

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física "Gleb Wataghin"
Departamento de Física Aplicada

Tese de Doutorado

**"Deposição Controlada e Características das Propriedades
Elétricas em Nanotubos de Carbono"**

Jorge Augusto León Eras

Orientador: Dr. Stanislav A. Moshkalev

Co-Orientador: Prof. Dr. Mario A. Bica de Moraes

Tese de Doutorado apresentada à Comissão de Pós Graduação do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção de Título de Doutor em Ciências.

Campinas, dezembro de 2007

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de doutorado defendida pelo aluno Jorge A. Leon Eras e aprovada pela comissão julgadora.

Campinas 27/04/2008



Dr. Stanislav Moshkalev
Matr. 289073
Pesquisador
ICS/UNICAMP

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

L553d

León Eras, Jorge Augusto

Deposição controlada e características das propriedades elétricas em nanotubos de carbono / Jorge Augusto León Eras. -- Campinas, SP : [s.n.], 2007.

Orientadores: Stanislav Alexandrovich Moshkalev e Mário Antonio Bica de Moraes.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Nanotubos de carbono. 2. Dieletroforese. 3. Micro e nanoelétrodos. 4. Contatos ôhmico. I. Moshkalev, Stanislav Alexandrovich. II. Moraes, Mário Antonio Bica de. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". IV. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Controlled deposition and characteristics of electrical properties of carbon nanotubes
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Carbon nanotubes
 2. Dielectrophoresis
 3. Micro and nanoelectrodes
 4. Ohmic contacts
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**

Prof. Stanislav Alexandrovich Moshkalev
Prof. Newton Cesário Fratashi
Prof. Fernando Iikawa
Prof^a Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori
Prof. Edmundo da Silva Braga
- **Data da defesa:** 11.12.2007
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **JORGE AUGUSTO LEÓN ERAS - RA 006641**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 11/12/2007.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Stanislav Alexandrovich Moshkalev – CCS/FEEC/UNICAMP
(Orientador do Candidato)

Profª. Drª. Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori – DFA/IF/USP

Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga – DEM/FEEC

Prof. Dr. Newton Cesário Frateschi – DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Fernando Iikawa – DFMC/IFGW/UNICAMP

Dedicatória:

A meus pais, os quais morei grande parte de minha vida, e que sempre estiveram presentes em todos os momentos fazendo-me acreditar que com a dedicação e perseverança é possível atingir as metas traçadas. Aos meus amigos e amigas desta cidade pelos bons momentos.

Agradecimentos

Gostaria de expressar meus agradecimentos ao meu orientador Dr. Stanislav Moshkalev quem finalmente assumiu a orientação desta tese; pelas lições importantes que recebi dele durante todo o doutorado; pela paciência, dedicação e pelas críticas construtivas.

Meu especial agradecimento ao Prof. Dr. Mario A. Bica de Moraes por ter me acolhido no seu grupo de pesquisa nos momentos difíceis, e por ter me dado à oportunidade para desenvolver a tese de doutorado na área de nanotubos de carbono.

Meus sinceros agradecimentos aos professores que me abriram as portas de seus laboratórios contribuindo na realização deste trabalho: à Prof^a. Lucila Cescato do Laboratório de Óptica (DFMC-IFGW) pelo uso do microscópio eletrônico de varredura (MEV) e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do LNLS pelas imagens MEV de alta resolução e algumas imagens por microscopia de transmissão; ao Prof. Richard Lander do Laboratório de Física de Superfícies (DFA-IFGW) pelos espectros Auger; ao Prof. Lizandro Cardozo do laboratório de Difração de Raios X (DFA-IFGW) pelos espectros XRD; ao Laboratório de Sistemas Integrados (LSI) da EPUSP pelas medidas elétricas em baixas e altas temperaturas.

Foi um grande prazer trabalhar com as pessoas do CCS-UNICAMP, professores, pesquisadores, pos doutorandos, alunos e funcionários, em especial aos pesquisadores Alexandre Flacker pela paciência e dedicação nos processos *electroless*; a Carla Veríssimo pelas sugestões e valiosas discussões; a Alfredo Vaz pelos processos com o FIB/FEB. Com grande prazer também agradeço ao Prof. A. Diniz pelas sugestões certas e bons ensinamentos; ao Prof. Jacobus W. Swart por ter me permitido o ingresso ao CCS.

Agradeço ao pessoal técnico que de uma maneira direta ou indireta, contribuíram com uma parte de seu tempo para que este trabalho fosse concretizado. A todos os técnicos e funcionários do CCS, em especial a Emilio, Daniel, Mara, Godoy, Regina. Ao pessoal do LPD/IFGW, Antonio Augusto de Godoy von Zuben e Antonio Celso Ramos.

Finalmente o reconhecimento a CNPq pelo auxílio financeiro através da bolsa de estudos e ao IFGW-UNICAMP por ter me dado à oportunidade para a minha formação como cientista, um sonho que sempre teve desde a graduação.

Resumo

Nesta tese apresentamos os resultados da investigação das propriedades de transporte elétrico em nanotubos de carbono de parede múltiplas (MWNT) crescidos pela técnica CVD e nanotubos de carbono de parede única (SWNT) sintetizados pela técnica de arco elétrico. Ambos são considerados como materiais promissores para o uso como blocos de construção em nanoeletrônica futura e NEMS (sistemas nano-eletromecânicos).

Para a realização das medidas das propriedades elétricas dos nanotubos de carbono (NTCs), foi desenvolvida uma metodologia para a deposição ou fixação controlável sobre estruturas de micro-eletrodos (Au e Pd) a partir de uma solução aquosa usando o método de dielectroforese de campo alternado. As características dos NTCs depositados foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas I - V de dois terminais.

A fim de melhorar os contatos nanotubo-eletrodo foram desenvolvidos métodos para o recobrimento dos contatos pela expansão de gálio (Ga) líquido e pelo processo de deposição química (*electroless*) de níquel e paládio.

Foram realizadas medidas de quatro terminais para encontrar a resistividade elétrica dos MWNTs fabricando nanocontatos intermediários usando a técnica de feixe de íons ou elétrons focalizados. Em SWNTs foram realizadas medidas de 2 e 3 terminais em condições de baixa e alta tensão. O processo de ruptura controlada dos nanotubos induzida pela passagem de alta corrente foi aplicado como técnica viável para o desenvolvimento de dispositivos com SWNTs semicondutores.

Abstract

In this thesis, we present the results of a study of electrical transport properties for multi-wall carbon nanotubes (MWNT) synthesized by CVD technique and single-wall carbon nanotubes (SWNT) grown by arc-discharge, both considered potentially interesting as building blocks for future nano-electronics and NEMS (nano-electromechanical systems)

In order to realize electrical properties measurements of carbon nanotubes (CNTs), a methodology has been developed to deposit or contact controllably the micro-electrodes structures (Au and Pd) from aqueous solutions using an alternating electrical field dielectrophoresis method. Deposited CNTs characteristics were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) and two-point probe electrical measurement

In order to improve the nanotube-electrode contacts, we have developed methods to cover nanotube-electrodes contacts by expansion of liquid gallium (Ga) and electroless process of nickel and palladium metals.

Four-points measurements have been carried out to evaluate the electrical resistivity of MWNT, utilizing focused ion or electron beam techniques. For SWNTs, two and three terminal measurements have been realized under conditions of low and high bias.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO

1.1 Breve história dos nanotubos de carbono.....	1
1.2 Nanociência e eletrônica molecular.....	2
1.3 Motivação e objetivos.....	4
1.4 Organização da tese.....	6

2 FUNDAMENTOS DE NANOTUBOS DE CARBONO

2.1 Formas alotrópicas do carbono.....	10
2.2 Estrutura geométrica de nanotubos de carbono de parede única.....	13
2.3 Propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono de parede única.....	15
2.4 Bases do transporte uni-dimensional em nanotubos de carbono.....	19
2.4.1 Transporte balístico em sistemas mesoscópicos.....	19
2.4.2 Transporte balístico em nanotubos de carbono.....	21
2.4.3 Eventos de espalhamentos em nanotubos de carbono.....	22
2.5 Características do transporte elétrico em MWNTs.....	23
2.5.1 Natureza do transporte em MWNTs.....	23
2.5.2 Transporte em campo elétrico alto em MWNTs.....	24
2.6 Características do transporte elétrico em SWNTs.....	28
2.6.1 Natureza do transporte em SWNTs.....	28
2.6.2 Transporte em campo elétrico alto em SWNTs.....	28
2.6.3 Propriedades de transporte elétrico em SWNTs semicondutores.....	30

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 Introdução.....	37
3.2 Processos para a fabricação dos micro-eletrodos.....	37
3.2.1 Configuração das mascaras.....	38
3.2.2 Fotolitografia.....	39
3.2.3 Foto-alinhadora para exposição litográfica.....	43

3.3 Sistema analisador de medidas elétricas.....	43
3.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	45
3.4.1 Aspectos gerais.....	45
3.4.2 Instrumentação.....	45
3.5 Microscopia Raman.....	46
3.5.1 Aspectos gerais.....	46
3.5.2 Instrumentação.....	46
3.6 Feixe de íons focalizado.....	47
3.6.1 Aspectos gerais.....	47
3.6.2 Corrosão assistida por feixe de íons focalizado (FIBAE).....	48
3.6.3 Deposição induzida por feixe de íons/elétrons (FIB/FEB).....	48
3.6.4 Instrumentação.....	50
3.6.5 Deposição de nano contatos usando FIB/FEB.....	51
3.7 O material de MWNTs e SWNTs.....	54
3.8 Depositando os NTCs sobre os micro-eletrodos.....	59

4 DEPOSIÇÃO CONTROLADA DE NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE ELETRODOS METÁLICOS

4.1 Introdução.....	62
4.2 Aspectos teóricos da dieletroforese em NTCs.....	63
4.2.1 Permissividade e condutividade dos NTCs.....	67
4.2.2 Força DEF dependente da frequência em SWNTs.....	68
4.3 Deposição de MWNTs alinhados por dieletroforese AC.....	68
4.3.1 Suspensão de MWNTs.....	69
4.3.2 Montagem experimental para a deposição DEF de MWNTs.....	71
4.3.3 Deposição de feixe de MWNTs alinhados via DEF AC.....	72
4.3.4 O efeito da frequência e da grandeza do campo AC na deposição DEF de feixes de MWNTs.....	74
4.3.5 Deposição DEF de MWNTs individuais.....	77

4.4 Deposição de SWNTs alinhados por dieletroforese AC.....	79
4.4.1 Suspensão de SWNTs.....	80
4.4.2 Deposição DEF-AC de feixes individuais de SWNTs.....	80

5 METODOS PARA MELHORAR OS CONTATOS EM NANOTUBOS DE CARBONO

5.1 Introdução.....	84
5.2 Melhoramento dos contatos através do revestimento com gálio líquido.....	85
5.2.1 Estudo da expansão de Ga sobre a superfície de Au.....	85
5.2.2 Performance elétrica do contato NTC/eletrodo-AuGa.....	89
5.2.3 Discussão dos resultados.....	91
5.3 Melhoria dos contatos NTC/eletrodo via deposição <i>electroless</i> de Ni e Pd.....	92
5.3.1 Aspectos gerais do processo <i>electroless</i>	93
5.3.2 Recobrimentos dos contatos NTC/eletrodo usando Ni <i>electroless</i>	95
5.3.3 Recobrimentos dos contatos NTC/eletrodo usando Pd <i>electroless</i>	105
5.3.4 Discussões e conclusões.....	113

6 PROPRIEDADES DE TRANSPORTE ELÉTRICO DE MWNT

6.1 Introdução.....	116
6.2 Características <i>I-V</i> e <i>G-V</i> de MWNTs em temperatura ambiente (R.T.).....	117
6.3 Resistência elétrica de MWNTs individuais medida nas configurações de dois e quatro terminais.....	121
6.4 Medida da resistência: influência da temperatura.....	126
6.5 Características do transporte elétrico em campo alto em MWNTs.....	129
6.6 Efeitos da irradiação de íons de Ga usando FIB.....	137
6.7 Discussões e conclusões.....	139

7 PROPRIEDADES DO TRANSPORTE ELÉTRICO EM FEIXES

INDIVIDUAIS DE SWNTs

7.1 Introdução.....	145
7.2 Preparação dos dispositivos de SWNTs.....	145
7.3 Efeito da tensão de porta nas características I_d-V_{ds}	146
7.4 Características do transporte elétrico em campo alto em feixes de SWNTs.....	151
7.5 Efeito do <i>annealing</i> pelo efeito Joule local na resistência do contato entre o feixe de SWNTs e o eletrodo metálico.....	154
7.6 Discussões e conclusões.....	157

8 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

8.1 Conclusões.....	160
8.2 Perspectivas futuras.....	162

APENDICES..... 164

A: Contatos metal-metal e metal-semicondutor..... 164

B: Métodos de produção de nanotubos de carbono..... 172

LISTA DE PUBLICAÇÕES..... 176

Introdução

1.1 Breve história de nanotubos de carbono

Antes de 1985 duas formas cristalinas de carbono eram conhecidas: diamante e grafite. Estes dois materiais são completamente diferentes em aparência, como também nas propriedades mecânicas e elétricas. Diamante é brilhante, duro e eletricamente isolante enquanto que grafite é mole, preto e pode ainda transportar corrente elétrica levemente.

