

Síntese de Nanofios de Óxido de Cobre (CuO)
e Fabricação de Nanodispositivos

Além-Mar Bernardes Gonçalves

Orientador: Prof. Rodrigo Gribel Lacerda
Co-Orientador: Prof. André Santarosa Ferlauto

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

Março de 2008

"Os princípios da física, pelo que eu posso perceber, não falam contra a possibilidade de manipular as coisas, átomo por átomo. Não seria uma violação da lei; é algo que, teoricamente, pode ser feito, mas que, na prática, nunca foi levado a cabo porque somos grandes demais".

Richard Feynman

Agradecimentos

Durante esses dois anos, muitos são aqueles que merecem minha gratidão. Recebem o meu agradecimento, tanto pelo apoio em meu trabalho e crescimento como pesquisador quanto pelo apoio durante meu crescimento pessoal e durante as dificuldades que apareceram.

Gostaria de agradecer ao professor Rodrigo Gribel que, para mim, antes de ter sido meu orientador, foi um grande amigo que adquiri nessa caminhada. Obrigado pelas boas discussões em relação ao trabalho e pelos conselhos que me foram dados.

Aos meus “irmãozões” Camilla, Daniel Bretas e Ive, um enorme obrigado por todo apoio, conselhos, conversas e a diversão gerada durante todo o tempo de convivência. Não sei o que seria dessa jornada sem vocês.

Gostaria de agradecer aos grandes mestres Luiz Orlando, Sérgio de Oliveira e André Ferlauto, pelos ensinamentos que foram essenciais em minha formação. Ao Léo Campos que também foi alguém que me ensinou muito, e juntos aprendemos a desbravar um pouco do desconhecido (o Deby e o Loyd).

Agradeço a todo o pessoal do Laboratório de Nanomateriais por tudo que puderam me proporcionar. Agradeço também ao pessoal do Laboratório de Espectroscopia Raman: Marcos Pimenta, Bob, Ana e Xubaka; do Laboratório de Cristalografia: Nivaldo e Alexandre; da Sala Limpa: Flávio Plentz e Pádua; e do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálises.

Agradeço à Shirley e ao pessoal da biblioteca, aos amigos do departamento, alunos, professores e funcionários um obrigado também.

Dedico um agradecimento todo especial à minha mãe, devido ao apoio e por ter sido a torcedora nº 1 pelo meu sucesso. Agradeço também a todo o resto da minha família, pai, irmã, avós, tios e primos.

Agradeço também aos órgãos financiadores: CNPq, Capes e FAPEMIG.

No mais, se me esqueci de você, que está lendo este texto, apenas lhe digo:

– OBRIGADO!!!

Resumo

Nesta dissertação estamos interessados em fabricar dispositivos eletrônicos baseados em nano estruturas quasi-unidimensionais. Para tanto, iniciamos um estudo de crescimento de nanofios de óxido de cobre (CuO) com o intuito de ter a matéria-prima para a produção dos dispositivos. O CuO foi escolhido devido a simplicidade do processo de crescimento e por ser um material pouco explorado, principalmente na sua forma nano estruturada. Foram realizados estudos de crescimento por oxidação térmica, variando parâmetros como tempo e temperatura, com o objetivo de aperfeiçoar e entender o crescimento. A partir dos estudos, discutimos o modelo de crescimento. Neste modelo, o nanofio cresce devido a uma força motriz gerada por tensões que ocorrem na estrutura durante o processo de oxidação do cobre.

Com a experiência adquirida durante os estudos de crescimento, uma nova arquitetura para a fabricação de um arranjo de nanofios interconectados foi desenvolvida e colocada em prática. Essa arquitetura utiliza o fato dos nanofios crescerem perpendicularmente a camada de Cu que os sustenta para criar uma rede de nanofios interligados. Feito este arranjo, o utilizamos em testes de condutividade elétrica com atmosferas de CO₂.

Na tentativa de fazer dispositivos eletrônicos, apresentamos aqui os primeiros resultados da fabricação de transistores de efeito de campo baseados em nanofios isolados. O contato elétrico em nanofios isolados foi feito por processos de litografia por feixe de elétrons e litografia ótica. Conseguimos verificar o efeito do campo elétrico da porta sobre a condutividade do nanofio, mostrando que o mesmo tem o comportamento de um material dopado do tipo-p. A partir das medidas realizadas nos dispositivos, fizemos a caracterização elétrica dos nanofios e extraímos propriedades dos nanofios, como concentração de portadores e mobilidade.

Abstract

In this dissertation we are interested on the fabrication of electronic devices based on quasi one-dimensional nanostructures. To achieve such goal, we initially performed a study on the growth of copper oxide (CuO) nanowires with the intention of obtaining raw nanomaterial for preparation of the devices. CuO was chosen due to the simplicity of its growth process and because it has been little explored as nanostructure. We investigated nanowire synthesis using thermal oxidation, varying parameters such as time and temperature, with the objective to optimize and to understand the growth mechanism. From those studies, we discuss a growth model where the nanowires grow due to a driving-force generated by stresses that occur in the material during the oxidation process.

Based on the experience acquired during the growth studies, a novel architecture for the manufacture of a interconnected arrange of nanowires was developed. Such architecture takes advantage of the fact that the nanowires grow perpendicular to the supporting Cu layer. Thus, by oxidizing two nearby Cu contact pads, the resulting CuO nanowires can bridge the contacts forming an array (or network) of sensing elements. We present results of the electrical characterization of devices based on this architecture for CO₂ monitoring.

We present here initial results on the fabrication of field effect transistors based on isolated CuO nanowires. Metal contacts were made by electron beam and optical lithography. We demonstrate that variations in the gate electric field result in changes in the conductivity of isolated nanowires. The observed dependence indicates that the nanowires behave as a p-type doped material. From such measurements, we could also determine the nanowire carrier concentration and mobility.

Sumário

Agradecimentos	3
Resumo	5
Abstract.....	6
1– Introdução	9
1.1 – Nanotecnologia e as estruturas quasi-unidimensionais	9
1.2 – Óxido de Cobre.....	10
Referências	11
2 – Transistores de efeito de campo	13
2.1 – O capacitor MOS	14
2.2 – Modos de operação.....	15
2.3 – Transistores de efeito de campo de estruturas unidimensionais.....	18
2.4 – Transporte elétrico.....	19
2.5 – Capacitância de um transistor na arquitetura “back-gate”.....	21
Referências	22
3 – Técnicas Experimentais.....	24
3.1 – Microscopia eletrônica de varredura	24
3.1.1 – Interação elétron-amostra	24
3.1.2 – Princípio de funcionamento.....	25
3.2 – Difração de Raios X	26
3.3 – Espectroscopia Raman.....	29
3.4 – Processos de litografia.....	30
3.4.1 – Litografia ótica	30
3.4.2 – Litografia por feixe de elétrons	32
3.5 – Deposição de filmes finos	33
3.5.1 – Deposição por evaporação.....	34
3.5.2 – Deposição por “sputtering”	34
3.6 – Conexão dos contatos microscópicos com os macroscópicos.....	36

3.7 – Sistema de medida com atmosfera controlada	37
Referências	39
4 – Crescimento de nanofios de CuO	41
4.1 - Introdução	41
4.2 – Parte experimental	41
4.3 – Resultados: crescimento e morfologia.....	43
4.3.1 – Série de temperatura: placa de cobre.....	43
4.3.2 – Série de temperatura: fio de cobre.....	44
4.3.3 – Série de tempo: placa de cobre.....	46
4.3.4 – Série de tempo: fio de cobre.....	47
4.4 – Resultados: determinação da estrutura	49
4.4.1 – Difração de raios X.....	49
4.4.2 – Espectroscopia Raman.....	53
4.4.3 – Microscopia eletrônica de transmissão.....	54
4.5 – Discussões	55
4.6 – Modelo de crescimento.....	58
Referências	61
5 - Arranjo de nanofios interconectados.....	64
5.1 – Fabricação do arranjo de nanofios interconectados.....	65
5.2 – Testes de sensibilidade à atmosferas de CO ₂	67
5.2.1 – Resultados.....	67
5.2.3 – Discussões	68
Referências	69
6 – Aplicações dos nanofios de CuO.....	71
6.1 – Parte experimental	71
6.1.1 – Fabricação por litografia de feixe de elétrons	71
6.1.2 – Fabricação por litografia ótica.....	73
6.2 – Resultados.....	75
6.2.1 – Arquitetura “back-gate”.....	75
6.2.2 – Arquitetura “top-gate”	80
6.3 - Discussões	81
Referências	83
Conclusão	84

1– Introdução

1.1 – Nanotecnologia e as estruturas quasi-unidimensionais

A descoberta dos nanotubos de carbono (estruturas geradas a partir do enrolamento de uma ou mais folhas de grafite), em 1991 [1], abriu uma grande porta para o interesse em estudos dos materiais quase-unidimensionais (Q1D). Um progresso enorme foi conseguido na síntese, caracterização, e aplicação dos sistemas Q1D em dispositivos. Estas estruturas possuem razão de aspecto elevada (isto é, a razão comprimento dividido pela largura muito maior que um) oferecendo melhor cristalinidade, uma alta densidade de integração, e baixo consumo de potência. Além do mais, devido a uma grande razão superfície-volume, demonstram uma sensibilidade superior aos processos químicos de superfície.

Uma enorme variedade de nanomateriais inorgânicos, incluindo elementos únicos e semicondutores compostos, foi sintetizada com sucesso [2]. Com suas propriedades físicas profundamente caracterizadas, estes materiais demonstram ser candidatos promissores para as aplicações futuras em nanodispositivos eletrônicos, opto - eletrônicos e sensores. As estruturas Q1D não somente podem herdar as propriedades do cristal macroscópico, tais como piezeletricidade, sensibilidade química, fotodeteção, etc., mas como também as propriedades novas associadas com o confinamento de suas dimensões e a alta anisotropia da geometria.

Trabalhos realizados por diversos grupos já mostram que os nanofios apresentam grande potencial de aplicação em sensores de gás [3], sensores químicos e biológicos [4], micro lasers e "displays" [5]. Super-redes de nanofios e junções p-n em um único nanofio [6] têm sido apresentadas. O desenvolvimento de nano-FET's [7] (transistores de efeito de campo), diodos emissores de luz (LED) [8], transistores de junção bipolar [9] e circuitos lógicos [9], tem sido bastante promissor, mostrando as inúmeras aplicações que podem ser dadas a esses nanofios.

1.2 – Óxido de Cobre

Dentre os materiais, os óxidos de metais são tidos como os mais versáteis, devido a suas propriedades e funcionalidades diversas. O óxido de cobre II (CuO) é um semicondutor do tipo-p de “gap” indireto na região do infra-vermelho, de 1.2 eV [10], por isso se apresenta na cor preta. Possui estrutura cristalina monoclinica, com parâmetros de rede $a = 4.684 \text{ \AA}$, $b = 3.425 \text{ \AA}$, $c = 5.129 \text{ \AA}$ e $\beta = 99.47^\circ$. Uma imagem da estrutura cristalina pode ser observada na figura 1.1.

Esse material possui propriedades interessantes, como fases magnéticas complexas, é aplicado em processos de catálise [11], sensoriamento de gases [12], dispositivos de emissão de campo [13, 14] e transistores de efeito de campo [15]. O CuO também tem uma grande importância na produção de supercondutores de alta temperatura crítica T_c [16, 17]. Ele é usado como matriz na produção dos supercondutores, sendo misturado a outros materiais e depois sinterizado.

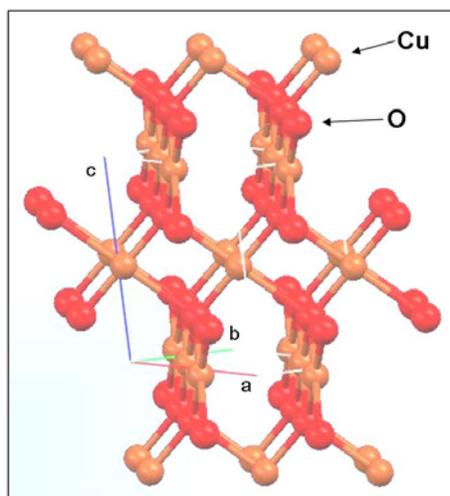


Fig. 1.1 – Estrutura cristalina do CuO.

Uma motivação para o trabalho com esse material, além das propriedades acima mencionadas, é o fato desse material ser muito pouco explorado na literatura, na forma de nanofios. Suas propriedades elétricas ainda não foram estudadas, através de transistores de efeito de campo. Os mecanismos de crescimento ainda não são bem entendidos. Esses assuntos serão tratados no decorrer desta dissertação.

Nos capítulos que seguem apresento um pouco da teoria por trás dos transistores de efeito de campo produzidos a partir de nanofios isolados, os aspectos básicos das técnicas experimentais utilizadas durante a realização deste trabalho e em seguida

apresento os resultados e conclusões obtidos com os trabalhos de crescimento dos nanofios e a produção de transistores de efeito de campo, seguido de sua caracterização elétrica.

Referências

- [1] Iijima, S. HELICAL MICROTUBULES OF GRAPHITIC CARBON. Fonte: NATURE, Volume: 354, Número: 6348, Pág.: 56-58, Ano: 1991
- [2] Rao, CNR; Deepak, FL; Gundiah, G, *et al.* Inorganic nanowires. Fonte: PROGRESS IN SOLID STATE CHEMISTRY, Volume: 31, Número: 1-2, Pág.: 5-147, Ano: 2003
- [3] Arnold, MS; Avouris, P; Pan, ZW, *et al.* FIELD-EFFECT TRANSISTORS BASED ON SINGLE SEMICONDUCTING OXIDE NANOBELTS. Fonte: JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, Volume: 107, Número: 3, Pág.: 659-663, Ano: 2003
- [4] Gudixsen, MS; Lauhon, LJ; Wang, J, *et al.* GROWTH OF NANOWIRE SUPERLATTICE STRUCTURES FOR NANOSCALE PHOTONICS AND ELECTRONICS. Fonte: NATURE, Volume: 415, Número: 6872, Pág.: 617-620, Ano: 2002
- [5] Huang, MH; Mao, S; Feick, H, *et al.* ROOM-TEMPERATURE ULTRAVIOLET NANOWIRE NANOLASERS. Fonte: SCIENCE, Volume: 292, Número: 5523, Pág.: 1897-1899, Ano: 2001
- [6] Duan, XF; Huang, Y; Cui, Y, *et al.* INDIUM PHOSPHIDE NANOWIRES AS BUILDING BLOCKS FOR NANOSCALE ELECTRONIC AND OPTOELECTRONIC DEVICES. Fonte: NATURE, Volume: 409, Número: 6816, Pág.: 66-69, Ano: 2001
- [7] Cui, Y; Wei, QQ; Park, HK, *et al.* NANOWIRE NANOSENSORS FOR HIGHLY SENSITIVE AND SELECTIVE DETECTION OF BIOLOGICAL AND CHEMICAL SPECIES. Fonte: SCIENCE, Volume: 293, Número: 5533, Pág.: 1289-1292, Ano: 2001
- [8] Cui, Y; Lieber, CM. FUNCTIONAL NANOSCALE ELECTRONIC DEVICES ASSEMBLED USING SILICON NANOWIRE BUILDING BLOCKS. Fonte: SCIENCE, Volume: 291, Número: 5505, Pág.: 851-853, Ano: 2001

- [9] Huang, Y; Duan, XF; Cui, Y, *et al.* LOGIC GATES AND COMPUTATION FROM ASSEMBLED NANOWIRE BUILDING BLOCKS. Fonte: SCIENCE, Volume: 294, Número: 5545, Pág.: 1313-1317, Ano: 2001
- [10] Marabelli, F; Parravicini, GB; Salghettidrioli, F. OPTICAL GAP OF CUO. Fonte: PHYSICAL REVIEW B, Volume: 52, Número: 3, Pág.: 1433-1436, Ano: 1995
- [11] Reitz, JB; Solomon, EI. PROPYLENE OXIDATION ON COPPER OXIDE SURFACES: ELECTRONIC AND GEOMETRIC CONTRIBUTIONS TO REACTIVITY AND SELECTIVITY. Fonte: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Volume: 120, Número: 44, Pág.: 11467-11478, Ano: 1998
- [12] Wang, C; Fu, XQ; Xue, XY, *et al.* SURFACE ACCUMULATION CONDUCTION CONTROLLED SENSING CHARACTERISTIC OF P-TYPE CUO NANORODS INDUCED BY OXYGEN ADSORPTION. Fonte: NANOTECHNOLOGY, Volume: 18, Número: 14, Artigo número: 145506, Ano: 2007
- [13] Yeon, SC; Sung, WY; Kim, WJ, *et al.* FIELD EMISSION CHARACTERISTICS OF CUO NANOWIRES GROWN ON BROWN-OXIDE-COATED CU FILMS ON SI SUBSTRATES BY CONDUCTIVE HEATING IN AIR. Fonte: JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B, Volume: 24, Número: 2, Pág.: 940-944, Ano: 2006
- [14] Hsieh, CT; Chen, JM; Lin, HH, *et al.* FIELD EMISSION FROM VARIOUS CUO NANOSTRUCTURES. Fonte: APPLIED PHYSICS LETTERS, Volume: 83, Número: 16, Pág.: 3383-3385, Ano: 2003
- [15] Wu, H; Lin, DD; Pan, W. FABRICATION, ASSEMBLY, AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF CUO NANOFIBERS. Fonte: APPLIED PHYSICS LETTERS, Volume: 89, Número: 13, Artigo número: 133125, Ano: 2006
- [16] MacDonald, AH. SUPERCONDUCTIVITY - COPPER OXIDES GET CHARGED UP. Fonte: NATURE, Volume: 414, Número: 6862, Pág.: 409-410, Ano: 2001
- [17] Wu, MK; Ashburn, JR; Torng, CJ, *et al.* SUPERCONDUCTIVITY AT 93-K IN A NEW MIXED-PHASE Y-BA-CU-O COMPOUND SYSTEM AT AMBIENT PRESSURE. Fonte: PHYSICAL REVIEW LETTERS, Volume: 58, Número: 9, Pág.: 908-910, Ano: 1987

2 – Transistores de efeito de campo

Neste capítulo, iremos abordar a teoria a respeito do funcionamento dos transistores de efeito de campo. Inicialmente, discutiremos a teoria de funcionamento de um transistor MOSFET* convencional e em seguida trataremos o caso onde o canal de condução pode ser um nanofio ou nanotubo. Como um dos objetivos deste trabalho é a fabricação de transistores de efeito de campo com nanofios, é necessário discutir um pouco a teoria do funcionamento do dispositivo.

O transistor MOSFET é, de longe, o tipo mais comum de transistores de efeito de campo em circuitos, tanto digitais quanto analógicos. O princípio básico deste transistor foi proposto e patenteado em 1928, por Lilienfeld [1]. A alta densidade de estados e cargas de superfície do semicondutor foram a limitação tecnológica para a produção desse dispositivo naquela época. Esta alta densidade de estados de superfície produzia uma blindagem no semicondutor, impedindo assim uma modulação da densidade de portadores pela tensão de porta. Finalmente, apenas em 1960, obteve-se sucesso na fabricação do transistor MOS, na Bell Labs, por D. Kahng e M. Atalla [2].

Em um transistor MOSFET pode-se controlar a corrente elétrica que passa através de um canal semicondutor por meio de um campo elétrico. Esse campo elétrico é produzido através de um capacitor, formado pelo contato metálico da porta e pelo semicondutor do canal. Esses dois últimos são separados por uma camada isolante. A figura 2.1 mostra a estrutura de um MOSFET de canal tipo-n. Este é formado por duas regiões tipo-n⁺ difundidas num substrato tipo-p, sendo uma para a fonte e outra para o dreno. A fonte e o dreno são ligados ao circuito através de contatos de alumínio. O canal de condução entre a fonte e o dreno é induzido pela tensão aplicada na porta.

* Acrônimo de Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor, ou transistor de efeito de campo de metal-óxido-semicondutor.

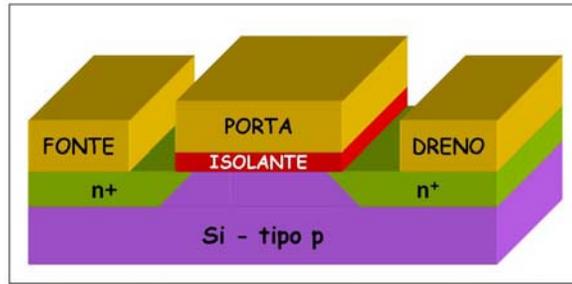


Fig. 2.1 – Esquema de um transistor MOSFET de canal tipo-n típico.

2.1 – O capacitor MOS[†]

Antes de estudar o transistor MOS, é necessário compreender o capacitor MOS. Como exemplo, temos um capacitor formado pelo filme de um metal e um substrato de silício tipo-p. Os dois contatos são separados por uma fina camada isolante de óxido de silício (figura 2.2(a)).

O comportamento do capacitor MOS em função da tensão aplicada no filme metálico, em relação à camada semicondutora, se dá da seguinte forma: Para pequenas tensões positivas, quando a carga Q é pequena, esta é composta por elétrons que ocupam os buracos introduzidos pelo dopante tipo-p. Isto é, formada por átomos do material tipo-p que foram ionizados. Trata-se de uma carga formada por íons negativos, que são cargas fixas. O número de portadores livres anteriormente existentes, buracos, diminuiu (figura 2.2(b)). A carga total induzida é proporcional à capacitância e à tensão V_G aplicada entre metal e o semicondutor:

$$Q_{ind} = C_{ox} V_G \quad (2.1).$$

C_{ox} é a capacitância, que é definida por:

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} A}{t_{ox}} \quad (2.2),$$

onde ϵ_{ox} é a permissividade dielétrica do óxido de silício (material isolante), que tem espessura t_{ox} separando a porta do substrato e A é a área do capacitor.

À medida que a carga (tensão aplicada) no metal cresce, mais e mais elétrons são atraídos para a superfície do semicondutor. Depois que praticamente todos os dopantes na proximidade do óxido foram negativamente ionizados, os novos elétrons atraídos

[†] Metal-Oxide-Semiconductor

para a interface estarão na banda de condução (elétrons livres), formando a chamada camada de inversão (figura 2.2(c)). Ela recebe este nome porque houve a inversão do tipo de portadores livres. Antes estes eram buracos, agora são elétrons. A tensão que corresponde ao início da formação da camada de inversão é chamada de tensão de limiar, ou “threshold”, V_{th} . Depois que a tensão de limiar foi atingida, incrementos na tensão aplicada ao metal, correspondem a incrementos na quantidade de elétrons livres, já que praticamente todos os buracos próximos à interface já foram ocupados por elétrons, não sendo mais possíveis mudanças significativas na carga fixa (íons).

A carga livre na camada de inversão é dada por [3]:

$$Q_{inv} = C_{ox}(V_G - V_{th}) \quad (2.3).$$

onde $C_{ox}V_{th}$ é a carga fixa e $C_{ox}V_G$ é a carga total.

Se uma tensão negativa é aplicada no metal, teremos um acúmulo de cargas negativas. Estes elétrons repelem os elétrons na superfície do semicondutor. Os elétrons existentes na superfície do semicondutor tipo-p são elétrons da banda de valência, isto é, elétrons das ligações covalentes entre os átomos de silício. Ao serem repelidos para o interior do semicondutor, estes deixam para trás mais ligações covalentes vacantes (buracos). Estas se somam às já existentes no material tipo-p, ocorrendo um acúmulo de buracos na superfície do semicondutor (figura 2.2(d)). O capacitor é dito polarizado em acumulação.

Até aqui falamos de um capacitor onde temos um metal e um semicondutor do tipo-p como eletrodos. Se substituirmos o semicondutor do tipo-p por um do tipo-n, o entendimento do funcionamento do capacitor é análogo.

2.2 – Modos de operação

Conhecendo como se comporta o capacitor MOS, podemos discutir o funcionamento do transistor MOSFET. A operação de um MOSFET pode ser dividida em três diferentes modos, dependendo das tensões aplicadas sobre seus terminais. Para o MOSFET de canal do tipo n, os modos são:

- Região de Corte: quando $V_G < V_{th}$.

O transistor permanece desligado, e não há condução entre o dreno e a fonte (figura 2.3(a)).

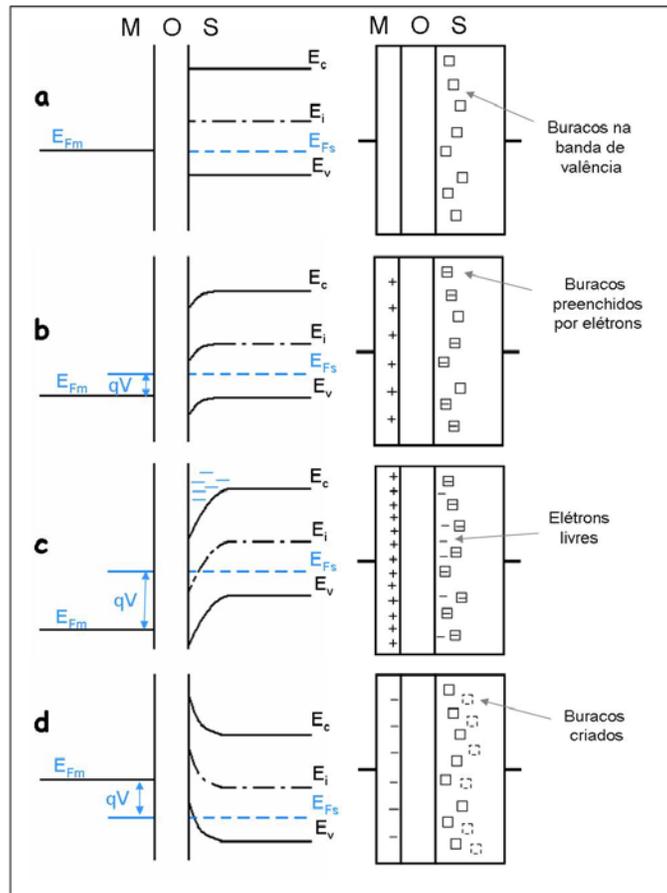


Fig. 2.2 – Esquema de bandas de um capacitor MOS onde é apresentado o comportamento do mesmo em função da tensão de porta.

