 94 (2), p 189, 2003.
- [21] PRASAD, A. K.; GOUMA, P. I. *Journal of Materials Science* v. 38 (21), p. 434, 2003.
- [22] COMINI, E.; GUIDI, V.; FERRONI, M.; SBERVEGLIERI, G. *IEEE Sensors Journal* v. 5 (1), p. 4, 2005.
- [23] ZHANG, D. H.; LIU, Z. Q.; LI, C.; TANG, T.; LIU, X. L.; HAN, S.; LEI, B.; ZHOU, C.W.; *Nano Letters* 2004, v.4 (10), p. 1919, 2004.
- [24] HERNANDEZ-RAMIREZ, F.; TARANCON, A.;CASALS, O.; ARBIOL, J.; ROMANO-RODRIGUEZ, A.; MORANTE, J. R. *Sensors and Actuators B*, v. 121 (1), p. 3, 2007.
- [25] TAMAKI, J.; MIYAJI, A.; MAKINODAN, J.; OGURA, S.; KONISHI, S. *Sensor and Actua. B* v. 108 (1-2), p. 202, 2005.
- [26] TAMAKI, J.; NIIMI, J.; OGURA, S.; KONISHI, S.; *Sensor and Actua. B* v.117 (2), p. 353, 2006.
- [27] TAMAKI, J.; NAKATAYA, Y.; KONISHI, S. *Sensor and Actua. B* v. 130 (1), p.400, 2008.
- [28] ARCHANJO, B. S.; SILVEIRA, G. V.; GONCALVES, A. M. B.; ALVES, D. C. B.; FERLAUTO, A. S.; LACERDA, R. G.; NEVES, B. R.A. *Langmuir* v. 25 (1), p. 602, 2009.
- [29] LI, Z.; WU, M. H.; LIU, T. B.; WU, C.; JIAO, Z.; ZHAO, B. *Ultramicroscopy* v. 108 (10), p. 1334, (2008).
- [30] BARSAN, N.; WEIMAR, U. *Journal of Electroceramics* v. 7, p.143, 2001.
- [31] SZE, S. M. *Physics of Semiconductor Devices* 2 Ed., John Wiley & Sons, New York, EUA, 1981.
- [32] MÖNCH, W. *Semiconductor Surfaces and Interfaces* 2 Ed., Springer, Alemanha, 1993.

- [33] DENG FENG, K.; QINGGANG, L.; WEILIAN, G.; SHILIN, Z.; XIAOTANG, H. *Ultramicroscopy* v. 105, p. 111, 2005.
- [34] GILLET, M.; LEMIRE, C.; GILLET, E.; AGUIR, K. *Surf. Sci.* v. 532-535, p. 519, 2003.
- [35] BOSE, A. C.; THANGADURAI, P.; RAMASAMY, S. *Materials Chemistry and Physics* v. 95, p. 72, 2006
- [36] ROTHSCHILD, A.; KOMEM, Y.; LEVAKOV, A.; ASHKENASY, N.; SHAPIRA, Y. *Appl. Phys. Lett.* v. 82 (4), p. 574, 2003
- [37] YOON, J. W.; SASAKI, T.; KOSHIZAKI, N. *Thin Solid Films* v. 483, p. 276, 2005.
- [38] CHU, C. W.; LI, S. H.; CHEN, C. W.; SHROTRIYA, V.; YANGA, Y. Y. *Appl. Phys. Lett.* v. 87, p. 193508, 2005

4 MEMORISTORES*

Neste capítulo, estudaremos as propriedades memorísticas apresentadas pelas linhas de óxido crescidas por LAO em trilhas de filmes finos de titânio. Primeiramente, será realizada uma introdução, onde apresentaremos os resultados presente na literatura. Embora, os sistemas memorísticos serem explorados desde a década de 70, somente recentemente foi dada uma maior atenção ao efeito. Principalmente no que diz respeito à interpretação de curvas $i-v$ de junções metal-semicondutor-metal em escalas nanoscópicas. O grande interesse nesses dispositivos surge do fato deles apresentarem uma condutividade definida por um acoplamento da corrente eletrônica com movimento iônico. Além disso, tecnologicamente os memorístores podem trazer um grande avanço na microeletrônica através de suas funcionalidades como novos dispositivos. Mais especificamente, apresentaremos os diferentes comportamentos apresentados pelos memorístores fabricados utilizando a técnica de LAO, por meio da realização de curvas $i-v$. Do mesmo modo, mostraremos como as técnicas de SPM podem ser utilizadas tanto para definição destas barreiras metal-óxido-metal, quanto para a caracterização *in situ* das interfaces metal-semicondutor.

4.1 Introdução

Quando tratamos de circuitos elétricos passivos os elementos capacitivos, indutivos e resistivos são bem conhecidos e estudados. No entanto, em 1971, Leon Chua [1] mostrou por argumentos de simetria que deveria existir um quarto elemento, o qual foi chamado de memoristor (abreviatura de memória resistiva). Embora, tenham sido abordadas várias propriedades interessantes, quando na utilização desse dispositivo em circuitos, até bem recentemente não tinha sido demonstrado um modelo físico útil ou mesmo um exemplo. Recentemente, os pesquisadores D. B. Strukov et. al. (trabalho teórico) [2] e J. J. Yang et. al. (trabalho experimental) [3] dos laboratórios da Hewlett-Packard em Palo Alto, Califórnia, EUA, demonstraram que os efeitos de memoristância surgem naturalmente em sistemas nanométricos, nos quais ocorre um acoplamento da condução por íons e por portadores de carga devido à aplicação de tensão. Nestas condições, o campo elétrico é intenso o suficiente para provocar o deslocamento desses íons modificando a estrutura atômica e/ou molecular do dispositivo. Os resultados

*Teoria e discussões baseadas nas referências [2,3]

obtidos permitiram o entendimento de uma vasta gama de nanodispositivos eletrônicos que envolvem o movimento de espécies atômicas e moleculares, em particular os envolvendo junções de dióxido de titânio.

Chua [1] notou que existiam seis relações matemáticas conectando duas a duas as quatro variáveis fundamentais de circuito, corrente elétrica i , tensão v , carga q e fluxo magnético ϕ . Em uma dessas relações, a carga é a integral da corrente, uma outra equação, o fluxo magnético é a integral da tensão no tempo e é determinada através da lei de Faraday da indução. Desta maneira, deve haver quatro elementos básicos de circuito descritos pelas equações conectando essas quatro variáveis. Como mostrado na figura 4-1, o quarto elemento, o memoristor M fornece uma equação entre a carga e o fluxo magnético.

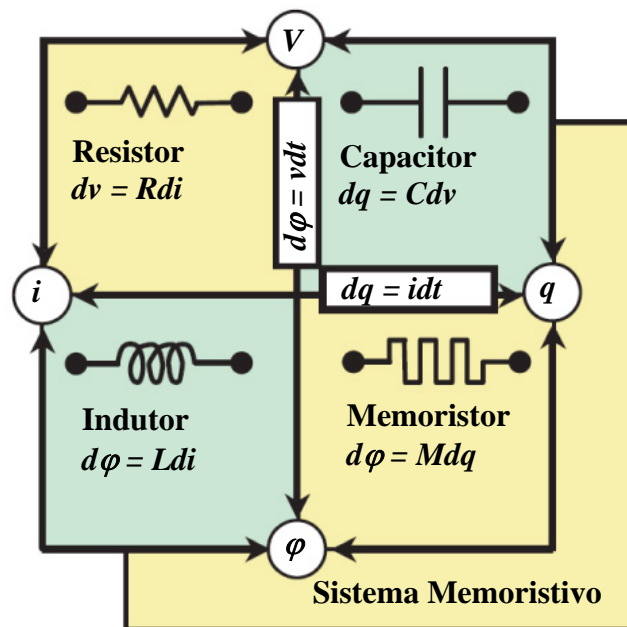


Figura 4-1 Os quatro elementos básicos de circuito de dois terminais: resistor, indutor, capacitor e memoristor. Adaptado da referência [2].

Para os casos onde M é constante, a memoristância se iguala a resistência. Porém, quando M é uma função de q , o circuito apresenta um comportamento não linear. Desta forma, quando se aplica um sinal senoidal nesses circuitos não-lineares, as curvas $i-v$ são figuras de Lissajours dependentes da frequência, o que até então, só poderia ser obtido em circuitos ativos (como por exemplo em amplificadores). Tal comportamento é bastante valioso científica e tecnologicamente, pois, muitas funções podem ser atribuídas a dispositivos não lineares. Esta nova classe de dispositivos pode vir a ser

uma nova estratégia utilizada nas indústrias de semicondutores, uma vez que, os limites de redução de tamanho dos dispositivos foram praticamente atingidos para os materiais utilizados na atualidade. O desenvolvimento de células de bits de memória para o uso em NVRAM – ‘*Nonvolatile Random Access Memory*’ pode vir a ser um passo tecnológico importante para estender a validade da Lei de Moore para computação booleana. Também o uso destes dispositivos como RRAM – ‘*Analogue Resistive Memory*’ de ultra-alta densidade pode possibilitar uma nova era da computação neuromórfica não booleana.

Nesses sistemas, é bastante provável a co-existência de diversos mecanismos de condução e também que diferentes mecanismos sejam mais significativos em diferentes casos. Um dos grandes problemas encontrados está na dificuldade da caracterização das modificações físicas durante a utilização desses dispositivos. Isto porque, a região responsável pelas modificações é bastante pequena, e geralmente está protegida por uma camada de metal, neste caso, os contatos elétricos.