Uma nova forma de carbono foi descoberta em 1985 por um grupo de cientistas liderado por H. Kroto e R. Smalley, quando estavam estudando agregados pequenos de carbono [1]. Uma notável estabilidade dos tamanhos dos agregados revelava estruturas esféricas (*ball-like*). As novas moléculas foram denominadas *buckminsterfullerens* ou simplesmente fulerenos (C_{60}). Apesar de consideráveis esforços da pesquisa nos anos seguintes, houve poucos progressos na síntese do C_{60} , até que em 1990 a primeira separação química sucedida do C_{60} foi realizada [2].

Apenas um ano depois S. Iijima descobriu fulerenos finos e extremamente longos consistindo de camadas concêntricas de grafite na fuligem produzida nos catodos de descarga por arco [3]. A análise mostrou que as camadas cilíndricas consistem de folhas únicas de grafite enroladas (Fig. 1.1). Estas estruturas foram depois conhecidas como nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT). Dois anos depois, S. Iijima e D. Bethune da IBM produziram independentemente os nanotubos que contêm apenas uma camada de grafite única [4,5], chamados nanotubos de carbono de parede única (SWNT).

A primeira caracterização de feixes (*ropes* ou *bundles*) de SWNTs em contato com eletrodos metálicos foi reportada em 1997 [6,7]. Logo depois, em 1998, SWNTs individuais foram caracterizados eletricamente e transistores de efeito de campo (FET) feitos de SWNTs foram fabricados [8,9]. Nos últimos anos, um número crescente de propriedades extraordinárias tem sido descoberto e explorado: o transporte balístico de um SWNT [6], a saturação da condutância de um SWNT com tensão [9, 10], a supercondutividade induzida

pela proximidade com um eletrodo supercondutor [11,12], a injeção do spin [13], sensibilidade ao ambiente gasoso [14], para mencionar uns poucos efeitos interessantes.

Do ponto de vista da aplicação tecnológica, destaca-se a utilização de nanotubos de carbono (NTCs) como armazenadores de hidrogênio [15], e cargas elétricas (íons) [16], pinças [17] e pontas de microscópio [18]. Vale ressaltar que em pouco mais de 10 anos os nanotubos de carbono e fulerenos se transformaram em um campo de intensa pesquisa, sendo inclusive que dois prêmios Nobel em Física foram concedidos (1985 e 1998).

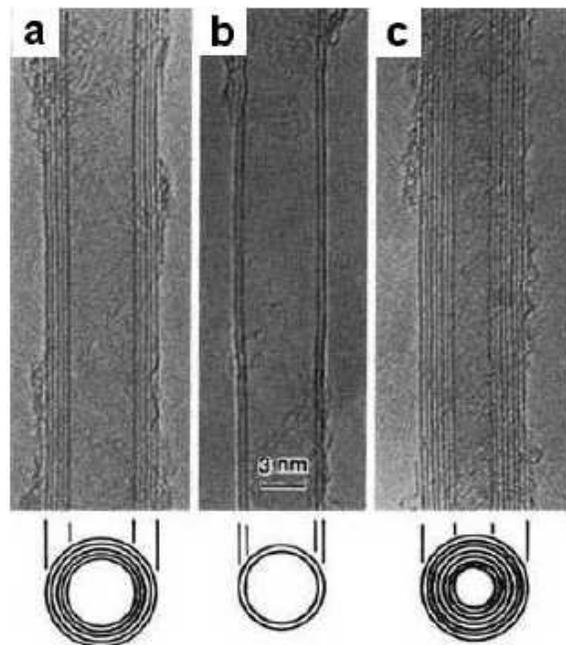


Figura 1.1 Algumas das primeiras imagens por microscopia eletrônica de transmissão de MWNTs com diferentes diâmetros e diferentes números de camadas mostradas por Iijima [3]. Os MWNTs em (a), (b) e (c) têm 5, 2, e 7 camadas, respectivamente.

1.2 Nanociência e eletrônica molecular

“Nanociência” é um campo vastíssimo e difícil de definir. De interesse particular na presente linha de trabalho é o campo da eletrônica “molecular”. O fundamento disso se encontra na microeletrônica. Na última década, a fabricação de dispositivos microeletrônicos tem-se deslocado gradativamente para tamanhos característicos na faixa de sub-100 nm. Em laboratórios de pesquisa, a litografia por feixe de elétrons sub-100 nm tem permitido a

fabricação de estruturas artificiais com alto controle no desenho geométrico. Obviamente, a redução dos tamanhos com o tempo não pode continuar indefinidamente usando materiais *bulk* e técnicas de litografia convencional, seguindo uma abordagem *top-down*. Uma possibilidade para superar esses problemas é a incorporação de “nanoestruturas já prontas”, crescidas pelas técnicas *bottom-up*, tais como moléculas ou estruturas auto-montadas nos dispositivos eletrônicos. No caso das moléculas, estas devem cumprir certos requisitos para componentes individuais; as moléculas devem ser estáveis, ter propriedades elétricas bem definidas e facilitar preferencialmente a manipulação ou ter a habilidade para participar na sua auto-organização.

Nanotubos de carbono demonstrando propriedades elétricas, ópticas e mecânicas intrigantes, fornecem um exemplo destes materiais. NTCs não são interessantes apenas para a pesquisa fundamental devido à sua natureza uni-dimensional, mas eles são atrativos, também, para a indústria. Eles podem ser usados como dispositivos eletrônicos e fontes de emissão de campo [19,20]; como sensores químicos ou biológicos [21]; como pontas finas de microscópio de força atômica (AFM)/microscópio por tunelamento de varredura (STM) [22,23].

Além dos semicondutores convencionais (silício e arseneto de gálio), existe crescente interesse em transistores baseados em moléculas orgânicas [24] que são principalmente polímeros conjugados, oligômeros ou outras moléculas tais como poliacetileno [25], pentaceno [26] e C_{60} [27]. Recentemente, grandes progressos têm sido feitos em dispositivos fabricados com moléculas simples. Reed et al. [28] reportou características I_d-V_{ds} de moléculas de benceno-1,4-ditiolato. Alivisatos e colegas [29] reportaram medidas de transporte similares em agregados metálicos e semicondutores entre eletrodos de ouro. Transistores de efeito de campo (FET) de nanotubo de carbono pelo grupo da IBM ou circuitos lógicos mais complicados têm sido demonstrados recentemente [19]. Comparado com os FETs de semicondutores-metal-óxido convencional, os FETs de nanotubos de carbono têm mostrado melhor performance na operação do dispositivo, tal como mobilidade de portadores, transcondutância e razão ON/OFF [30,31]. Estes fatos abrem novas oportunidades na substituição da microeletrônica baseada em Si.

No entanto, existem muitos desafios no caminho para as aplicações de NTC na eletrônica. O principal desafio fica na montagem e na integração de componentes ativos múltiplos em circuitos. Ainda não é uma tarefa fácil fazer um dispositivo eletrônico de molécula única; na linguagem da Fig. 1.2, a pergunta é como chegar de (a) até (b). Para alcançar esta meta, barreiras técnicas formidáveis têm que ser vencidas. Além disso, o crescimento controlado de NTCs (diâmetro, quiralidade) é também uma etapa crucial para o sucesso da eletrônica baseada em nanotubos de carbono.

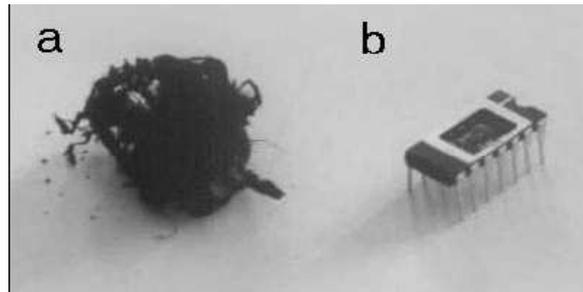


Figura 1.2 (a) Material de nanotubo de carbono cru e (b) um dispositivo eletrônico de NTCs finalizado.

1.3 Motivação e objetivos

Os objetos de estudo desta tese são o desenvolvimento de métodos de deposição controlada de nanotubos de carbono, assim também como o estudo das características de transporte elétrico nos mesmos. No campo da eletrônica, os NTCs têm um potencial grande de aplicação, devido à existência de dois tipos de nanotubos: metálicos e semicondutores.

O estudo das propriedades elétricas requer que os nanotubos sejam conectados aos micro e nanoeletrodos. Estes processos frequentemente são feitos dispersando NTCs sobre uma superfície e em seguida manipulando os nanotubos até os eletrodos [19] ou localizando as posições dos nanotubos para a posterior deposição litográfica dos eletrodos [32]. Uma abordagem alternativa, o crescimento controlado dos nanotubos em posição pré-definida, entretanto, requer altas temperaturas e preparação de partículas de catalisador com alta precisão em tamanho e posicionamento [33], o que ainda é inviável na prática. Além disso, o crescimento uniforme dos NTCs em cada sítio catalisador é uma tarefa extremamente difícil. Em relação a esta técnica de crescimento, vale destacar a atuação do Grupo de Micro e

Nanofabricação Integrados, do Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da UNICAMP, na linha de crescimento de nanotubos de carbono por deposição química de vapor (CVD). Como exemplo do que se produz em nosso grupo, está o estudo dos mecanismos de nucleação e crescimento de NTCs por CVD utilizando os catalisadores de Ni e Fe [34]. Este tipo de estudo é importante para obtenção de controle sobre o crescimento de NTC.

Alguns outros métodos de montagens eficientes têm sido realizados incluindo o alinhamento pelo fluxo de gás argônio no reator de ablação a laser [35], alinhamento pós crescimento assistido por campo elétrico e magnético [36,37,38]. Um destes métodos, dieletroforese (DEF), que usa um campo elétrico, é uma técnica bastante útil para controlar a montagem de feixes alinhados e isolados de NTCs entre os eletrodos [39,40,41]. A técnica DEF tem vantagens de controlar a posição e a densidade de NTCs alinhados ajustando o campo elétrico, no entanto a maioria dos nanotubos depositados tem propriedades metálicas.

Além disso, um outro problema crucial a ser resolvido é a realização de contatos ôhmicos com baixa resistência. Contatos elétricos com nanotubos devem ser perfeitamente “limpos”, e uma interface química entre o metal e a nanoestrutura tem que ser adequadamente selecionada. Ainda que tenha havido muitos estudos para conseguir contatos ôhmicos estáveis e robustos, em muitos casos os contatos nem foram reproduzíveis nem estáveis ao longo do tempo. Além da necessidade da realização de contatos de baixa resistência, é também fundamental um entendimento dos efeitos do contato nanotubo/metal no transporte elétrico.

As perspectivas de aplicação dos nanotubos de carbono em dispositivos formam a base da motivação deste trabalho, cujos objetivos principais se centram nos seguintes aspectos: (i) o desenvolvimento de um método de deposição controlável de NTCs e o estudo da influência das condições de deposição no alinhamento entre os micro-eletrodos metálicos; (ii) o estudo e desenvolvimento de métodos para reduzir a resistência dos contatos dos NTCs visando utilizá-los em dispositivos; (iii) o estudo das medidas do transporte elétrico de MWNTs individuais ou na forma de feixes (*bundles*), e SWNTs na forma de feixes isolados.

1.4 Organização da tese

A tese está dividida em oito capítulos que contêm:

No Capítulo 1 a história dos nanotubos de carbono será brevemente introduzida. Apresenta-se, também, uma revisão introdutória dos fatos que levaram à realização deste trabalho.

No Capítulo 2 apresentamos uma revisão dos fundamentos básicos dos MWNTs e SWNTs que serão usados neste trabalho, incluindo as propriedades estruturais, eletrônicas e elétricas.

No Capítulo 3 mostramos os métodos experimentais envolvidos na preparação dos dispositivos e descrevemos brevemente os equipamentos utilizados para a caracterização destas nanoestruturas.