- Região linear: quando $V_G > V_{th}$ e $V_{SD} < V_G - V_{th}$, onde V_{SD} é a tensão entre a fonte e o dreno.

O transistor é ligado, e o canal que é criado permite o fluxo de corrente entre o dreno e fonte (figura 2.3(b)). O MOSFET opera como um resistor, controlado pela tensão na porta. A corrente do dreno para a fonte é [3],

$$I_{SD} = \frac{\mu C_{ox}}{L^2} \left(V_G - V_{th} - \frac{1}{2} V_{SD} \right) V_{SD}, \quad (2.4)$$

onde μ é a mobilidade do portador e L é o comprimento do canal.

- Região de Saturação: quando $V_G > V_{th}$ e $V_{SD} = V_G - V_{th}$

O transistor fica ligado, e o canal que é criado permite o fluxo de corrente entre o dreno e a fonte. Como a tensão de dreno é maior do que a tensão na porta, uma parte do canal é desligada. A criação dessa região é chamada de pinçamento, ou “pinch-off”

(figuras 2.3(c)). Neste momento, um incremento de V_{SD} provoca dois efeitos opostos: 1) a camada de inversão na região próxima ao dreno desaparece, diminuindo a capacidade de conduzir corrente entre fonte e dreno; e 2) o campo elétrico entre fonte e dreno aumenta, incrementando a força que empurra os elétrons da fonte para o dreno. O resultado é o equilíbrio entre estes dois processos antagônicos (figura 2.3(d)). A corrente de dreno é agora relativamente independente da tensão de dreno (em uma primeira aproximação) e é controlada somente pela tensão da porta de tal forma que [3],

$$I_{SD} = \frac{\mu C_{ox}}{L^2} (V_G - V_{th})^2. \quad (2.5)$$

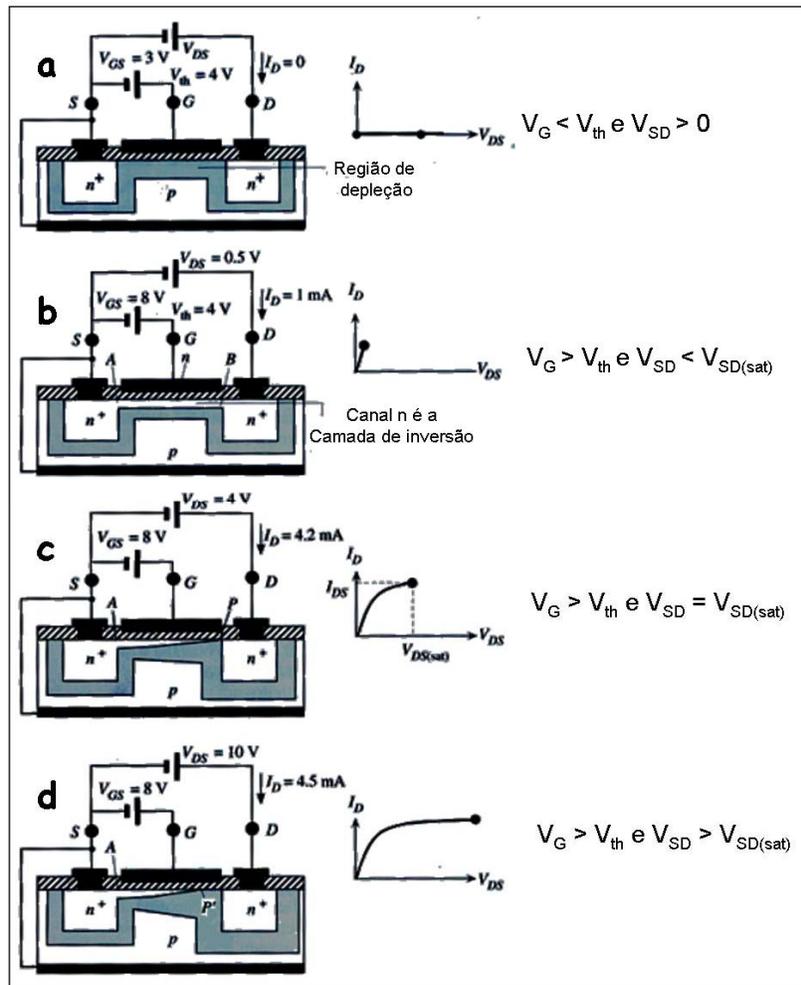


Fig. 2.3 – Funcionamento de um transistor de efeito de campo [4].

Como exemplo, na figura 2.4 temos as curvas $I_{SD} \times V_{SD}$ e $I_{SD} \times V_G$ de um MOSFET de canal tipo-n comercial, modelo 2N7000 [5].

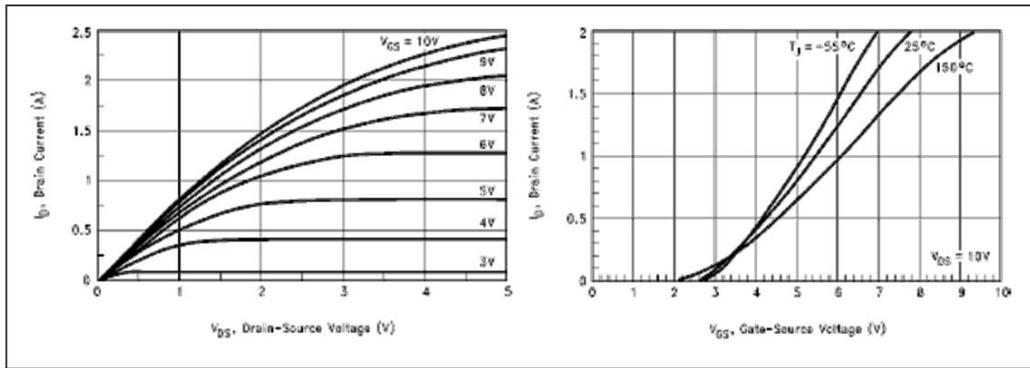


Fig. 2.4 – Curvas $I_{SD} \times V_{SD}$ e $I_{SD} \times V_G$ de um MOSFET de canal tipo-n comercial, modelo 2N7000 [5].

2.3 – Transistores de efeito de campo de estruturas unidimensionais

Os transistores fabricados com estruturas quasi-unidimensionais (Q1D) têm uma estrutura semelhante à dos MOSFET's apresentados anteriormente. Nesses dispositivos, o nanofio ou nanotubo faz o papel do canal de condução e um campo elétrico aplicado sobre o fio controla a condução elétrica no canal.

Um transistor típico, consiste de um nanofio com contatos elétricos feitos em suas extremidades, que está sobre um substrato condutor (normalmente silício dopado do tipo-p ou n) com uma camada de óxido isolando o substrato do nanofio e dos contatos elétricos. Os dois contatos são a fonte e o dreno do dispositivo. Pelo substrato é feito um contato elétrico da porta. Esta é a arquitetura de transistor conhecida como “back-gate”, ou porta por baixo (figura 2.5).

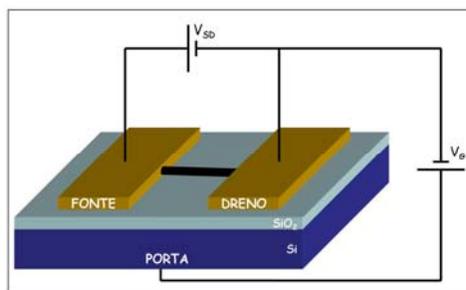


Fig. 2.5 – Esquema de um transistor de estrutura Q1D na arquitetura “back-gate”.

Outra arquitetura também utilizada na fabricação de transistores de estruturas Q1D é a chamada “top-gate”, o que pode se entender como a porta por cima. Nessa arquitetura, o contato da porta é feito sobre o nanofio depositando sobre o mesmo uma camada de óxido e depois o contato metálico (figura 2.6). Apesar de esta arquitetura ser mais

elaborada, a mesma traz a vantagem de o campo elétrico ser concentrado sobre o nanofio e permitir a utilização de camadas mais finas de óxido.

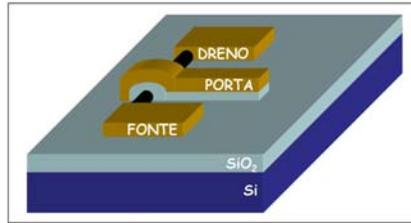


Fig. 2. 6 – Esquema de um transistor de estrutura Q1D na arquitetura “top-gate”.

2.4 – Transporte elétrico

De forma qualitativa, podemos descrever o funcionamento de um transistor de nanofios baseado no comportamento de transporte elétrico do MOSFET de barreira Schottky [6].

A barreira Schottky é formada quando há contato entre um metal (contato elétrico) e um semicondutor (nanofio). Quando ambos são colocados em contato, há uma transferência de cargas do semicondutor para o metal, até que haja o equilíbrio, e o nível de Fermi de ambos os lados fiquem alinhados. Esta transferência resulta na formação de uma camada de depleção, e a altura da barreira corresponde (no caso de um contato ideal entre metal e semicondutor) à diferença entre a função trabalho do metal e a afinidade eletrônica do semicondutor (figura 2.7) [3].

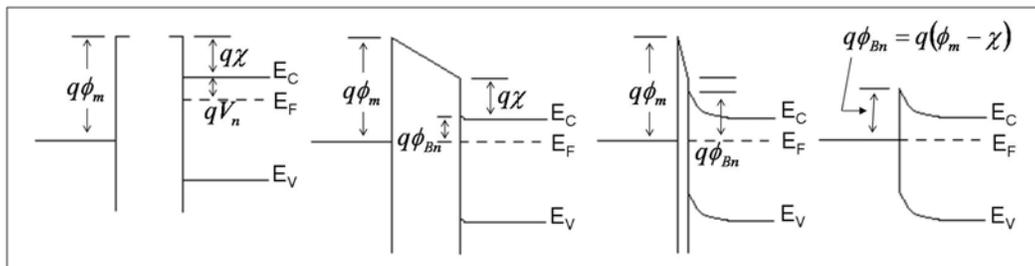


Fig. 2. 7 – Diagramas de bandas de energia de contatos metal-semicondutor. ϕ_m é a função trabalho do metal, χ é a afinidade eletrônica do semicondutor e ϕ_{Bn} é a altura da barreira Schottky.

Quando aplicada uma diferença de potencial entre a porta e o dreno, temos um deslocamento da posição das bandas de valência e condução do nanofio. Para um nanofio semicondutor do tipo-p, quando aplicamos uma tensão de porta negativa, ($V_G < 0$, figura 2.8(b)) as bandas de valência e condução se deslocam para cima em

relação à $V_G = 0$ (figura 2.8(a)). Temos, então, uma diminuição da largura da região de depleção na barreira. Com uma região de depleção mais fina, quando a tensão entre fonte e dreno é diferente de zero, os buracos conseguem transpor a barreira (efeito de tunelamento) e atravessam o canal (figura 2.8(c)).

Quando aplicamos uma tensão positiva ($V_G > 0$, figura 2.8(d)), as bandas de valência e condução se deslocam para baixo. Temos, então, um aumento da largura da barreira (e até um aumento da mesma) impedindo que os buracos possam passar através do canal quando a tensão entre fonte e dreno é diferente de zero (figura 2.8(e)).

Para um nanofio de tipo-n os efeitos discutidos nos últimos parágrafos são contrários.

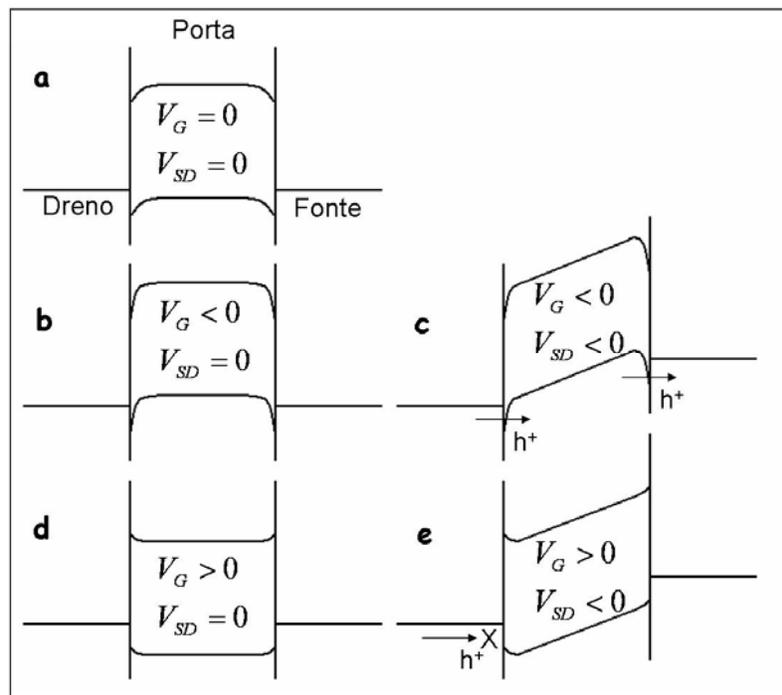


Fig. 2. 8 – Esquema da estrutura de bandas de um canal conectado por dois contatos metálicos nas extremidades. Na figura, é apresentado como as bandas, de condução e valência, se deslocam a partir de uma tensão de porta aplicada sobre o canal.

O comportamento da corrente que passa por um canal Q1D é análogo ao comportamento de um MOSFET na região linear $V_G > V_{th}$ e pode ser expresso da forma [5],

$$I_{SD} = \frac{\mu C_{ox}}{L^2} \left(V_G - V_{th} - \frac{1}{2} V_{SD} \right) V_{SD} \quad (2.6)$$

onde V_{th} é a tensão limiar, ou seja, tensão de porta que minimiza a condução, L comprimento do canal e C_{ox} é a capacitância do entre a porta e o nanotubo (ou nanofio).

Diferenciando a equação (2.6) em relação à tensão na porta temos então a transcondutância,

$$g_m = \frac{\partial I_{SD}}{\partial V_G} = \frac{\mu C_{ox}}{L^2} V_{SD} \quad (2.7)$$

Conhecendo então a transcondutância, podemos calcular a mobilidade[‡] elétrica do portador no transistor, que pode ser visto como um fator de qualidade do transistor,

$$\mu = \frac{g_m L^2}{C_{ox} V_{SD}} \quad (2.8)$$

A carga total Q com o canal fechado, na tensão limiar (V_{th}) é dado por

$$Q = n_0 q A L = V_{th} C_{ox} \quad (2.9)$$

e densidade de portadores é dada por

$$n_0 = \frac{V_{th} C_{ox}}{q A L} \quad (2.10),$$

onde q é a carga elementar e A é a área da seção reta do nanofio.

2.5 – Capacitância de um transistor na arquitetura “back-gate”

Para calcularmos a capacitância entre a porta e o nanofio (figura 2.9(a)), usamos um modelo de um capacitor formado por um cilindro infinito e um plano infinito [7]. Para usar esse modelo são assumidas algumas condições:

- A densidade de carga é assumida como alta, de forma que o nanofio possa ser considerado como metálico;
- O comprimento do cilindro é muito maior que a espessura do óxido, de forma que a capacitância dos contatos possa ser negligenciada;
- E o cilindro é completamente envolvido pela camada dielétrica (figura 2.9(b)).

A partir dessas considerações, podemos dizer que a capacitância por unidade de comprimento do sistema proposto é dada por [8]

$$\frac{C_{ox}}{L} = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r}{\cosh^{-1}(t/R)} \quad (2.10)$$

onde ϵ_r é a constante dielétrica da camada isolante que envolve o cilindro, t é a distância entre o centro do cilindro e o plano, e R é o raio do cilindro.

[‡] Essa mobilidade não é igual a mobilidade calculada em um experimento de efeito Hall.

Para $x = t/R \gg 1$ temos que

$$\cosh^{-1}(x) = \ln(x + \sqrt{x^2 - 1}) \approx \ln(2x) \quad (2.11)$$

Logo,

$$\frac{C_{ox}}{L} = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r}{\ln(2t/R)} \quad (2.12)$$

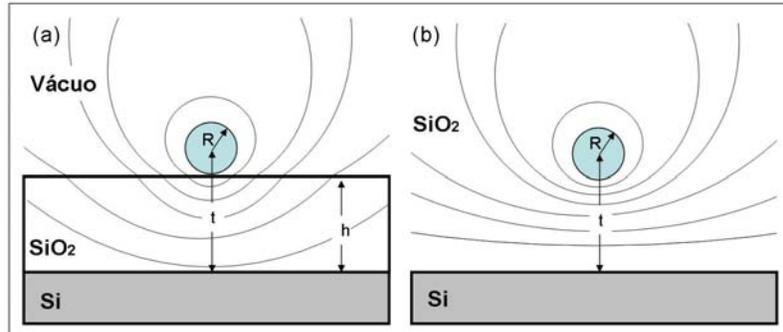


Fig. 2.9 – Seção reta de um transistor de efeito de campo na arquitetura “back-gate” para um nanofio não envolvido (a) e envolvido pelo dielétrico. No desenho são apresentadas também as linhas equipotenciais.

É muito comum o uso do óxido de silício como camada isolante, sendo assim temos $\epsilon_r = 3,9$, mas esse valor seria correto para o problema do cilindro envolvido completamente por um dielétrico. Para o sistema real (cilindro sobre a camada de óxido) costuma-se usar uma constante dielétrica efetiva empírica. No caso do silício temos $\epsilon_{r,eff} = 2,5$ [9,10] e $\epsilon_{r,eff} = 1,95$ [11].

Neste capítulo vimos que, se conhecermos alguns parâmetros da construção do dispositivo, e com medidas elétricas da corrente fonte-dreno em função das tensões fonte-dreno, e também das tensões de porta, podemos caracterizar eletricamente o material que constitui o nanofio.

Referências

- [1] Lilienfield, JE. DEVICE FOR CONTROLLING ELECTRIC CURRENT. US Patent 1,900,018.
- [2] Khang, D e Atalla, MM. SILICON-SILICON DIOXIDE FIELD-INDUCED SURFACE DEVICES, IRE-AIEE Solid-State Device Research Conference, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa. (1960).
- [3] Sze, SM. PHYSICS OF SEMICONDUCTOR DEVICES. Segunda edição. New York, 1981

- [4] Streetman, BG. SOLID STATE ELECTRONIC DEVICES. Quarta edição. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1995.
- [5] Datasheet. 2N7000/2N7002/NDF7000A/NDS7002A N-Channel Enhancement Mode Field Effect Transistor. National Semiconductor.
- [6] Cui, Y; Duan, XF; Hu, JT, *et al.* DOPING AND ELECTRICAL TRANSPORT IN SILICON NANOWIRES. Fonte: JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, Volume: 104, Número: 22, Pág.: 5213-5216, Ano: 2000
- [7] Wunnicke, O. GATE CAPACITANCE OF BACK-GATED NANOWIRE FIELD-EFFECT TRANSISTORS. Fonte: APPLIED PHYSICS LETTERS, Volume: 89, Número: 8, Artigo número: 083102, Ano: 2006
- [8] Ramo, S; Whinnery, JR e T. Van Duzer. FIELDS AND WAVES IN COMMUNICATION ELECTRONICS. Terceira edição. New York: J. Wiley, 1994.
- [9] Martel, R; Schmidt, T; Shea, HR, *et al.* SINGLE- AND MULTI-WALL CARBON NANOTUBE FIELD-EFFECT TRANSISTORS. Fonte: APPLIED PHYSICS LETTERS, Volume: 73, Número: 17, Pág.: 2447-2449, Ano: 1998
- [10] Lee, YH; Yoo, JM; Park, DH, *et al.* CO-DOPED TiO₂ NANOWIRE ELECTRIC FIELD-EFFECT TRANSISTORS FABRICATED BY SUSPENDED MOLECULAR TEMPLATE METHOD. Fonte: APPLIED PHYSICS LETTERS, Volume: 86, Número: 3, Artigo número: 033110, Ano: 2005
- [11] Vashaee, D; Shakouri, A; Goldberger, J, *et al.* ELECTROSTATICS OF NANOWIRE TRANSISTORS WITH TRIANGULAR CROSS SECTIONS. Fonte: JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Volume: 99, Número: 5, Artigo número: 054310, Ano: 2006
- [12] Kasap, SO. PRINCIPLES OF ELECTRONIC MATERIALS AND DEVICES. Segunda edição. Boston: McGraw-Hill, 2002
- [13] Liu, F; Bao, M; Wang, KL, *et al.* ONE-DIMENSIONAL TRANSPORT OF IN₂O₃ NANOWIRES. Fonte: APPLIED PHYSICS LETTERS, Volume: 86, Artigo número: 213101, Ano: 2005
- [14] Goldberger, J; Sirbuly, DJ; Law, M, *et al.* ZNO NANOWIRE TRANSISTORS. Fonte: JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, Volume: 109, Número: 1, Pág.: 9-14, Ano: 2005

3 – Técnicas Experimentais

A seguir, apresentamos uma breve discussão a respeito das técnicas utilizadas neste trabalho. Algumas das técnicas foram utilizadas para caracterização, e outras para a fabricação dos transistores de efeito de campo e sensores.

3.1 – Microscopia eletrônica de varredura

Devido às dimensões das estruturas nanométricas serem menores que o comprimento de onda da luz ($\sim 10^{-7}$ m), não se consegue observar as características morfológicas com microscopia ótica. Para resolver esse problema, ao longo dos anos foi desenvolvido um novo tipo de microscopia, que utiliza, ao invés de luz, elétrons que são acelerados e interagem com a amostra permitindo que se possam obter informações morfológicas, além de informações químicas e estruturais [1].

3.1.1 – Interação elétron-amostra

Pode-se dizer que quando um feixe de elétrons incide sobre uma amostra, ocorrem diversas interações que a princípio podem-se classificar como espalhamento elástico e inelástico dos elétrons com os átomos que compõem o material (figura 3.1).

Em um espalhamento elástico, na colisão do elétron com o átomo, ocorre uma variação na direção e sentido da trajetória dos elétrons e a perda de energia pode ser considerada quase desprezível. Os elétrons espalhados elasticamente, basicamente, contêm informações sobre a ordem cristalográfica do material e sua composição química, pois elétrons são espalhados de forma diferente por átomos diferentes.

O espalhamento inelástico abrange todos os outros processos de colisão onde ocorre a perda de energia. Este tipo de colisão tem basicamente como resultado elétrons com menor energia, provenientes da superfície, fornecendo informação de morfologia da amostra, e também os processos de ionização dos átomos, resultando em um espectro

contínuo de fótons, elétrons Auger e fótons característicos responsáveis por informação da composição química e estrutura das ligações atômicas dos materiais.

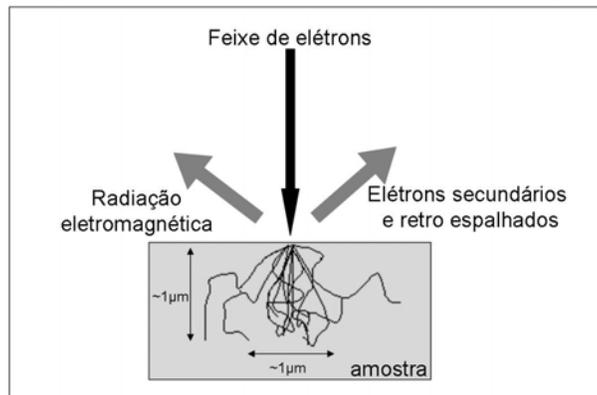


Fig. 3.1 – Esquema apresentando a interação elétron-amostra e os diversos tipos de resultados dessa interação que podem fornecer os mais variados tipos de informação sobre a amostra.

3.1.2 – Princípio de funcionamento

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é constituído basicamente de um sistema óptico-eletrônico (canhão de elétrons mais sistema de lentes eletromagnéticas), a unidade de varredura, câmara de amostra, sistema de detectores e um sistema que permita a visualização de imagens.

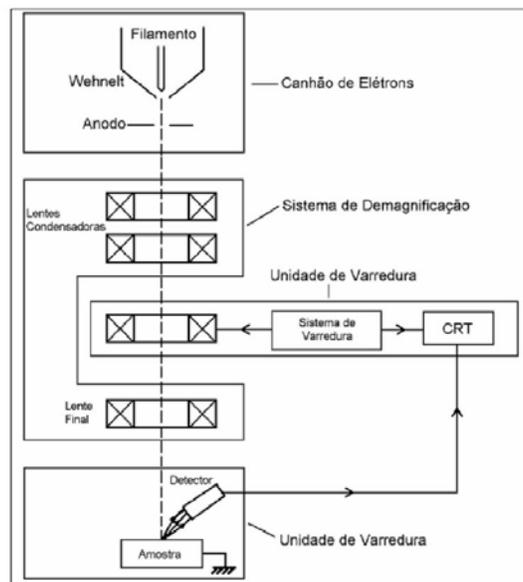


Fig. 3.2 – Esquema de um microscópio eletrônico de varredura [2].

A função do canhão de elétrons consiste na emissão de feixes de elétrons por uma fonte. Este é, em geral, um filamento capilar de tungstênio, que é aquecido por uma corrente elétrica emitindo elétrons por emissão termiônica. Mediante a aplicação de uma

diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 40 kV, essa fonte promove e controla a aceleração desses elétrons. A parte com tensão positiva, em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo), atrai fortemente os elétrons gerados, resultando em uma aceleração na direção do eletrodo positivo.