A definição matemática de um memoristor em análise de circuitos são as seguintes equações diferenciais:

$$v = R(w)i \quad \text{Eq. 4-1}$$

$$\frac{dw}{dt} = i \quad \text{Eq. 4-2}$$

Onde w é a equação de estado do dispositivo e R a resistência generalizada dependente do estado interno do dispositivo. Analisando as equações acima, é fácil notar que a variável de estado é a carga. Mesmo para esse simples caso, não foi encontrado um modelo físico que satisfizesse essas equações. No entanto, em 1976, Chua e Kang [4] generalizaram o conceito de memoristância para uma ampla classe de sistemas dinâmicos não-lineares, ao quais eles batizaram de sistemas memorísticos descritos pelas equações:

$$v = R(w, i)i \quad \text{Eq. 4-3}$$

$$\frac{dw}{dt} = f(w, i) \quad \text{Eq. 4-4}$$

Onde w define o estado do sistema e as variáveis R e f são em geral, funções explícitas do tempo. Nos casos tratados por D. B. Strukov et. al. [2], o sistema foi restringido a um sistema invariante no tempo de corrente controlada e de uma única porta. O que se justifica pelo fato de que, diferentemente de um memoristor, nos sistemas memorísticos descritos pelas equações 4-3 e 4-4, o fluxo magnético não é unicamente definido pela

carga, Em especial, a equação 4-3 nos permite diferenciar um memoristor de um dispositivo dinâmico qualquer, pois em um memoristor, quando a tensão neste é nula não há fluxo de corrente. Chua and Kang mostraram que as características $i-v$ de alguns dispositivos e sistemas poderiam ser modelados pelas equações 4-3 e 4-4. Entre estes sistemas estão: termistores, junções de Josephson, bulbos de neon e até mesmo, modelos de Hodgkin-Huxley [4] para neurônios. Contudo, não foram obtidas conexões diretas entre as propriedades matemáticas e as propriedades físicas. Portanto, quase quarenta anos depois, esses conceitos ainda não foram amplamente utilizados.

4.1.1 O modelo físico

O modelo aqui apresentado se restringe a explicar um dispositivo elétrico de dois terminais que se comporta como um memoristor para um certo intervalo da variável de estado w , e como um sistema memoristivo para um outro intervalo não-linear desta variável. Os resultados obtidos por esse modelo intuitivo fornecem uma explicação simplificada para alguns comportamentos anômalos de curvas $i-v$, principalmente em nano-dispositivos de dois terminais e filmes finos relatados na literatura nos últimos 50 anos [5-7]. Entre estes comportamentos estão: condutância liga-desliga (*switching*), condutância histerética, estados múltiplos de condutância e resistência diferencial negativa.

Esses comportamentos, recentemente, vêm sendo estudados novamente devido ao seu aspecto tecnológico de possibilitar a redução de circuitos eletrônicos para além dos limites obtidos atualmente através da tecnologia metal-óxido-semicondutor. Em especial, temos os óxidos metálicos, os quais, devido aos seus diferentes comportamentos elétricos, vêm atraindo uma atenção significativa como a camada semicondutora em barreiras metal-semicondutor-metal no uso de RRAM e NVRAM. Esses óxidos, geralmente, têm um *gap* relativamente grande (cerca de 3 eV), apresentando dopagens por uma ampla variedade de defeitos e/ou impurezas. Muitos apresentam uma dopagem intrínseca por defeitos intersticiais nativos ou por vacâncias. Conseqüentemente, os mecanismos de condução nesses sistemas ainda é um objeto de grande debate. Vários modelos já foram propostos, entre estes estão: alteração da resistência do material (*bulk*) e/ou modificação da barreira metal/semicondutor, ambos, através de defeitos ou por aprisionamento de portadores de carga.

Dessa forma, a alteração de resistência está intimamente ligada a uma variação da estrutura atômica do dispositivo. Baseado nessa proposição, consideremos um fino

semicondutor de espessura D entre dois contatos elétricos metálicos como o mostrado na figura 4-2. A resistência total do dispositivo é determinada por dois resistores em série, uma parte dopada de baixa resistência R_{ON} e outra não dopada de alta resistência R_{OFF} , e neste caso, os dopantes possuem cargas positivas.

A aplicação de um potencial externo $v(t)$ através do dispositivo irá causar um deslocamento da fronteira entre a região dopada e a região não-dopada, levando a uma alteração na resistência do dispositivo. Para o caso simples onde a condução é ôhmica, o movimento dos íons dopantes num campo elétrico uniforme é linear com o campo e, considerando a mobilidade média dos íons μ_v temos:

$$v(t) = \left(R_{ON} \frac{w(t)}{D} + R_{OFF} \left(1 - \frac{w(t)}{D} \right) \right) i(t) \quad \text{Eq. 4-5}$$

$$\frac{dw(t)}{dt} = \mu_v \frac{R_{ON}}{D} i(t) \quad \text{Eq. 4-6}$$

o que leva a seguinte equação para $w(t)$:

$$w(t) = \mu_v \frac{R_{ON}}{D} q(t) \quad \text{Eq. 4-7}$$

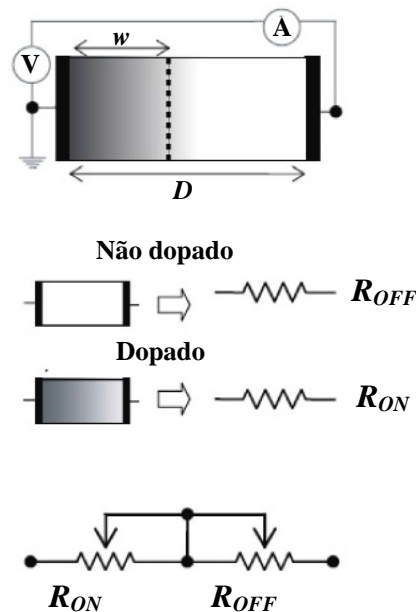


Figura 4-2 Diagrama de um circuito equivalente de um memoristor com um voltímetro V , e um amperímetro A . Adaptado da referência [2]

Utilizando as equações 4-5, 4-7, juntamente com a lei de Faraday e a equação para memoristância, mostradas na figura 4-1, e, considerando $R_{ON} \ll R_{OFF}$, a memoristância do sistema simplifica-se à:

$$M(q) = R_{OFF} \left(1 - \frac{\mu_v R_{ON}}{D^2} q(t) \right) \quad \text{Eq. 4-8}$$

Analisando essa equação, é fácil notar que a memoristância se torna mais efetiva quanto maior for a mobilidade μ_v dos íons dopantes e quanto menor for a distância D entre os contatos elétricos no semiconductor. Assim, os efeitos memorísticos se tornam cruciais no entendimento do comportamento elétrico de dispositivos quando suas dimensões são reduzidas a nano escala.

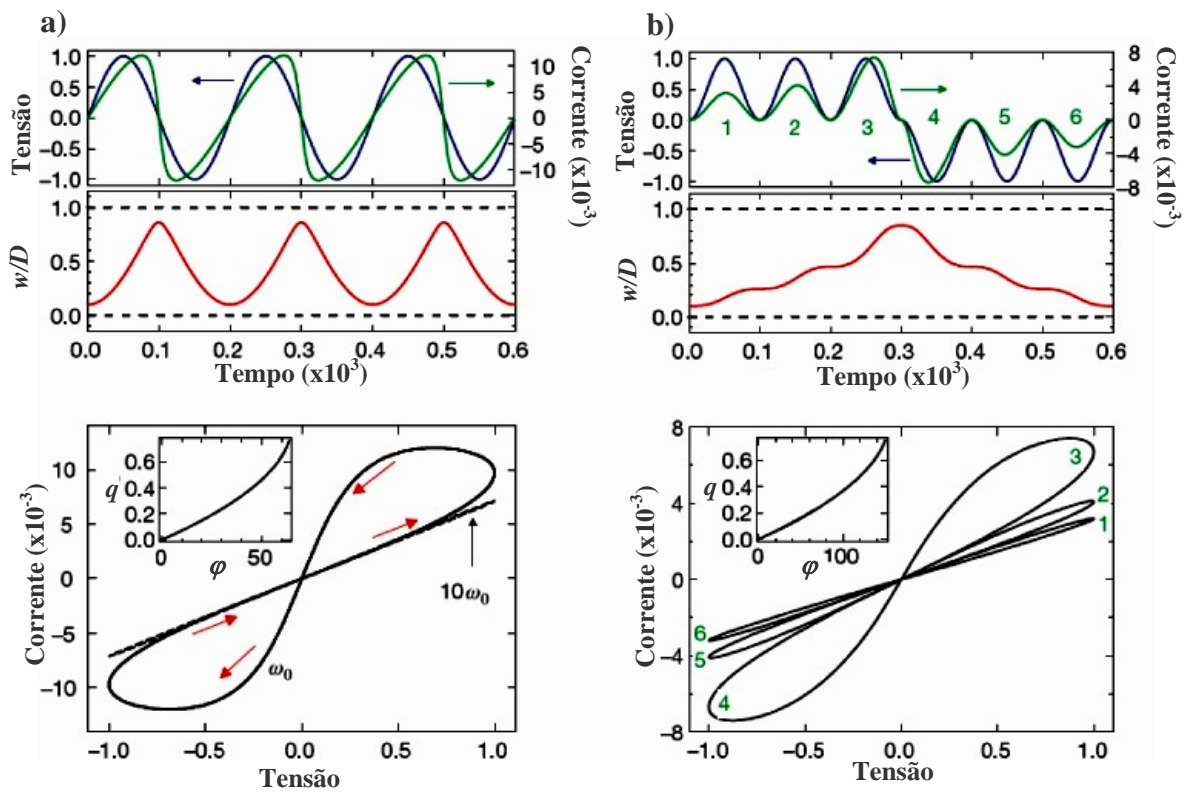


Figura 4-3 Nas figuras superiores temos a tensão (curvas azuis), a corrente (curvas verdes) e a variável de estado normalizada w/d (curvas vermelhas) em função do tempo. Em (a) é mostrado o efeito de se usar diferentes frequências. Na figura (b) temos seis ciclos de tensão. Nos detalhes são mostradas as curvas carga versus fluxo magnético. Figuras advindas de simulações retiradas da referência [2].

As equações acopladas do movimento dos íons dopantes e dos elétrons do sistema têm a forma do sistema de corrente controlada descrito pelas equações

diferenciais 4-1 e 4-2. Uma das possíveis razões para o efeito de memoristância não ter sido amplamente estudado e entendido pode estar relacionada ao fato do fluxo magnético não estar explicitamente ligado ao efeito. A matemática envolvida simplesmente requer que uma relação não-linear entre a integral da corrente e da tensão seja estabelecida. Outra importante observação está no fato de que a variável de estado w está limitada aos valores entre zero e D . A variável de estado é proporcional a carga q que passa através do dispositivo até que esta variável atinja o valor D , o que envolve a aplicação de um potencial de alto valor e/ou por um longo tempo. Quando não há uma variação na variável de estado, a curva $i-v$ simplesmente colapsa em uma reta (Fig. 4-3a para a frequência $10 \text{ } \omega_0$). Também, quando o potencial aplicado apresenta alguma assimetria, múltiplos estados contínuos são obtidos (Fig. 4-3b).