No Capítulo 4 apresentamos o desenvolvimento do método de dielectroforese para contatar e alinhar de uma maneira controlável os NTCs entre dois micro-eletrodos. Usando a técnica de dielectroforese (DEF) foi possível separar SWNTs metálicos de semicondutores.

No Capítulo 5 expomos o desenvolvimento de dois métodos para melhorar os contatos em NTCs: recobrimo os contatos pela expansão de Ga líquido ou revestindo-os com níquel ou paládio pelo processo de deposição química (*electroless*).

No Capítulo 6 apresentamos os resultados da investigação das propriedades elétricas dos MWNTs em duas configurações de contato, dois e quatro terminais, e uma discussão dos resultados.

No Capítulo 7 serão discutidos alguns resultados das propriedades de transporte dos SWNTs comparando os resultados obtidos quando foram assim fixados por DEF e quando os contatos foram melhorados com Pd *electroless*.

No Capítulo 8 destacamos as conclusões e as perspectivas para futuros trabalhos nesta área interessante da Física.

Referências

- [1] H. W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley. *Nature* 318, 162 (1985).
- [2] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman. *Nature* 347, 354 (1990).
- [3] S. Iijima *Nature* 354, 56 (1991).
- [4] D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez, and R. Beyers *Nature* 361, 603 (1993).
- [5] S. Iijima, and T. Ichihashi *Nature* 361, 603 (1993).
- [6] S. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, and C. Dekker, *Nature* 386, 474 (1997).
- [7] M. Bockrath, D. Cobden, P.L. McEuen, N.G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, and R. E. Smalley, *Nature* 375, 1922 (1997).
- [8] J.S. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* 383, 49 (1998).
- [9] R. Martel, T. Schmith, H.R. Shea, T. Hertel, and Ph. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* 73, 2447 (1999).
- [10] T. Tombler, Q. Wang, and H. Dai *Nature* 405, 769 (2000).
- [11] A. Y. Kasumov, R. Deblock, M. Kociak, B. Reulet, H. Bouchiat, I. I. Khodos, Y. B. Gorbatov, V. T. Volkov, C. Journet, and M. Burghard *Science* 284, 1508 (1999).
- [12] A. F. Morpurgo, J. Kong, C. M. Marcus, and H. Dai *Science* 286, 263 (1999).
- [13] K. Tsukagoshi, B. W. Alphenaar and H. Ago, *Nature* 401, 572 (1999).
- [14] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai *Science* 287, 622 (2000).
- [15] Y. Chen, D. Shaw, X.D. Bai, E.G. Wang, C. Lund, W.M. Lu, D. D. L. Chung, *Appl. Phys. Lett.* 78, 2128 (2001).
- [16] C. Niu, E.K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, and H. Tennet, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1480 (1997).
- [17] P. Kim, C.M. Lieber, *Science* 286, 2148 (1999).
- [18] J.H. Hafner, C.L. Cheung, C.M. Lieber *Nature* 398, 761 (1999).
- [19] Ph. Avouris, *Acc. Chem. Res.* 35, 1026-1034 (2002).
- [20] W.A. de Heer, A. Châtelain, and D. Ugarte, *Science* 270, 1179-1180 (1995).

- [21] S.S. Wong, E. Joselevich, A.T. Woolley, C.L. Cheung, and C.M. Lieber, *Nature* 394, 52-55 (1998).
- [22] H.J. Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, and R.E. Smalley, *Nature* 384, 147-150 (1996).
- [23] M. Krüger, “*Towards Single Molecule Electronic*”, thesis PhD. in University of Basel.
- [24] C.D. Dimitrakopoulos, and D.J. Mastro, “*Organic thin-film transistors: A review of recent advances*”. *IBM J. Res. & Dev.* 45, 11-27 (2001).
- [25] J.H. Burroughes, C.A. Jones, and R.H. Friend, *Nature* 335, 137-141 (1988).
- [26] Y.Y. Lin, D.J. Gundlach, S. Nelson, and T.N. Jackson, *IEEE Electron Device Lett.* 18, 606-608 (1997).
- [27] R.C. Haddon, *et al.* *C₆₀ thin film transistors.* *Appl. Phys. Lett.* 67, 121-123 (1995).
- [28] M.A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T.P. Burgin, and J.M. Tour, *Science* 278, 252-254 (1997).
- [29] E.L. Klein, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 68, 2574-2576 (1996).
- [30] A. Javey, *et al.* *Nature Materials* 1, 241-246 (2002).
- [31] S.J. Wind, J. Appenzeller, R. Martel, V. Derycke, and Ph. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3817-3819 (2002).
- [32] W. Fritzsche, J. M. Köhler, K. J. Böhm, E. Unger, T. Wagner, R. Kirsch, M. Mertig and W. Pompe, *Nanotechnology* 10, 331 (1999).
- [33] J. Lefebvre, J.F. Lynch, M. Laguno, M. Rodasavljevic, and A.T. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* 75, 3014 (1999).
- [34] S. A.Moshkalev, C. Verissimo, *J. Appl. Physics*, 102, 044303 (2007).
- [35] Y. Zhan, S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* 82, 3472 (1999).
- [36] K. Yamamoto, S. Akita, Y. Nakayama, *J. Phys. D* 31, L34 (1998)
- [37] X.Q. Chen, T. Saito, H. Yamada, K. Matsuhige, *Appl. Phys. Lett.* 77, 663 (2000).
- [38] S.G. Gao, L.Huang, W. Setyawan, S. Hong, *Nature* 425, 36 (2003).
- [39] J. Chung, K.H. Lee, J. Lee, R.S. Ruoff, *Langmuir* 20, 3011 (2004).

[40] R.H.M. Chan, C.K.M. Fung, W.J. Li, *Nanotechnology* 15, S672 (2004).[41] M. Kumar, T.H. Kim, S.H. Lee, S.M. Song, J.W. Yang, K.S. Nahm, E.K. Suh, *Chem. Phys. Lett.* 383, 235 (2004)

Fundamentos de nanotubos de carbono

Neste capítulo começaremos revisando os fundamentos básicos dos nanotubos de carbono, tanto de paredes múltiplas quanto de parede única (MWNT e SWNT). A estrutura geométrica de um nanotubo de monocamada é descrita a partir da estrutura de uma folha de grafeno e as propriedades eletrônicas destas estruturas de carbono são revisadas. Propriedades de transporte serão explicadas para MWNTs e SWNTs, incluindo o transporte balístico e difusivo, transporte em campo alto e o mecanismo do transistor de efeito de campo em SWNTs semicondutores.

2.1 Formas alotrópicas do carbono

O carbono é um dos elementos mais intrigantes da Tabela Periódica devido à sua habilidade de formar diferentes tipos de ligações químicas e, assim, levar à formação de materiais com propriedades muito variadas. A habilidade para formar diferentes tipos de ligações químicas resulta em uma grande variedade de formas alotrópicas dotadas de propriedades peculiares. Os alótropos mais conhecidos são grafite e diamante, alguns autores [3] consideram fulerenos e nanotubos como novas formas alotrópicas. Todos estes materiais podem ser considerados como estratégicos nas tecnologias atuais e nas próximas décadas.

O carbono tem quatro elétrons na camada de valência exterior; a configuração do estado fundamental é $2s^2 2p^2$. Diamante e grafite são as duas formas cristalinas naturais do carbono. No diamante os átomos de carbono exibem hibridização sp^3 formando um tetraedro regular (Figura 2.1a). A rede resultante tri-dimensional do diamante é extremamente rígida, por essa razão se deve a sua dureza. O comprimento de ligação entre os átomos sp^3 no diamante é 1,56 Å. No grafite os átomos de carbono apresentam uma hibridização sp^2 , de modo que cada átomo está conectado exatamente a três outros átomos de carbono no plano xy (ligações σ), e uma ligação fraca π está presente no eixo z . O

comprimento da ligação C-C sp^2 é 1,42 Å. O conjunto sp^2 forma uma rede hexagonal (colméia) típica de uma folha de grafite, que é chamada também como grafeno (Figura 2.1b).

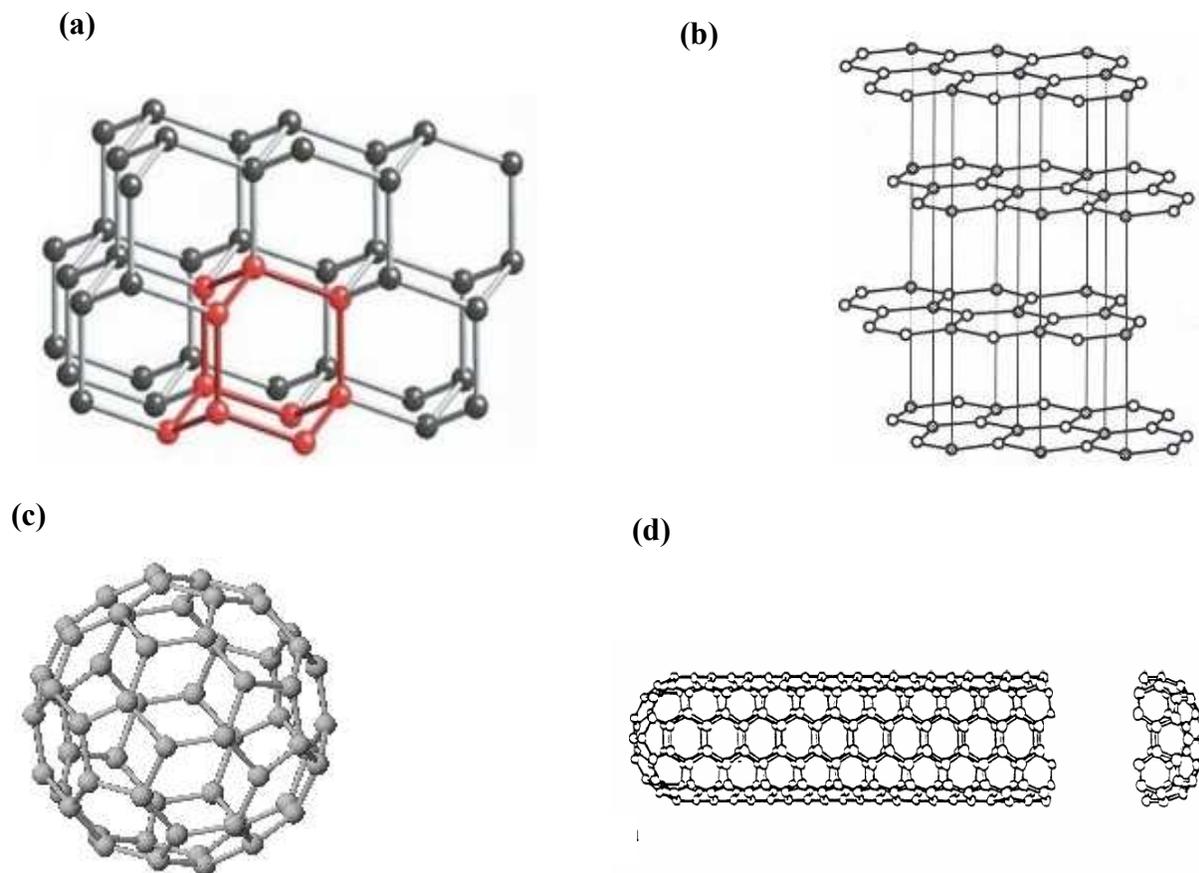


Figura 2.1 Formas alotrópicas do carbono. (a) Diamante, (b) Grafite, (c) Fulereo C₆₀, (d) Nanotubo de carbono.

Além dessas, outra forma alotrópica do carbono, descoberta em 1985 por Kroto et al. [1], é conhecida como fulereno e se apresenta como uma estrutura fechada, esférica ou quase esférica, constituída na maioria das vezes por sessenta ou setenta átomos de carbono com hibridização do tipo sp^2 , como o grafite. Porém, diferentemente do grafite, as ligações entre os átomos de carbono no fulereno são distorcidas para fora do plano, proporcionando assim a curvatura dessas moléculas (Figura 2.1c). Finalmente, os átomos de carbono podem também se ligar de modo a gerarem moléculas em forma de cilindro que podem ser visualizados como redes de carbono hexagonais enroladas e que são fechados em seus

extremos por anéis pentagonais de carbono (Figura 2.1d). Estas estruturas foram descobertas por Iijima em 1991 [2] e denominadas nanotubos de carbono.