Ao sair do canhão, o feixe de elétrons passa por um conjunto de lentes eletromagnéticas (lentes condensadoras), que tem por objetivo diminuir ao máximo a largura do feixe. No final do canhão, antes que os elétrons atinjam a amostra analisada, existe outro conjunto de lentes eletromagnéticas (lentes objetivas) que tem por finalidade, ajustar o foco do feixe de elétrons na amostra. Depois das correções promovidas pelas lentes eletromagnéticas, temos um feixe incidindo na amostra. A imagem de microscopia é obtida fazendo com que esse feixe percorra uma área da amostra e, ponto a ponto, são coletadas as informações devido à interação elétron-amostra. Essa varredura é feita por um conjunto de bobinas localizadas entre as lentes condensadoras e a objetiva.

Ainda compõe o sistema a câmara onde fica alocado o porta-amostras e os detectores que são responsáveis por enviar a informação ao sistema de visualização (imagem de elétrons retro espalhados, elétrons secundários, espectros de raios X, etc.). O porta-amostras fica preso a um estágio que tem liberdade de se movimentar nas três direções (XYZ).

Esse aparelho pode ainda ser utilizado para a construção de dispositivos microeletrônicos através de litografia por feixe eletrônico. Nessa técnica, o feixe de elétrons de um microscópio eletrônico de varredura é utilizado para sensibilizar um polímero. Nas regiões sensibilizadas pelo feixe, o polímero fica solúvel e pode ser removido com um solvente adequado, como será discutido em uma seção mais adiante neste capítulo.

Neste trabalho utilizamos as instalações do Laboratório de Microscopia eletrônica do Departamento de Física. O microscópio utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL modelo 840A.

3.2 – Difração de Raios X

As técnicas de difração de raios X, nêutrons e elétrons são técnicas usadas em cristalografia na determinação, classificação e interpretação das estruturas cristalinas.

Em especial, a difração raios X foi a técnica utilizada nesse trabalho para identificação do tipo de material de que compunha a estrutura dos nanofios.

Ao encontrar os átomos do cristal, o feixe de raios X interage elasticamente e inelasticamente com o material. A interação inelástica é conhecida como espalhamento Compton. A difração de raios X ocorre quando um feixe de raios X incide sobre um objeto e interage de forma elástica com os elétrons dos átomos daquele objeto. De maneira simplificada, a difração de raios X por cristais pode ser interpretada como “reflexões” pelos planos da rede cristalina (Figura 3.3). As ondas que refletem em planos diferentes irão interferir devido à diferença de caminho médio. Observa-se então, que para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida a condição mostrada abaixo:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (3.1)$$

Essa equação é conhecida como a Lei de Bragg, onde d é o espaçamento interplanar no conjunto de planos, λ o comprimento de onda do feixe, θ o ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalográfico, n ($=1, 2, 3, \dots$) é ordem da reflexão.

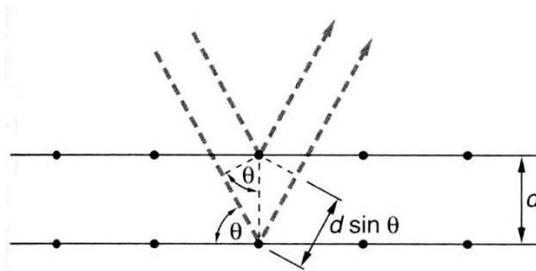


Fig. 3.3 – Interferência entre raios a nível planar, gerada pela diferença de caminho.

As medidas de difração de raios X consistem em incidir sobre a amostra um feixe de raios X, fazendo um ângulo θ com a superfície, e medir o feixe difratado que faz com a amostra o mesmo ângulo. Na prática, a fonte de raios X fica fixa. A medida é feita girando a amostra de um ângulo θ' , em relação ao feixe de raios X que sai da fonte, enquanto o detector gira de um ângulo de $2\theta'$ em relação à mesma referência (figura 3.4). Dessa forma, sempre que a amostra estiver em posições em que o ângulo θ' atende a condição de Bragg para um determinado conjunto de planos de espaçamento d haverá um aumento da contagem de fótons feita no detector, o que formará um pico de acumulações.

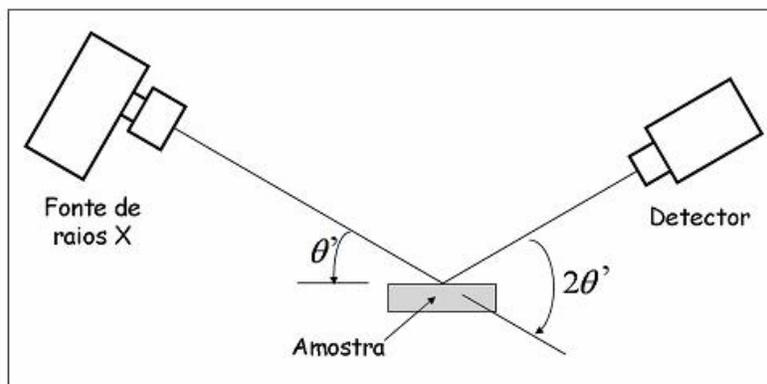


Fig. 3.4 – Arranjo experimental utilizado para a difração de raios X.

Em alguns casos, mesmo que a condição de Bragg seja satisfeita, podem não ocorrer picos de difração. Isso acontece porque a intensidade de um feixe de raios X difratado é proporcional ao quadrado do fator de estrutura $F(\vec{h})$ de uma célula unitária, definido por [4]:

$$F(\vec{h}) = \int_{\text{célula}} \rho(\vec{r}) \exp[2\pi i(\vec{r} \cdot \vec{h})] d\vec{r} \quad (3.2)$$

Ao integrar o fator de estrutura na célula unitária, existem algumas direções onde o fator de estrutura se anula. Por essa razão, mesmo com a condição de Bragg sendo satisfeita para um dado plano do material, pode ser que a intensidade dada pelo fator de estrutura seja nula, e o pico de difração correspondente ao plano não existirá.

Para experimentos de difração de raios X são usados, basicamente, dois tipos de fonte:

- o tubo de raios X, onde se faz incidir um feixe de elétrons sobre um alvo metálico com energia suficiente para retirar elétrons das camadas mais internas dos átomos. A radiação produzida por um tubo de raios X consiste da radiação característica, devido à reocupação das vacâncias por elétrons de camadas superiores, e um “contínuo de frequência” devido ao processo de desaceleração do feixe de elétrons incidente (“bremsstrahlung”).

- aceleradores síncrotron, como o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas-SP). Nesses grandes equipamentos, elétrons são acelerados a grandes velocidades, próximas à da luz, e, ao serem forçados por campos magnéticos a fazer curvas, são acelerados produzindo radiações em vários comprimentos de onda (nesse caso não há a radiação característica).

Foram feitas medidas utilizando o tubo de raios X no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física. O comprimento de onda do feixe é o do $\text{Cu K}\alpha_1$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Também foram utilizadas as instalações do LNLS para medidas de difração. Isso porque as amostras continham pouco material de forma que uma medida realizada no equipamento do departamento de física não conseguiria resolver os mesmos picos que no LNLS. O comprimento de onda do feixe foi fixado em $\lambda = 1,549 \text{ \AA}$.

3.3 – Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de espectroscopia usada em física da matéria condensada para estudar modos vibracionais, rotacionais e outros modos de baixa frequência em um sistema. O efeito Raman consiste no espalhamento inelástico de luz que ocorre quando a radiação eletromagnética interage com os modos normais de vibração de um material. Em um processo de espalhamento elástico (ou espalhamento Rayleigh), o fóton espalhado sai do material com a mesma energia do fóton incidente, já no espalhamento inelástico (ou espalhamento Raman), o fóton incidente perde (processo Stokes) ou ganha energia (processo anti-Stokes) para o material no processo de espalhamento, tendo o fóton espalhado energia inferior ou superior à energia do fóton incidente. As diferenças de energia entre luz incidente e luz espalhada estão relacionadas com a criação e destruição de fônons no material.

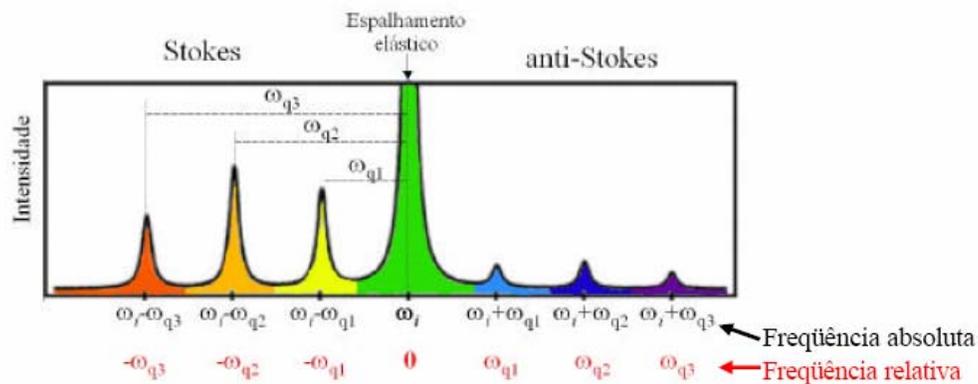


Fig. 3.5 – Gráfico do espectro Raman de uma molécula de CO_2 . Nela são apresentados os picos Stokes e anti-Stokes [5].

Como todo processo de espalhamento, o processo Raman deve satisfazer conservação de energia e momento:

$$E_{\text{espalhado}} = E_{\text{incidente}} \pm E_{\text{f\u00f3non}} \quad (3.3)$$

$$k_{\text{espalhado}} = k_{\text{incidente}} \pm q_{\text{f\u00f3non}} \quad (3.4)$$

onde $(E_{\text{espalhado}}, k_{\text{espalhado}})$, $(E_{\text{incidente}}, k_{\text{incidente}})$, $(E_{\text{fônnon}}, q_{\text{fônnon}})$ são as energias e momentos do fóton incidente, fóton espalhado e fônnon, respectivamente. O sinal (-) se aplica ao processo onde um fônnon é criado (chamado processo Stokes) e o sinal (+) se aplica ao processo onde um fônnon é destruído (chamado processo anti-Stokes).

Baseados nesta discussão, podemos entender o aparecimento das diversas linhas extremamente fracas com frequências $\nu-\nu_1$, $\nu-\nu_2$, $\nu-\nu_3$... (linhas *Stokes*) e $\nu+\nu_1$, $\nu+\nu_2$, $\nu+\nu_3$... (linhas *anti-Stokes*). Um material exhibe, em geral, diversos modos normais de vibração, ou seja, diversos fônnon (como mostrado na figura 3.5 para o CO_2), cada um tendo uma frequência distinta ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$). A criação e destruição destes fônnon no processo de espalhamento dão origem às diversas linhas Stokes e anti-Stokes no espectro Raman do material. Cada material possui modos de vibração específicos, sendo assim podemos identificá-los.

3.4 – Processos de litografia

Aqui apresentamos os processos de litografia utilizados para a fabricação dos dispositivos e sensores. Muito desse trabalho foi desenvolvido pela aluna Indhira Maciel durante o seu trabalho de mestrado orientado pelo professor Flávio Plentz [6].

3.4.1 – Litografia ótica

A litografia ótica ou foto-litografia consiste em realizar a transferência de um padrão contido em uma máscara para a superfície de um substrato. Inicialmente, os padrões são transferidos de uma máscara para um material sensível à luz, chamado fotoresiste. Dependendo do tipo de fotoresiste, a luz pode deixar o resiste solúvel (ou insolúvel) a um determinado solvente, enquanto as áreas que não foram irradiadas se tornam insolúveis (ou solúveis). Nas áreas que são expostas, pode-se então depositar um filme de um determinado material, ou fazer uma corrosão localizada.

Esse tipo de processo é largamente utilizado na indústria eletrônica, que ao longo dos anos, desenvolveu e aprimorou os processos de litografia para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos em lâminas de silício.

A litografia se dá a partir dos seguintes processos:

- Limpeza do substrato, com relação a materiais orgânicos. Esta limpeza é feita colocando as amostras em um béquer contendo um solvente e levando esse béquer no

ultra-som por 5 minutos. A seqüência de solventes é: tri-cloro-etileno, acetona, álcool isopropílico. Depois da limpeza, as amostras são secas com nitrogênio seco;

- Deposição da camada de fotoresiste através da técnica de “spin coating”. Essa técnica de deposição nos permite produzir um filme fino e uniforme, controlando a espessura através da velocidade de rotação. Nesse trabalho foi utilizado o fotoresiste AZ 5214 que é um fotoresiste positivo, sendo o mesmo depositado a uma velocidade de 5000 rpm fornecendo um filme com uma espessura de aproximadamente 1 μm ;

- Aquecimento à temperatura de 110°C, em uma chapa quente, para promover uma melhor adesão do fotoresiste e a evaporação do solvente;

- Alinhamento da máscara, e exposição do fotoresiste à luz ultravioleta, utilizando uma foto-alinhadora;

- Revelação do fotoresiste: a amostra é colocada em um béquer contendo uma solução de CD-26 que promove a retirada do fotoresiste das áreas que foram sensibilizadas pela radiação (resiste positivo) ou o contrário (resiste negativo);

- Deposição de material, através de processos de deposição de filmes finos (evaporação, “sputtering”), ou corrosão das áreas expostas do substrato;

- Remoção do fotoresiste, feita colocando as amostras em um béquer contendo acetona.

Na figura 3.6 é apresentado um esquema do processo descrito acima. Para esse caso, o fotoresiste é positivo, e foi feito a deposição de um determinado filme.

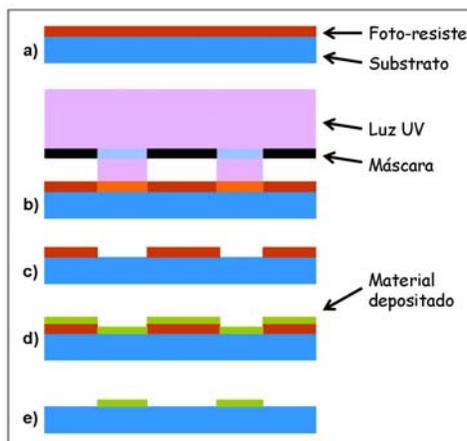


Fig. 3. 6 – Esquema do processo de litografia ótica. Inicialmente é depositado um filme de fotoresiste (a), a amostra tem áreas, determinadas por uma máscara, expostas à luz ultravioleta (b), o fotoresiste é revelado (c) expondo áreas do substrato. É feita a deposição de um material (d), e depois o fotoresiste é removido (e).

A fotoalinhadora é um equipamento que permite o posicionamento do padrão a ser transferido da máscara em relação à amostra. Isso é feito com o auxílio de um microscópio acoplado ao sistema. Depois de posicionado a máscara na posição correta, o equipamento provê a exposição da amostra por luz ultravioleta.

3.4.2 – Litografia por feixe de elétrons

A litografia eletrônica tem por base a mesma idéia do processo de litografia ótica. A diferença é que no processo de litografia por feixe eletrônico, como o próprio nome já diz, utiliza-se um feixe de elétrons focalizado que interage com o polímero. Esse processo fornece uma melhor resolução do padrão a ser desenhado, já que o comprimento de onda dos elétrons é menor que o comprimento de onda da luz, podendo assim construir padrões da ordem de dezenas de nanômetros, enquanto na litografia ótica se produzem padrões da ordem de poucos microns ou sub-microns.

O processo de litografia se dá a partir dos seguintes processos:

- Limpeza do substrato, seguindo a receita mencionada no processo de litografia ótica;
- Deposição da camada de PMMA por “spin coating”, em uma velocidade de 2500 rpm, formando uma camada com algumas centenas de nanômetros;
- Aquecimento à temperatura de 180°C, em uma chapa quente, para promover uma melhor adesão do PMMA e a evaporação do solvente;
- Desenho dos padrões em um programa tipo CAD (DesignCad). No capítulo 5 são mostrados os desenhos feitos neste trabalho;
- Com a amostra inserida no microscópio, é feita a transferência do padrão desenhado no computador para a amostra. Um programa de computador (Nanometer pattern generation system) controla a posição do feixe na amostra, fazendo com que o mesmo percorra a amostra desenhando o padrão previamente feito. Essa técnica é uma técnica de escrita direta, onde uma analogia que pode ser feita é pensar que temos um determinado desenho e colorimos o desenho com um lápis.
- Revelação do PMMA, colocando as amostras em um béquer uma solução de MIBK misturado em água DI (proporção de 3:1);
- Deposição de material ou corrosão das áreas expostas do substrato;

- Remoção do PMMA, feita colocando-se as amostras em um béquer contendo acetona.

Na figura 3.7 é apresentado um esquema resumido do processo descrito acima.

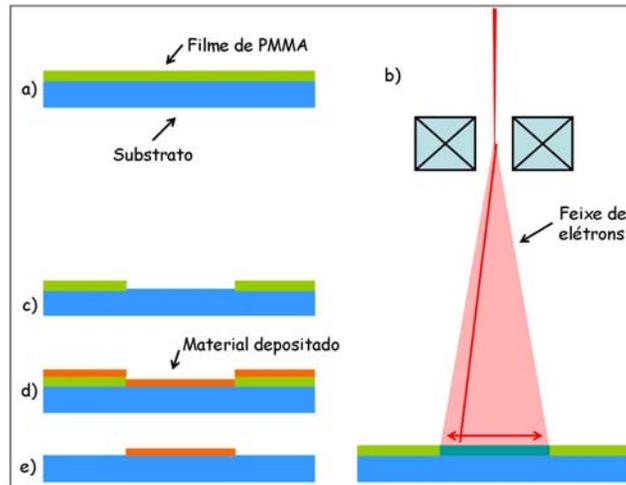


Fig. 3.7– Esquema do processo de litografia por feixe de elétrons. Inicialmente é depositado um filme de PMMA (a), a amostra é levada ao microscópio eletrônico onde um padrão previamente desenhado é desenhado no PMMA pelo feixe de elétrons (b), o PMMA é revelado (c) expondo áreas do substrato. É feita a deposição de um material (d) e depois o PMMA é removido (e).

Os dois processos aqui apresentados, normalmente são empregados de forma complementar. Isso ocorre normalmente com o objetivo de usufruir as vantagens das duas técnicas. Na litografia ótica, padrões grandes, e em grande quantidade são feitos de forma muito rápida, o que não ocorre na litografia por feixe eletrônico, pois o mesmo só consegue fazer um padrão por vez. Já para trabalhar com padrões pequenos, a litografia por feixe eletrônico se mostra mais adequada. Assim, na maioria das vezes, com a litografia eletrônica fazem-se os contatos pequenos, e a litografia ótica é usada para fazer os contatos que serão usados para ligar os fios que fazem a ligação com o mundo macroscópico.

3.5 – Deposição de filmes finos

A deposição de filmes finos foi muito utilizada nesse trabalho. Depois de selecionar as regiões dos contatos elétricos nos nanofios, através de processos de litografia, fazemos a deposição de filmes finos de metais. Filmes finos também foram utilizados na fabricação dos sensores, onde são necessárias regiões metálicas sobre o substrato isolante. Utilizamos duas técnicas de deposição: evaporação térmica e evaporação por “sputtering”.

3.5.1 – Deposição por evaporação

Nesta técnica, coloca-se o material a ser evaporado em uma barquinha metálica ou suspenso por um filamento de tungstênio dentro de um sistema de vácuo. O sistema de vácuo é utilizado com os objetivos de eliminar os gases que possam reagir com o material a ser evaporado, aumentar o livre caminho médio das moléculas, e diminuir a temperatura de ebulição dos materiais que são evaporados. A pressão de trabalho normalmente é da ordem de 10^{-7} Torr, o que garante uma boa limpeza do sistema.

A barquinha (ou filamento) é aquecida através da passagem de uma corrente elétrica, (efeito Joule) fundindo o metal fonte e fazendo com que ele evapore. O vapor é transportado da fonte até o substrato através da região de baixa pressão, e condensa sobre o substrato para formar o filme fino. Um esquema do sistema de evaporação térmica é apresentado na figura 3.8.

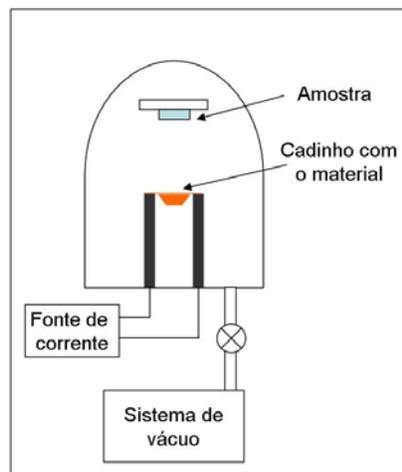


Fig. 3.8 – Esquema de um sistema de evaporação térmica.

Embora muito simples, a evaporação por aquecimento resistivo apresenta algumas restrições:

- metais refratários não podem ser evaporados devido ao seu alto ponto de fusão;
- evaporação do material do filamento pode contaminar o filme;
- não se consegue controlar a composição de ligas.

3.5.2 – Deposição por “sputtering”

Este processo ocorre em uma câmara com gás inerte (Argônio) sob baixa pressão (~ 1 Torr). O material a ser depositado é instalado e eletricamente conectado a uma placa

metálica. A amostra é colocada em outra placa metálica próxima. O espaçamento entre os eletrodos é aproximadamente 15cm. O gás é ionizado por uma fonte de alta tensão aplicada nas placas. Os íons do plasma assim formado são acelerados pelo campo elétrico e colidem com o material, arrancando átomos que se depositam sobre a amostra. Um esquema do sistema de evaporação por “sputtering” é apresentado na figura 3.9.

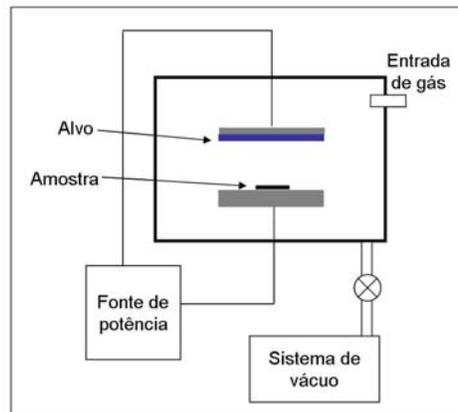


Fig. 3.9 – Esquema de um sistema de deposição por “sputtering”.

Quando o material do alvo é um dielétrico (portanto não condutor), é necessário utilizar um campo de RF para manter a descarga. Isto se deve ao fato do dielétrico ficar carregado positivamente durante a descarga DC, diminuindo a diferença de tensão entre o cátodo e o ânodo até um valor abaixo do qual a descarga não mais se processa.

A ionização dos átomos de Argônio no plasma se processa pelas colisões com elétrons. Para aumentar a eficiência desta ionização, podem confinar os elétrons perto da superfície do alvo por meio de um campo magnético. Neste caso, a técnica é denominada “Magnetron Sputtering”. Este é o tipo de equipamento montado em nosso sistema de evaporação.

Essa técnica apresenta uma série de vantagens sobre a evaporação:

- permite uma deposição uniforme sobre grandes áreas pela utilização de alvos de diâmetro grande;
- controle preciso da espessura pelo controle dos parâmetros de processo;
- limpeza da superfície da amostra por “sputtering” antes da deposição, sem exposição ao ambiente;
- deposição de multicamadas com a utilização de alvos múltiplos;

As desvantagens são:

- alto custo do equipamento;
- a taxa de deposição de alguns materiais pode ser bastante baixa;
- alguns materiais degradam-se pelo bombardeamento de alta energia;
- como o processo é efetuado em pressões maiores que as utilizadas na evaporação térmica, pode ocorrer uma incorporação de impurezas ao filme depositado. Mas isso pode ser amenizado fazendo um vácuo a uma pressão mais baixa de forma a limpar a câmara.

3.6 – Conexão dos contatos microscópicos com os macroscópicos

Para se realizar as medidas elétricas nos dispositivos, é necessário ligar os contatos microscópicos feitos na amostra por litografia aos contatos dos equipamentos de medida. Essa ligação é feita de duas formas:

- Uma delas consiste em fazer um contato somente encostando uma ponta metálica sobre o contato da amostra (figura 3.10). Isto é feito com o auxílio de uma estação de prova e micro-manipuladores. Os micro-manipuladores contêm uma ponta metálica que pode ser conectada aos aparelhos de medida. O mesmo ainda provê o traslado da ponta nas três direções (XYZ). Assim, visualizando o contato na amostra, através de um microscópio ótico na estação de prova, posicionamos a ponta metálica até que a mesma se encoste no contato.

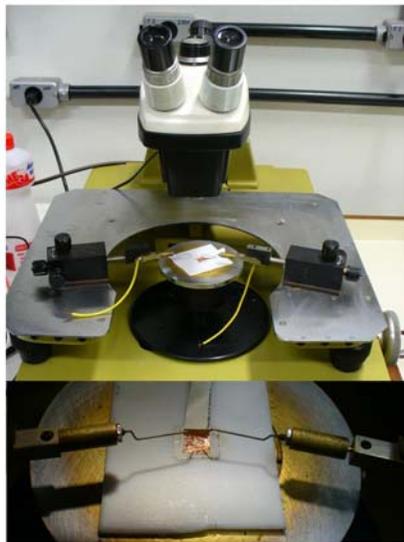


Fig. 3. 10 – Acima vemos uma foto da estação de prova instalada no Laboratório de Nanomateriais. Abaixo vemos um detalhe das pontas do micromanipulador.