Diferentes curvas $i-v$ podem ser obtidas através de diferentes condições de contorno. Ou seja, a variável de estado w continua limitada entre zero e D , mas, no entanto, pode se considerar diferentes formas de variação dessa variável de estado com o potencial aplicado. Um caso bastante interessante seria a alteração da resistência do memoristor quando a variável de estado é levada rapidamente aos limites zero ou D (*hard-switching*), assim, o dispositivo apresenta estados ligados-desligados (*ON-OFF*) muito bem definidos. Nessas situações, é bastante razoável considerar que, quando a variável de estado atinge um dos limites, o sistema deve permanecer neste estado até que o potencial troque de sinal. Nesses casos, o sistema obedece às equações 4-3 e 4-4 de um sistema dinâmico. A figura 4-4 mostra diferentes comportamentos possíveis de se observar em sistemas memorísticos.

Na figura 4-4a, o limite superior é atingido ($w/D = 1$) quando a derivada da tensão é negativa, levando a uma resistência diferencial negativa aparente ou dinâmica. Mas, diferentemente de uma resistência diferencial negativa, onde o efeito não pode ser alterado pelo tempo ou a história do dispositivo, aqui o efeito é bastante alterado pela frequência do sinal aplicado.

Na figura 4-4b, a variável de estado w é modificada mais rapidamente devido a uma maior amplitude de tensão. Assim, o estado é transferido rapidamente para o estado ligado (desligado) quando se aplica um potencial positivo (negativo). Desta forma, dada as condições iniciais – estado desligado e tensão 0 com derivada positiva – em certo momento o dispositivo passa para o estado ligado e tão logo é aplicada uma tensão negativa este vai para o estado desligado. Portanto, esse efeito dinâmico proporciona uma histerese no *loop* de corrente somente para varreduras de tensão positiva.

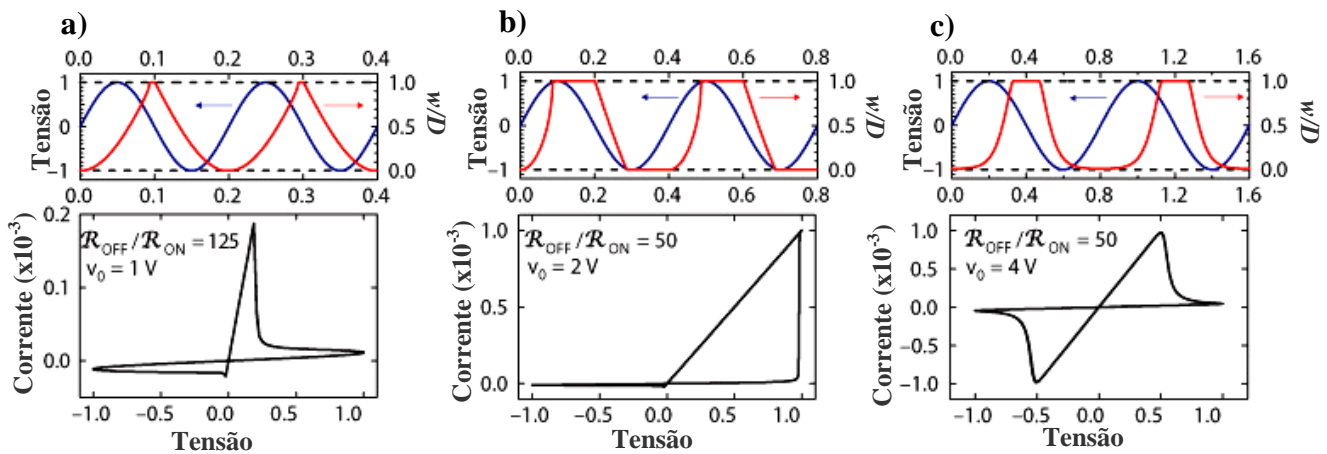


Figura 4-4 Diferentes comportamentos de memoristores. Nas figuras superiores são mostradas, a tensão aplicada (azul) e a variável de estado normalizada w/d (vermelho) em função do tempo. Abaixo estão mostradas as histereses i - v . Figuras advindas de simulações retiradas da referência [2]

É bastante comum em nanodispositivos, devido aos altos valores de campos elétricos, o aparecimento de não-linearidades nos transportes eletrônicos. Essas não-linearidades geralmente estão relacionadas com tunelamento eletrônico nas barreiras de potencial e também com *hopping* eletrônico. Assim, para a introdução desses efeitos no modelamento teórico, diferentes funções devem ser multiplicadas na equação 4-6. Na figura 4-4c é exemplificado o efeito para uma janela do tipo $w(I - w)/D^2$. Aqui, o evento, da mudança tanto para o estado ligado quanto para o estado desligado, requer um alto valor de carga (ou um limiar de tensão). Dessa forma, o dispositivo apresenta um comportamento binário, uma vez que os estados podem ser mantidos por longos períodos.

As várias características elétricas observadas em filmes finos podem ser agora entendidas como comportamentos memorísticos definidos pelo acoplamento das equações de transporte eletrônico e de graus de liberdade internos do dispositivo. Este comportamento se torna mais importante na medida em que as regiões ativas dos dispositivos são reduzidas para uns poucos nanômetros. Assim, mesmo para pequenas tensões, os campos elétricos envolvidos são extremamente intensos. A inclusão de sistemas memorísticos em circuitos integrados tem o potencial de estender a

funcionalidade dos mesmos para aplicações em memórias ultra densas semi e não-voláteis e redes de inteligência artificial que necessitam de funções do tipo sinapse.

4.1.2 Mecanismos de funcionamento

Exemplos de dispositivos que apresentam o comportamento memorístico são a junções metal-semicondutor-metal quando a distância entre os contatos metálicos estão separados por apenas dezenas de nanômetros. Nessas condições, quando aplicado uma diferença de potencial nos terminais metálicos, o campo elétrico possui intensidade suficiente para movimentar os dopantes iônicos presentes na barreira semicondutora, alterando então, sua condutividade e/ou a barreira de potencial formada na junção metal-semicondutor (Barreira Schottky). Em especial, tem sido estudado o comportamento de barreiras de TiO_2 ou melhor TiO_{2-x} . As vacâncias de oxigênio V_0^{2+} presentes nestas estruturas são de fundamental importância no comportamento memorístico.

J. J. Yang et al. [3] observaram o comportamento memorístico em estruturas bipolares de Pt- TiO_2 -Pt com razões de condutância ligados-desligados (ON-OFF) de $\sim 10^3$. Na figura 4-5a é mostrada uma imagem de AFM dos dispositivos construídos por J. J. Yang e seus colaboradores. A camada de TiO_2 possui uma espessura de 50nm, e é constituída de uma camada estequiométrica e outra rica em vacâncias de oxigênio (TiO_{2-x}).

Na figura 4-5b é mostrada uma curva típica desses dispositivos, quando no estado virgem, apresentando um comportamento retificador. Após uma etapa irreversível, onde uma maior tensão é aplicada ao dispositivo, o comportamento memorístico surge no dispositivo. Na figura 4-5 é mostrado, através de vários ciclos reproduzíveis de corrente, como o dispositivo pode ser chaveado apenas pela aplicação de tensão. A forma do chaveamento do dispositivo é determinada apenas pelo processo de fabricação e é independente da polaridade da tensão durante a realização do processo irreversível. Acredita-se que o processo irreversível induz uma eletro-redução no óxido de titânio alterando profundamente sua estrutura e conseqüentemente sua condutividade. No estado de alta condutividade, a parte central da figura 4-5c, apresenta um comportamento exponencial tanto para V positivo quanto para negativo. A curva pode ser aproximada por $I \approx \beta \text{Senh}(\alpha V)$, com α e β sendo parâmetros de ajuste, o que corresponde a uma corrente de tunelamento. No estado desligado, o dispositivo apresenta um comportamento retificador.

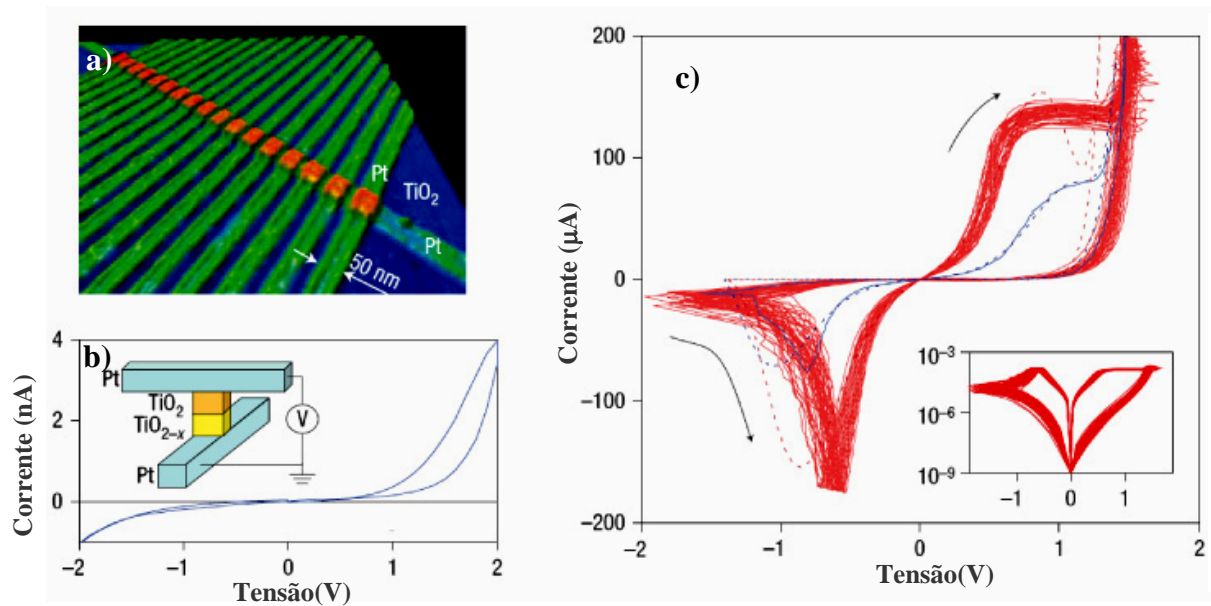


Figura 4-5 a) Imagem de AFM de nanojunções de Pt-TiO₂-Pt produzidas através de litografia de nanoimpressão. b) A curva *i-v* inicial dos dispositivos antes do processo de formação. O detalhe é um esquema das nanojunções. c) Curvas *i-v* em azul e vermelho, experimentais (contínuas) e ajustadas (tracejadas), mostram dois diferentes estados condutivos dos dispositivos construídos por J. J. Yang e seus colaboradores. Figura retirada da referência [3].