Um nanotubo de carbono de camada única (SWNT) pode ser considerado geometricamente como uma folha de grafeno enrolada na forma de um cilindro com suas bordas perfeitamente unidas (Fig. 2.2a). O diâmetro pode variar de 0,8 nm até 3 nm. Um nanotubo de carbono de camadas múltiplas (MWNT) é composto de poucas dezenas de SWNTs arranjados de forma concêntrica deixando um furo central comum de diâmetro interno de alguns nm até ~10 nm e com diâmetro externo variando de 5 a 10 nm até ~100nm dependendo do número de camadas (Fig.2.2b). Os comprimentos dos dois tipos de tubos podem chegar até centenas de microns ou até milímetros.

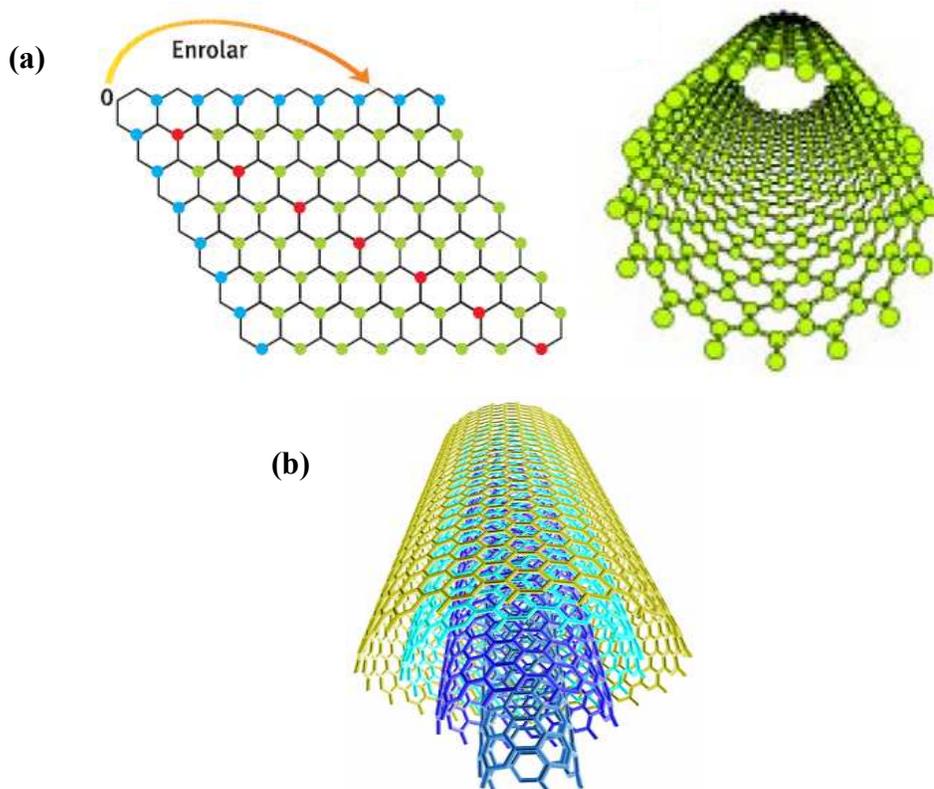


Figura 2.2 (a) A geometria de um nanotubo de parede única pode ser visualizada como o enrolamento de uma folha de grafeno. (b) Um MWNT é composto de vários SWNTs arranjados concêntrica.

2.2 Estrutura geométrica de nanotubos de carbono de parede única

Uma vez que os nanotubos de carbono podem ser considerados como folhas de grafeno enroladas, é apropriado que várias características físicas e propriedades dos NTCs sejam comparadas com as do grafeno. A Fig. 2.3 mostra a célula unitária desenrolada que exhibe vários parâmetros fundamentais de um NTC, e sua relação com o grafeno. Matematicamente, um NTC é gerado sobrepondo dois pontos equivalentes de uma folha de grafeno. O vetor C_h que conecta tais pontos é o principal vetor usado para descrever a estrutura de um NTC, como mostrado na Fig. 2.3. Esse vetor denominado vetor quiral é perpendicular ao eixo do NTC e este por sua vez é paralelo ao vetor T . A grandeza do C_h é igual à circunferência do NTC, de modo que T conecta a origem até a primeira posição equivalente no grafeno. Enrolando a área $OBB'A$ da figura paralela ao vetor T , de modo que OB e AB' se sobreponham, obtemos uma célula unitária do NTC.

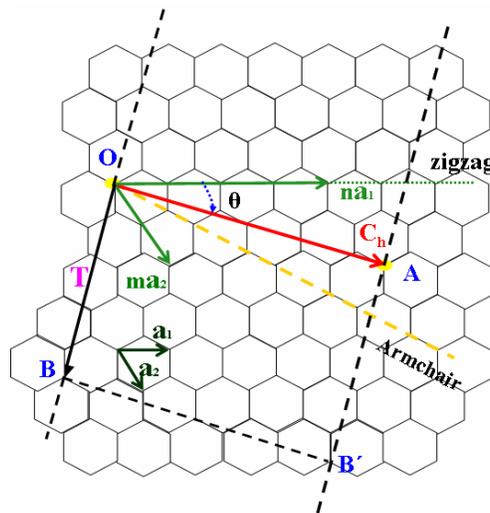


Figura 2.3 A rede hexagonal de uma folha de grafeno, expandida pelos vetores unitários a_1 e a_2 . C_h é o vetor quiral que descreve o tubo formado quando a linha tracejada é dobrada de modo que O coincida com A, e B com B' . θ é o ângulo quiral e T é o vetor de translação do nanotubo.

O vetor C_h pode ser dividido em vetores componentes que estão compostos dos vetores unitários do grafeno. Estes vetores estão representados na Fig. 2.3 como a_1 e a_2 . O vetor quiral pode ser expresso como [3]:

$$\mathbf{C}_h = n \mathbf{a}_1 + m \mathbf{a}_2 \equiv (n, m), \quad m \leq n \quad (2.1)$$

onde n e m são inteiros. Como um NTC é composto de hexágonos em sua superfície, os átomos de um extremo da borda de um NTC desenrolado (por exemplo, ao longo de \mathbf{T} na Fig.2.3) devem ser equivalentes aos átomos do extremo da outra borda. Esta condição requer que \mathbf{C}_h seja a soma de múltiplos inteiros dos vetores unitários do grafeno, e então n e m são inteiros. Além disso, a simetria hexagonal significa que precisamos considerar apenas casos para os quais $m \leq n$.

Este pode ser facilmente deduzido do fato que $(n,0)$ é equivalente a $(0,n)$. Uma vez que n e m são conhecidos, é possível determinar o diâmetro d e o ângulo quiral θ deste último pelas relações [3],

$$d = \sqrt{3} a_{C-C} (m^2 + mn + n^2)^{1/2} / \pi \quad (2.2)$$

$$\theta = \text{tg}^{-1} [\sqrt{3} m / (m + 2n)] \quad (2.3)$$

onde a_{C-C} é a distância entre dois átomos de carbono vizinhos ($\sim 1,42 \text{ \AA}$). Uma seção angular de 30° é suficiente para descrever todos os SWNTs devido à simetria hexagonal da rede tipo “colméia” e à simetria quiral dos tubos (n,m) e (m,n) . Desta seção da rede hexagonal se deduz duas configurações de nanotubos particulares, que são simétricos com respeito ao eixo do tubo: os nanotubos *zig-zag* com $m=0$, e os nanotubos *armchair* com $n=m$. Todos os outros tubos com valores arbitrários de n e m com $0 \leq m \leq n$ são assimétricos e, portanto, chamados nanotubos quirais. Estes diferem em termos da estrutura e das propriedades elétricas como será mostrado na Seção 2.6. Os nomes *armchair* e *zigzag* se referem às ligações dos átomos de carbono ao longo do vetor quiral. Como poder ser visto na Fig. 2.4(a), as ligações formam um padrão *zigzag* quando encontramos seqüências de hexágonos orientados perpendicularmente ao eixo do tubo (destacados em vermelho). Por outro lado, nos nanotubos do tipo *armchair*, como pode ser observado na Fig. 2.4(b), as ligações formadas pelos átomos de carbono ao longo do diâmetro destes têm semelhança com uma seqüência de poltronas enfileiradas lado a lado. Finalmente, os nanotubos quirais

de parede única são aqueles cuja orientação da cadeia de hexágonos da rede está entre os dois primeiros casos descritos (Fig. 2.4c).

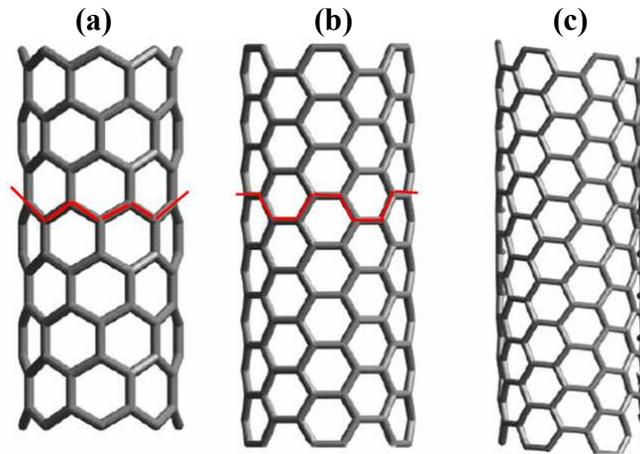


Figura 2.4 Tipos de nanotubos de carbono monocamada segundo a orientação de suas redes cristalinas. (a) zigzag, (b) poltrona, (c) quiral.

2.3 Propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono de parede única [4]

Como já foi mencionado anteriormente, o grafeno existe na hibridização sp^2 na qual são formadas três ligações σ e uma ligação π . As propriedades de transporte elétrico são determinadas pelo quarto elétron que ocupa o orbital que resulta da ligação $2p_z$. A relação de dispersão em um plano de grafeno estendido leva à formação de bandas de energia ligantes (σ , π) e anti-ligantes (σ^* , π^*). Os elétrons nas ligações σ estão mais fortemente ligados, portanto, os elétrons nas ligações π (bandas π e π^*) são mais importantes para as propriedades de transporte elétrico dos nanotubos. Em 0°K a banda π ligante está completamente preenchida uma vez que existem dois elétrons π com orientações de spin opostas por célula unitária e, então, a banda anti-ligante π^* está vazia (banda de condução). Na aproximação de ligação forte, a relação de dispersão para os elétrons π na folha de grafite é dada por [4]

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left[1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right]^{1/2} \quad (2.4)$$

onde γ_0 é a integral de sobreposição entre os primeiros vizinhos mais próximos e a a distância da ligação C-C mais próxima (0,142nm). Esta equação produz as duas bandas resultantes dos estados ligantes e anti-ligantes entre os dois átomos na célula unitária. A Fig. 2.5 mostra em três dimensões a estrutura das bandas da folha de grafeno (relação de dispersão $E(k_x, k_y)$). As bandas de valência e de condução se juntam e são degeneradas em seis pontos posicionados no nível de Fermi (pontos \mathbf{K}), formando uma estrutura hexagonal (pontos com $E=0$ na Fig. 2.5). Portanto, o grafeno é considerado um semiconductor de abertura (*gap*) da banda zero, ou um semimetal [5].

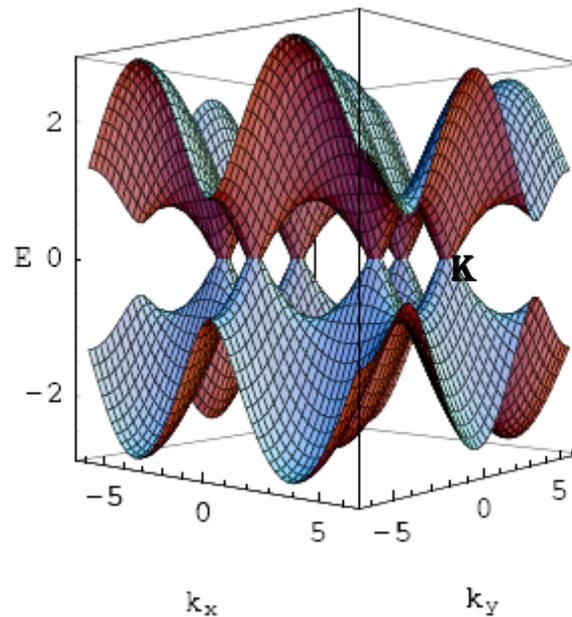


Figura 2.5 Diagrama esquemático da relação de dispersão das bandas π (metade inferior) e π^* (metade superior) do grafeno 2D [Reproduzido da ref. 5]. A energia é medida em relação ao nível de Fermi. Pode ser visto que, as bandas π e π^* se unem em seis pontos da primeira zona de Brillouin, que tem uma estrutura hexagonal.