- A outra forma consiste em soldar fios de ouro na amostra. A outra ponta do fio é soldada em uma base que permite fazer a conexão com os equipamentos de medida. São utilizados fios de ouro para conectar os contatos da amostra à base. Esses fios são colados no contato com uma “wire bonder” (Kulicke and Soffa Industries, Inc. – figura 3.11). Este equipamento produz uma pequena bolinha de ouro na ponta do fio e a cola no contato da amostra por meio de um pulso de ultra-som. Assim, o fio fica aderido ao contato, e sua outra extremidade pode ser colada com tinta prata nos conectores da base. Em geral, a amostra é aquecida entre 100 e 150°C para facilitar o processo de adesão.

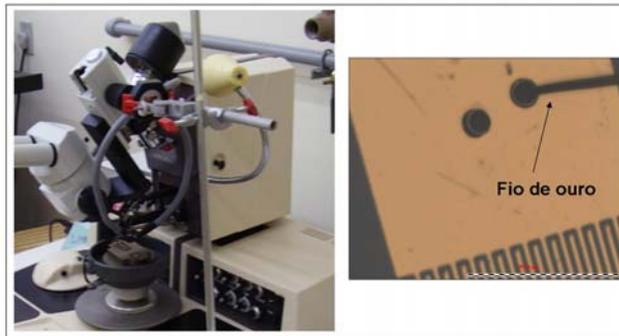


Fig. 3.11 – À esquerda vemos uma foto da “wire bonder” instalada na Sala Limpa do Departamento de Física. À direita vemos uma imagem de microscopia ótica de um fio de ouro colado no contato.

3.7 – Sistema de medida com atmosfera controlada

Para a realização dos trabalhos com sensores em nosso laboratório, foi necessário montar uma infra-estrutura que possibilitasse a realização das medidas elétricas variando-se a atmosfera. Durante o período de mestrado montei todo o sistema de medida, construindo o forno da câmara de medida (com ajuda do técnico Sérgio), fazendo os programas de automatização das medidas e controle do fluxo dos gases (em LabView). Um esquema do sistema para teste com vapores de solventes é apresentado na figura 3.12(a). Na figura 3.12(b) mostramos a modificação para a medida com gases, e na figura 3.12(c) temos uma foto do sistema montado por mim no Laboratório de Nanomateriais.

O sistema de medida utilizado foi montado por mim e consiste basicamente dos seguintes elementos:

- uma câmara, que é um pequeno forno tubular onde se cria a atmosfera adequada ao experimento. A temperatura no interior é regulada por um controlador de temperatura;

- o sistema de controle de fluxo de gás, dois MFC's (Mass Flow Controller, controladores de fluxo) controlados por uma unidade de controle ligada ao computador;
- o sistema de alimentação, que são os gases de referência (nitrogênio) e os gases de teste. Quando se trabalha com vapores de líquidos, utiliza-se também um pequeno borbulhador;
- um eletrômetro, para as medidas de resistência elétrica do dispositivo. Este por sua vez é controlado também pelo computador.

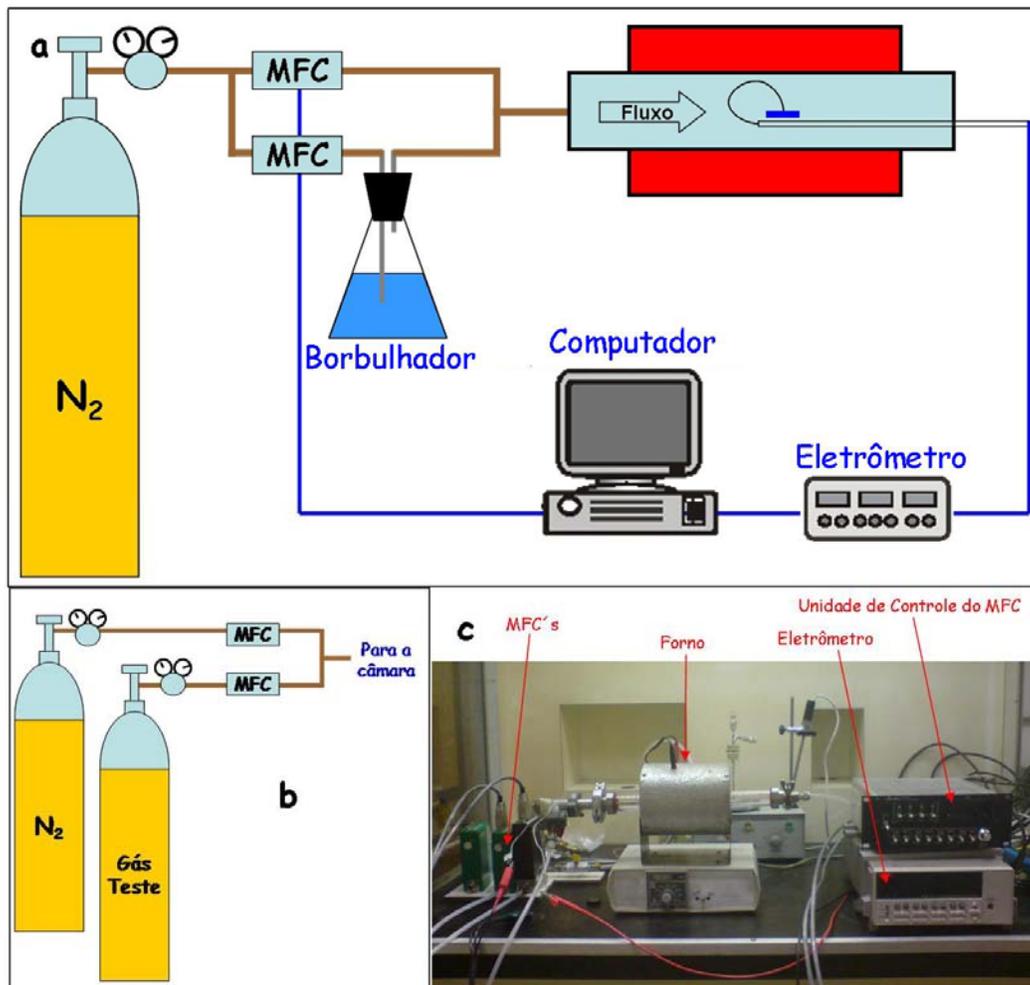


Fig. 3. 12 – Sistema de medida do sensor de CuO.

Depois de pronto, o sensor é inserido dentro da câmara. O procedimento de medida é feito da seguinte forma:

- Inicialmente, faz-se um processo de limpeza da atmosfera dentro da câmara, de forma a padronizar o procedimento de medida e garantir que o sistema esteja sempre do mesmo modo antes de se iniciarem as medidas. Isto é feito fazendo-se passar um

determinado fluxo do gás que é usado como referência (em nosso caso, nitrogênio seco).

- Depois de estabelecida uma atmosfera limpa, o fluxo não é cessado. A medida se inicia ainda com o gás de referência passando, para se ter uma linha de base e observar a variação do comportamento da resistência elétrica do dispositivo em função dessa medida inicial.

- Após um determinado tempo, injeta-se uma porcentagem do gás de teste misturado ao gás de referência por um determinado período pré-estabelecido. O programa permite que o gás de teste seja injetado quantas vezes se queira. Quando isto é feito, entre cada injeção de gás teste, é feita uma nova limpeza da atmosfera da câmara com o gás de referência.

Durante a medida, o fluxo de gás total dentro da câmara é mantido sempre constante pelo programa de medida. A resistência do dispositivo é medida por um eletrômetro Keithley modelo 6517A também controlado pelo programa. Na figura 3.13 é apresentada uma imagem do programa feito em LabView.

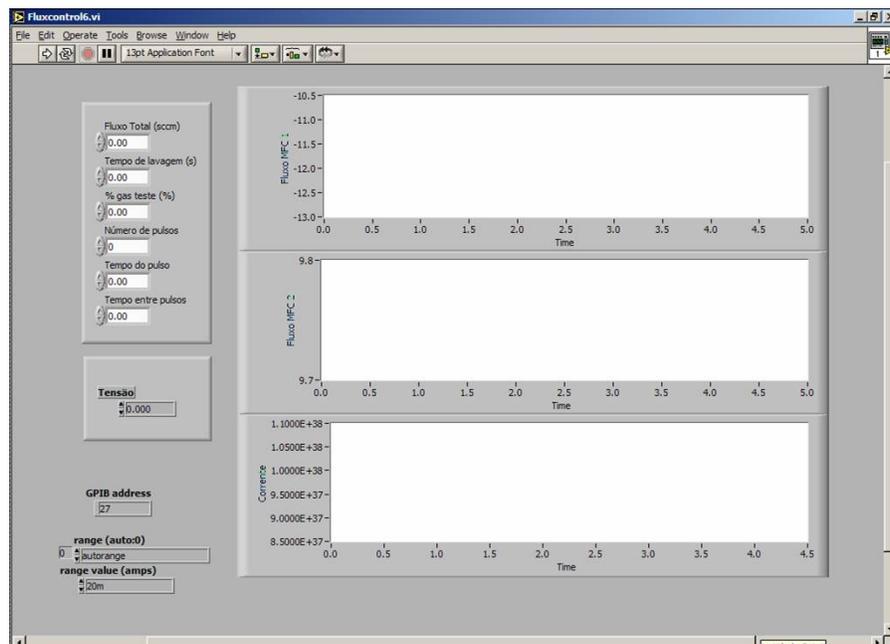


Fig. 3. 13 – Imagem do programa, feito em LabView, para o controle da atmosfera e medida elétrica em função do tempo.

Referências

- [1] Goldstein, JI; Newbury, DE; Echlin, P; Joy, DC; Fiori, C e Lifshin, E. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND X-RAY MICROANALYSIS:

A TEXT FOR BIOLOGISTS, MATERIALS SCIENTISTS, AND GEOLOGISTS. New York ; London: Plenum Press, 1981

- [2] Maliska, AM. APOSTILA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROANÁLISE. Universidade Federal Santa Catarina.
- [3] Bleicher, L e Sasaki, JM. APOSTILA DE INTRODUÇÃO Á DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM CRISTAIS. Universidade Federal do Ceará.
- [4] Speziali, NL. APOSTILA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X. Universidade Federal de Minas Gerais.
- [5] Jorio, A; Dantas, MSS e Pimenta, MA. APOSTILA DE ESPECTROSCOPIA RAMAN. Universidade Federal de Minas Gerais.
- [6] Maciel, IO. MANIPULAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE ÚNICA PARA CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVOS NANOESTRUTURADOS. Dissertação de Mestrado, Março de 2005. Universidade Federal de Minas Gerais.
- [7] Jaeger, RC. INTRODUCTION TO MICROELECTRONIC FABRICATION. 2. ed. Upper Saddle River, N. J.: Prentice Hall, c2002.

4 – Crescimento de nanofios de CuO

4.1 - Introdução

Neste capítulo, apresentamos o estudo da produção e os mecanismos de crescimento de nanofios de óxido de cobre II (CuO) através da técnica de oxidação térmica. Essa técnica consiste em submeter uma amostra de um determinado metal (em nosso caso, o cobre) ao aquecimento em uma atmosfera que contenha oxigênio. Esta técnica é relativamente simples, já que podemos utilizar o ar atmosférico como fonte de oxigênio.

Diversos são os grupos que relataram trabalhos apresentando o crescimento de nanofios de óxidos metálicos por oxidação térmica. Como exemplos temos, apresentados na literatura, o crescimento de nanofios de óxidos de cobre [1-4], ferro [5,6] e tungstênio [7].

O estudo do crescimento dos nanofios de cobre foi feito variando parâmetros do processo, como temperatura e tempo de oxidação. Neste capítulo também discutiremos os mecanismos de crescimento dos nanofios.

4.2 – Parte experimental

Placas de cobre em forma de quadrado com 5 mm de lado e espessura 0,2 mm, e pequenos pedaços de fios de cobre (de aproximadamente 15 mm de comprimento e 0,2 mm de diâmetro) foram utilizados como substrato e matéria-prima para o crescimento dos nanofios de óxido de cobre.

A limpeza dos substratos é realizada sempre da mesma forma: as peças de cobre são colocadas em um béquer contendo ácido clorídrico (HCl 37%) e lavadas ao ultra-som por 1 minuto. Esse procedimento é feito para retirar a camada de óxido nativo da superfície do cobre. Depois de mergulhadas no ácido, as amostras são enxaguadas com água destilada, sendo também submetidas ao banho de ultra-som. A secagem das amostras é feita soprando as amostras com nitrogênio seco.

Após o procedimento de limpeza, as amostras são colocadas sobre um cadinho de quartzo. Esse cadinho então é inserido dentro do forno tubular, ficando posicionado no centro do mesmo.

O forno tubular consiste de um tubo de quartzo envolto por uma resistência elétrica, responsável pelo aquecimento da região interna do tubo (até 1000°C), e ambos, tubo e resistência, estão isolados termicamente em relação ao ambiente com cerâmica refratária. Um esquema do forno é apresentado na figura 4.1.

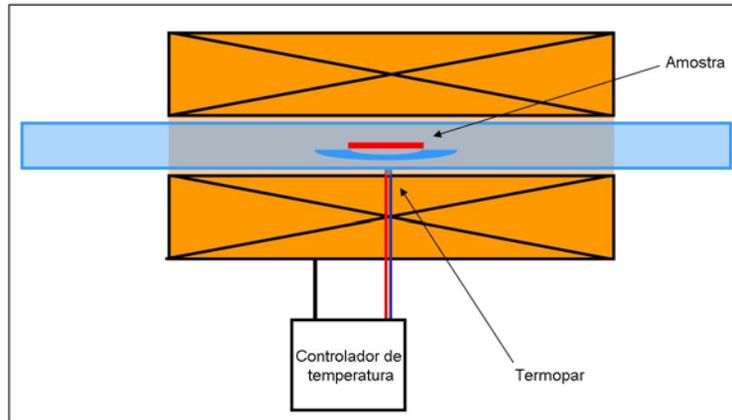


Fig. 4.1 – Esquema de montagem do forno para o crescimento dos nanofios de CuO.

Durante o processo de crescimento, o tubo de quartzo permanece com as extremidades abertas, mantendo as amostras em contato com o ar atmosférico, assim utilizando o oxigênio presente no ambiente para promover a oxidação do metal.

O processo de oxidação do cobre para o crescimento dos nanofios é feito da seguinte forma:

- A amostra é aquecida de forma rápida até a temperatura desejada (a uma taxa de aproximadamente 50°C por minuto).
- Chegando à temperatura desejada para realizar a oxidação, a temperatura é então mantida fixa pelo tempo desejado de oxidação (variamos de 10 minutos até 18 horas).
- Passado o tempo de oxidação, o forno é desligado e o resfriamento é feito naturalmente.

Terminado o processo de oxidação, as amostras são retiradas do forno e apresentam uma camada preta, com uma aparência aveludada, em sua superfície (figura 4.2). Essa camada preta que surge na superfície é a camada de óxido. Essa camada não fica

totalmente aderida à superfície do cobre, ela se quebra e solta do substrato sempre que o forno esfria.

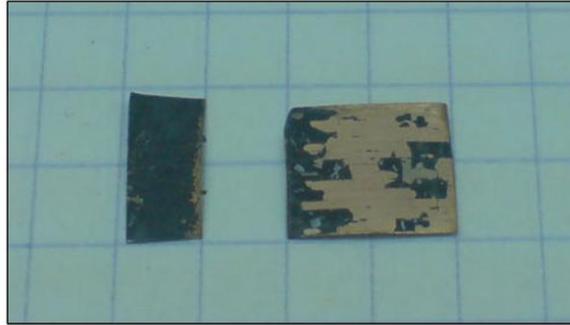


Fig. 4.2 – Foto de duas amostras que foram submetidas ao processo de oxidação. A amostra da direita apresenta ainda a camada de óxido (região escura) sobre ela, mas pode-se ver parte do substrato de cobre (região alaranjada). Na amostra da esquerda temos o filme ainda intacto sobre o substrato.

Nas amostras foram feitas medidas de microscopia eletrônica, difração de raios X e espectroscopia Raman. Os nanofios crescidos foram utilizados para a fabricação de nanodispositivos.

4.3 – Resultados: crescimento e morfologia

A seguir, são apresentados os resultados obtidos com o crescimento realizado de acordo com o processo citado anteriormente. Foram feitas duas séries de crescimento, uma em função da temperatura e outra em função do tempo de exposição da amostra à uma determinada temperatura. Esses crescimentos foram feitos em dois tipos de amostras, como também já foi citado, em placas de cobre e em fios de cobre.

Na seção anterior mencionamos que utilizamos dois tipos de substratos, placas e fios de cobre. A razão para isto é que, nas placas de cobre, pode-se observar os nanofios crescidos de uma vista superior. Já o fio de cobre foi utilizado para se fazer imagens laterais e observar o diâmetro e o comprimento dos nanofios. E acreditamos que o mecanismo de crescimento seja o mesmo para os dois tipos de substratos.

4.3.1 – Série de temperatura: placa de cobre

A figura 4.3 mostra as imagens de elétrons secundários feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na placa de cobre em função da temperatura. As amostras permaneceram na temperatura de crescimento por três horas.

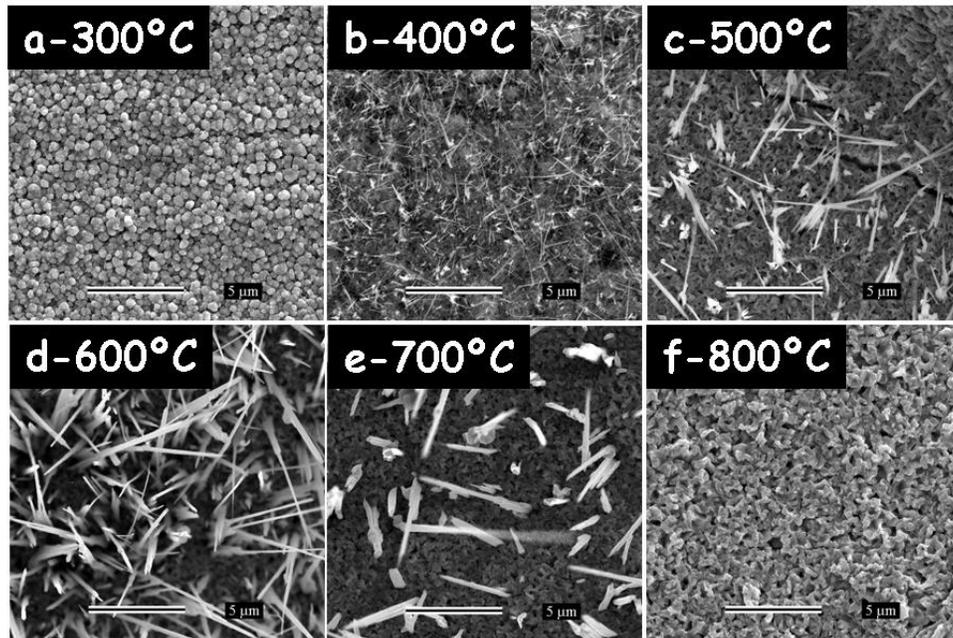


Fig. 4.3 – Imagens de MEV da superfície do substrato de cobre oxidado em várias temperaturas por 3 horas.

O que se pode observar através das imagens da figura 4.3 é que existe uma janela de temperatura onde ocorre o crescimento. Entre 400°C e 700°C (figura 4.3 (b), (c) (d) e (e)) pode-se observar a existência de nanofios. Em 300°C (figura 4.3(a)) não se observa a ocorrência de nanofios, e a 800°C (figura 4.3(f)) também não se observa nanofios. Podemos também observar que os nanofios crescem em forma de agulha, e que existe uma dependência do tamanho, diâmetro e comprimento com a temperatura.

4.3.2 – Série de temperatura: fio de cobre

Na figura 4.4 apresentamos as imagens de MEV feitas nos fio de cobre. Estas passaram pelo mesmo processo que as placas de cobre.

Podemos notar, na figura 4.4, a existência da janela de temperatura para o crescimento, e que o diâmetro e o comprimento dos nanofios aumentam em função do aumento de temperatura. Na temperatura de 800°C (figura 4.4(f)) ainda se vê a ocorrência de alguns filamentos, mas em pequena quantidade.

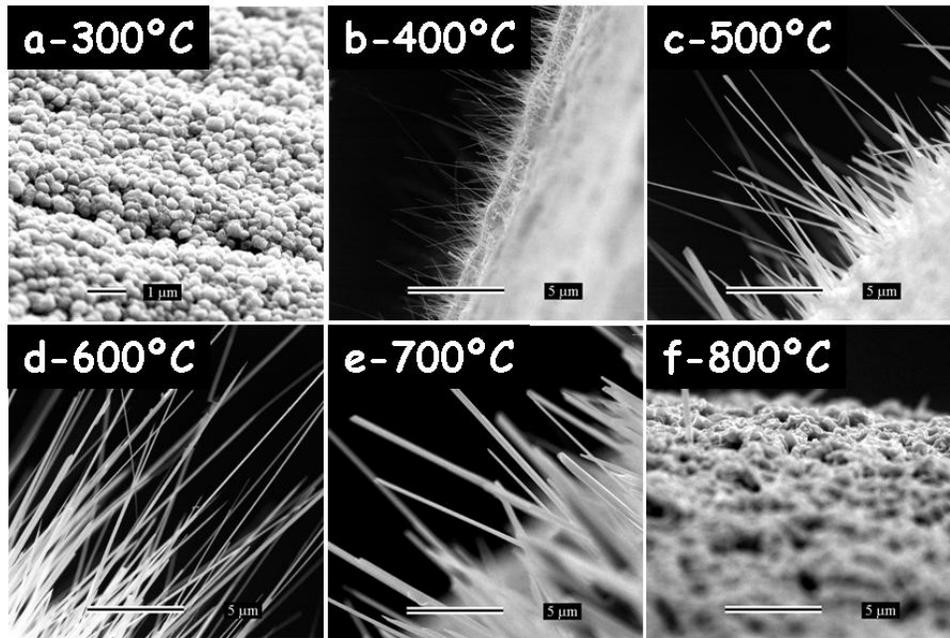


Fig. 4.4 – Imagens de MEV da lateral do fio de cobre oxidado em várias temperaturas.

Concentrando nosso interesse na variação do diâmetro com a temperatura, determinamos, através das imagens de microscopia eletrônica, o diâmetro médio dos nanofios. Na figura 4.5 mostramos um gráfico onde é apresentada a variação no diâmetro médio em função da temperatura. Podemos observar na figura 4.5 uma relação de linearidade entre o diâmetro médio dos nanofios com a temperatura, que varia de 33 nm a 250 nm. Mais adiante, voltaremos a abordar esse resultado. O comprimento do fio também cresce com a temperatura, como pode ser visto na figura 4.5. A relação do comprimento com a temperatura foi estudada variando o tempo para duas temperaturas diferentes, como é mencionado na próxima seção.

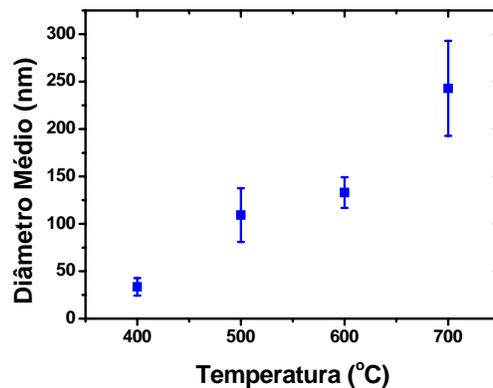


Fig. 4.5 – Gráfico do diâmetro médio dos nanofios em função da temperatura de crescimento.

4.3.3 – Série de tempo: placa de cobre

Além do estudo variando a temperatura e mantendo o tempo fixo, realizamos dois estudos variando o tempo, com a temperatura fixa. As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam imagens de MEV para as amostras crescidas a 400°C e 600°C, respectivamente.

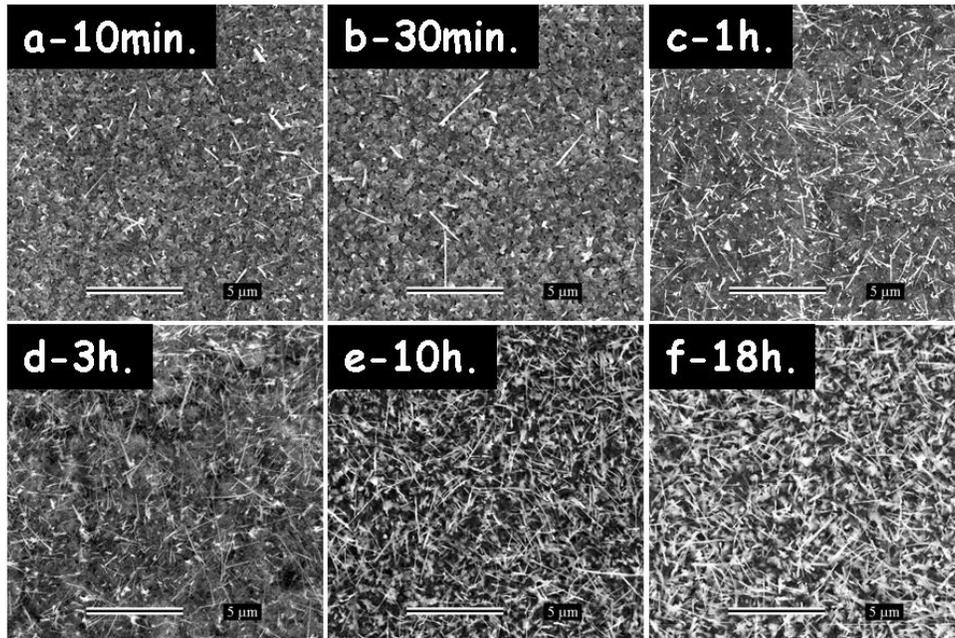


Fig. 4. 6 – Imagens de MEV da superfície do substrato de cobre oxidado à temperatura de 400°C, variando o tempo de permanência da amostra nesta temperatura.