Para compreender e analisar o comportamento memorístico, ou seja, como a interface metal-TiO₂ controla a resistência do dispositivo, J. J. Yang e seus colaboradores, produziram uma nova amostra a partir de um monocristal de TiO₂. Na figura 4-6a é mostrado um esquema dessa amostra. Primeiramente, o monocristal de TiO₂ foi tratado por 2 h a 550 °C em uma atmosfera controlada com 95% de N₂ e 5% de H₂. Dessa maneira, algumas camadas do monocristal ficaram ricas em vacâncias de oxigênio V_O²⁺. É conhecido que vacâncias de oxigênio em TiO₂ atuam como dopantes do tipo-n, e interfaces metal-semicondutor com alta concentração de dopantes apresentam um comportamento ôhmico. Foram depositados dois pares de eletrodos (100 x 100 μm), os eletrodos 2 e 3 de Ti (5 nm) cobertos por Pt (80 nm), e os eletrodos 1 e 4, de Pt (80 nm). As deposições de 5 nm de Ti sobre o cristal foi usada para criar algumas camadas de TiO_{2-x} com concentrações ainda maiores de vacâncias de oxigênio.

O comportamento elétrico entre os contatos é mostrado através da curvas *i-v* da figura 4-6b. Entre os contatos 1 e 4 foi observado um comportamento retificador em

ambos os sentidos de aplicação de tensão. Os contatos 2-4 e 1-3 são retificadores. E o contato 2-3 apresentou um comportamento ôhmico. Com estes experimentos ficou comprovado o efeito da dopagem por V_O^{2+} na junção PT-TiO₂.

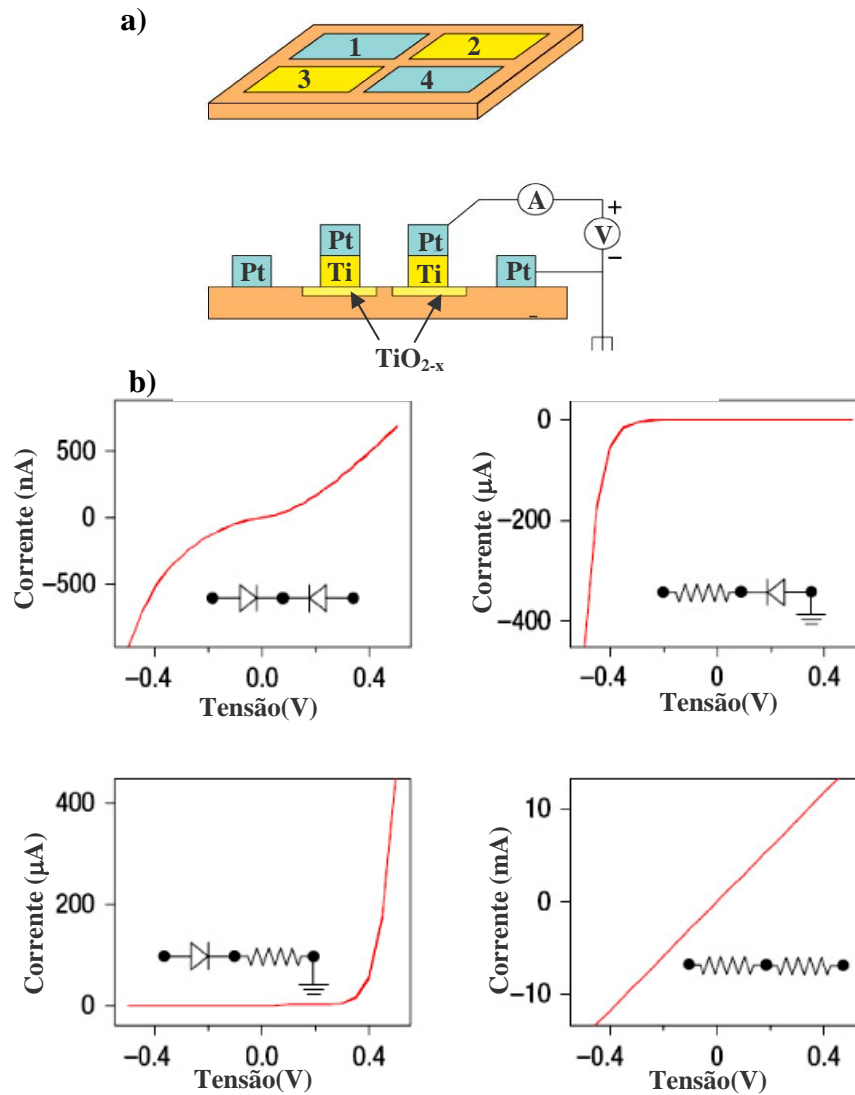


Figura 4-6 a) Esquema do sistema de eletrodos no monocristal de TiO₂, os contatos azuis são de Pt e os amarelos de Ti. b) As diferentes curvas *i-v* entre os contatos sobre o monocristal de TiO₂. Figura adaptada da referência [3].

Para o estudo do processo irreversível, J. J. Yang e seus colaboradores realizaram o seguinte experimento. Foi aplicada uma maior tensão no eletrodo 1 com o

eletrodo 4 aterrado até que a condutividade desse dispositivo aumentasse. Na figura 4-7b são expostas duas etapas do processo de eletro-redução. Vemos que em cada uma delas a resistência da barreira se reduz consideravelmente. Observa-se também que seu comportamento retificador se altera (Fig. 4-7c). Após esses primeiros experimentos, o contato 4 foi dividido em duas partes: indicados como 4_1 e 4_2 . Analisando as curvas $i-v$, mostradas na figura 4-7d, vê-se que o comportamento retificador entre os contatos 2 e 4_1 é bem próximo do comportamento observado nos contatos 2-4. Por outro lado, a curva obtida nos contatos 2- 4_2 se assemelha à curva obtida entre estes contatos antes dos processos de eletro-redução. Fica evidente, então, que a modificação não ocorre em toda a barreira e sim em certos pontos do contato que são mais suscetíveis a essas modificações. Essa natureza localizada do processo de eletro-redução demonstra que vários canais de condução podem ser abertos durante este processo.

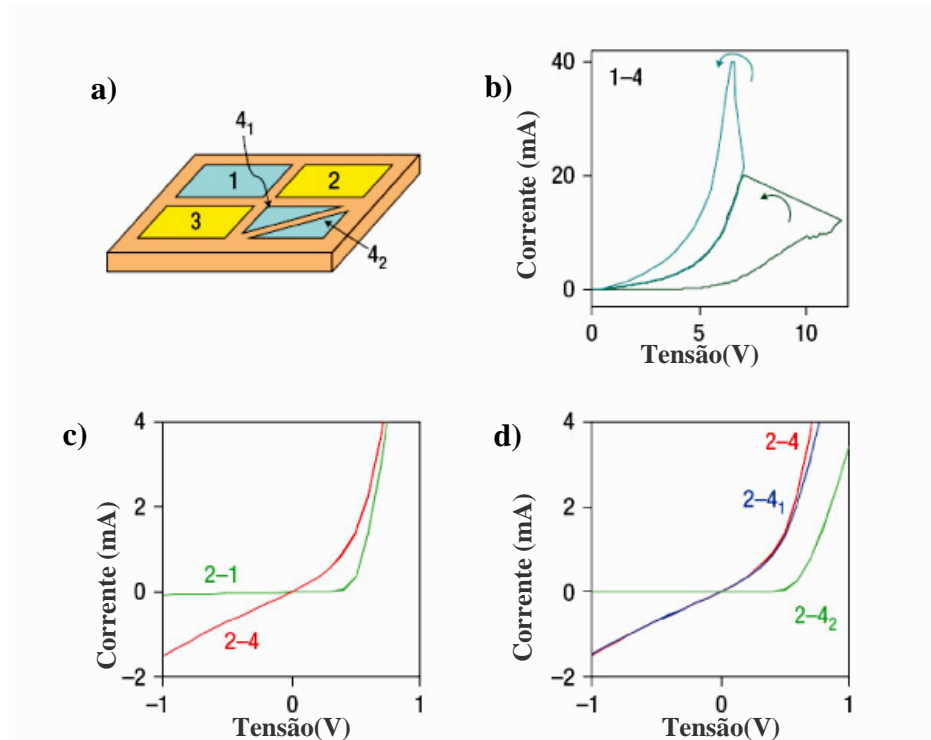


Figura 4-7 a) Esquema das junções com o monocristal de TiO₂. Os contatos 1 e 4 são de Pt e os contatos 2 e 3 são de Ti. b) O processo de formação do memoristor. c) Curvas $i-v$ entre os contatos 2-1 e 2-4. d) Curvas $i-v$ comprovando que o processo de formação ocorre em um ponto ou pontos do contato 4. Figura adaptada de [3].

Os resultados experimentais acima estabelecem que a condutividade elétrica em barreiras finas metal-semicondutor-metal é controlada por barreiras eletrônicas espalhadas de forma heterogênea através da junção. O chaveamento em memoristores ocorre devido ao acoplamento da corrente eletrônica com o movimento de íons dopantes, abrindo e fechando canais de condução ao longo da junção. Esse movimento iônico se torna mais efetivo quanto menor é a espessura do semicondutor. Quando essa espessura é de apenas alguns nanômetros e o potencial aplicado alguns volts, os campos elétricos são suficientemente intensos para alterar as estruturas desses. Para o caso do TiO_2 , os íons dopantes são as vacâncias de oxigênio V_O^{2+} que, então, são as responsáveis pelo chaveamento dos vários canais de condução ao longo da barreira metal- TiO_2 .