Nos NTCs, precisamos considerar o confinamento dos elétrons na circunferência ao redor do nanotubo. Este é realizado introduzindo a condição de fronteira, $\mathbf{K}_C \cdot \mathbf{C} = 2\pi j$, onde \mathbf{K}_C é o vetor de onda e j é um inteiro. A componente do vetor de onda paralela ao eixo do tubo \mathbf{T}

pode tomar qualquer valor para um tubo infinito. A condição de quantização de K_C pode ser representada por um conjunto de linhas paralelas no espaço recíproco, distanciadas por $\Delta K_C = 2\pi/l_C = 2/d$, onde d é o diâmetro do tubo, o que é demonstrado na Fig. 2.6 para duas geometrias diferentes, (5,5) em (a) e (6,4) em (b). Apenas vetores K terminando nestas linhas são permitidos. Para o tubo *armchair* na Fig. 2.6(a), algumas linhas da quantização passam através dos pontos da zona de Brillouin. Neste caso, não há um espaçamento (*gap*) entre as bandas de valência e de condução e, assim, os vetores k 's no nível de Fermi são permitidos nestes pontos sem *gap*. O tubo será metálico com uma densidade de estados finito no nível de Fermi. Para o tubo quiral na Fig. 2.6(b) a situação é diferente. As linhas de quantização não cruzam os pontos K e para qualquer vetor k permitido haverá, portanto, um *gap* finito entre a banda de valência e de condução e, então, o tubo é semiconductor. O *gap* de energia é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo e expressado como

$$E_g = \frac{2a\gamma_0}{\sqrt{3}d} \quad (2.5)$$

onde γ_0 é a energia de sobreposição da ligação forte C-C ($2,7 \pm 0,1$ eV), a é a distância mais próxima da ligação C-C (0,142nm), e d o diâmetro do NTC em nm [5].

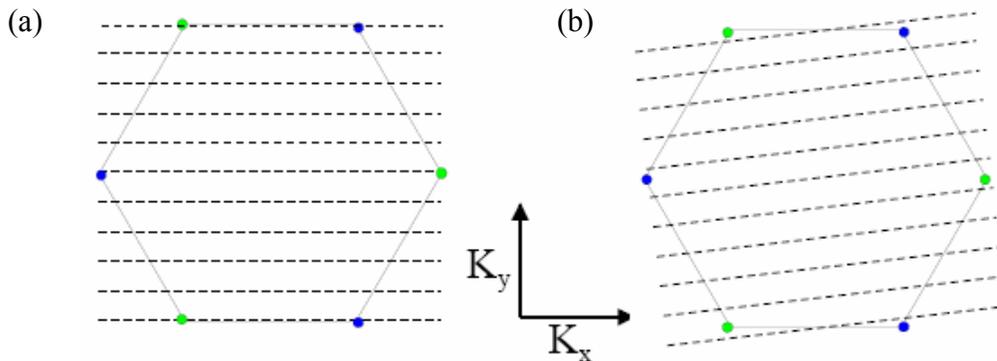


Figura 2.6 Estados 1-D permitidos nos NTCs vistos como cortes na primeira zona de Brillouin na folha de grafeno para os tubos (a) *armchair* (5,5) e (b) quiral (6,4).

A estrutura de bandas 1D (uni-dimensional) pode ser construída usando a estrutura da banda de grafeno 2D (bi-dimensional). Devido à quantização dos modos circunferenciais, os

estados eletrônicos do tubo não formam uma banda de energia eletrônica larga mas, ao invés disso, se dividem em sub-bandas 1D com as bordas das bandas em diferentes energias, como mostrado na Fig.2.7 (a) e (b). Cada valor de K_C permitido dentro da primeira zona de Brillouin dá origem a uma sub-banda 1D e, então, um conjunto de sub-bandas $E(k)$ é obtida, o que denomina-se como modos transversais. Um tubo de grande diâmetro terá muitas sub-bandas (ocupadas), enquanto que um tubo de diâmetro pequeno terá apenas poucas.

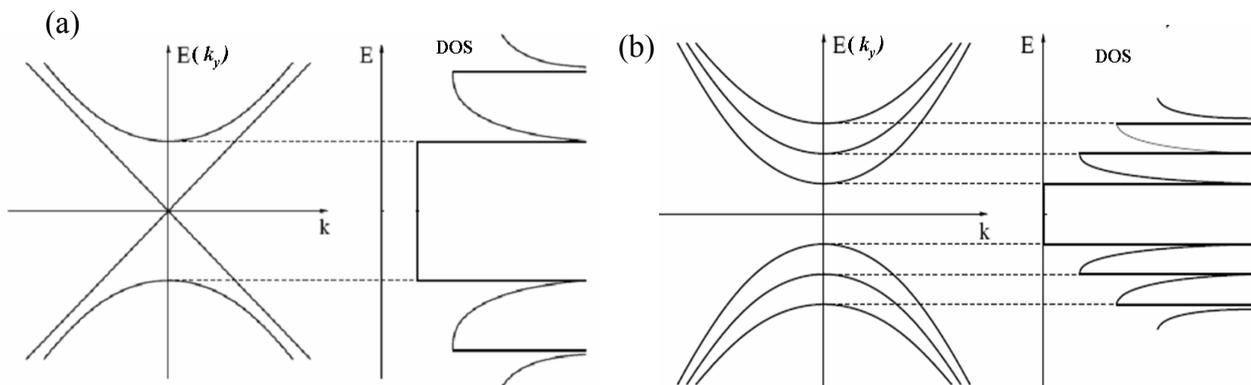


Figura 2.7 Relação de dispersão para as bandas de energia eletrônica de um nanotubo metálico (a) e de um semiconductor (b). No caso do NTC metálico tem-se uma densidade de estados diferente de zero no nível de Fermi, no caso do NTC semiconductor tem-se uma lacuna entre as bandas que leva a uma DOS nula na vizinhança de E_F (caso não dopado). À direita, as correspondentes densidades de estados (DOS) para (a) nanotubo metálico, e (b) nanotubo semiconductor. [Reproduzido da referência 5].

Um SWNT metálico terá uma densidade de estados (DOS) finita no E_F (Fig. 2.7(a), enquanto que um SWNT semiconductor terá uma DOS nula em E_F devido ao espaçamento entre as bandas (Fig. 2.7(b)). Os picos característicos na DOS são o resultado da estrutura 1-D dos SWNTs (sub-bandas de energias discretas) e se denominam singularidades de van Hove [5].

Pode ser demonstrado que os tubos (n,m) são metálicos quando $n=m$ e, de acordo com isso, os nanotubos *armchair* serão sempre metálicos. Os tubos com $n-m=3i$, onde i é um inteiro, têm um espaçamento pequeno entre as bandas induzido pela curvatura (segundo Eq. 2.5); e os NTCs com $n-m \neq 3i$ são semicondutores [5, 6]. Deste modo, os nanotubos podem

se comportar tanto como metal quanto como um semicondutor. Nos semicondutores, a condução só é possível quando se fornece a energia necessária para que um elétron da banda de valência possa atravessar o intervalo de energia proibida entre ela e a banda de condução. O tamanho dessa região proibida ou *gap* depende do material (e da dopagem dele). Em nanotubos, o tamanho do *gap* depende do diâmetro e isto permite que eles sejam ajustáveis (algo impossível para os materiais semicondutores convencionais). No futuro, quando for dominada a técnica de síntese de nanotubos de diâmetros bem definidos, o controle da energia do *bandgap* pode se tornar realidade.

2.4 Bases do transporte uni-dimensional em NTCs

2.4.1 Transporte balístico em sistemas mesoscópicos

Nesta seção introduzimos brevemente o modelo de Landauer [7, 8] para descrever o transporte de elétron mesoscópico em nanotubos de carbono.

“Mesoscópico” se refere ao mundo entre o “macroscópico” (*bulk*) e o “microscópico” (átomos). Descreve um regime onde as funções de onda dos elétrons se propagam coerentemente sobre distâncias macroscópicas preservando sua fase, caracterizado pelo comprimento de coerência de fase L_φ .

Existem dois comprimentos característicos em um sistema mesoscópico. O primeiro é o comprimento de relaxação do momento (ou caminho livre médio) L_m , que é o comprimento que um elétron percorre antes de ser espalhado por um centro espalhador. O segundo é o comprimento de onda de Fermi λ_F , definido como $\lambda_F = 2\pi / k_F$, que é o comprimento de onda de Broglie para os elétrons no nível de Fermi.

A Fig. 2.8 mostra um condutor uni-dimensional estreito com largura W e comprimento L ($W \ll L$), colocado entre dois contatos grandes. De acordo com a lei de Ohm, a condutância é dada por,

$$G = \sigma \frac{W}{L} \quad (2.6)$$

Aqui a condutividade é um parâmetro do material independente das dimensões da amostra. No entanto, este comportamento é certo apenas para dimensões grandes do condutor.

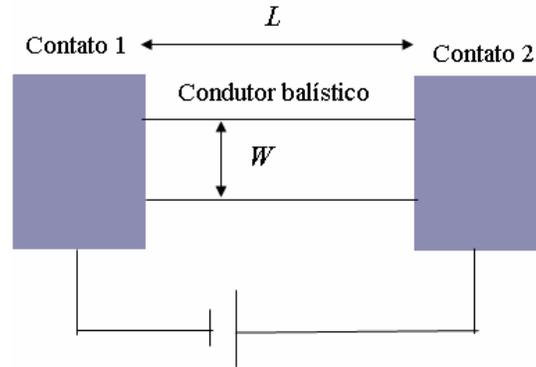


Figura 2.8 Um condutor bi-dimensional estreito com largura W e comprimento L ($W \ll L$) colocado entre dois contatos grandes onde uma voltagem externa é aplicada.

Quando a largura (W) é pequena e o comprimento (L) é reduzido, a condutância se aproxima de um valor limite G_C , quando o comprimento do condutor torna-se mais curto que o caminho livre médio ($L < L_m$). O caminho livre médio neste contexto se refere ao comprimento do espalhamento do momentum L_m , que inclui qualquer processo que altera o momentum eletrônico e, portanto afeta a resistência. Neste limite, o condutor é balístico (um condutor ideal sem espalhamento), e então terá resistência de espalhamento zero. A resistência observada $R_C = G_C^{-1}$ surge não do espalhamento no condutor, mas por fenômenos da interface entre o condutor e o contato. Os contatos com largura grande têm mais bandas condutoras disponíveis, no entanto o condutor mesoscópico estreito com uma largura pequena tem apenas umas poucas bandas disponíveis. Então é necessária uma redistribuição da corrente na interface produzindo então uma resistência de interface.

A grandeza apropriada para descrever o transporte em sistemas mesoscópicos é a condutância $G = 1/R$ (ao contrário da condutividade *bulk*). Um elemento chave para o transporte mesoscópico é visualizar a condutância como um problema de transmissão para as ondas de elétrons. Isto é mostrado pela fórmula de Landauer [7]:

$$G = G_0 NT \tag{2.7}$$

O fator T representa a probabilidade média que um elétron injetado em um extremo do condutor se transmitirá ao outro extremo, que é determinada pelas propriedades do condutor e também dos contatos; N é o número de sub-bandas condutoras disponíveis dentro do condutor; G_0 é o quantum da condutância:

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} \quad (2.8)$$

O valor é $G_0 = (12,9K\Omega)^{-1}$. De acordo com a equação de Landauer (2.7), no caso ideal de um condutor balístico com contatos perfeitos, a probabilidade de transmissão (T) é a unidade, a condutância do sistema com N sub-bandas condutoras é NG_0 devido à resistência dos contatos.

No caso não ideal, a transmissão é reduzida ($0 \leq T \leq 1$) pelo retro-espalhamento no condutor estreito e contatos imperfeitos.

2.4.2 Transporte balístico em nanotubos de carbono

Para um nanotubo de comprimento L existem dois regimes para o transporte de carga. Para $L < L_m, L_\varphi$, o transporte é balístico, e para $L \gg L_m$ o transporte é difusivo.

Um SWNT metálico tem duas sub-bandas condutoras, como explicado previamente (Seção 2.3). Para o caso ideal, um SWNT balístico com contatos ideais, o coeficiente de transmissão para as duas sub-bandas é igual a 1. Segundo a equação de Landauer (Eq. 2.7), a condutância do sistema é $G=2G_0$. No caso não ideal, um SWNT com contatos perfeitos, supondo que os coeficientes de transmissão de ambos os canais condutores são T ($0 \leq T \leq 1$), então $G=2TG_0$.

Para um nanotubo balístico com contatos ideais, o coeficiente de transmissão para todas as sub-bandas N disponíveis é igual a 1. Segundo a fórmula de Landauer (Eq. 2.7), a condutância do sistema é $G=NG_0$. E no caso não ideal, supondo que os coeficientes de transmissão de todas as sub-bandas são T ($0 \leq T \leq 1$), então $G=NTG_0$. A Fig. 2.9 mostra a condutância como função da tensão aplicada para o tubo (100,100) segundo a equação de Landauer, considerando coeficiente de transmissão $T=1$ (calculado por de Heer [9]).