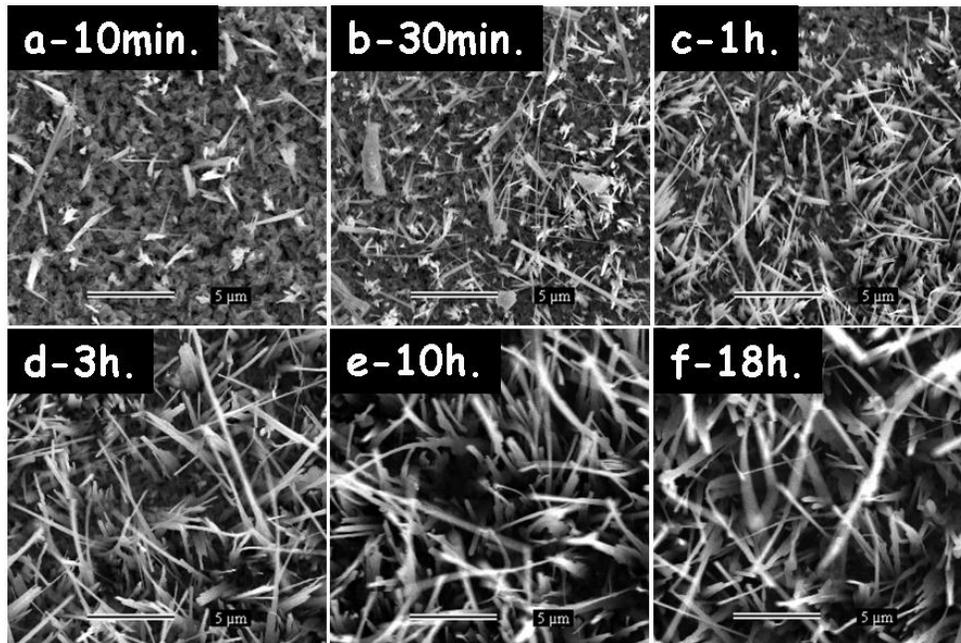


Fig. 4. 7 – Imagens de MEV da superfície do substrato de cobre oxidado à temperatura de 600°C, variando o tempo de permanência da amostra nesta temperatura.

O que se pode observar nas figuras 4.6 e 4.7, é um nítido aumento da densidade de nanofios sobre a camada de óxido, e um aumento do comprimento em função do aumento do tempo de oxidação. Um aumento da densidade significa um aumento da área superficial total, o que teoricamente aumentaria a eficiência de um dispositivo em que esse parâmetro seja importante, como no caso de um sensor de gás.

4.3.4 – Série de tempo: fio de cobre

Agora veremos o estudo de tempo nas amostras de fio de cobre. Estas passaram pelo mesmo processo que as placas de cobre na série de tempo. Devido à diferença de tamanho dos fios para as amostras crescidas a 400°C (figura 4.8), foram feitas imagens com magnificação apenas de 5000 vezes, já para as amostras crescidas a 600°C (figura 4.9), foram feitas imagens com magnificação de 1000 vezes.

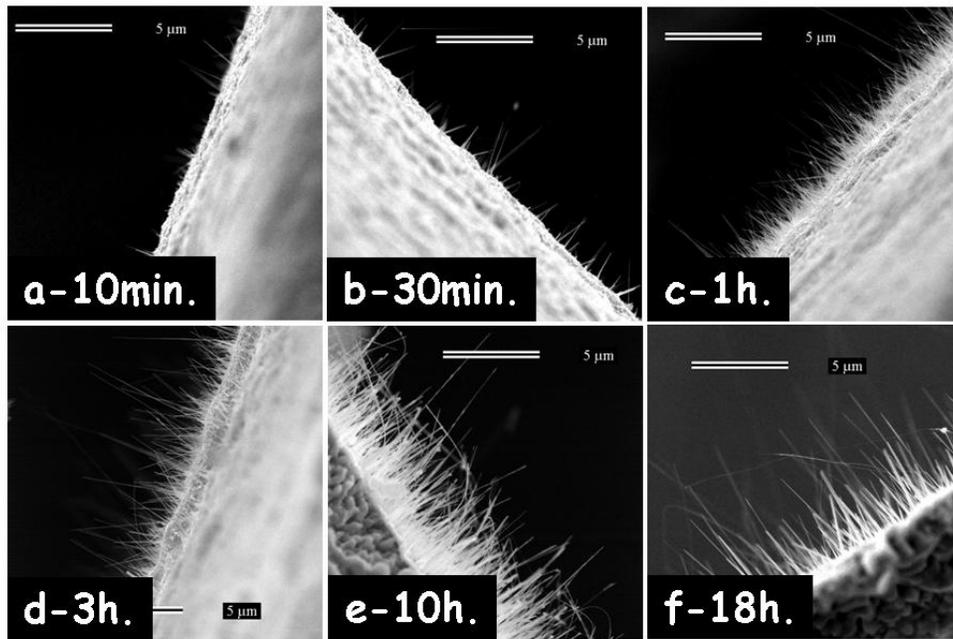


Fig. 4. 8 – Imagens de MEV da lateral do fio de cobre oxidado à temperatura de 400°C, variando o tempo de permanência da amostra nesta temperatura.

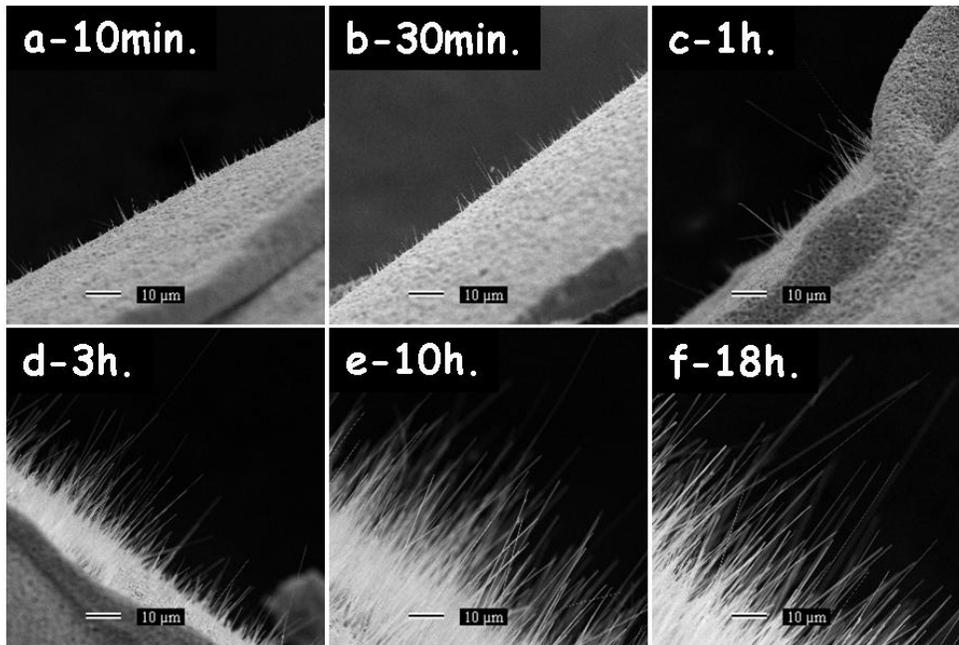


Fig. 4. 9 – Imagens de MEV da lateral do fio de cobre oxidado à temperatura de 600°C, variando o tempo de permanência da amostra nesta temperatura.

Com base nas imagens obtidas do fio de cobre oxidado, verificamos que o comprimento dos fios aumenta em função do tempo de exposição à temperatura de 400°C (figura 4.8). Nota-se também que nas imagens de 10h e 18h (figuras 4.8(e) e 4.8(f)) não há muita variação no comprimento médio dos fios. Esse resultado pode ser verificado na figura 4.10, onde é apresentado um gráfico do comprimento médio dos nanofios de óxido de cobre em função do tempo. No gráfico, vê-se que o comprimento dos fios aumenta com o aumento do tempo, variando de 1 a 5,5 µm para a temperatura de 400°C. Quanto ao diâmetro, não se nota uma grande variação do mesmo em função do tempo.

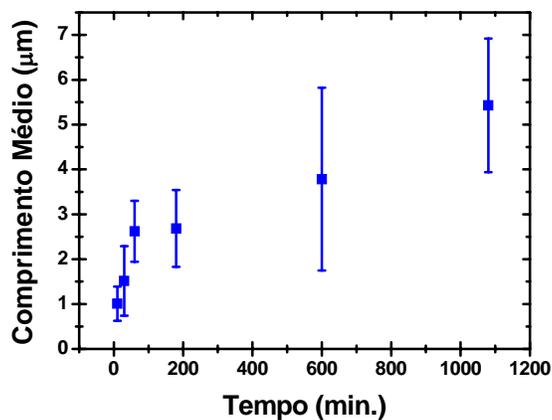


Fig. 4. 10 – Medida do comprimento médio dos nanofios em função do tempo de exposição da amostra a uma temperatura de 400°C.

Ainda se observa também, na figura 4.10, um comportamento assintótico do comprimento médio do fio em relação ao tempo de permanência do forno. Isso sugere que, com o passar do tempo, existe uma espécie de saturação do crescimento.

Para a temperatura de 600°C (Figura 4.11), o comportamento observado é muito parecido com o apresentado anteriormente para a temperatura de 400°C, e temos uma variação de 6 até 80 μm .

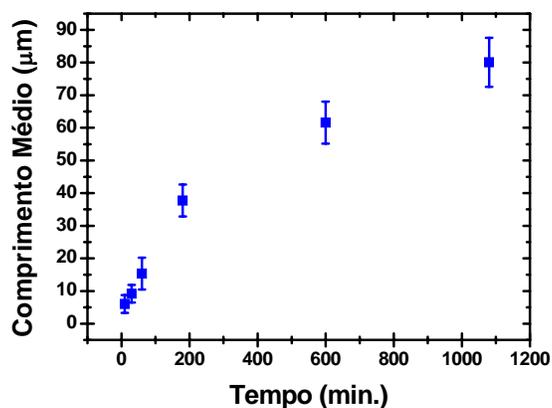


Fig. 4. 11 – Medida do comprimento médio dos nanofios em função do tempo de exposição da amostra a uma temperatura de 600°C.

4.4 – Resultados: determinação da estrutura

Antes de qualquer aplicação dos nanofios crescidos, torna-se necessário fazer a caracterização estrutural dos mesmos. O trabalho de caracterização foi feito com o objetivo de confirmar a constituição dos nanofios. Como o crescimento vem de um processo de oxidação, espera-se que os fios sejam constituídos de alguma fase estequiométrica ou não-estequiométrica de óxido de cobre.

Para determinar a estrutura foram utilizadas duas técnicas de caracterização: difração de raios X e espectroscopia Raman. Essas técnicas foram usadas basicamente para revelar e confirmar a identidade do material que foi produzido, já que as duas técnicas são capazes de diferenciar (ou discernir) o cobre e os diferentes tipos de óxido de cobre. Apresentamos também imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

4.4.1 – Difração de raios X

Na figura 4.12 está apresentado o padrão de difração de raios X das cascas de óxido (camada de óxido + nanofios, como apresentado na figura 4.13) medidas no equipamento do Departamento de Física. Essa é uma amostra representativa, os

parâmetros de crescimento são: temperatura de 600°C e tempo de 10 horas. A varredura foi realizada variando o ângulo 2θ de 33 até 80°. Nessa região se concentram todos os picos mais relevantes dos três possíveis materiais que poderiam ser encontrados, Cu, Cu₂O e CuO.

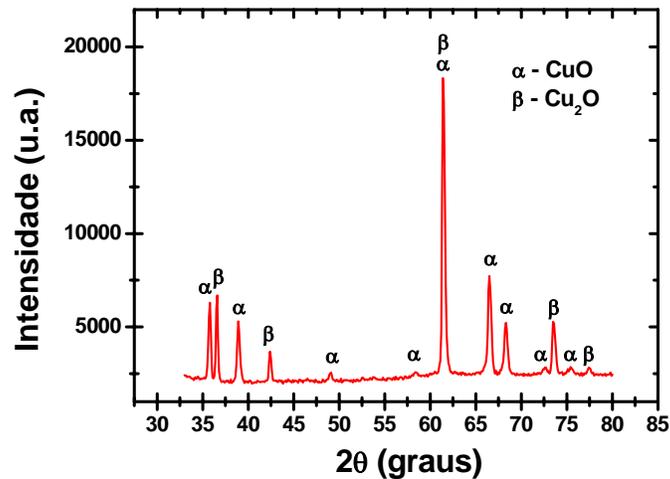


Fig. 4. 12 – Difratoograma da casca de óxido de cobre contendo os nanofios. Difração realizada no Departamento de Física.

No difratograma podemos ver, além do CuO, picos de outra fase de óxido que contém menos oxigênio (Cu₂O). Como o Cu₂O contém menos oxigênio, o mesmo deve estar concentrado na interface entre o substrato (cobre) e o CuO. Assim, supomos que o Cu₂O faça a interface entre o cobre metálico e a camada de CuO que sustenta os nanofios (figura 4.13).

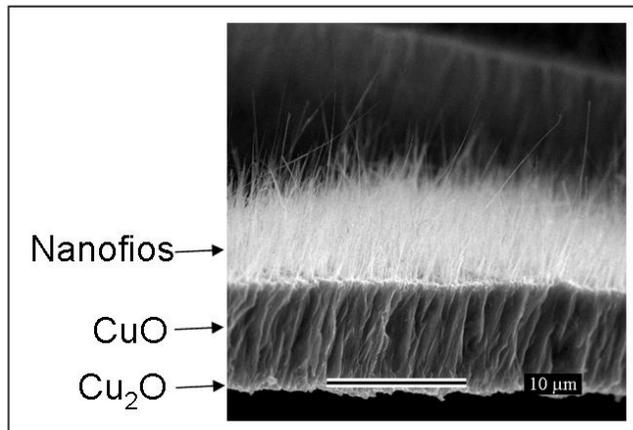


Fig. 4. 13 – Nanofios crescidos por oxidação térmica. Na figura pode-se ver a casca que se solta do substrato de cobre depois do processo de crescimento. Pode-se ver a camada de óxido que sustenta os nanofios de CuO. A fase Cu₂O está concentrada na parte inferior da casca fazendo a interface com o cobre metálico.

Como supomos que os nanofios crescem sustentados sobre uma camada de mesmo material, essa camada mascara a informação de difração vinda dos nanofios. Para eliminar a informação da camada de óxido foi feita uma difração de raios X dos nanofios isolados. Os nanofios foram isolados em uma fita adesiva, de forma que não ficasse vestígio da camada de óxido que cresce durante a oxidação do cobre, e sobre a qual nascem os nanofios. Essa medida foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

O motivo da realização dessa medida no LNLS foi devido à razão sinal/ruído ser muito maior. A amostra continha muito pouco material, de forma que uma medida realizada no equipamento do departamento de física não conseguiria resolver os mesmos picos que no LNLS.

Na difração de raios X dos fios isolados (figura 4.14), todos os picos que surgiram no difratograma estão relacionados à fase de óxido de cobre, CuO. Sendo assim, o que se pode obter desse resultado é que a composição química dos nanofios é a do CuO, como esperado.

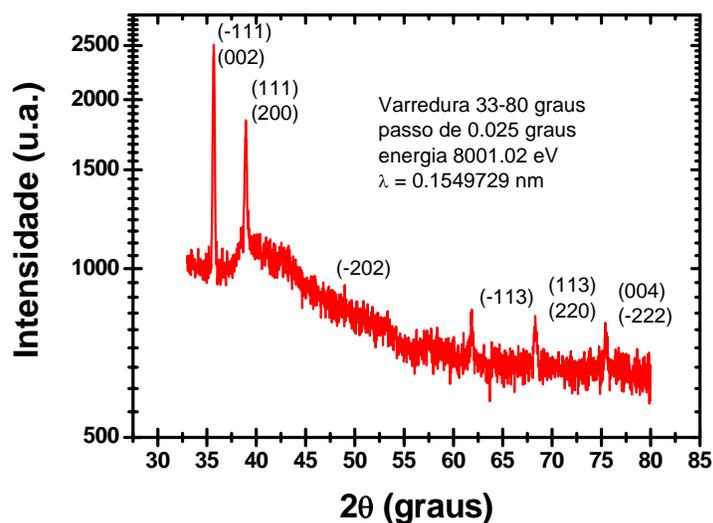


Fig. 4. 14 – Difratograma dos nanofios isolados na fita adesiva. Difração realizada no LNLS. Todos o picos são de CuO, e os índices dos planos difratados estão indicados.

Nas duas amostras de temperaturas onde não ocorreu o crescimento (300 e 800°C) também foram feitas medidas de difração de raios X. A medida foi realizada na amostra inteira, ou seja, contendo o substrato de cobre. A 300°C (figura 4.15), o que se pode notar é a presença do cobre do substrato (os três picos mais intensos) e a presença também de Cu₂O (os outros dois picos intensos). A fase de CuO não é evidenciada

nessa temperatura. Isso sugere que a camada de óxido é fina, de forma que a luz de raio X possa ainda fornecer informação do substrato.

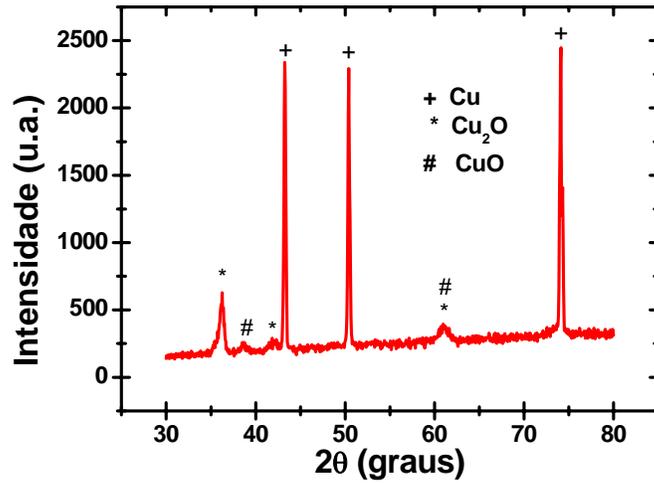


Fig. 4. 15– Difração de raios x da amostra oxidada à 300°C por três horas em forno aberto para atmosfera.

Já em 800°C (figura 4.15), o que se pode notar é que não há presença de picos relacionados ao cobre. Esse fato pode estar relacionado com o fato de a camada de óxido ser tão espessa enterrando o cobre. A grande maioria dos picos mostrados no difratograma estão relacionados com a fase CuO. Podemos ver ainda picos de Cu₂O, que está na interface entre o CuO e o cobre.

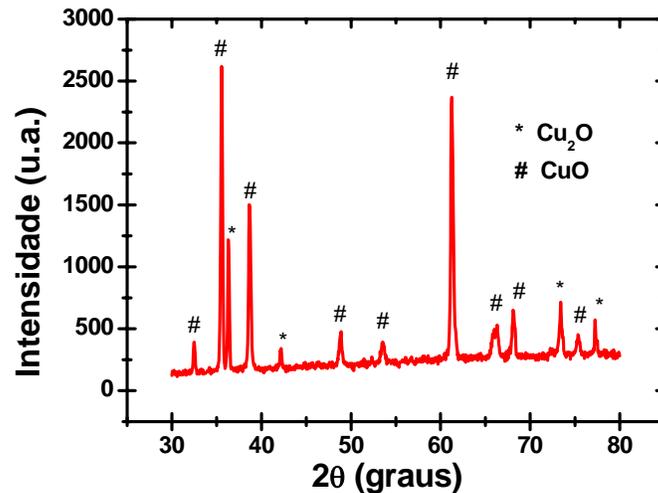


Fig. 4. 16 – Difração de raios x da amostra oxidada à 800°C por três horas em forno aberto para atmosfera.

4.4.2 – Espectroscopia Raman

O CuO possui uma estrutura monocínica com duas moléculas por célula primitiva. Essa estrutura apresenta três modos ativos em Raman ($A_g + 2B_g$) [8]. As frequências dos modos ativos em Raman são: $A_g = 298 \text{ cm}^{-1}$, $B_{1g} = 345 \text{ cm}^{-1}$ e $B_{2g} = 630 \text{ cm}^{-1}$.

A Figura 4.17 apresenta os resultados das medidas de espectroscopia Raman (realizadas no Departamento de Física) de um nanofio isolado. Além disso, para efeito de comparação, uma amostra em pó comercial de CuO foi também medida. Podemos observar, em ambos os espectros, a presença dos três modos vibracionais. Esse resultado é mais uma confirmação de que os nanofios são formados somente da fase CuO.

Estudos de Raman em nanopartículas de CuO [9] mostram que o efeito do tamanho pequeno provoca desvios dos picos de Raman devido ao confinamento quântico. Não foi observado nenhum desvio dos picos gerados pelos nanofios em relação aos picos gerados pelo pó.

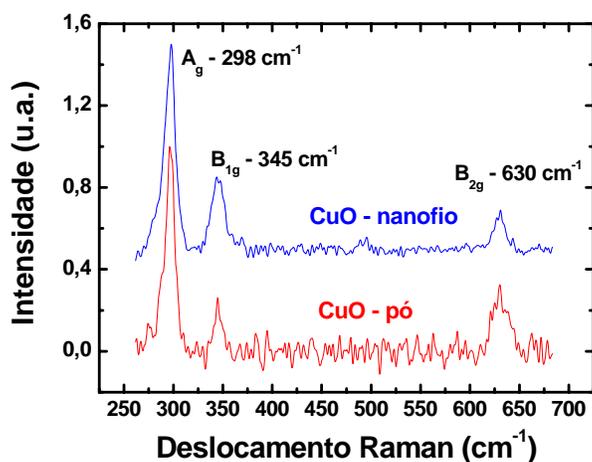


Fig. 4.17 – Espectros Raman de um nanofio isolado e de um pó comercial de CuO para comparação. O espectro foi obtido utilizando-se um laser de energia 1,92 eV (vermelho) e potência de 2,5 mW. O espectro do nanofio foi tratado de forma a retirar a informação que veio do substrato. Isso foi feito com o espectro do substrato sem nanofios.

No mesmo fio isolado realizamos também medidas variando-se a frequência da luz do laser com o objetivo de resolver melhor os picos de espalhamento Raman. O resultado encontrado está apresentado na figura 4.18.

O que podemos observar é que, para energias próximas da energia do “gap” do material (1,2 eV), a intensidade dos picos aumenta. Esse fenômeno, chamado de

ressonância, já é bastante conhecido em materiais com “gap” direto. O CuO possui gap indireto. Apesar de este ser um resultado interessante, ele também foi observado no pó de CuO, assim, por causa disto, e pelo fato de não ser o foco desse trabalho, o resultado foi apenas apresentado aqui.

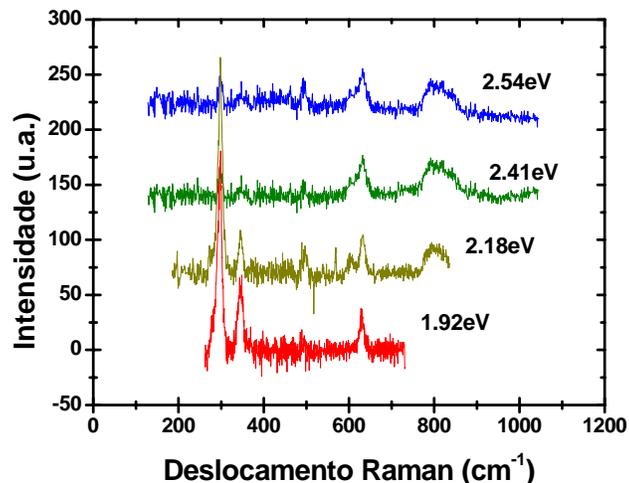


Fig. 4.18 – Espectro Raman em um nanofio isolado variando a energia do laser. Potência de 2,5 mW.

4.4.3 – Microscopia eletrônica de transmissão

Durante o período de trabalho, o professor André Ferlauto fez imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanofios de CuO. Devido ao tamanho dos nanofios, não foi possível fazer boas imagens de alta resolução. O objetivo dessas imagens seria o de caracterizar a estrutura do nanofio e identificar a direção de crescimento. No entanto, isso não foi possível, mas apresentamos na figura 4.19 algumas imagens de um nanofio.

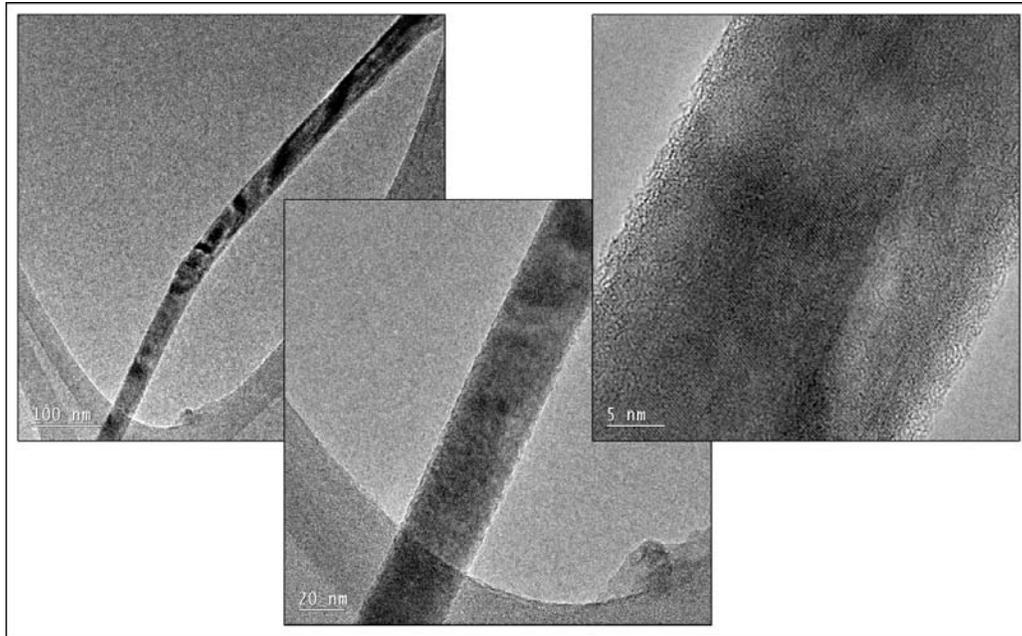


Fig. 4.19 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de um nanofio de CuO. As imagens são do mesmo nanofio com magnificações diferentes.