4.2 Memoristores fabricados através de LAO

Nesta seção, será apresentada uma nova forma de obtenção da barreira metal-semicondutor-metal, para uso como memoristores, através da técnica de LAO. Nessa nova geometria, será mostrado como utilizando as técnicas de SPM pode-se tanto obter a barreira, como também realizar estudos *in situ* dos memoristores durante o processo de chaveamento.

Como dito anteriormente, os memoristores podem possibilitar um grande progresso na eletrônica atual, gerando avanços na indústria de semicondutores através da criação de novas lógicas de integração e/ou de uma maior redução dos dispositivos atuais.

Na seção anterior foi apresentada toda uma engenharia desenvolvida por J. J. Yang e seus colaboradores [3] com o objetivo de entender o funcionamento de um memoristor a base de TiO_2 . Assim, ficou comprovado que o chaveamento deste dispositivo se deve ao movimento de vacâncias de oxigênio V_O^{2+} devido aos altos valores de intensidade do campo elétrico no dispositivo, quando na aplicação de tensão entre os seus terminais. Outro fato explicitado é que a barreira não se comporta de forma heterogênea mas, muito pelo contrário, o efeito é a soma da abertura e fechamento de vários canais ao longo da interface metal- TiO_2 . Um grande empecilho para se estudar as alterações nas propriedades morfológicas e principalmente elétricas na interface metal-semicondutor durante o processo de chaveamento está na geometria do dispositivo. Geralmente esses dispositivos são construídos por técnicas de litografia óptica convencional ou por nanoimpressão, que permitem bons contatos elétricos

somente quando as partes do dispositivo são depositadas umas sobre as outras. Desse modo, a interface metal-semicondutor fica protegida por uma camada de metal, impossibilitando o acesso direto a região de maior interesse, neste caso a interface, por técnicas de análises, como por exemplo, as microscopias de varredura por sonda.

Assim sendo, a litografia anódica local por AFM pode vir a ser uma forma de produção dessas barreiras, metal-semicondutor-metal, em uma geometria diferente e bastante interessante. Pois, a região de maior interesse não fica protegida pelo contato elétrico (metal) e deste modo, podem ser utilizadas as técnicas de microscopia de varredura por sonda, como por exemplo: AFM, EFM, STM, dentre outras. Adicionalmente, possibilitam o estudo da morfologia da barreira e permitem caracterização elétrica dos canais de condução. É interessante ressaltar que esses estudos podem ser realizados *in situ* durante o chaveamento do memoristor.

A fabricação de um memoristor usando a técnica de LAO se dá da mesma forma como a descrita para um sensor de gás. Primeiramente, uma trilha metálica com contatos macroscópicos é construída a partir de litografia óptica, e em seqüência, uma linha de óxido, de espessura menor que 100 nm, é definida através da técnica de LAO. Deste modo, é obtida a barreira metal-semicondutor-metal. Assim como para os sensores, as curvas *i-v* foram obtidas utilizando o sistema montado para os testes dos dispositivos e desta maneira, a atmosfera pode ser controlada.

A técnica de EFM foi utilizada na caracterização dos canais de condução da barreira. Segundo a equação 1-7 (pag. 27) o sinal de fase é proporcional derivada em relação à *z* da força elétrica entre a sonda e a amostra. Deste modo, a sinal de EFM aumenta com a polarizabilidade da amostra, e esta pode ser correlacionada com a condutividade do material, no sentido de que, uma maior polarizabilidade é um bom indicativo de uma maior condutividade.

Na figura 4-8a, é mostrada uma imagem típica de AFM de uma região de uma linha de óxido de titânio TiO_x . Essa linha de óxido, corta a trilha de Ti de 10 μm de largura e 12 nm de espessura. Essa linha possui 10 nm de altura e 100 nm de comprimento (distância entre os contatos elétricos). À direita, na figura 4-8b, temos uma imagem de EFM da mesma região. Para a realização da imagem de EFM, a amostra foi mantida aterrada e o potencial aplicado na sonda foi variado ao longo da varredura. Na imagem de EFM para uma região sem cargas livres, quanto maior a fase maior a polarizabilidade da região, ou seja, maior a força de atração sonda-amostra. De acordo com o esperado, o TiO_x se polariza menos que o filme metálico e, também,

quanto maior a tensão aplicada, maior o contraste elétrico entre as regiões. O potencial elétrico foi reduzido da esquerda para direita, como ressaltado na figura, e em 0 V o sinal desaparece, confirmando a natureza elétrica do contraste observado nas diferentes tensões.

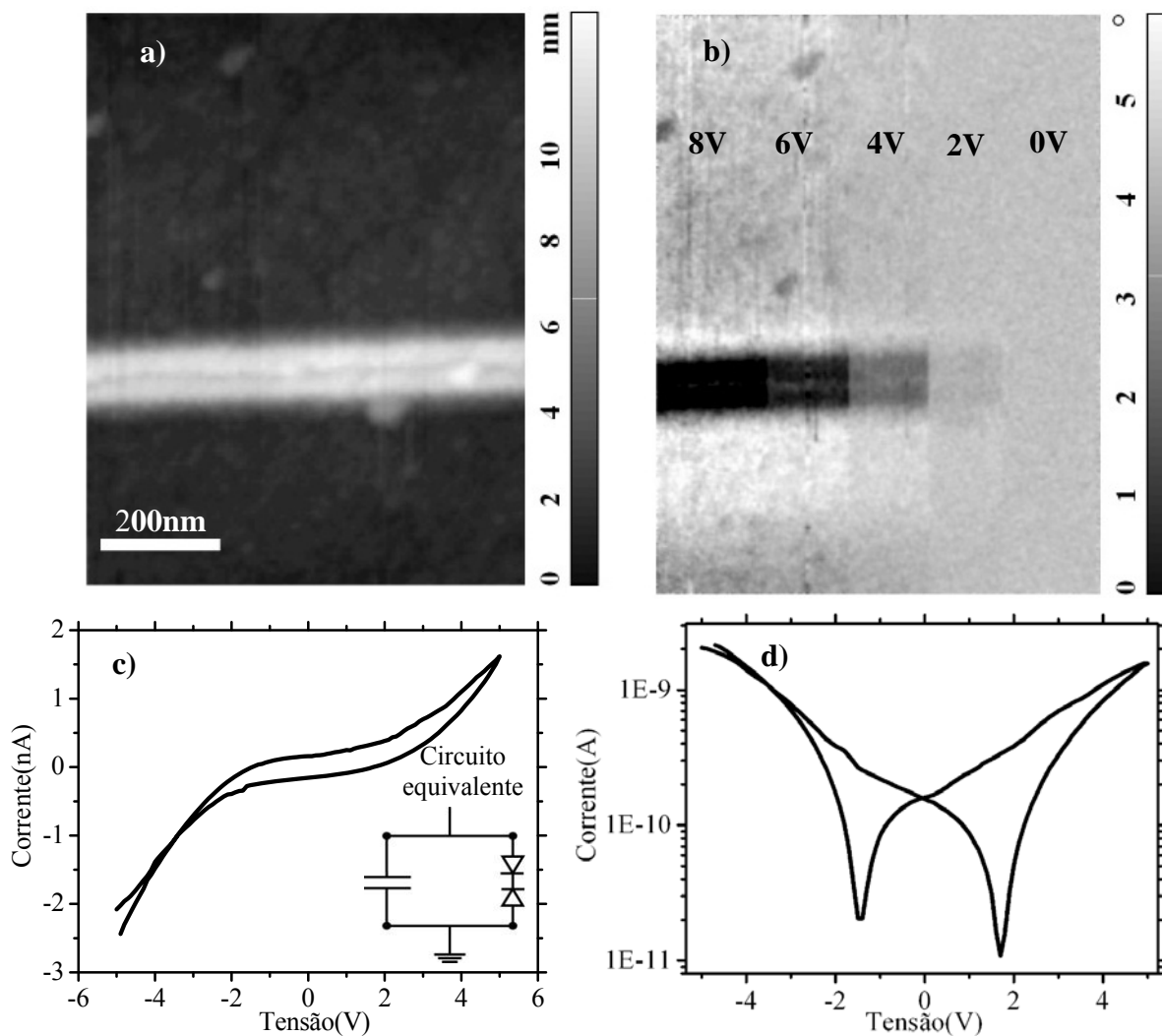


Figura 4-8 Imagens de a) AFM e b) EFM. Em preto no alto da figura, está indicado o a diferença de potencial sonda-amostra de cada faixa vertical da imagem. As imagens foram realizadas por uma sonda Olympus com constante de mola 42 N/m e frequência de ressonância 304 kHz. c) Curva $i-v$ do dispositivo e circuito equivalente. d) Logaritmo do módulo da curva em (c).

Com essa linha de TiO_x , temos uma barreira metal-semicondutor-metal. Quando é realizada uma curva $i-v$ nessa barreira, temos um comportamento retificador (Schottky) em ambas as direções (Fig. 4-8c), o que nos sugere que o semicondutor em

questão, o óxido de titânio, é pouco dopado. Neste material, as vacâncias de oxigênio, atuam como dopantes do tipo-n, desta forma, a linha de TiO_x deve ser praticamente estequiométrica, neste caso $x \approx 2$. Fazendo a análise da altura do óxido como mostrado na equação 2-3 (pag. 38) vemos que a razão entre o óxido de titânio (12+10 nm) e a camada inicial do metal (12 nm) é de aproximadamente 1,8, o que de acordo com a tabela 2-4 (pag. 47) está próximo das razões tanto da fase rutila (1,8) quanto da fase anatase (2,0). Deste modo, o resultado obtido geometricamente concorda razoavelmente com os resultados elétricos. Na figura 4-8d é mostrado uma curva do logaritmo da curva $i-v$ da barreira Ti- TiO_x -Ti. Analisando as figuras 4-8c e d, vemos que a corrente em 0 V não é a menor corrente, estando esta em aproximadamente 1,8 V. Isso se deve ao fato de, como a resistência é muito alta (da ordem de alguns $\text{G}\Omega$) e a capacitância parasita no sistema da ordem de alguns nF, podemos ter tempo característicos da ordem de alguns segundos. Assim, o circuito equivalente seria dois retificadores invertidos, em paralelo com um capacitor como mostrado no detalhe da figurar 4-8c.