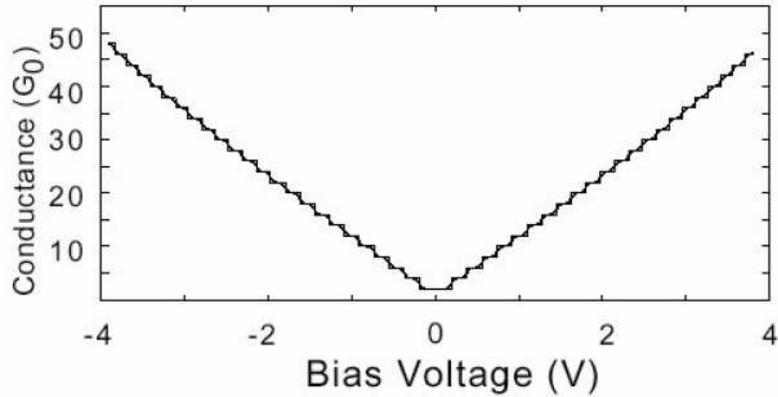


Figura 2.9 Condutância G versus a tensão para o nanotubo (100,100) a partir da equação de Landauer, supondo transmissão igual a 1 para todos os canais de condução [Reproduzido da ref. 9].

Muitos experimentos são realizados usando medidas de dois terminais (dois eletrodos são contatados ao nanotubo). Do formalismo de Landauer-Büttiger, temos uma expressão para a resistência de dois terminais [15].

$$R = \frac{h}{4e^2} + R_i + R_{c1} + R_{c2} \quad (2.9)$$

onde $h/4e^2$ é a resistência de contato inevitável, que surge dos elétrons vindo dos modos contínuos dos contatos metálicos aos quatro modos dos nanotubos [10]. R_i é a resistência intrínseca, que surge dos eventos de espalhamento, tratado abaixo, e finalmente $R_{c1,2}$ surgem das barreiras dos contatos entre os eletrodos e o nanotubo de carbono. Nas medidas de dois terminais não é possível determinar as contribuições relativas dos componentes, mais informação pode ser obtida em medidas de quatro terminais.

2.4.3 Eventos de espalhamento em nanotubos de carbono

Existem três tipos possíveis de eventos de espalhamento em nanotubos de carbono [11].

(a) Espalhamento elétron-elétron, de natureza elástica e sem perda do momentum dos elétrons.

(b) Espalhamento elétron-defeito. Ao contrário do espalhamento elétron- elétron, tem perda do momentum por meio do espalhamento elétron-defeito, mas não tem perda da coerência da fase.

(c) Espalhamento elétron-fonon. Devido que os NTCs são moléculas fortemente ligadas, os fônons óticos têm uma energia muito alta para serem ativados a temperatura ambiente ou inferior, quando é aplicada uma tensão pequena. Para o caso de transporte em campo alto, estes modos predominam.

2.5 Características do transporte elétrico em MWNTs

2.5.1 Natureza do transporte em MWNT

MWNTs são sistemas mais complexos que os SWNTs uma vez que cada uma de suas folhas de carbono tem diferente caráter eletrônico e quiralidade. Se a camada externa de um MWNT estruturalmente perfeito é contatada, então apenas esta camada contribuirá no transporte de corrente em baixas energias [12]. Podemos falar que estudar o transporte em MWNT é algo similar a estudar o transporte em SWNT de diâmetro grande. Existem até a atualidade algumas discussões quanto ao fato dos MWNTs serem condutores balísticos ou difusivos, e no caso de serem balísticos, em quais circunstancias isso aconteceria.

Enquanto na maior parte dos estudos o transporte observado em MWNT é de natureza difusivo [12,14,15], alguns trabalhos reportam evidências do transporte balístico para o MWNT [13]. Poncharal et al [13] considerou transporte de elétron balístico através do MWNT e explicou a relação linear $G-V$ pelo aumento linear na densidade de estados, ou do numero de sub-bandas contribuindo à condução, com a tensão aplicada (Fig. 2.10). Em baixa tensão, obtiveram condutância balística de $1G_0$.

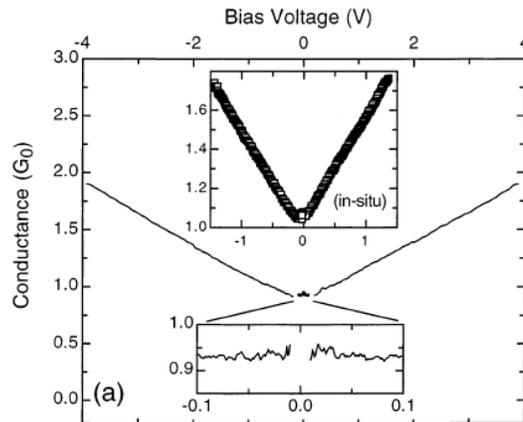


Figura 2.10 Condutância versus a tensão para um MWNT limpo no ar de $V=-4$ até $+4V$ e de $V=-1,3$ até $+1,3V$ no inset. Note a simetria surpreendente e a linearidade perfeita de $G(V)$. Reproduzido de [13]. Em baixa tensão a condutância é constante até ao redor de $\pm 100mV$.

2.5.2 Transporte em campo elétrico alto em MWNT

MWNTs difere de SWNTs especialmente nas medidas de campo elétrico alto. No caso de baixa tensão, a corrente provavelmente flui através das camadas externas, fazendo o MWNT basicamente uma estrutura uni-dimensional, como os SWNTs. A primeira investigação do comportamento em campo alto foi feita por Collins et al. [16]. Foi estabelecida uma tensão de $1,7V$ através de um MWNT de um diâmetro de $8nm$, em configuração de 4 pontas, e foi medida a corrente em função do tempo. Foi observado que a corrente diminui em alguns passos bem definidos (Fig. 2.11) com degraus de $\sim 12 \mu A$, indicando a ruptura consecutiva de camadas externas, de $170 \mu A$ até estabilizar no nível de $80 \mu A$. Também foi estimada a potência dissipada ($P_{dis}=IV$, onde a corrente I varia durante o processo) e encontraram que a ruptura acontece quando $P_{dis} > 300 \mu W$. Os experimentos em vácuo mostraram uma potência de limiar mais alta ($\sim 500 \mu W$) e também um processo de ruptura muito mais rápido (em menos de um segundo).

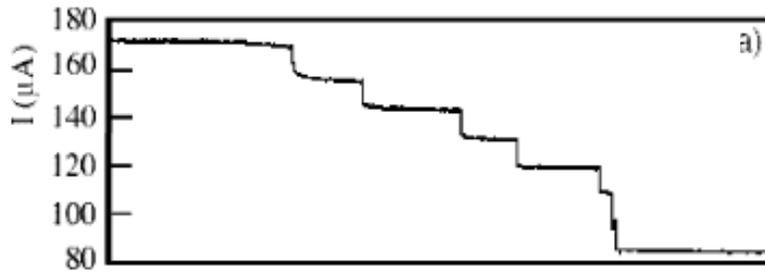


Figura 2.11. Auto-queima em ar de um MWNT de 8nm de diâmetro. Corrente exibe grades abruptas com tamanho do degrau de $12\mu\text{A}$. Tempo escala horizontal 9 seg. {Reproduzido de 16}

Imagens MEV mostraram que as rupturas acontecem geralmente no meio da separação entre os eletrodos, onde a dissipação do calor para eletrodos é menor. Um modelo simples para avaliar a temperatura de um cilindro com distribuição uniforme da potência (considerando um cilindro sólido com comprimento L e área A), produz para a temperatura no meio do comprimento do cilindro [17]:

$$T_p = \frac{P_{thresh} \cdot L}{8k \cdot A} + 293K \quad (2.10)$$

onde P_{thresh} é a potência de limiar para ruptura ($300 \mu\text{W}$), e k é a condutividade térmica ($k=600\text{W/mK}$ [16]). A temperatura assim avaliada foi $T_p=500\text{-}700^\circ\text{C}$, que concorda bem com a temperatura conhecida para a oxidação do material grafitico [18].

Os primeiros experimentos de queima de camadas individuais de MWNT de uma maneira controlável foram realizados por Collins et al [19], ver Fig. 2.12. A tensão aplicada ao nanotubo foi aumentada lentamente, até que a corrente diminuiu repentinamente. Em seguida, a tensão foi interrompida rapidamente. Em seguida, a condutância foi medida em função da tensão de porta. As medidas mostraram um comportamento variando entre metálico e semicondutor para camadas diferentes do MWNT, como pode ser visto na Fig. 2.12(b). No artigo mais recente do mesmo grupo [20], foi investigado o processo de queima de camadas individuais de MWNT em ar e em vácuo. Correntes mais altas foram observadas em vácuo. Baseado nesta pesquisa, foi concluído que o processo de ruptura começa nos sítios dos defeitos e que o auto-aquecimento do nanotubo tem um papel secundário para experimentos em vácuo.

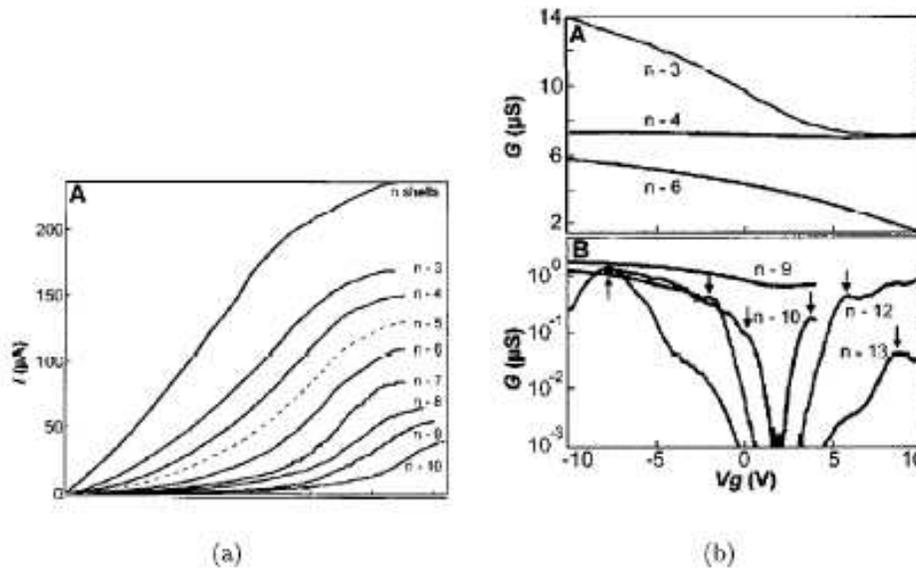


Figura 2.12 (a) Remoção controlada de camadas individuais de um MWNT [reproduzido de 19]. (b) **A**, a condutância como função da tensão de porta foi medida após cada ruptura. As camadas individuais mudam entre metálicas e semicondutoras (**B**) Quando a última camada metálica ($n=9$) foi removida foi possível depletar totalmente as camadas semicondutoras restantes.

Liang et al. [21] reportou a observação da corrente de saturação em MWNTs de alta qualidade (cristalinidade), com diâmetros de 10-20 nm, obtidos em descarga por arco. Os nanotubos foram depositados em cima de eletrodos de Au, com separação de 500-1000 nm. As medidas foram feitas em vácuo, e correntes altas (até 0.67 mA, com tensão 8 V) através de tubos individuais, sem oxidação dos mesmos. Foi observada uma saturação da corrente para tensão $\pm 5,8\text{V}$ (ver Fig. 2.13). Este fato (a saturação) e a alta condutância dos tubos ($\sim 1G_0$) são interpretados no trabalho como assinaturas do transporte balístico nestes nanotubos. Se a condutância fosse dominada pelo espalhamento de cargas, a curva $G(V)$ deveria apresentar um crescimento contínuo com aumento da tensão.

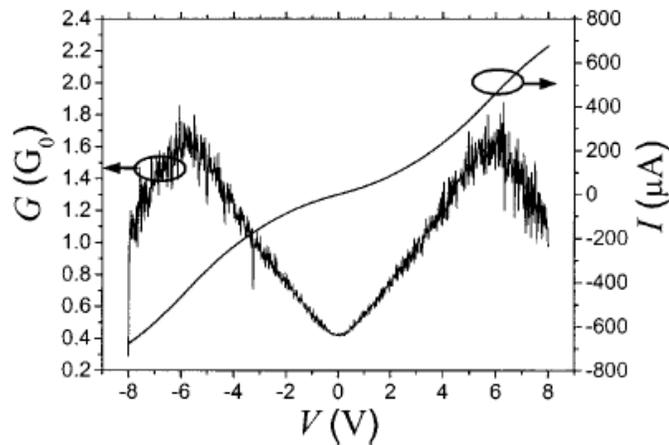


Figura 2.13 Condutância e corrente em função da tensão para SWNT. Reproduzido de [21].