4.5 – Discussões

Baseado no que foi observado, o crescimento acontece com a oxidação do cobre formando óxido de cobre I (Cu_2O), este por sua vez também oxida formando o óxido de cobre II (CuO). Então, sobre a camada de óxido de cobre II nascem os nanofios de CuO . Um esquema desse crescimento é apresentado na figura 4.20. Essa idéia já foi apresentada por Xu *et al* [4]. Os resultados obtidos, pela difração de raios X e pela espectroscopia Raman, confirmam o tipo de material constituinte do nanofio. Fica claro, então, que os nanofios são constituídos apenas de uma fase de óxido de cobre, o CuO (fase que contém mais oxigênio).

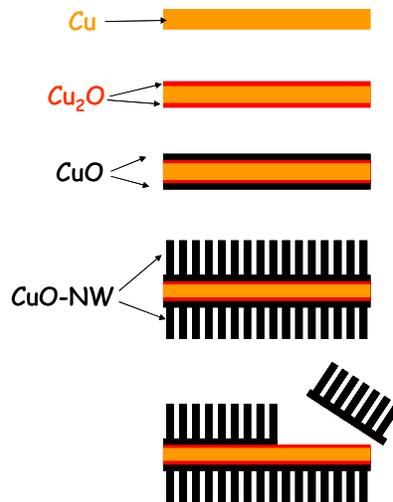


Fig. 4. 20 – Esquema do crescimento dos nanofios de CuO sobre o substrato de cobre. O cobre oxida em uma fase de óxido com menos oxigênio (Cu_2O), essa fase também sofre oxidação formando uma camada de CuO de onde nascem os nanofios.

Nas imagens da série de temperatura, vimos claramente que os nanofios crescem em forma de agulha, e que existe uma faixa em que ocorre o crescimento de nanofios. Essa faixa ocorre entre as temperaturas de 400 e 700°C, sendo que acima e abaixo das temperaturas limites não há a ocorrência de nanofios. Pôde-se ver também que o diâmetro médio aumenta com o aumento da temperatura. Medindo os diâmetros através das imagens de microscopia, podemos ver um comportamento linear (figura 4.21).

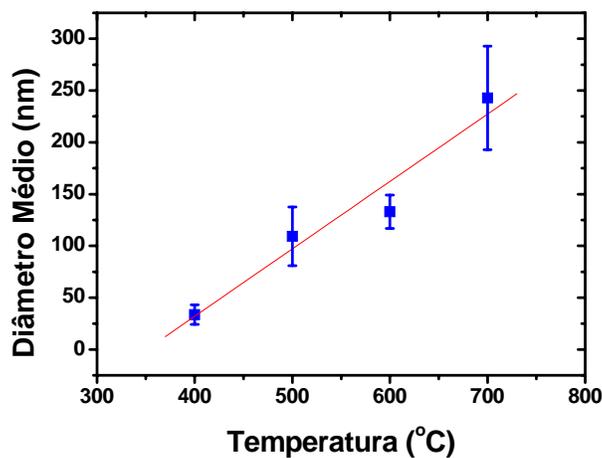


Fig. 4. 21 – Ajuste linear feito nos dados de diâmetro médio em função da temperatura. A linha serve como guia para os olhos.

O crescimento de filmes de óxido de cobre foi muito estudado por diversos grupos nas décadas de 50 e 60. Estas observações mostraram que o crescimento se dá através de uma lei parabólica [10,11]:

$$h^2 = k \cdot t \quad (4.2)$$

onde h é a espessura do filme de óxido, k é uma constante e t é o tempo. Ou seja, o quadrado da espessura do filme de óxido é diretamente proporcional ao tempo decorrido. Essa teoria foi descrita por Wagner [12]. A cinética parabólica diz que a taxa de crescimento é controlada pelo transporte devido a um gradiente de uma força motriz que é inversamente proporcional ao aumento da espessura.

Se observarmos os gráficos que mostram o crescimento em função do tempo, podemos notar um caráter parabólico no comportamento do crescimento dos fios. Na figura 4.22 vemos novamente os dados experimentais obtidos para o comprimento médio do nanofio em função do tempo para as temperaturas de 400 e 600°C. Foi feito nesse gráfico um ajuste com a função $h = \sqrt{k \cdot t}$, onde h é o comprimento médio dos nanofios, k é uma constante e t é o tempo.

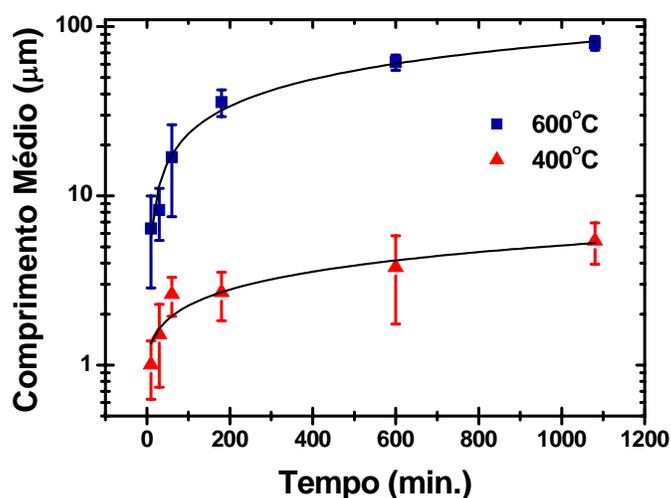


Fig. 4. 22 – Gráfico com o comparativo das duas séries de crescimento variando o tempo de processo nas temperaturas de 400 e 600°C. Foram colocados também no gráfico os ajustes da equação $h = \sqrt{k \cdot t}$. O eixo y está em escala log para facilitar a visualização dos dois dados.

Como pode ser verificado, a lei parabólica pôde ser aplicada ao crescimento dos nanofios. Os valores da taxa (constante k) estão apresentados na tabela 1. Podemos perceber que a taxa varia duas ordens de grandeza. A cinética de crescimento é muito maior em 600°C do que em 400°C.

Temperatura (°C)	Taxa (m ² /min)
400	$(1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-14}$
600	$(7,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-12}$

Tabela 4. 1 – Relação dos valores da constante k no ajuste das curvas apresentadas na figura 4.20.

Conseguimos determinar de forma fenomenológica funções que podem descrever a relação entre as dimensões dos nanofios e os parâmetros de crescimento estudados aqui. Associamos uma lei parabólica ao crescimento dos nanofios, mas ela não possui a mesma força motriz que a lei parabólica, que rege o crescimento da camada de óxido (neste caso, a força motriz é o gradiente de potencial químico). O que supomos a respeito do crescimento e iremos discutir mais na próxima seção é que a razão para o crescimento dos nanofios é o acúmulo de tensão na camada de óxido.

Para finalizar esta discussão, mostramos na figura 4.23 outros dados de tempo obtidos para uma amostra crescida a 500° C junto com os dados já mostrados. Fizemos um ajuste parabólico com esses dados e podemos ver que, além do diâmetro médio crescer linearmente com a temperatura, o comprimento médio também parece crescer linearmente com a temperatura para um determinado tempo específico. Ou seja, o nanofio aumenta como um todo com o aumento da temperatura.

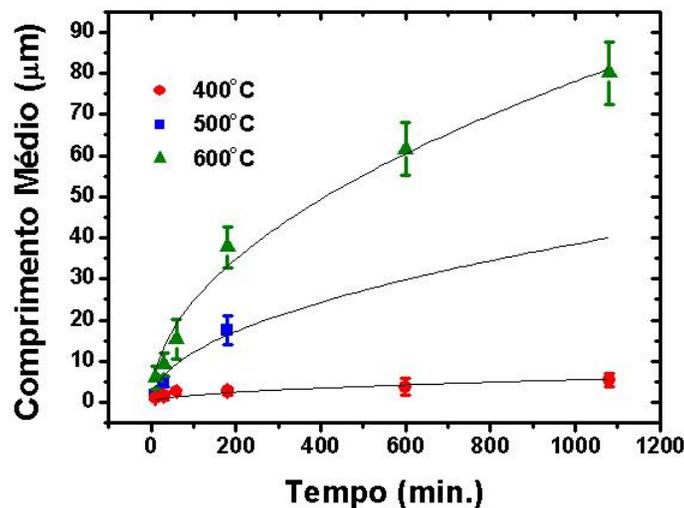


Fig. 4. 23 – Gráfico em função do tempo para crescimentos nas temperaturas de 400, 500 e 600° C. Também é apresentato, no gráfico, os ajustes da equação $h = \sqrt{k \cdot t}$ para cada temperatura. Podemos ver que, além da relação parabólica com o tempo o comprimento médio, há uma relação linear com a temperatura, para cada tempo.

4.6 – Modelo de crescimento

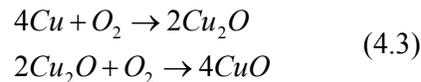
Na literatura, o mecanismo de crescimento não é muito bem entendido, e consequentemente, não é muito bem detalhado [1-4, 13-15].

Nos anos 50, muitos grupos de pesquisa, em seus trabalhos a respeito do processo de oxidação do cobre, observaram o surgimento de pequenos fios, que foram chamados de “whiskers”, na superfície da camada de óxido [10,16]. A justificativa para o surgimento

dos “whiskers” sobre a camada de óxido estaria ligada às tensões geradas na estrutura cristalina durante os processos de oxidação. O crescimento dos “whiskers” ocorreria devido ao um processo de extrusão do excesso de óxido, que provoca forças compressivas na rede cristalina.

A idéia de extrusão devido a forças compressivas é bastante interessante para o crescimento de nanofios de CuO. Uma forma de entender o crescimento seria a seguinte:

Inicialmente, o oxigênio reage com a superfície do cobre formando uma camada de Cu₂O (figura 4.24a e b). A camada de Cu₂O também reage com o oxigênio formando sobre a mesma uma camada de CuO (figura 4.24c). Esses dois processos estão descritos abaixo nas equações (4.3).



Durante esse processo de oxidação, os íons de oxigênio migram pela camada de CuO, e os íons de cobre migram pela camada de Cu₂O, encontrando-se na interface dos dois óxidos (figura 4.24d). Este processo difusivo dos íons é mencionado por Sartell [10]. Na interface ocorre tanto a oxidação do cobre que ali chega como a própria oxidação do Cu₂O.

O CuO possui estrutura cristalina monoclinica com parâmetros de rede $a = 4.684 \text{ \AA}$, $b = 3.425 \text{ \AA}$, $c = 5.129 \text{ \AA}$ e $\beta = 99.47^\circ$ e o Cu₂O, cúbica com $a = 4.267 \text{ \AA}$. Devido à enorme diferença de parâmetros de rede, além da diferença de estrutura cristalina, o CuO que se forma na interface tenta ocupar um espaço que não existe, comprimindo o material existente ali (figura 4.24e). Essas tensões geradas forçam o excesso de material a ser expelido para fora em forma de um fio (figura 4.24f e g). Zhu *et al* [17], em seu trabalho, comprova o fato de os nanofios nascerem de dentro da camada de CuO. Esse resultado é apresentado por ele, apesar de não ser o objetivo do seu trabalho.

Qualitativamente, podemos relacionar os resultados obtidos para os parâmetros de crescimento: tempo e temperatura. Com relação a temperatura, temos que, para temperaturas menores que 400°C, a cinética do processo de oxidação é muito lenta, formando uma fina camada de Cu₂O e CuO (figura 4.15). As tensões geradas na estrutura são muito pequenas, não havendo então força suficiente para expelir os nanofios.

Para temperaturas maiores que 800°C, os átomos na estrutura têm grande liberdade para se movimentarem pelo material, e a camada de óxido cresce muito rapidamente. Isto faz com que as tensões acabem sendo absorvidas durante o crescimento da camada de óxido. Outra consequência dessa liberdade dos átomos, já mencionada, é o crescimento rápido da camada de óxido. Esse fato pode ser observado no difratograma da amostra crescida a 800°C (figura 4.16), onde a camada de óxido é tão espessa, que não se vê sinal do substrato e também quase nenhum sinal da camada de Cu₂O.

Nas temperaturas entre 400 e 700°C, há a ocorrência de nanofios, e o diâmetro e o comprimento dos mesmos podem estar relacionados com a quantidade de estresse gerado na camada de óxido. Esse estresse está relacionado com a cinética de crescimento da camada de óxido, e esta última está relacionada com a temperatura.

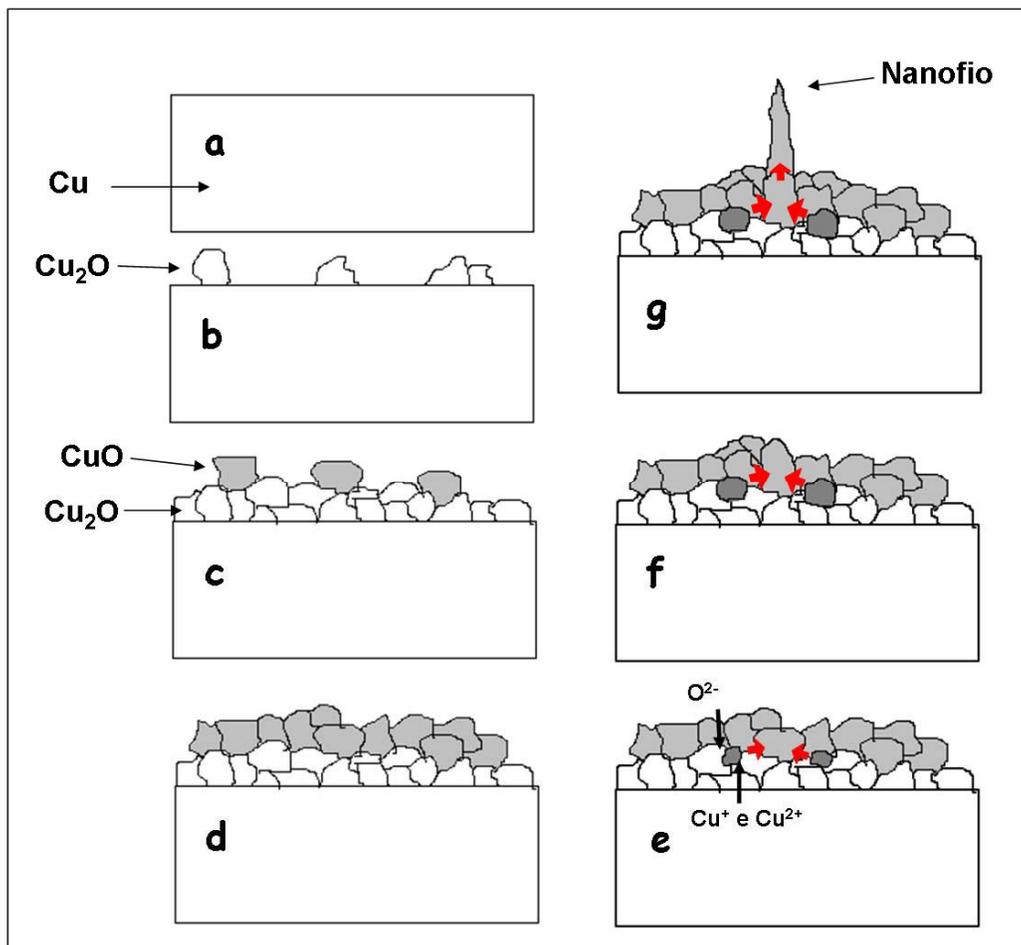


Fig. 4.24 – Esquema do modelo de crescimento.

Em relação ao tempo, o que temos é um rápido crescimento inicial devido à quantidade de íons que chegam à interface. Com o passar do tempo, a espessura da

camada de óxido aumenta, diminuindo a quantidade de íons que chegam, e diminuindo, conseqüentemente, as tensões na estrutura e a velocidade de crescimento dos nanofios. Assim, a diminuição da taxa de crescimento dos nanofios que observamos no gráfico da figura 4.22, pode ser entendido.

Nesse capítulo apresentamos os resultados do crescimento dos nanofios e a partir dos resultados discutimos um possível modelo de crescimento com base em nosso trabalho e no de outros trabalhos publicados ao longo de meio século.

Referências

- [1] Kumar, A; Srivastava, AK; Tiwari, P, *et al.* THE EFFECT OF GROWTH PARAMETERS ON THE ASPECT RATIO AND NUMBER DENSITY OF CUO NANORODS. Fonte: JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER, Volume: 16, Número: 47, Pág.: 8531-8543, Ano: 2004
- [2] Jiang, XC; Herricks, T; Xia, YN. CUO NANOWIRES CAN BE SYNTHESIZED BY HEATING COPPER SUBSTRATES IN AIR. Fonte: NANO LETTERS, Volume: 2, Número: 12, Pág.: 1333-1338, Ano: 2002
- [3] Huang, LS; Yang, SG; Li, T, *et al.* PREPARATION OF LARGE-SCALE CUPRIC OXIDE NANOWIRES BY THERMAL EVAPORATION METHOD. Fonte: JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, Volume: 260, Número: 1-2, Pág.: 130-135, Ano: 2004
- [4] Xu, CH; Woo, CH; Shi, SQ. FORMATION OF CUO NANOWIRES ON CU FOIL. Fonte: CHEMICAL PHYSICS LETTERS, Volume: 399, Número: 1-3, Pág.: 62-66, Ano: 2004
- [5] Wen, XG; Wang, SH; Ding, Y, *et al.* CONTROLLED GROWTH OF LARGE-AREA, UNIFORM, VERTICALLY ALIGNED ARRAYS OF ALPHA-FE₂O₃ NANOBELTS AND NANOWIRES. Fonte: JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, Volume: 109, Número: 1, Pág.: 215-220, Ano: 2005
- [6] Zhu, YW; Yu, T; Sow, CH, *et al.* EFFICIENT FIELD EMISSION FROM ALPHA-FE₂O₃ NANOFLAKES ON AN ATOMIC FORCE MICROSCOPE TIP. Fonte: APPLIED PHYSICS LETTERS, Volume: 87, Número: 2, Artigo número: 023103, Ano: 2005

- [7] Gu, G; Zheng, B; Han, WQ, *et al.* TUNGSTEN OXIDE NANOWIRES ON TUNGSTEN SUBSTRATES. Fonte: NANO LETTERS, Volume: 2, Número: 8, Pág.: 849-851, Ano: 2002
- [8] Chrzanowski, J; Irwin, JC. RAMAN-SCATTERING FROM CUPRIC OXIDE. Fonte: SOLID STATE COMMUNICATIONS, Volume: 70, Número: 1, Pág.: 11-14, Ano: 1989
- [9] Fan, HM; Zou, BS; Liu, YL, *et al.* SIZE EFFECT ON THE ELECTRON-PHONON COUPLING IN CUO NANOCRYSTALS. Fonte: NANOTECHNOLOGY, Volume: 17, Número: 4, Pág.: 1099-1103, Ano: 2006
- [10] Sartell, JA; Stokes, RJ; Bendel, SH, *et al.* ROLE OF OXIDE PLASTICITY IN THE OXIDATION MECHANISM OF PURE COPPER. Fonte: TRANSACTIONS OF THE AMERICAN INSTITUTE OF MINING AND METALLURGICAL ENGINEERS, Volume: 215, Número: 3, Pág.: 420-424, Ano: 1959
- [11] Ali, SI; Wood, GC. INFLUENCE OF CRYSTALLOGRAPHIC ORIENTATION ON OXIDATION OF CU. Fonte: CORROSION SCIENCE, Volume: 8, Número: 6, Pág.: 413-422, Ano: 1968
- [12] Atkinson, A. TRANSPORT PROCESSES DURING THE GROWTH OF OXIDE-FILMS AT ELEVATED-TEMPERATURE. Fonte: REVIEWS OF MODERN PHYSICS, Volume: 57, Número: 2 Pág.: 437-470, Ano: 1985.
- [13] Komatsu, M; Mori, H. IN SITU HVEM STUDY ON COPPER OXIDATION USING AN IMPROVED ENVIRONMENTAL CELL. Fonte: JOURNAL OF ELECTRON MICROSCOPY, Volume: 54, Número: 2, Pág.: 99-107, Ano: 2005
- [14] Cheng, CL; Ma, YR; Chou, MH, *et al.* DIRECT OBSERVATION OF SHORT-CIRCUIT DIFFUSION DURING THE FORMATION OF A SINGLE CUPRIC OXIDE NANOWIRE. Fonte: NANOTECHNOLOGY, Volume: 18, Número: 24, Artigo número: 245604, Ano: 2007
- [15] Liu, YL; Liao, L; Li, JC, *et al.* FROM COPPER NANOCRYSTALLINE TO CUO NANONEEDLE ARRAY: SYNTHESIS, GROWTH MECHANISM, AND PROPERTIES. Fonte: JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, Volume: 111, Número: 13, Pág.: 5050-5056, Ano: 2007
- [16] Gulbransen, EA; Copan, TP; Andrew, KF. OXIDATION OF COPPER BETWEEN 250-DEGREES-C AND 450-DEGREES-C AND THE GROWTH

OF CUO WHISKERS. Fonte: JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Volume: 108, Número: 2, Pág.: 119-123, Ano: 1961

- [17] Zhu, Y; Mimura, K; Isshiki, M. INFLUENCE OF OXIDE GRAIN MORPHOLOGY ON FORMATION OF THE CUO SCALE DURING OXIDATION OF COPPER AT 600-1000 DEGREES C. Fonte: CORROSION SCIENCE, Volume: 47, Número: 2, Pág.: 537-544, Ano: 2005

5 - Arranjo de nanofios interconectados

Com a experiência adquirida durante os estudos de crescimento, tentamos fazer o crescimento de nanofios em filmes de cobre depositado eletroquimicamente. Fizemos testes depositando cobre sobre placas de titânio e observamos que, também nesses filmes de cobre, ocorreu o crescimento dos nanofios.

Já foi observado, no capítulo anterior, que os nanofios de CuO crescem perpendicularmente sobre a superfície da camada de óxido que se forma sobre o cobre. Na figura 5.1 podemos observar nanofios crescidos a partir de uma pequena esfera de cobre, depositada em um substrato de titânio de forma eletroquímica e submetida ao processo de oxidação térmica. A imagem mostra que os nanofios crescem perpendicularmente ao substrato.

Utilizando essa propriedade do crescimento, posicionamos dois filmes de cobre de forma que suas bordas fiquem paralelas e próximas uma da outra por alguns micrômetros de distância. Ao realizarmos o processo de crescimento, os nanofios de uma superfície penetram na outra superfície, fazendo com que haja um contato entre as duas regiões por meio dos nanofios. Em outras palavras, podemos criar uma rede de nanofios, que é formada diretamente pelo crescimento. Com essa arquitetura podemos medir, então, a condução elétrica através dos nanofios.

Resolvemos então testar os efeitos na condutividade do dispositivo, acima mencionado, quando variamos a composição da atmosfera. A intenção desse estudo foi verificar o uso da estrutura para o sensoriamento de gases. Isso porque utilizando essa arquitetura podemos aproveitar a grande área superficial. Para essas medidas, também contruímos a infra-estrutura necessária (como apresentado no capítulo 3).

5.1 – Fabricação do arranjo de nanofios interconectados

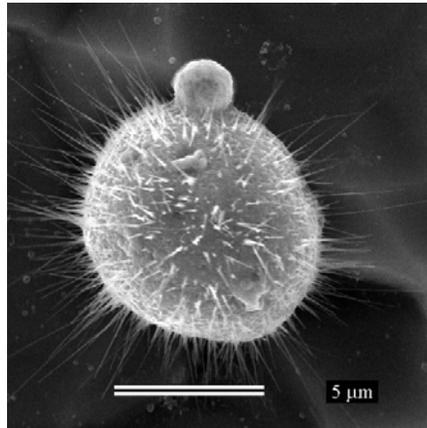


Fig. 5. 1 – Nanofios de óxido de cobre crescidos na superfície de uma pequena bolinha de cobre. O que se pode observar é que os nanofios crescem perpendicularmente à superfície da camada de óxido que os sustentam.

O processo de fabricação é feito da seguinte maneira: sobre um substrato de silício com uma camada espessa de óxido (figura 5.2a) é feito um processo de litografia ótica para o crescimento de dois contatos quadrados de cromo / ouro (figura 5.2b), posicionados lado a lado de forma que não exista contato elétrico entre eles.

Sobre o filme de ouro é feita uma deposição eletroquímica de cobre. Essa deposição é feita mergulhando o substrato de silício, contendo o filme de ouro, em uma solução de sulfato de cobre diluído em água (CuSO_4 50% em H_2O). Com esse sistema temos uma célula eletroquímica. O filme de ouro se comporta como cátodo, onde se deposita um filme de cobre (figura 5.2c). Um eletrodo de cobre é utilizado como ânodo. Este é responsável por fornecer íons Cu^{2+} e manter a solução em equilíbrio iônico.