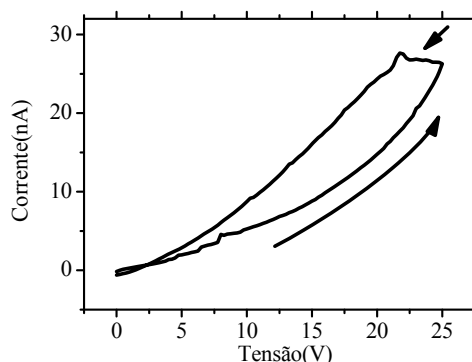


Figura 4-9 Curva $i-v$ de uma linha de óxido de titânio durante o processo de formação de um memoristor. A seta superior indica a região onde há uma alteração da resistência e a seta inferior o sentido de realização da curva.

Após a caracterização elétrica da barreira de óxido de titânio, a próxima etapa é formação do memoristor. Essa é etapa de formação, parece ser essencial para que o processo de chaveamento do memoristor ocorra. Para a formação, a câmara, é mantida à umidade ambiente de cerca de 50% e um alto valor de tensão é aplicado. Na figura 4-9 é mostrada uma curva $i-v$ onde a seta superior indica a variação na resistência da trilha, ou melhor, o processo de formação. A seta inferior mostra o sentido de aplicação da tensão que neste caso é anti-horário. O processo de formação também ocorre quando o

dispositivo está em ar seco, mas entretanto, a tensão que deve ser aplicada para que a formação ocorra é bem maior. O estudo da formação em maiores tensões em atmosfera livre de umidade é um trabalho ainda em andamento.

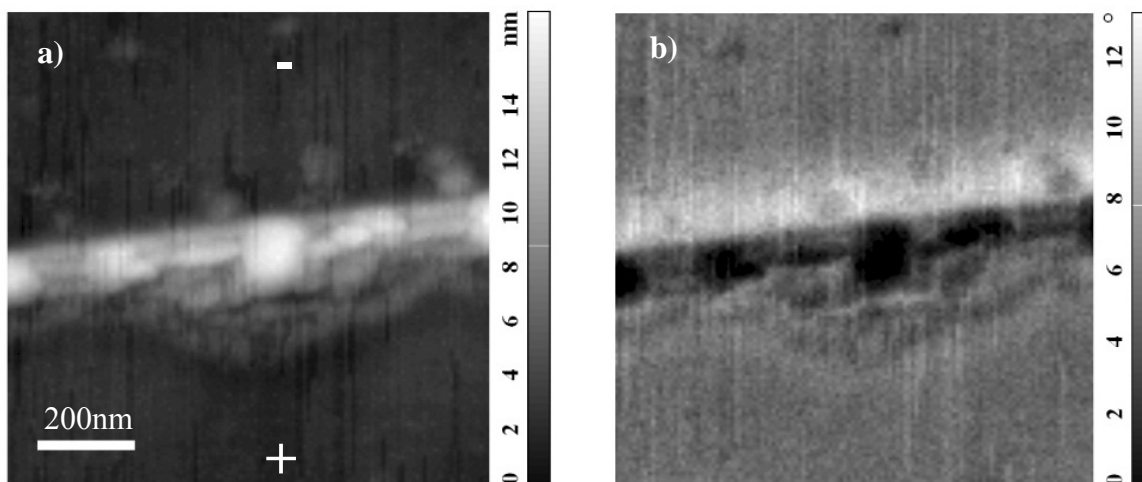


Figura 4-10 Imagens típicas de a) AFM com a polaridade da tensão durante o processo de formação indicado e b) EFM de uma linha de óxido de titânio após o processo de formação.

Posterior a essa etapa de formação ocorre uma alteração na topografia e na distribuição de polarizabilidade ao longo da barreira. Uma imagem de AFM típica da linha de óxido de titânio após esse processo é exibida na figura 4-9a. Especificamente, para essa linha, durante o processo de formação, o terra estava conectado na parte de cima da linha. Vemos então, pela figura 4-9a que ocorre um alargamento da linha na direção positiva de aplicação do potencial. No entanto, a altura da linha é menor nessa parte obtida através do processo de formação. A imagem de EFM (Fig. 4-9b) foi obtida a uma altura de 20 nm mantendo a amostra aterrada e aplicando 6 V na sonda. Vemos que após esse processo de formação a amostra apresenta uma maior variação de polarizabilidade, o que pode ser facilmente observado na escala de fase antes e depois do processo. Antes, temos uma escala aproximada de 6° (Fig. 4-8b) e depois do processo, uma escala de 13° . Também, há uma forte polarizabilidade na parte superior da barreira. Indicando que ali temos uma barreira Schottky mais efetiva do que a barreira na parte de baixo da linha de óxido. A partir dessas observações: uma menor polarizabilidade e uma menor altura na região formada por aplicação de uma maior tensão. Acreditamos que durante esse processo de formação, ocorre uma nova oxidação anódica, principalmente na parte positiva da barreira. Nesta região é crescido um óxido

com deficiência de oxigênio, tendo em sua estrutura muitas vacâncias de oxigênio V_O^{2+} que, como observado anteriormente funcionam como dopantes tipo-n.

Durante os testes elétricos, a umidade da câmara de gases era mantida nominalmente a 0%, pois neste caso, os dispositivos se mantinham estáveis por mais ciclos. Os testes elétricos foram realizados em diversas amostras e alguns comportamentos interessantes foram obtidos. O processo de memoristância é uma alteração da resistência do dispositivo devido ao acoplamento da condução iônica e eletrônica. A resistência medida é a soma em paralelo e/ou em série dos vários canais de condução. Sendo assim, a resistência predominante é a do canal de menor resistência para o caso de canais em paralelo, e da maior resistência para o caso de canais em série. Embora os resultados não sejam iguais aos obtidos por J. J. Yang et al. [3], todos eles podem ser explicados por uma combinação de memoristores, retificadores e capacitores. O que pode ocorrer facilmente devido a geometria destes dispositivos. Mesmo na geometria dos memoristores crescidos por LAO, ao longo da linha de óxido, podem haver vários canais paralelos, onde cada canal apresenta sua característica memorística. Adicionalmente, os efeitos capacitivos surgem devido à capacitância do sistema de medida e aos altos valores de resistência do dispositivo. Como o ocorrido pela linha virgem (Fig. 4-8c e d), também neste caso, o tempo característico do circuito pode chegar a dezenas de segundos. De uma forma geral, os modelos propostos até agora ainda estão em fase de discussão. De modo que, até o momento, as curvas características dos memoristores são ajustadas por partes de curvas de outros dispositivos (diodos e resistores). Fazendo com que o memoristor se comporte como dispositivos que se alteram de acordo com a história elétrica.

As figuras 4-11a e b mostram os resultados mais interessantes, onde há uma maior variação da corrente no dispositivo, chegando a 3 ordens de grandeza, e a curva é simétrica em relação à origem. No detalhe superior da figura 4-11a, temos o gráfico $\log(I) \times V$ que se assemelha muito com o mostrado na figura 4-5c obtido por J. J. Yang et al. [3]. As setas azuis indicam a direção do ciclo e as setas pretas indicam a região onde o dispositivo sofre algumas alterações na sua condutividade. Quanto maior o período de cada ciclo $i-v$ (Fig. 4-11b) temos um efeito memorístico mais evidente. Nas curvas pretas, azuis e vermelhas os períodos de cada ciclo foram respectivamente 200, 1200 e 6400 s. Isso corrobora com os resultados já obtidos na literatura [2], e se deve ao fato de que o movimento das vacâncias de oxigênio V_O^{2+} tem uma menor amplitude sob a ação de um menor campo elétrico.