Nos processos de fabricação dos dispositivos por meios litográficos, apenas as camadas externas estão em contato direto com os eletrodos. Assim a corrente fluiria principalmente através dessa camada externa. Entretanto, em altas tensões, a corrente pode passar parcialmente para as camadas internas, através do processo de tunelamento. Neste caso, a ruptura pode envolver várias camadas.

A imagem obtida com o microscópio de elétron de varredura (Fig. 2.14) demonstra o afinamento gradativo em um MWNT [19]. Ao lado da imagem MEV mostra-se uma representação gráfica do processo de afinamento.

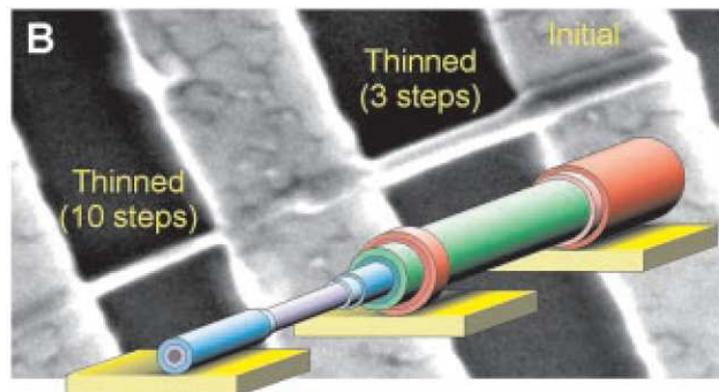


Figura 2.14 Imagens MEV do MWNT com ruptura parcial mostrando claro afinamento. Reproduzido de [19].

2.6 Características do transporte elétrico em SWNTs

2.6.1 Natureza do transporte em SWNT

Recentes progressos na fabricação de contatos ôhmicos com SWNTs contribuíram para avanços nos estudos das propriedades do transporte de elétrons intrínseco destes materiais. Vários grupos observaram transporte balístico de elétrons em SWNTs metálicos [22,23] e, mais recentemente, em SWNT semicondutores [24]. Com contatos elétricos ideais e dois canais disponíveis (duas sub-bandas de condução) para o transporte de elétron em um SWNT metálico, e com transmissão perfeita ($T=1$) através do nanotubo, a condutância é dada por $G=2G_0=4e^2/h$ (resistência $R=h/4e^2 =6,5K\Omega$).

No entanto, as observações do transporte balístico têm sido geralmente limitadas ao regime de tensões baixas ($<0,1V$).

2.6.2 Transporte em campo elétrico alto em SWNTs

Yao et al. estudaram o transporte em SWNT em campo elétrico alto [26], como mostrado na Fig. 2.15. Em 5V a curva excede $20\mu A$, o que corresponde a uma densidade de corrente de mais de $10^9 A/cm^2$. Medidas em alta tensão em ar de SWNTs com separação entre eletrodos de $1\mu m$ difere das medidas em MWNTs realizadas sob as mesmas condições. SWNTs mostram uma clara corrente de saturação, diferentemente dos MWNTs, comparando a Fig. 2.15 e a Fig. 2.13. A saturação de corrente foi atribuída aos fenômenos de retro-espalhamento [34]. Similarmente corrente de saturação tem sido observada em SWNTs semicondutores contatados ohmicamente [24].

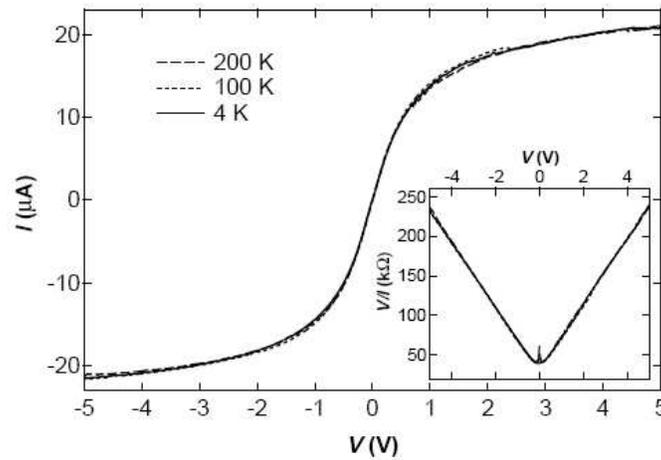


Figura 2.15 Curva I - V em campo alto para SWNT que apresenta uma corrente de saturação ao redor de $20\mu\text{A}$. O *inset* mostra o gráfico da resistência vs. tensão. Reproduzido de [26]. Contatos de Ti/Au, espaçamento entre eletrodos de $1\mu\text{m}$.

A ruptura elétrica em SWNTs para tensão mais alta foi observada em [25]. Para um SWNT de comprimento $L \sim 3\mu\text{m}$ a ruptura foi detectada em tensão de $V_{DS} \sim 13,8\text{V}$ (Fig. 2.16). A ruptura elétrica provavelmente acontece devido aos defeitos nos nanotubos.

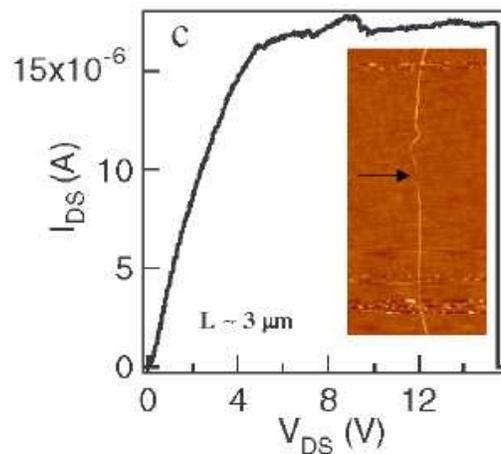


Figura 2.16 Característica $I_D - V_{DS}$ em campo alto mostrando a ruptura de um SWNT de comprimento $\sim 3\mu\text{m}$. O *inset* mostra uma imagem AFM da região da ruptura (reproduzido de [25]).

Tanto microscopia de força atômica (AFM) quanto microscopia eletrônica de varredura (MEV) podem também resolver o processo de afinamento de um feixe (*bundle*) de SWNT

[20], como é mostrado na Fig. 2.17. Do lado da imagem MEV, um desenho esquemático mostra como aconteceria o afinamento do tubo.

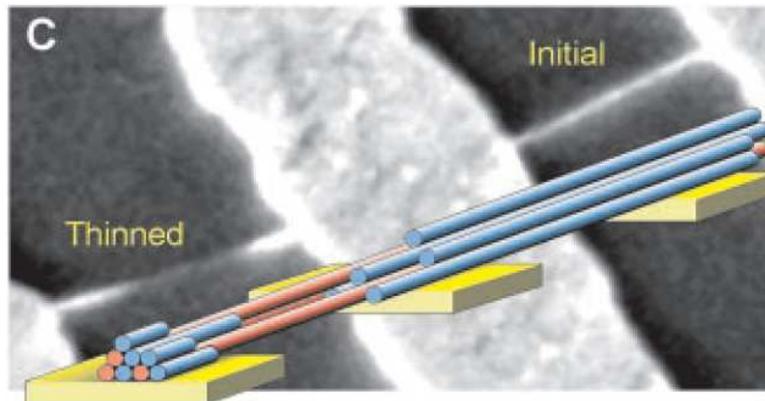


Figura 2.17 Imagens MEV de um feixe de SWNTs mostrando o afinamento devido à queima dos SWNTs individuais. Reproduzido de [19].

2.6.3 Propriedades do transporte elétrico em SWNT semicondutores

Como mencionado anteriormente os SWNTs quirais (m,n) com $m-n \neq 3i$ são semicondutores com um *gap* entre as bandas inversamente proporcional ao diâmetro do tubo ($E_g \propto 1/d$). Para o estudo das propriedades de transporte elétrico em SWNTs semicondutores (s-SWNT), a estrutura de 3 terminais é utilizada, com o substrato de Si altamente dopado usado como a porta (Fig. 2.18).

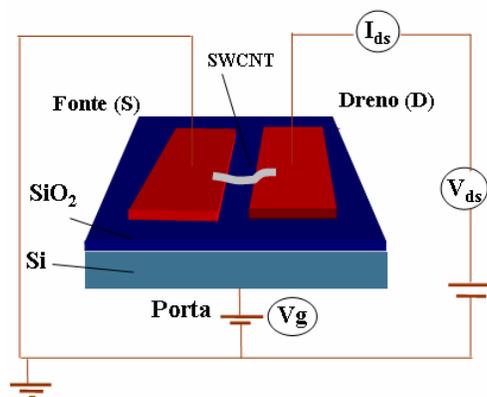


Figura 2.18 Desenho esquemático do dispositivo de SWNT na configuração de três terminais, fonte (S), dreno (D).

Quando a condutância de um SWNT é medida em função da tensão de porta, dois tipos de comportamento são observados, correspondendo aos SWNTs metálicos e SWNTs semicondutores. Em SWNTs metálicos a condutância G (em temperatura ambiente) é independente da tensão de porta, ao contrário do SWNT semicondutor que pode ser utilizado como canal em um transistor. O s-SWNT do tipo p é “ligado”, ou seja, faz conduzir corrente quando é aplicada uma tensão de porta negativa, e é “desligada” com uma tensão de porta positiva (Fig. 2.19(b)). Uma tensão de porta negativa injeta buracos (cargas positivas) no tubo e faz conduzir ao longo do nanotubo. Tensão de porta positiva, por outro lado, depleta os buracos e diminui a condutância. Este comportamento é análogo ao transistor de efeito de campo de silício: metal-óxido-semicondutor (MOSFET) [27].

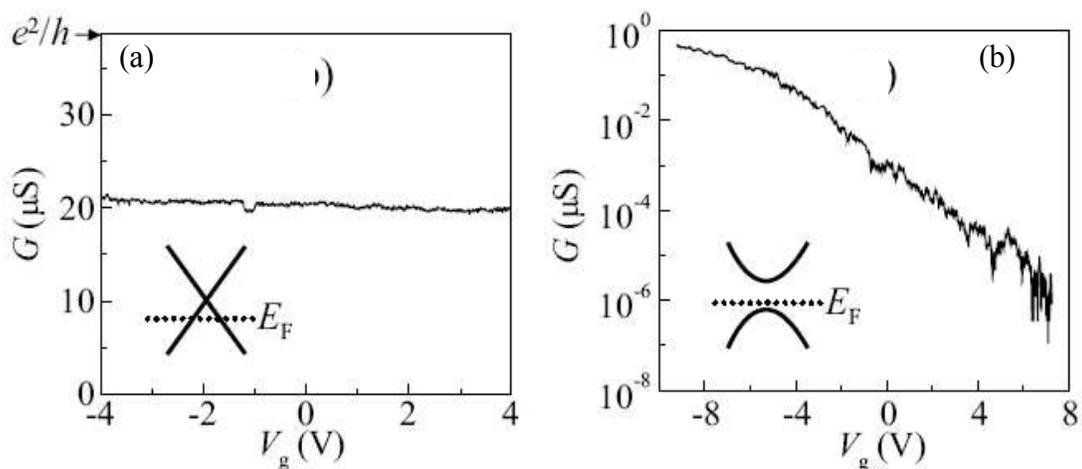


Figura 2.19 Condutância vs tensão de porta em temperatura ambiente de SWNT metálico (a) e SWNT semicondutor (b). Os *insets* mostram o desenho esquemático da relação de dispersão $E(k)$ próximo ao nível de Fermi E_F .

Para simplificações, pode ser usada uma descrição clássica do processo de transporte elétrico do transistor. Barreiras de Schottky (SB) e os efeitos de corpo (*bulk*) do MOSFET são necessários para explicar a operação do transistor de nanotubos de carbono [28]. Uma descrição dos fenômenos na junção de barreira Schottky se encontra no Apêndice B desta tese.

Em estudos recentes, tem sido encontrado que as barreiras de Schottky que se formam nas junções fonte (dreno)/nanotubo, têm um papel muito importante no processo de chaveamento [28, 29]. Nanotubos de carbono geralmente são de tipo p (dopados com buracos), o que geralmente é atribuído ao oxigênio absorvido como resultado da síntese [30]. Com a tensão de porta suficientemente negativa ($V_g < 0$), a SB é afinada para facilitar a injeção de buracos da fonte (Fig. 2.20). Tensão de porta positiva causa o afastamento do nível de Fermi da banda de valência para dentro da abertura da banda, depletando os buracos e tornando o sistema em um estado isolante.