Depois de depositar o cobre sobre o filme de ouro (figura 5.2d), fazemos o crescimento dos nanofios de CuO através da técnica de oxidação térmica (figura 5.2e). A amostra é levada a um forno tubular mantido a uma temperatura de 400°C e em atmosfera ambiente.

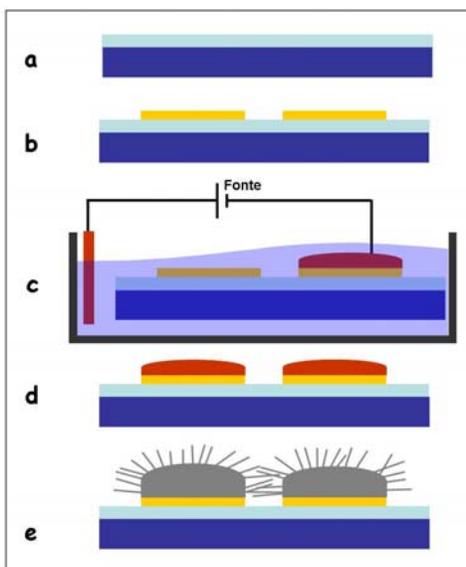


Fig. 5. 2 - Esquema de fabricação do sensor a base de nanofios de óxido de cobre. (a) Substrato de silício contendo uma camada isolante, (b) um filme de ouro é depositado que serve de catodo para a deposição eletroquímica de cobre (c). (d) A amostra com cobre depositado foi levada ao forno para o processo de oxidação térmica, que é o processo utilizado para crescer os nanofios, e (e) assim temos os dois contatos são conectados pelos nanofios.

Foram feitas imagens de microscopia eletrônica para verificar se houve a ligação dos nanofios entre os dois contatos de ouro. A figura 5.3 mostra uma imagem de uma amostra submetida a todo o processo.

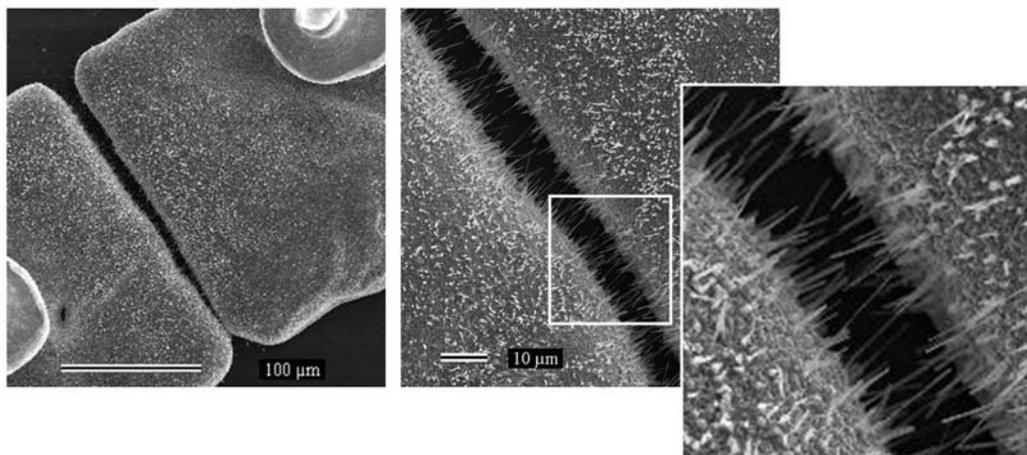


Fig. 5. 3 - Imagens de microscopia eletrônica do sensor mostrando o detalhe da ligação entre alguns nanofios e os contatos.

Podemos ver que existem alguns nanofios que saem de um contato e chegam no outro contato. O transporte elétrico é feito através destes nanofios, que fazem a ponte entre os dois contatos.

5.2 – Testes de sensibilidade à atmosferas de CO₂

Sensores de óxidos de metais se mostram como uma alternativa simples e barata (devido à facilidade de serem produzidos) para o monitoramento de gases. A mudança de condutividade elétrica dos óxidos de metais quando expostos a certos tipos de gases é uma propriedade normalmente usada para a detecção de gases. Inúmeros tipos de óxidos (CuO, ZnO, SnO₂, In₂O₃, WO₃, MoO₃) [1-6] são utilizados como sensores de gás, por proverem importantes parâmetros como sensibilidade, seletividade, reprodutibilidade e rápida resposta temporal. Esses materiais na forma nanoestruturada apresentam as mesmas propriedades, só que melhoradas. Os efeitos de melhoria dos parâmetros se dão devido a enorme razão área por volume apresentada pelas nanoestruturas.

5.2.1 – Resultados

Realizamos uma medida de teste em um sensor utilizando CO₂ como gás de teste. Inicialmente, limpamos a câmara com um fluxo de 1000 sccm[§] de gás nitrogênio, mantendo o forno em uma temperatura de 300°C, esse procedimento foi feito com a amostra já dentro da câmara. Depois da limpeza da câmara, iniciamos a medida elétrica. Os pulsos de CO₂ misturados com N₂ (em concentrações que variaram de 1 a 5%) duraram 5 minutos. Entre cada pulso o CO₂ era cortado, passando apenas N₂, esperando que a medida voltasse a condição inicial.

Na figura 5.4 é mostrado o resultado da medida com CO₂. Os resultados apresentados mostram a variação da resistência (R) medida ao longo do tempo em relação à resistência do dispositivo medida com o gás de referência ($\Delta R = [R - R_0]$), normalizada pela resistência inicial ($\Delta R/R_0$). As setas indicam quando o gás de teste é misturado com o nitrogênio. A resistência do sensor em atmosfera de nitrogênio e a 300°C é $R_0 = 4,8M\Omega$.

[§] Sccm é o acrônimo de “standart centimeter cubic per minute” ou centímetro cúbico por minuto.

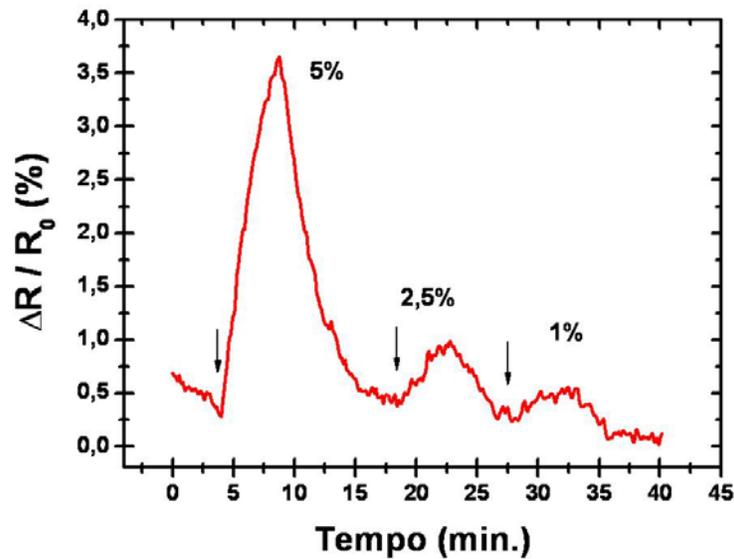


Fig. 5.4 – Medida do sensor de gás a base de nanofios de CuO, na arquitetura auto-formada. O gás de teste foi o CO₂, inserido na câmara misturado ao fluxo de N₂, em proporções de 5, 2,5 e 1%. As setas indicam o momento em que o CO₂ é misturado no N₂.

5.2.3 – Discussões

A medida realizada com o sensor a base de nanofios de CuO mostrou que esse material tem sua resistência alterada devido a presença de CO₂. Podemos verificar uma variação de 3,5% em relação à resistência inicial, quando colocamos uma atmosfera com 5% de CO₂ misturada em N₂. Para concentrações de 2,5 e 1%, o sensor apresentou uma variação na resistência de 1 e 0,5%, respectivamente.

A interação do CO₂ com a superfície do óxido de cobre não é bem entendida. Para o etanol [1] entende-se que a condutividade diminui pelo fato de o etanol reagir com o oxigênio na superfície do CuO e retirar o excesso de oxigênio. Existe um trabalho que menciona a sensibilidade do óxido de cobre à CO₂ [7], mas o mesmo não discute nenhum mecanismo de interação. Vê-se também muitos trabalhos utilizando o CuO como sensor em heterojunções com outros óxidos [8,9], mas nesses casos o processo de interação ocorre preferencialmente na heterojunção, sendo o mecanismo de interação no CuO não explicado.

A técnica desenvolvida, de fabricação de redes de nanofios, tem grande potencial para aplicação de sensores. Além do CO₂, outros gases ainda podem ser testados. Além do CuO, pode-se explorar outros nanofios de óxidos que apresentem a mesma característica de crescimento.

Referências

- [1] Wang, C; Fu, XQ; Xue, XY, *et al.* SURFACE ACCUMULATION CONDUCTION CONTROLLED SENSING CHARACTERISTIC OF P-TYPE CUO NANORODS INDUCED BY OXYGEN ADSORPTION. Fonte: NANOTECHNOLOGY, Volume: 18, Número: 14, Artigo número: 145506, Ano: 2007
- [2] Rout, CS; Ganesh, K; Govindaraj, A, *et al.* SENSORS FOR THE NITROGEN OXIDES, NO₂, NO AND N₂O, BASED ON IN₂O₃ AND WO₃ NANOWIRES. Fonte: APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING, Volume: 85, Número: 3, Pág.: 241-246, Ano: 2006
- [3] Taurino, AM; Forleo, A; Francioso, L, *et al.* SYNTHESIS, ELECTRICAL CHARACTERIZATION, AND GAS SENSING PROPERTIES OF MOLYBDENUM OXIDE NANORODS. Fonte: APPLIED PHYSICS LETTERS, Volume: 88, Número: 15, Artigo número: 152111, Ano: 2006
- [4] Zhang, YS; Yu, K; Jiang, DS, *et al.* ZINC OXIDE NANOROD AND NANOWIRE FOR HUMIDITY SENSOR. Fonte: APPLIED SURFACE SCIENCE, Volume: 242, Número: 1-2, Pág.: 212-217, Ano: 2005
- [5] Fan, ZY; Wang, DW; Chang, PC, *et al.* ZNO NANOWIRE FIELD-EFFECT TRANSISTOR AND OXYGEN SENSING PROPERTY. Fonte: APPLIED PHYSICS LETTERS, Volume: 85, Número: 24, Pág.: 5923-5925, Ano: 2004
- [6] Chen, YJ; Nie, L; Xue, XY, *et al.* LINEAR ETHANOL SENSING OF SNO₂ NANORODS WITH EXTREMELY HIGH SENSITIVITY. Fonte: APPLIED PHYSICS LETTERS, Volume: 88, Número: 8, Artigo número: 083105, Ano: 2006
- [7] Samarasekara, P; Kumara, NTRN; Yapa, NUS. SPUTTERED COPPER OXIDE (CUO) THIN FILMS FOR GAS SENSOR DEVICES. Fonte: JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER, Volume: 18, Número: 8, Pág.: 2417-2420, Ano: 2006
- [8] Herran, J; Mandayo, GG; Castano, E. PHYSICAL BEHAVIOUR OF BATIO₃-CUO THIN-FILM UNDER CARBON DIOXIDE ATMOSPHERES. Fonte: SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL, Volume: 127, Pág.: 370-375, Ano: 2007

[9] Nakamura, Y; Zhuang, HX; Kishimoto, A, *et al.* ENHANCED CO AND CO₂ GAS SENSITIVITY OF THE CUO/ZNO HETEROCONTACT MADE BY QUENCHED CUO CERAMICS. Fonte: JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Volume: 145, Número: 2, Pág.: 632-638, Ano: 1998

6 – Aplicações dos nanofios de CuO

Na literatura, pouco se vê a respeito de dispositivos fabricados com nanofios de CuO. Uma pesquisa bibliográfica revelou apenas um trabalho sobre a fabricação de um FET com nanofibras de CuO [1]. A escassez de trabalhos baseados em nanoestruturas de CuO foi uma grande motivação para esse trabalho. Neste capítulo, apresentamos os resultados obtidos tentando fabricar transistores com nanofios de CuO isolados.

6.1 – Parte experimental

6.1.1 – Fabricação por litografia de feixe de elétrons

O primeiro dispositivo feito com nanofios de CuO isolados foi fabricado usando o processo de litografia eletrônica e técnicas de produção de filmes finos. Esse dispositivo consistia apenas de dois contatos elétricos feitos nas extremidades do nanofio de forma a se poder medir a condutividade elétrica através do mesmo.

Inicialmente, sobre um substrato de silício contendo uma espessa camada de óxido isolante ($1\mu\text{m}$), foi feita uma litografia contendo uma marcação que permitisse o mapeamento dos nanofios que posteriormente foram depositados (figura 6.1). O procedimento de litografia foi apresentado no capítulo 3. O processo de deposição dos nanofios é feito de forma aleatória, sendo por isso necessária uma marcação no substrato, para localizar os nanofios posteriormente.

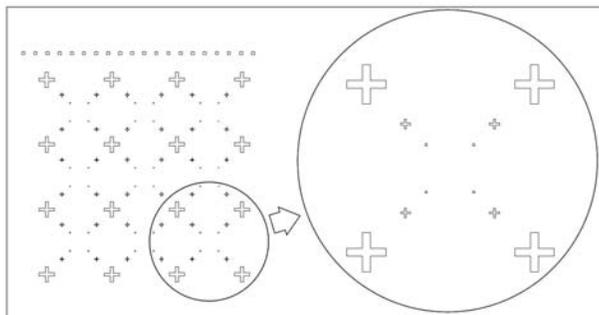


Fig. 6.1 – Máscara de mapeamento feita para litografia de feixe de elétrons.

Para depositar os fios sobre o substrato, foi feita uma solução de nanofios dispersos em álcool isopropílico. Essa dispersão é feita colocando um pequeno pedaço da amostra de óxido contendo os nanofios dentro de um recipiente contendo álcool isopropílico (figura 6.2(a)). Em seguida, o recipiente é levado a um banho de ultra-som onde, devido à vibração, os nanofios se desprendem ficando dispersos (figura 6.2(b)). De posse da solução, goteja-se a mesma sobre o substrato (figura 6.2(c)) e ao secar, os nanofios ficam depositados (figura 6.2 (d)). Depois da deposição dos nanofios, limpa-se a amostra dos resíduos de álcool mergulhando-a em um béquer contendo acetona, depois em um béquer com álcool isopropílico (sem usar o ultra-som) e secando com nitrogênio seco.

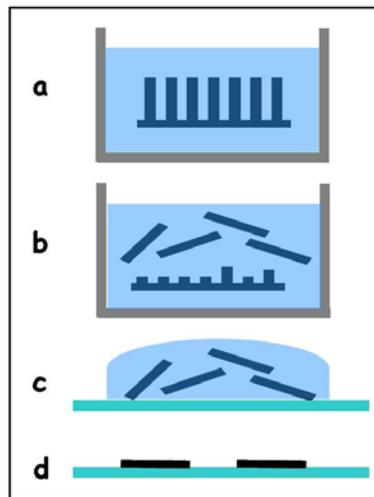


Fig. 6.2 – Esquema de dispersão e deposição dos nanofios. A amostra é mergulhada em um béquer contendo álcool (a), depois de sonificado os nanofios se desprendem da amostra (b). A solução contendo os nanofios dispersos é então gotejada sobre a amostra (c). Depois de secar o álcool, os nanofios ficam depositados sobre o substrato (d).

Após a deposição dos nanofios, é feita uma busca em todas as áreas marcadas da amostra. Esta busca pode ser feita através de microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica ou até por microscopia ótica. No nosso caso, utilizamos a microscopia eletrônica.

Quando um nanofio é localizado, é feita uma imagem daquela área de forma que, na imagem, apareçam tanto os nanofios como as marcas de mapeamento. Essas imagens são utilizadas para indicar a posição exata do nanofio em relação à máscara de mapeamento. A imagem de microscopia é inserida no programa utilizado para desenhar os padrões de litografia (DesignCad), redimensionada e superposta com o desenho da

máscara de mapeamento. Dessa forma, pode-se desenhar o nanofio na posição correta em relação às marcas de mapeamento (figura 6.2).

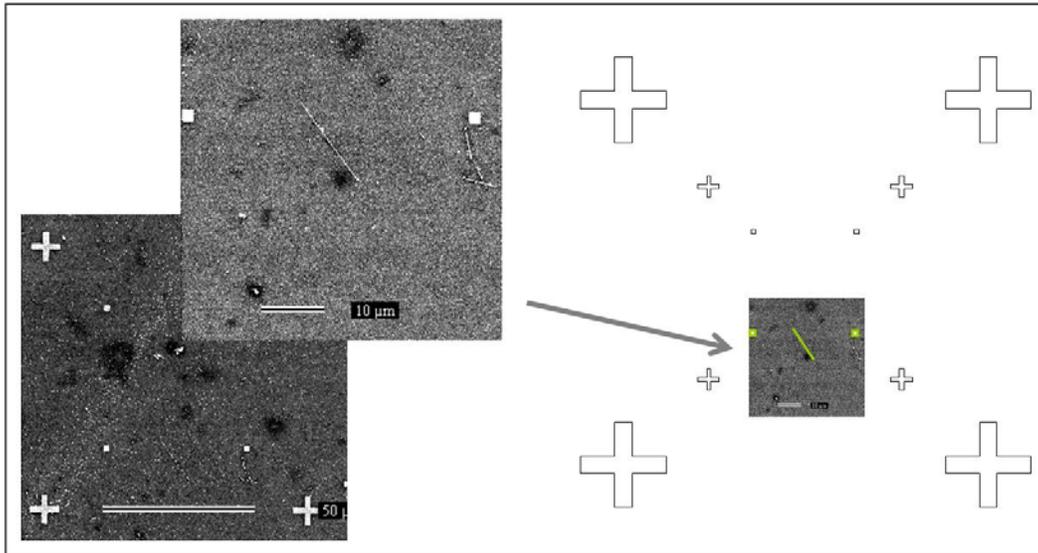


Fig. 6.3 – Imagens de microscopia eletrônica mostrando as marcas de mapeamento e o nanofio encontrado. À direita a imagem de microscopia é superposta no desenho da máscara de mapeamento.

Com o nanofio localizado na figura de mapeamento, fazemos o desenho dos contatos, como mostrado na figura 6.4. O arquivo gerado com o desenho do contato e da máscara de mapeamento é inserido no computador do microscópio. Com ele, fazemos a localização da região onde se encontra o nanofio e alinhamos o centro da máscara. A partir daí, realiza-se o processo normal de litografia por feixe eletrônico já mencionado.

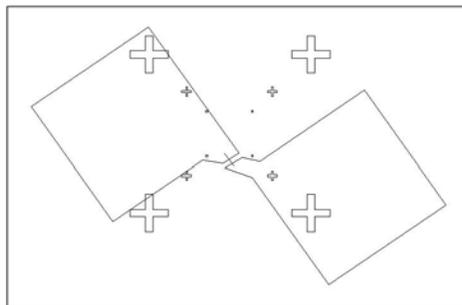


Fig. 6.4 – Desenho do contato feito sobre a máscara de mapeamento.

6.1.2 – Fabricação por litografia ótica

No decorrer dos trabalhos, ocorreram problemas técnicos com o microscópio eletrônico do Departamento de Física, o que nos impediu de continuarmos fazendo a litografia por feixe de elétrons. Como consequência disto, passamos a fazer os contatos nos nanofios isolados, utilizando litografia ótica. Esta técnica se revelou uma forma

simples e rápida de se fabricar dispositivos. Contudo, apesar da simplicidade, a mesma possui desvantagem, ficamos limitados a pegar nanofios com centenas de nanômetros, já que os nanofios com diâmetro menor que 100nm são muito difíceis de serem vistos através de um microscópio ótico.

O processo de fabricação consiste, inicialmente, em se depositar os nanofios sobre um substrato com uma camada de óxido isolante (figura 6.5(a)). O procedimento de deposição é o mesmo que o mostrado na seção anterior (figura 6.2). Conseguimos um substrato de silício com uma camada de óxido mais fina (100nm), o que permite fabricar os transistores na arquitetura “back-gate”. Sobre o substrato contendo os nanofios, depositamos uma camada de fotoresiste (figura 6.5(b)) e levamos a amostra para a fotoalinhadora (como descrito no capítulo 3).

Na fotoalinhadora, utilizamos uma máscara contendo janelas (áreas transparentes à luz UV) quadradas com aproximadamente 120 μ m de lado. Posicionamos o campo de visão do microscópio em um desses quadrados. Depois de feito isto, a posição do microscópio não é mais alterada. A máscara é retirada e a amostra é colocada no campo de visão do microscópio. Depois de focalizar na superfície da amostra, começamos uma busca na mesma tentando encontrar um nanofio (é possível vê-los através do fotoresiste). Esta procura pelos nanofios é feita movimentando a amostra nos dois sentidos de translação do porta-amostra.

Quando encontrado o nanofio, a máscara é então recolocada. Como movimentamos a amostra, sem mexer no microscópio, sabemos que o nanofio que foi encontrado está posicionado na região onde se encontra o quadrado anteriormente selecionado. Aproxima-se lentamente a amostra da máscara e ao mesmo tempo movimentamos a mesma, de forma que apenas um pedaço da ponta do nanofio apareça na região interna do quadrado. Faz-se a exposição (figura 6.5(c)). Depois da exposição, afasta-se um pouco a amostra da máscara e novamente a movimentamos fazendo com que a outra ponta apareça no lado oposto do quadrado. Faz-se novamente uma exposição (figura 6.5(d)). Retira-se a amostra, que será revelada e levada para a metalização.

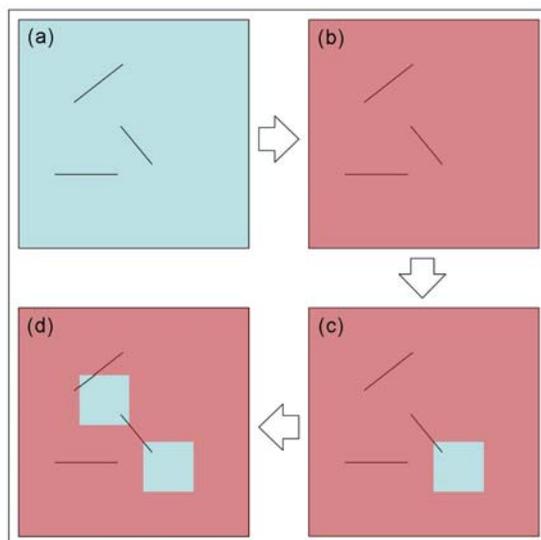


Fig. 6.5 – O substrato com os nanofios depositados (a) é coberto com um filme de fotoresiste (b). Os nanofios ainda podem ser vistos através do fotoresiste. Quando um nanofio é então localizado, faz-se uma exposição do substrato com luz UV usando uma máscara em uma das pontas do nanofio (c), depois se faz na outra ponta (d).

6.2 – Resultados

6.2.1 – Arquitetura “back-gate”

No primeiro dispositivo, feito apenas com litografia por feixe de elétrons (figura 5.6), foram depositados os contatos de Ti / Au^{**} (10 / 100nm). Nesse dispositivo, medimos apenas a condução elétrica através do nanofio, utilizando um eletrômetro Keithley 6517A. Foram feitas curvas $I \times V$ variando-se a tensão entre os contatos ligados ao nanofio de -1V até 1V (figura 6.7(a)). Foram feitas medidas também entre contatos abertos e curto-circuitados (figura 6.7(b) e 6.7(c), respectivamente). As medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

Comparando a ordem de grandeza da corrente medida através do nanofio (figura 6.7(a)) com a do curto-circuito (figura 6.7(b)) e o contato aberto (figura 6.7(c)), podemos perceber que a curva $I \times V$ é realmente do nanofio isolado.

A condutividade foi calculada com base na equação:

$$G = \sigma \frac{A}{l} \quad (6.1)$$

^{**} O titânio serve como camada de aderência para o filme de ouro. Mas o mesmo também é responsável pela natureza do contato (barreira Schottky).

onde G é a condutância (inverso da resistência, dado pela inclinação da curva $I \times V$), σ é a condutividade, A é a área da seção transversal do nanofio e l é o comprimento do fio. Com base na informação obtida pela curva $I \times V$, e medindo o comprimento ($\sim 4,4 \mu\text{m}$) e diâmetro ($\sim 140 \text{ nm}$) do nanofio, pela relação encontramos uma condutividade de $\sigma = 2,07 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$.

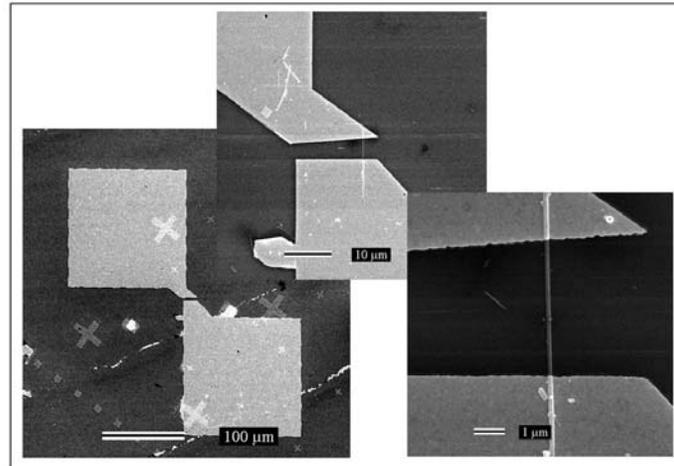


Fig. 6.6 – Imagem de microscopia eletrônica dos contatos feitos em um nanofio de CuO com litografia por feixe de elétrons.