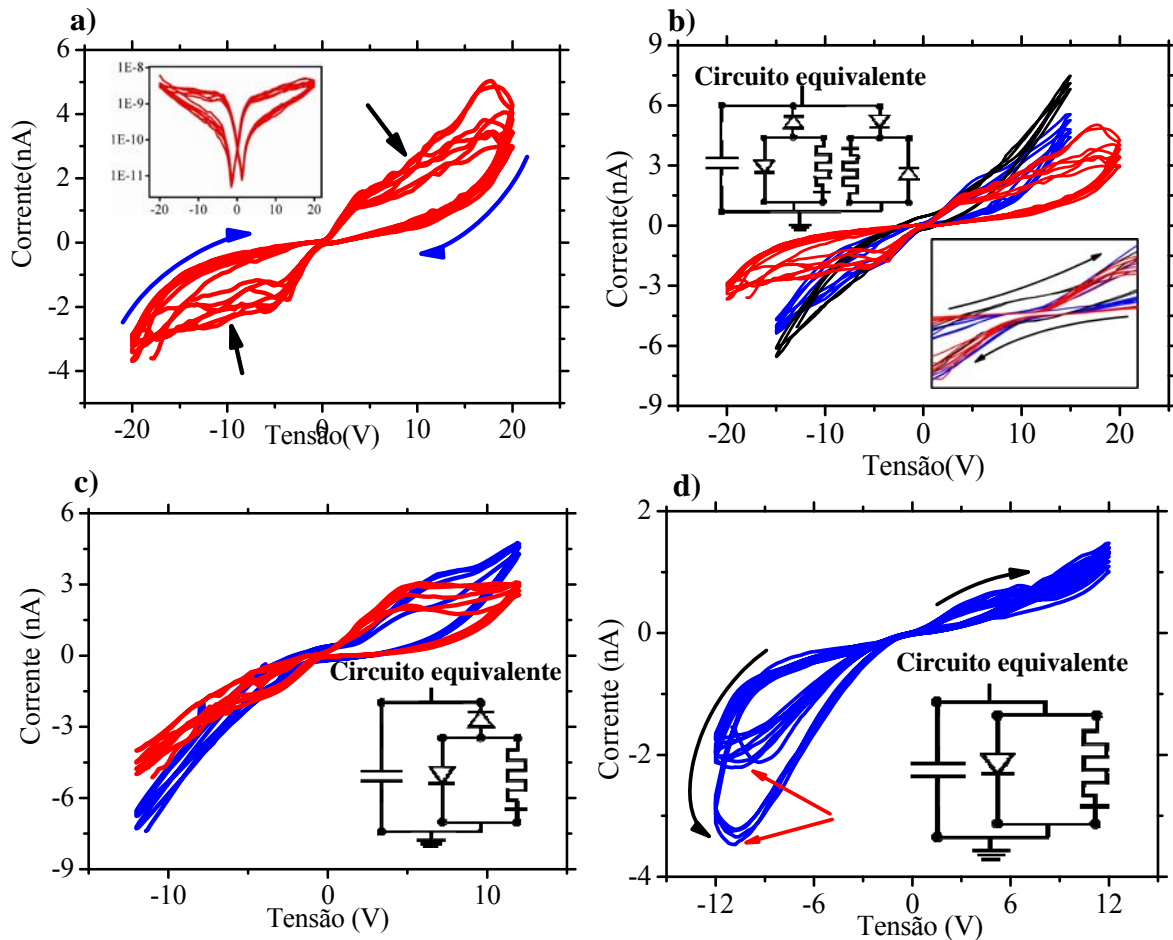


Figura 4-11 Curvas $i-v$ dos diferentes comportamentos dos memristores obtidos por LAO. a) Curva $i-v$ do memristor que apresentou maior variação de corrente, o detalhe mostra uma curva $\log(I) \times V$ da curva. b) Curvas do mesmo dispositivo em **b** mostrando o comportamento memristivo com diferentes períodos de varredura, a mencionar: pretas 200 s, azuis 1200 s e vermelha 6400 s. Detalhe superior mostrando o circuito equivalente, detalhe inferior ressaltando o comportamento em torno da origem. c) Comportamento de outro dispositivo, também com diferentes períodos: curvas azuis 160 s e vermelhas 2400 s. O detalhe mostra o circuito equivalente. d) Comportamento de um terceiro dispositivo, o detalhe mostra o circuito equivalente. As setas pretas apontam o sentido de realização das curvas e as setas vermelhas indicam uma mudança da barreira durante a realização das curvas.

No entanto, para explicar o comportamento dos dispositivos aqui em questão, o circuito equivalente, como ilustrado no detalhe superior da figura 4-11b, é uma associação de memristores e retificadores. Pois, quando um único memristor é

fechado, observamos a assinatura de um diodo retificador na redução do potencial. Esse comportamento retificador se mantém até que a haja o movimento iônico, devido a um forte campo elétrico no sentido contrário, abrindo a barreira novamente. Como resultado, em um único sistema memorístico, as curvas do estado ligado e desligado se cruzam na origem. No caso aqui apresentado (curvas das figuras 4-11a e b), quando o potencial muda o sinal, o dispositivo se encontra aberto novamente. Esse efeito é mais bem visualizado no aumento da região central dos ciclos $i-v$, mostrado no detalhe inferior da figura 4-11b.

Para explicar o próximo dispositivo (curvas mostradas na figura 4-11c), onde a curva $i-v$ não é simétrica em relação à origem, sendo o efeito memorístico bem mais evidente para o potencial positivo, devemos lançar mão de uma combinação de um memoristor com um retificador em série. Nesse caso também, o efeito é mais evidente quanto maior o período do ciclo. As curvas azuis e vermelhas foram realizadas respectivamente com os períodos 160 e 2400s.

Já para um terceiro dispositivo (Fig. 4-11c), a curva pode ser explicada por um memoristor e um retificador como no trabalho de J. J. Yang et. al. [3]. Embora, nesse dispositivo a corrente não tenha variado de forma satisfatória (três ordens de grandeza). Quando estamos no primeiro quadrante, no potencial positivo do ciclo, o memoristor é desligado e temos um comportamento retificador até que a tensão de sinal negativo seja aplicada em modulo e/ou por tempo suficiente para modificar a barreira para o estado ligado. Desta forma, as curvas no dispositivo no estado ligado e desligado se cruzam na origem. As setas vermelhas indicam a alteração do estado do memoristor, ou melhor, dois diferentes estados que o dispositivo pode assumir.

Vários comportamentos diferentes puderam ser observados nos memoristores construídos a partir da LAO. Comportamentos esses, provavelmente devidos a associação de memoristores ao longo da barreira metal-semicondutor-metal. Como o efeito de memoristância é não-linear, não é possível construir uma equação simples para as associações de memoristores em paralelo e/ou em série. Vale ressaltar aqui que o que chamamos de combinação de memoristores (Fig. 4-3) pode ainda ser descrito por um sistema memorístico (Fig. 4-4). Deste modo, as associações desses dispositivos podem, como aqui observado, gerar uma infinidade de diferentes comportamentos. Daí o fato de se criar em torno desses dispositivos uma grande expectativa a respeito da possibilidade da realização de uma computação não-booleana.

Analisando os circuitos equivalentes, notamos facilmente que em cada linha de óxido temos os efeitos de vários dispositivos acoplados, possibilitando então, uma integração mais eficiente que a obtida atualmente pela indústria de semicondutores. Por exemplo, ao observamos o circuito equivalente do comportamento do sistema memorístico ilustrado no detalhe da figura 4-11b, podemos comprovar que realmente há uma integração muito alta de dispositivos. Onde antes poderíamos ter apenas dois retificadores ou um transistor (uma barreira metal-semicondutor-metal) temos agora dois chaveadores (os memoristores) e quatro retificadores. E o mais interessante ainda é que como já foi mencionado na literatura [3], esse comportamento pode ser devido a vários canais de condução. Portanto, o tamanho de cada canal é efetivamente muito menor que a linha de óxido, o que pode nos levar uma integração de dispositivos ainda maior quando formos capazes de controlar a criação desses canais.

Também, pode ser notado nos dispositivos aqui estudados, que em série com o sistema memorístico temos um retificador invertido (Fig. 4-11a, b e c) ou resistor de alta resistência (Fig. 4-11d). O que pode estar surgindo devido à própria natureza retificadora inicial da linha de óxido. De forma que, o pólo ao qual é aplicado um potencial negativo durante o processo de formação permanece inalterado. Estabelecendo um sistema memoristor-retificador em série.

Para o caso onde temos dois sistemas memorísticos invertidos em paralelo (Fig. 4-11a e b), pode estar ocorrendo a formação de canais de condução nos dois sentidos. O que é bastante provável que ocorra durante a realização dos ciclos $i-v$. O fato de que o dispositivo pode continuar se formando, ou mesmo modificando durante a realização dos ciclos, está de acordo com o efeito ocorrido durante os experimentos realizados no terceiro dispositivo (a mudança de estado mostrada na Fig. 4-11d). Também corroborando com os dispositivos utilizados por J. J. Yang et. al. [3] (Fig. 4-5c) onde, ocorrem alterações do estado de algum ou de alguns dos canais de condução.

Com base nessas análises e considerações acima, fica bastante evidente como a utilização das técnicas de SPM podem vir a ser bastante úteis na fabricação, na modificação e no entendimento do comportamento desses novos dispositivos.

4.3 Conclusões

Neste capítulo tratamos do efeito de memoristância em barreiras Ti-TiO_x-Ti construídas através da técnica de LAO. Nossa nova proposta define um dispositivo numa geometria lateral, e diferentemente do uso de técnicas convencionais de micro

fabricação, os contatos metálicos não cobrem a região ativa, possibilitando o estudo das modificações estruturais e elétricas das interfaces metal-semicondutor por técnicas de SPM. Portanto, permitindo analisar essas modificações após o processo de formação e durante os ciclos de histerese de corrente *in situ*. O que poderá nos levar a um melhor entendimento dos processos envolvidos. Embora, sejam os resultados já apresentados bastante interessantes, esses são apenas alguns resultados iniciais e o estudo desses dispositivos está em andamento em colaboração com pesquisadores do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Os memoristores são conhecidos e relatados na literatura desde 1971 mas, somente recentemente foi introduzida uma nova leitura a cerca do comportamento destes dispositivos. Esse novo tratamento permitiu não somente a explicação e o entendimento do comportamento elétrico de diversos dispositivos nanométricos de dois terminais, mas também, possibilitou o agrupamento de diversos comportamentos elétricos não lineares em uma mesma classe, os sistemas memorísticos. O interesse desses dispositivos está ligado à possibilidade de serem usados para uma maior integração na microeletrônica atual e/ou para a construção de dispositivos de lógicas não-booleanas.

Os memoristores, quando submetidos à ciclos de histerese de corrente versus tensão, apresentam um rico comportamento condutivo devido ao acoplamento da condução eletrônica com movimento iônico. Esse movimento iônico define o estado interno do dispositivo. Os graus internos de liberdade atômica dos memoristores possibilitam a movimentação de dopantes iônicos (defeitos, vacâncias e impurezas) através da aplicação de uma diferença de potencial, definindo uma concentração de portadores de carga variável ao longo destes dispositivos. Dependendo da historia desses, podemos observar diferentes ciclos de estados condutivos. Também deve ser destacado que a memoristência surge naturalmente em sistemas nanométricos, isso porque quanto menor for o dispositivo, menor será a distância entre seus terminais e maior será o campo elétrico para um mesmo potencial elétrico, facilitando assim, o movimento dos íons dopantes.

Foram apresentados ciclos de histerese de corrente, imagens de EFM e de AFM em linhas de TiO_x . O processo de criação de vacâncias de oxigênio (processo de formação) foi realizado em umidade ambiente, enquanto que os ciclos de histerese foram realizados em atmosfera seca para uma maior estabilidade do dispositivo. Apesar das curvas obtidas neste trabalho não apresentarem a mesma forma das observadas na

literatura, as curvas aqui mostradas podem ser explicadas por uma combinação de memoristores. As imagens de AFM e EFM após o processo de formação sugerem a criação de regiões pobres em oxigênio e conseqüentemente mais ricas em vacâncias de oxigênio e mais condutivas.

Embora os resultados experimentais e as análises aqui apresentadas não estejam completamente finalizados, fica clara a possibilidade de utilização das técnicas de SPM tanto para fabricação quanto para análises da barreira metal-semicondutor-metal utilizada como um memoristor. Igualmente, os sistemas apresentados neste trabalho, devido as suas geometrias, podem abrir a possibilidade de um estudo direto dos canais de condução durante o processo de chaveamento nos ciclos de histerese.

4.4 Referências bibliográficas

- [1] CHUA, L. O. *IEEE Trans. on Circuit Theory*, v. 18, p. 507, 1971.
- [2] STRUKOV, D. B.; SNIDER, G. S.; STEWART, D. R.; WILLIAMS, R. S. *Nature*, v. 453 (7191), p. 80, 2008.
- [3] YANG, J. J.; PICKETT, M. D.; LI, X.; OHLBERG, D. A. A.; STEWART, D. R.; WILLIAMS, R. S. *Nature Nanotechnology*, v. 3 (7), p. 429, 2008.
- [4] CHUA, L.O.; KANG, S. M. *Proceedings off the IEEE*, v. 64 (2), p. 209, 1976.
- [5] HICKMOTT, T.W. *Journal Of Applied Physics*, v. 33 (9), p. 2669, 1962.
- [6] DEARNALE, G.; STONEHAM, A. M.; MORGAN, D. V. *Reports on Progress in Physics*, v. 33 (11), p. 1129, 1970.
- [7] WASER, R.; AONO, M. *Nature Materials*, v. 6 (11), p. 833, 2007.

CONCLUSÕES

Discutimos neste trabalho, a utilização da técnica de LAO no processo de fabricação de nanosensores de gás, de microsensores de gás e de memoristores a base de óxidos metálicos, tais como, TiO_x e MoO_x .

Primeiramente, tratamos do processo de construção de dispositivos baseados em barreiras metal-óxido-metal através das técnicas de fotolitografia convencional, e principalmente, através da técnica de oxidação anódica local por microscopia de varredura por sonda. Após o ajuste de seus parâmetros, a LAO pode ser satisfatoriamente controlada e, a princípio, aplicada em qualquer metal de interesse. Aqui foi demonstrado o processo de LAO em três diferentes metais, Ti, Ni e Mo. Também, algumas estimativas estequiométricas dos óxidos foram realizadas, através da razão entre volume do metal oxidado e do volume final do óxido criado. Finalizando a primeira parte, o estudo da LAO, foi proposta uma forma de LAO não usual, a oxidação rápida. Sua grande vantagem é a possibilidade de aplicação sem o uso de microscópio de força atômica, bastando apenas um localizador óptico. Essa observação pode apresentar um grande interesse tecnológico, pela possibilidade de implantação da LAO na indústria de microfabricação.

Um dos estudos realizados foi a utilização das barreiras metal-óxido-metal, fabricadas por LAO, como sensores de gás a base de óxidos metálicos. O principal objetivo aqui foi a obtenção de sensores de gás, em micro e nanoescala. Estas micro e nanoestruturas podem ser utilizadas para se obter uma maior integração de dispositivos de diferentes materiais, reduções do tempo de resposta, aumento da sensibilidade, economia de energia e material, dentre outras vantagens. Especificamente, foi demonstrada a sensibilidade de micro e nanosensores de TiO_x e MoO_x crescidos por LAO em diferentes temperaturas sob uma atmosfera de nitrogênio industrial utilizando como gases testes o H_2 e o CO_2 em diferentes concentrações. Em especial, para o TiO_x , apresentamos testes relativos a sensibilidade deste em relação à umidade ambiente. Quanto ao comportamento elétrico dos sensores analisados, do ponto de vista da variação da resistividade, quando na presença do gás teste, o TiO_x apresentou um comportamento condutivo puramente tipo-n. Já o sensor de MoO_x apresentou um comportamento tipo-n quando na presença de CO_2 e uma transição tipo-n-p quando na presença de H_2 . Também foram testadas as durabilidades dos sensores e de seus

contatos elétricos e concluímos que quanto maior for a espessura dos filmes metálicos, maior será a durabilidade dos nano e microsensores. Também, propusemos uma forma não usual de aplicação do processo de LAO na fabricação de microsensores, a oxidação rápida. Embora, os sensores aqui estudados apresentaram sensibilidade na detecção de gases e umidade, muitos estudos ainda devem ser realizados para que estes possam ser produzidos com características mais adequadas para aplicações específicas.

No último capítulo, o efeito de memoristência em barreiras Ti-TiO_x-Ti construídas através da técnica de LAO foi estudado. Nessa nova proposta, o dispositivo foi definido numa geometria lateral, o que possibilitou o estudo das modificações estruturais e elétricas das interfaces metal-semicondutor por técnicas de SPM. Portanto, foi possível analisar as modificações causadas pelo processo irreversível de formação e, como perspectiva, poderão ser realizadas medidas de SPM *in situ* durante os ciclos de histerese de corrente. Este procedimento poderá levar a um melhor entendimento dos processos envolvidos.

APÊNDICE

Ajuste das Curvas de Reposta dos Sensores

Na maioria dos trabalhos encontrados na literatura o tempo de resposta, a sensibilidade e o tempo de recuperação dos sensores de gás a base de óxidos metálicos são obtidos experimentalmente. No entanto, em algumas das vezes não se sabe muito a respeito desses parâmetros, desta forma deve-se fazer alguns ensaios iniciais, ajustando o tempo do pulso do gás teste e o tempo de lavagem com a atmosfera base, para que então se definam quais são os valores ideais para cada sensor em cada temperatura em cada atmosfera e gás teste. Dependendo no número de variáveis que se deseja testar, todos esses ensaios podem levar bastante tempo. De outra forma, pode se definir parâmetros dinâmicos, ou seja, pode se falar de sensibilidade, tempo de resposta e tempo de recuperação dada as condições do experimento. Desta forma, primeiro se estabelece um tempo de exposição ao gás teste e tempo de lavagem. E mesmo que esses valores não sejam suficientes para que o sensor atinja o máximo de variação da corrente ou não se recupere totalmente, o mesmo é exposto ao próximo pulso. O inconveniente nessas situações é que há uma mistura do tempo de resposta com o valor máximo de variação da corrente, ou melhor, não se pode separar o tempo de resposta da sensibilidade ficando a análise de ambos os parâmetros comprometidos.

Uma estratégia alternativa e supor que a variação da condutividade e conseqüentemente da corrente se comporte exponencialmente durante os intervalos finais da detecção e da recuperação do sensor. Ou seja, depois de passado algum tempo após o contato do sensor com a nova atmosfera. Desta forma, pode se ajustar a curva de resposta e estimar os valores de tempo de resposta e sensibilidade dos sensores. Assim, consideremos as seguintes equações de ajuste da corrente normalizada pela corrente de base do sensor:

Para a corrente aumentando,

$$I(t) = I_1 - I_2 \exp[(\tau_0 - t) / \tau]$$

Onde I_1 é a corrente máxima atingida, $I_1 - I_2$ é a corrente no instante inicial τ_0 e τ a constante de tempo do sensor. Assim, podemos considerar o tempo de resposta como sendo o tempo $\tau_0 - t_{\text{início do pulso}} + 3\tau$, pois neste caso, a corrente é $I_1 - 0,05 \times I_2 \sim I_1$.

Para a corrente diminuindo,

$$I(t) = I_1 \exp[(\tau_0 - t)/\tau] + 1$$

Onde I_1+1 é a corrente máxima atingida, τ_0 é o instante que o sensor começa a se recuperar e τ a constante de tempo do sensor. Assim, podemos considera o tempo de recuperação do sensor como sendo o tempo 4τ , pois neste caso, a corrente normalizada pela corrente de base é $0,02 \times I_1 + 1 \sim 1$.

A seguir (Fig. 1) é mostrado um exemplo de como funcionam esses ajustes para o caso onde o curva de resposta do sensor foi coletada até a máxima corrente do sensor e também foi esperada a recuperação completa do mesmo.

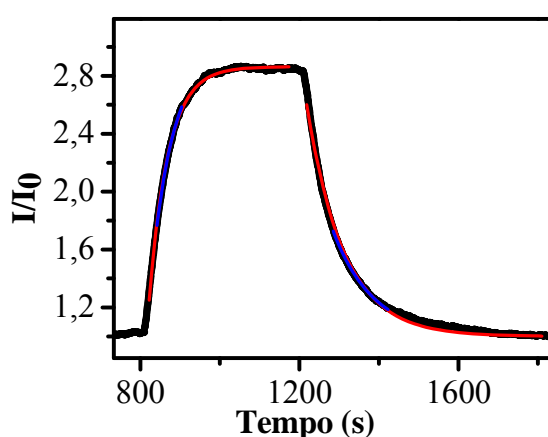


Figura 1 Curva de resposta de um nanosensor de TiO_x a 1,7% de H_2 em atmosfera de nitrogênio industrial juntamente com ajustes da detecção e da recuperação do mesmo.

Visualmente é fácil perceber como as equações proposta se ajustam bem a curva experimental. Diferentemente, em alguns outros processos de detecção fica clara a influência de diferentes efeitos e nestes casos um ajuste com uma única exponencial não se faz possível.

Na tabela (Tab. 1) abaixo temos a comparação dos diferentes ajustes com os valores medidos diretamente na curva. Em ambos os caso, tempo de resposta e tempo de recuperação foram feitos dois ajustes um mostrado nas curvas vermelhas e o outro mostrado nas curvas azuis. Sendo que, nas curvas vermelhas temos uma amostragem maior da curva de resposta. Vemos que, para as equações de ajuste propostas, independentemente se temos uma maior ou menor amostragem temos valores ajustes

com um erro de cerca de 5% no máximo valor de corrente e de 10 % nos tempos de resposta e tempo de recuperação dos valores medidos diretamente na curva de resposta.

Resposta	I_1	Tempo (s)
Curva	2,85	~ 200
Ajuste vermelho	2,86	189
Ajuste azul	2,97	192
Recuperação	I_1	Tempo (s)
Curva	1,85	~ 400
Ajuste vermelho	1,84	372
Ajuste azul	1,87	404

Tabela 1 Ajuste da corrente máxima, tempo de resposta e tempo de recuperação do sensor.

Então a partir do ajuste empírico proposto é possível que seja feito uma estimativa dos valores de sensibilidade, tempo de resposta e tempo de recuperação, mesmo que durante a realização dos experimentos não tenha sido esperado tempo suficiente para toda a coleta da curva de resposta do sensor.