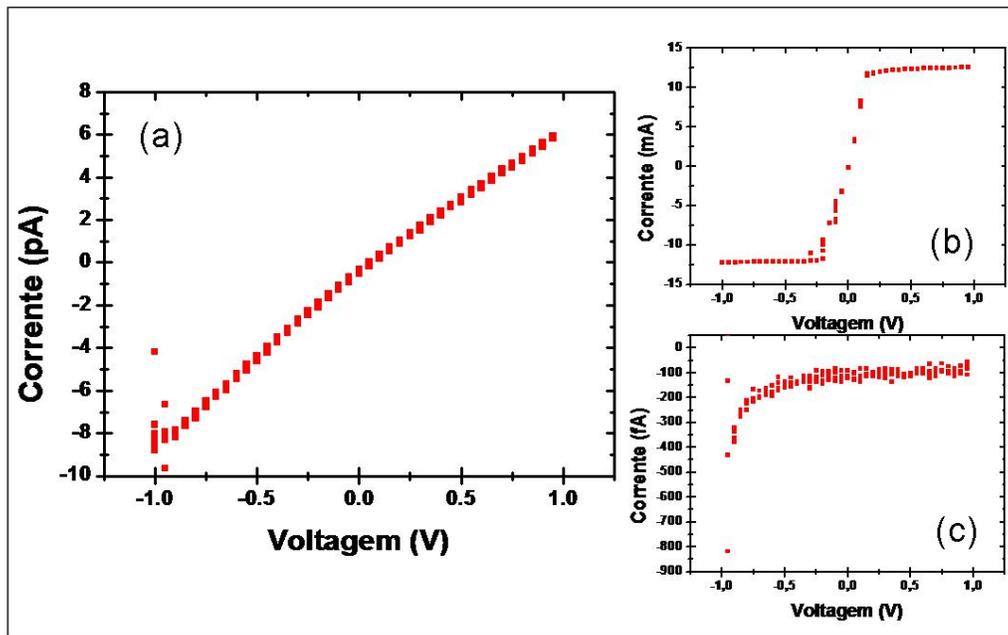


Fig. 6.7 – Curvas $I \times V$ feitas no nanofio contatado (a), entre dois contatos curto-circuitados (b) e entre dois contatos abertos.

Utilizando um substrato com uma camada de óxido mais fina, pudemos então avaliar o efeito do campo elétrico na condutividade elétrica dos nanofios (transistor de efeito de

campo na arquitetura “back-gate”, ver figura 2.4 no capítulo 2). Para essas medidas utilizamos outros equipamentos. Para as curvas $I \times V$ no nanofio, ou seja, entre a fonte e o dreno do transistor, utilizamos uma unidade de medida de alta tensão Keithley 237, e para aplicar a tensão entre a porta e o dreno, utilizamos uma fonte de tensão programável Keithley 230. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

Com a impossibilidade de utilizar a litografia de feixe eletrônico, muitas foram as tentativas de se fabricar um transistor utilizando processos de litografia ótica. O principal problema estava relacionado ao fato de só podermos localizar, no microscópio ótico, nanofios muito grossos (diâmetro da ordem de décimos de microns). Estes não se aderem muito bem ao substrato. No processo de remoção do fotoresiste, os nanofios se desprendem, mesmo estando cobertos pelo filme de ouro do contato. Outro problema muito comum era a fuga elétrica através da camada de óxido. Conseguimos caracterizar completamente três transistores feitos com nanofios isolados de óxido de cobre, tendo como contato elétrico uma camada de $\text{Cr} / \text{Au}^{\dagger\dagger}$ (10 / 100nm).

Foram feitos dois tipos de medida elétrica: na primeira, são feitas curvas de corrente em função da tensão aplicada entre a fonte e o dreno com a tensão aplicada na porta fixa; na segunda, para uma determinada tensão aplicada entre a fonte e o dreno, medimos a variação da corrente pelo nanofio (entre fonte e dreno) em função da tensão de porta aplicada. Os resultados das medidas $I_{SD} \times V_{SD}$ e $I_{SD} \times V_G$, bem como imagens de microscopia eletrônica no nanofio com os contatos elétricos são apresentados a seguir.

- Transistor 1:

A figura 6.8 mostra o contato elétrico feito no nanofio, e os resultados das medidas elétricas são apresentados na figura 6.9.

^{††} O cromo serve como camada de aderência para o filme de ouro. Mas o mesmo também é responsável pela natureza do contato (barreira Schottky).

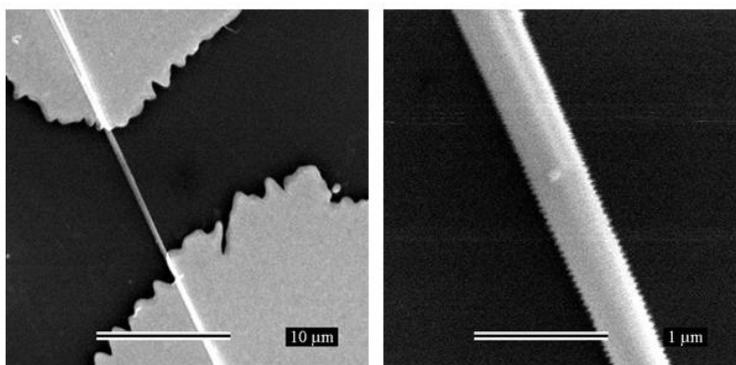


Fig. 6. 8 – Imagem de microscopia eletrônica de um nanofio de CuO contatado. Contatos feitos através de litografia ótica.

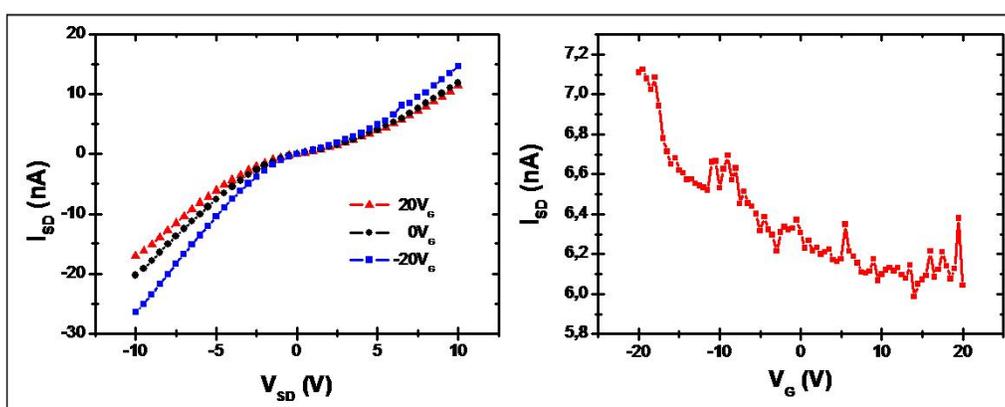


Fig. 6. 9 – À esquerda, curva I_{SD} X V_{SD} em função da tensão de porta aplicada. Note que a condutividade é maior para uma tensão de porta negativa, sugerindo um comportamento de canal tipo p. À direita, curva I_{SD} X V_G para uma tensão de 5V entre a fonte e o dreno.

- Transistor 2:

A figura 6.10 mostra o contato elétrico feito no nanofio, e os resultados das medidas elétricas são apresentados na figura 6.10.

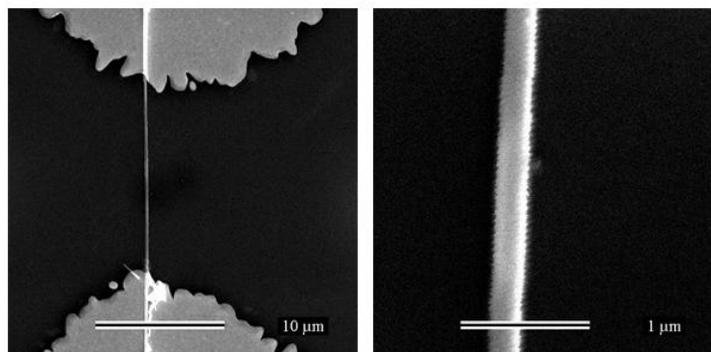


Fig. 6. 10 – Imagem de microscopia eletrônica de um nanofio de CuO contatado. Contatos feitos através de litografia ótica.

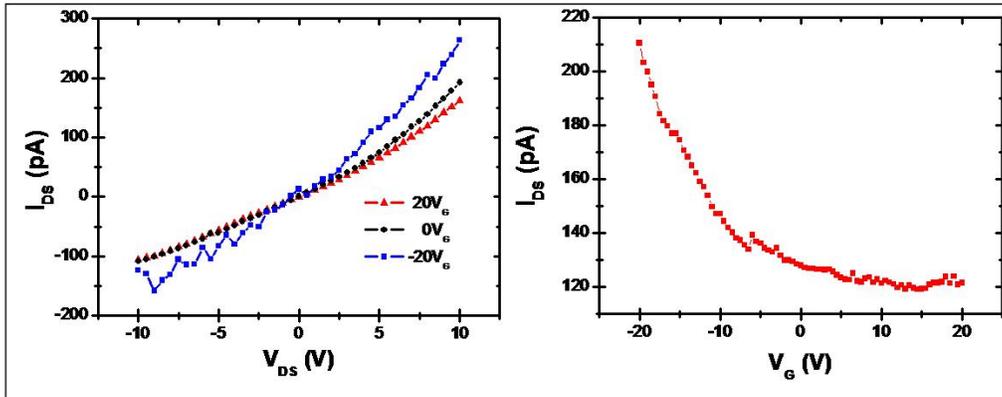


Fig. 6.11 – À esquerda, curva I_{SD} X V_{SD} em função da tensão de porta aplicada. À direita, curva I_{SD} X V_G para uma tensão de 10V entre a fonte e o dreno.

- Transistor 3

Os resultados das medidas elétricas são apresentados na figura 6.10. Não temos imagens de microscopia eletrônica desse dispositivo.

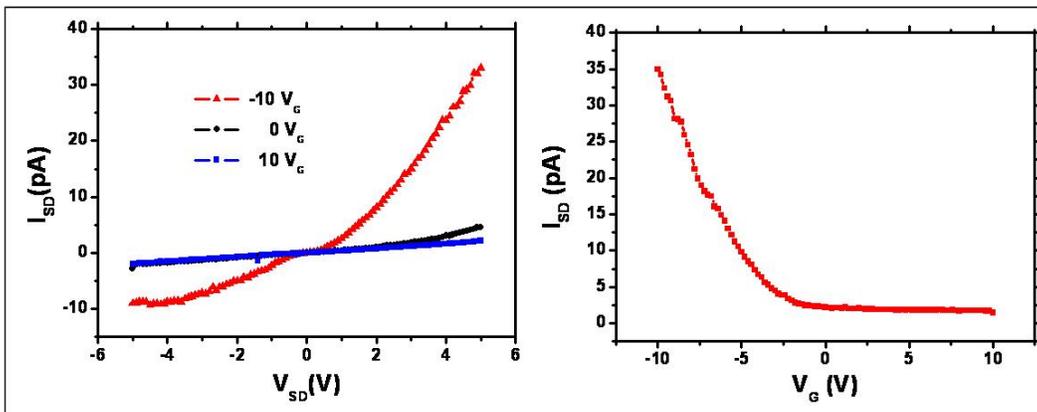


Fig. 6.12 – À esquerda, curva I_{SD} X V_{SD} em função da tensão de porta aplicada. À direita, curva I_{SD} X V_G para uma tensão de 10V entre a fonte e o dreno.

Observando as figuras 6.9 e 6.11 podemos verificar um fraco aumento da condutividade com a diminuição da tensão de porta. Já na figura 6.12 podemos ver que o efeito de campo fica bastante evidente.

Os valores do comprimento e largura, medidos nas imagens de MEV e valores calculados (com base na equação 6.1) para a condutividade dos dois transistores, sem tensão aplicada na porta, são apresentados na tabela 6.1.

	Comprimento (μm)	Diâmetro (nm)	Condutividade (S/cm)
- transistor 1	10	420	$1,02 \times 10^{-3}$
- transistor 2	15	250	$4,24 \times 10^{-5}$
- transistor 3*	12	300	$1,74 \times 10^{-4}$

Tabela 6.1 – Valores do comprimento e largura do nanofio e a condutividade dos dois transistores medidos. * Não foi feita a imagem de microscopia eletrônica neste transistor, os valores de comprimento e largura foram estimados baseado nos tamanhos que encontramos para os transistores fabricados por litografia ótica.

A partir dos dados fornecidos pelas medidas elétricas podemos calcular a razão $I_{\text{Ligado}}/I_{\text{Desligado}}$. Outras propriedades também foram calculadas aplicando o modelo proposto no capítulo 2, como a transcondutância (g_m , equação 2.7), a mobilidade (μ , equação 2.8) e a densidade de portadores (n_0 , equação 2.9), e são apresentadas na tabela 6.2.

	$I_{\text{Ligado}}/I_{\text{Desligado}}$	Transcondutância (S)	Mobilidade ($\text{cm}^2 / \text{V s}$)	Densidade de portadores (cm^{-3})
- transistor 1	1,16	$-4,06 \times 10^{-11}$	$-2,03 \times 10^{-3}$	$4,07 \times 10^{16}$
- transistor 2	1,75	$-5,57 \times 10^{-12}$	$-7,63 \times 10^{-4}$	$9,45 \times 10^{16}$
- transistor 3	15,15	$-4,74 \times 10^{-12}$	$-6,32 \times 10^{-4}$	$2,39 \times 10^{16}$

Tabela 6.2 – Valores da razão $I_{\text{Ligado}}/I_{\text{Desligado}}$, da transcondutância (g_m) e da mobilidade (μ) para os transistores fabricados.

6.2.2 – Arquitetura “top-gate”

Uma outra geometria que tentamos também fabricar foi a “top-gate” (figura 2.5). Depois que os contatos elétricos nas pontas do nanofio são feitos, a amostra é preparada para um novo processo de litografia. No meio do nanofio é feito o terceiro contato. Neste contato, depositamos uma camada isolante de óxido de silício (depositado por “sputtering”) e depois o filme metálico de cromo e ouro. Na figura 6.13 está uma foto de microscopia ótica de um desses dispositivos.

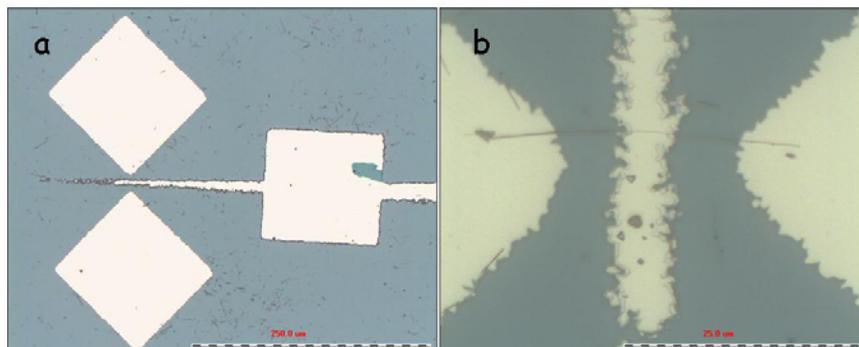


Fig. 6.13 – Imagem de microscopia ótica de um dispositivo na arquitetura de “top-gate”. (a) imagem com um aumento de 5x e em (b) com um aumento de 50x mostrando o contato no nanofio.

Apesar de várias tentativas, não conseguimos medir um dispositivo nessa arquitetura. Isso se deve ao fato de não termos conseguido produzir um filme de óxido de boa qualidade, de forma que servisse como camada isolante. Sendo assim, todas as medidas apresentavam fuga elétrica, ou seja, existia condução elétrica entre os contatos de porta e dreno ou fonte.

Mesmo sem êxito de medidas, vemos que essa arquitetura também é factível de ser produzida em nosso laboratório. A mesma teria a vantagem de aumentar a eficiência do efeito de campo sobre a condução elétrica do nanofio [1].

6.3 - Discussões

Podemos observar que os valores da condutividade do dispositivo (tabela 6.3) feito por litografia eletrônica e do transistor 2 têm valores de condutividade próximos do relatado para a nanofibra de CuO [2]. Já o transistor 1 apresenta um valor de condutividade próximo do valor encontrado para um filme policristalino de CuO [3]. Este último resultado acontece devido ao tamanho grande do nanofio utilizado na fabricação do transistor 1.

As medidas dos três transistores (gráficos da esquerda nas figuras 6.9, 6.11 e 6.12), variando a tensão de porta, mostram uma condutância maior para uma tensão de porta negativa ($V_G = -20V$) e uma condutância menor com uma tensão positiva ($V_G = +20V$). Observando os gráficos da direita nas figuras 6.9, 6.11 e 6.12 vemos que, para uma tensão fonte-dreno fixa, a corrente fonte-dreno diminui com o aumento da tensão de porta até um momento que ela estabiliza. Este comportamento se refere ao de um transistor de canal tipo-p. Nesse caso, acredita-se que a condução no CuO seja feita pelo excesso de íons de oxigênio ou por vacâncias de íons de cobre [4].

O efeito do campo elétrico na mudança de condutividade é bastante fraco nos transistores 1 e 2. A imagem do gráfico mostrando a medida realizada por Wu *et al* [2] em seu transistor de nanofibra de CuO é apresentado na figura 6.14. Podemos observar que também existe um fraco efeito do campo elétrico aplicado na mudança da condutância.

	Condutividade (S/cm)
- dispositivo feito com litografia eletrônica	$2,07 \times 10^{-5}$
- transistor 1	$1,02 \times 10^{-3}$
- transistor 2	$4,24 \times 10^{-5}$
- transistor 3	$1,74 \times 10^{-4}$
- transistor de nanofibra [2]	3×10^{-4}
- CuO “bulk” [3]	$5,56 \times 10^{-3}$

Tabela 6.3 – Comparativo entre os valores de todos os dispositivos fabricados e alguns valores fornecidos na literatura.

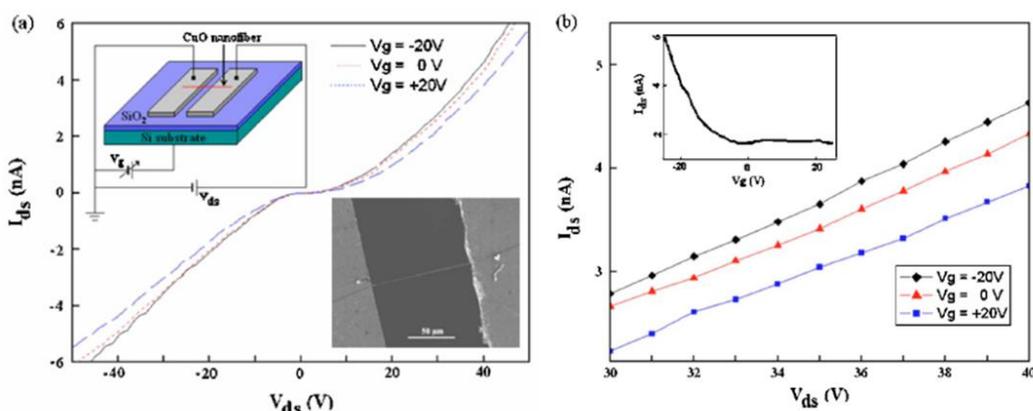


Fig. 6.14 – Resultados obtidos por Wu *et al* [2]. (a) Curva $I_{SD} \times V_{SD}$ em função da tensão de porta aplicada, no detalhe, o esquema do dispositivo e uma imagem de microscopia eletrônica do contato. (b) Aumento de uma região da curva $I_{SD} \times V_{SD}$ em função da tensão de porta aplicada, no detalhe, curva $I_{SD} \times V_G$.

A fraca dependência pode ser expressa através da razão $I_{Ligado}/I_{Desligado}$. Para os transistores 1 e 2 essa razão está entre 1 e 2, já no transistor 3 temos uma razão $I_{Ligado}/I_{Desligado}$ uma ordem de grandeza maior que os dois primeiros ($I_{Ligado}/I_{Desligado} = 15,15$). Se calcularmos esse fator para o transistor de nanofibra, encontramos uma razão de aproximadamente 3, o que também não é um valor muito grande, se compararmos com transistores feitos com nanofios de silício [5], que é três ordens de grandeza maior.

A mobilidade dos buracos no CuO é da ordem de $10^{-3}-10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Acreditamos que este comportamento deva estar relacionado a uma alta quantidade de defeitos que podem ter sido produzidos tanto durante o crescimento, quanto no processo de fabricação do transistor.

A densidade de portadores calculada é da ordem de 10^{16} buracos por cm^3 , esse resultado está em concordância com o resultado obtido em filmes de CuO através de

medidas de efeito Seebeck [4]. Essa baixa concentração explica a baixa condutividade verificada nas medidas elétricas e o fraco efeito de campo. A título de comparação, temos que a ordem de grandeza da densidade de portadores do silício intrínseco é 10^{10} por cm^3 , e uma situação de alta dopagem temos uma densidade de portadores maior que 10^{17} por cm^3 .

Conseguimos fazer e medir transistores de efeito de campo utilizando como canal de condução nanofios de CuO. Através das medidas elétricas feitas nesses dispositivos, pudemos caracterizar algumas propriedades elétricas do material. Todo o esforço utilizado para montar o sistema de medidas e fabricar os dispositivos nos rendeu um grande conhecimento, que continua sendo empregado na fabricação de outros dispositivos. No momento, em nosso laboratório, utilizando os métodos de fabricação por litografia, temos obtido êxito na fabricação de transistores utilizando nanofios de ZnO e nanotubos de carbono que apresentam melhores características.

Referências

- [1] Keem, K; Jeong, DY; Kim, S, et al. FABRICATION AND DEVICE CHARACTERIZATION OF OMEGA-SHAPED-GATE ZNO NANOWIRE FIELD-EFFECT TRANSISTORS. Fonte: NANO LETTERS Volume: 6, Número: 7, Pág.: 1454-1458, Ano: 2006
- [2] Wu, H; Lin, DD; Pan, W. FABRICATION, ASSEMBLY, AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF CUO NANOFIBERS. Fonte: APPLIED PHYSICS LETTERS, Volume: 89, Número: 13, Artigo número: 133125, Ano: 2006
- [3] Parretta, A; Jayaraj, MK; DiNocera, A, et al. ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF COPPER OXIDE FILMS PREPARED BY REACTIVE RF MAGNETRON SPUTTERING. Fonte: PHYSICA STATUS SOLIDI A-APPLIED RESEARCH, Volume: 155, Número: 2, Pág.: 399-404, Ano: 1996
- [4] Muhibbullah, M; Hakim, MO; Choudhury, MGM. STUDIES ON SEEBECK EFFECT IN SPRAY DEPOSITED CUO THIN FILM ON GLASS SUBSTRATE. Fonte: THIN SOLID FILMS, Volume: 423, Número: 1, Pág.: 103-107, Ano: 2003
- [5] Cui, Y; Zhong, ZH; Wang, DL, et al. HIGH PERFORMANCE SILICON NANOWIRE FIELD EFFECT TRANSISTORS. Fonte: NANO LETTERS, Volume: 3, Número: 2, Pág.: 149-152, Ano: 2003

Conclusão

Apresentamos nesta dissertação estudos referentes ao crescimento de nanofios de CuO através de oxidação térmica. Esta é uma técnica extremamente simples de produção em larga escala de nanofios e apresenta uma reprodutibilidade razoável. Os estudos em função da temperatura mostram que o crescimento ocorre em uma janela de temperatura que vai de 400 a 700°C, e que o diâmetro e o comprimento dos nanofios está relacionado de forma linear com a temperatura. Os estudos feitos variando-se o tempo mostram que existe uma relação parabólica entre o comprimento do nanofio e o tempo de tratamento. A lei parabólica relaciona o crescimento de um filme de óxido com um gradiente de força motriz, que é o potencial químico. Em nosso caso essa força motriz seriam as forças compressivas, que promovem o transporte de material em forma de nanofios.

O trabalho com o crescimento possibilitou a idealização de uma arquitetura, simples e barata, para a fabricação de um dispositivo que pode ser utilizado como sensor de gás e outras aplicações que exijam grande área superficial. Essa arquitetura permite fazer um sensor de nanofios onde os mesmos nascem em um contato e se conectam ao outro durante o crescimento. Sua simplicidade e maneira de construção permitem a produção em série e ainda explorar outros óxidos que possam ter nanofios crescidos da mesma maneira que o CuO. Foram feitas medidas em uma atmosfera de nitrogênio misturada com dióxido de carbono (CO₂) em pequenas proporções (5, 2,5 e 1%), demonstrando a viabilidade do dispositivo e a sensibilidade do CuO a estas variações da concentração de CO₂.

Os nanofios crescidos foram utilizados na fabricação de transistores de efeito de campo. Algumas medidas foram realizadas em transistores fabricados utilizando o nanofio de óxido de cobre como canal de condução. Os resultados obtidos não foram muitos satisfatórios, quando comparados com outros resultados apresentados na literatura. Apesar disso, pudemos utilizar os dispositivos para caracterizar eletricamente os nanofios de CuO. Eles apresentaram baixa condutividade (da ordem de 10⁻⁵ S/cm),

pequena variação de condutividade devido ao efeito do campo elétrico (razão $I_{\text{Ligado}}/I_{\text{Desligado}}$ entre 1 e 20), baixa mobilidade dos buracos (da ordem de 10^{-3} - 10^{-4} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). O trabalho rendeu uma experiência muito grande na parte de processamento e também da fabricação dos dispositivos. Os problemas encontrados, e em alguns casos superados, forneceram um grande conhecimento para continuarmos a trabalhar nesse rumo.