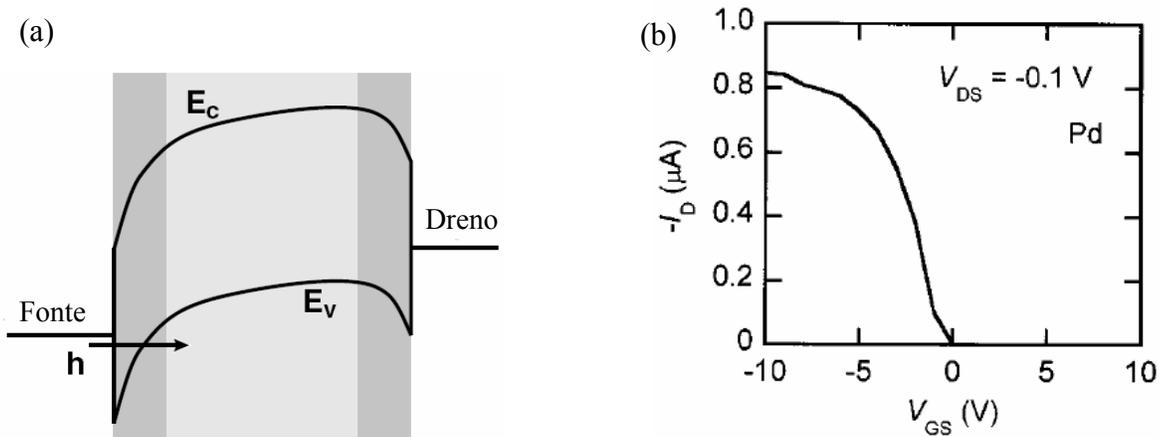


Figura 2.20 (a) Diagrama de bandas esquemático na interface do contato fonte de um CNT-FET tipo p , para voltagem $V_{gs} < 0$ e em voltagem fonte-dreno aplicada, permitindo os portadores (buracos) tunelarem através da barreira. (b) Característica $I_D - V_{GS}$ do CNT-FET fabricado com contatos de Pd (reproduzido de [28 e 41] respectivamente).

Um transistor de efeito de campo a base de nanotubos de carbono (CNT-FET) operara como um transistor de efeito de campo (FET) de barreira Schottky se a SB é suficientemente grande para bloquear a corrente. Nanotubos de diâmetro grande tem SB menor porque a altura da barreira depende do *gap* da banda e este depende inversamente do diâmetro do nanotubo. Nestes casos, a operação do dispositivo seria similar ao FET convencional ou MOSFET [31].

Vale ressaltar que os SWNTs semicondutores mostram características de tipo p se as medidas são feitas em ar. Este comportamento é atribuído ao deslocamento do nível de Fermi para a banda de valência pela presença de oxigênio absorvido ou pela modulação

das barreiras de Schottky devido à introdução de oxigênio dentro da região de transição entre o metal e o nanotubo [32]. A remoção do oxigênio absorvido pelo aquecimento em vácuo [33,34] ou pela modulação da alta corrente em vácuo [35] muda as características do tipo p , passando pela característica ambipolar, até chegar ao comportamento tipo n . Esta transição é revertida uma vez que os dispositivos são expostos de novo ao oxigênio. A característica tipo n pode ser obtida dopando os SWNTs com, por exemplo, potássio (K) [36-38], a outra possibilidade vem da manipulação das barreiras de Schottky entre os eletrodos de metal e o SWNT escolhendo metais de eletrodos diferentes. Dispositivo tipo n estável em ar pode ser realizado com eletrodos de Ca [39, 40], nesse caso a altura da barreira Schottky para os elétrons é baixo e os elétrons são injetados do eletrodo para o SWNT, como mostra o esquema na Fig. 2.21(a). CNT-FETs com Ca como eletrodo de contato mostram uma característica $I_D - V_{DS}$ apresentada na Fig. 2.21(b).

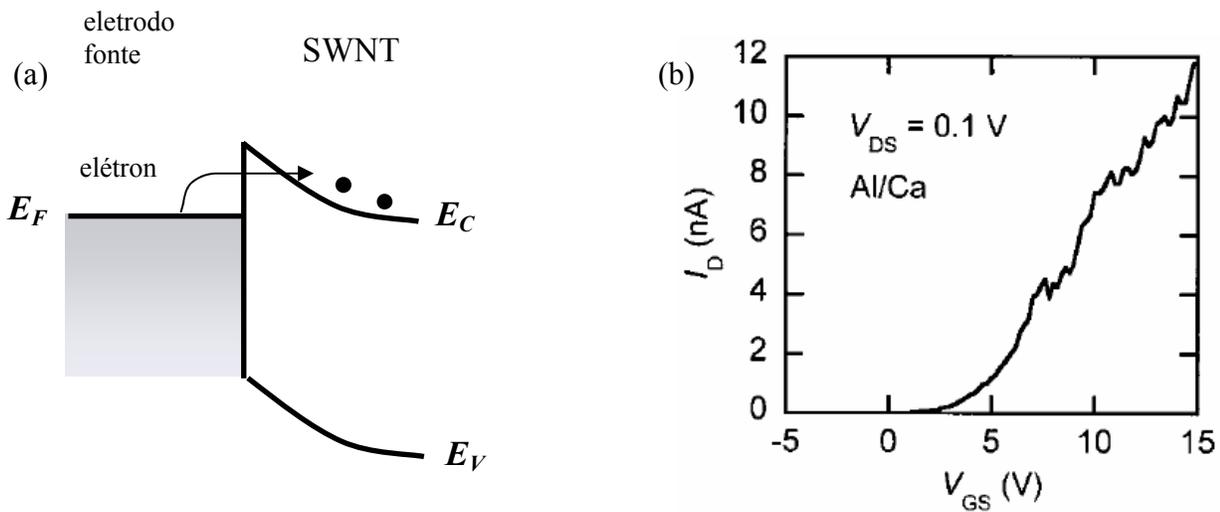


Figura 2.21 (a) Esquema da estrutura de bandas na interface do contato fonte de um CNT-FET tipo n . (b) Curva $I_D - V_{DS}$ do CNFET fabricado com contatos de Ca (reproduzido de [41]).

Recentemente, tem sido investigada a relação entre a propriedade de condução e a função de trabalho (ϕ_m) do metal de contato em CNT-FETs [40]. O tipo de condução e a corrente de dreno são independentes da função de trabalho. Ao contrário dos CNT-FETs com eletrodos de Ti e Pd, que mostraram comportamento de condução tipo p , dispositivos

com contatos de Mg apresentaram característica ambipolar, enquanto dispositivos com contatos de Ca mostraram, geralmente, um comportamento de condução tipo n. Isto indica que a altura da barreira do contato metal/nanotubo depende da função trabalho do metal de contato. As funções trabalho destes metais variam de abaixo da borda da banda de valência (E_V) até acima da borda da banda de condução (E_C), como mostra o diagrama da Fig. 2.22, que compara as funções de trabalho de diferentes metais de eletrodos e a função de trabalho do SWNT [40].

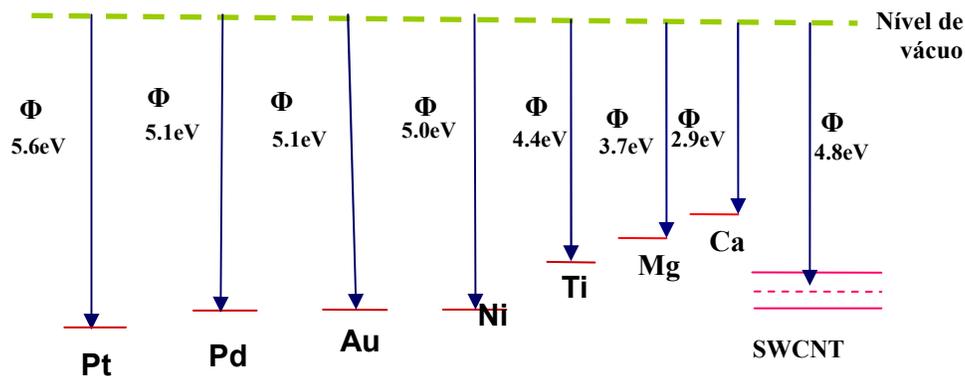


Figura 2.22 Diagrama esquemático comparando as funções trabalho de diferentes metais de eletrodos e a função trabalho de um SWNT semicondutor.

Referências

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.L. Smalley, *Nature* 318, 162 (1985).
- [2] S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991).
- [3] R. Saito, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
- [4] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 46, 1804 (1992).
- [5] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, Eds. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer, Verlag, Berlin (2001).

- [6] M. Ouyang, J.L. Huang, C.L. Cheung, C.M. Lieber, *Science* 292, 702 (2001).
- [7] R. Landauer, *J. Physics: Condensed Matter*. 1, 8099 (1989).
- [8] S. Datta, "Electronic Transport in Mesoscopic Systems" (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [9] C. Berger, Y. Yi, Z. L. Wang, and W.A. de Heer, *Appl. Phys. A*, 74, 363 (2002).
- [10] J.R. Hauptman, "*Spin Transport in Carbon Nanotubes*", Msc. Thesis, University of Copenhagen (2003).
- [11] P. Avouris, *Chemical Physics*, 281, 429-445 (2002).
- [12] C. Schönenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J.P. Salvetat, L. Forro, *Appl. Phys. A* 69, 283 (1999).
- [13] P. Poncharal, C. Berger, Y. Yi, Z.L. Wang, and W.A. de Heer. *J. Phys. Chem. B* 106, 12104 (2002).
- [14] L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, J.P. Issi, C.H. Heremaus, L. Olk, L. Stockman, C. Van Hasesendonk, Y. Bruynseraide. *Phys. Rev. Lett.* 76, 479 (1996).
- [15] A. Bachtold, C. Strunk, J.P. Salvetat, J.M. Bonard, L. Forro, T. Nussbaumer, C. Schenberger. *Nature (London)* 379, 673 (1999).
- [16] P.G. Collins, M. Hersam, M. Arnold, R. Martel, Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* 86, 3128 (2001).
- [17] H.Y. Chiu, V.V. Desphande, H.W.Ch. Postma, C.N. Lau, C. Mikó, L. Forró, and M. Bockrath *Phys. Rev Lett.* 95, 226101 (2005).
- [18] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hlura, *Nature*, 362, 522 (1993).
- [19] P.G. Collins, M.S. Arnold, Ph. Avouris, *Science* 292, 706 (2001).
- [20] P.G. Collins, Ph. Avouris, *Appl. Phys. A* 74, 329 (2002).
- [21] Y.X. Liang, Q.H. Li, T.H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 84, 3379 (2004).
- [22] W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J.H. Hafner, M. Tinkhan and H. Park, *Nature*, 411, 665 (2001).
- [23] J. Kong, E. Yenilmez, T.W. Tombler, W. Kim, and H. Dai, *Phys. Rev. Lett.* 87, 106801 (2001).
- [24] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, H. Dai, *Nature*, 424, 654 (2003).

- [25] A. Javey, J. Guo, M. Paulsson, Q. Wang, D. Mann, M. Lundstrom, and H. Dai, *Phys. Rev. Lett.* 92, 106804 (2004).
- [26] Z. Yao, C.L. Kane, C. Dekker, *Phys. Rev. Lett.* 84, 2941 (2000).
- [27] S. M. Sze, "Semiconductor devices: physics and technology", Wiley, New York, 2002
- [28] J. Appenzeller, J. Knoch, V. Derycke, R. Martel, S. Wind, Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* 89, 126801 (2002).
- [29] S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* 92, 048301 (2004).
- [30] P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, *Science* 287, 1801 (2000).
- [31] J.S. Wind, J. Appenzeller, R. Martel, V. Derycke, and Ph. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3817 (2002).
- [32] T. Yamada, *Phys. Rev. B* 69, 125408 (2004)
- [33] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, Ph. Avouris. *Nano Letters* 1, 453 (2001).
- [34] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, Ph. Avouris. *Appl. Phys. Lett.* 80, 2773 (2002).
- [35] A. Javey, Q. Wang, A. Ural, Y. Li, H. Dai. *Nano Lett.* 2, 929 (2002)
- [36] R.S. Lee, H.J. Kim, J.E. Fisher, A. Thess, R.E. Smalley. *Nature* 402, 273 (1999).
- [37] M. Bockrath, J. Hone, A. Zettl, P.L. McEuen, A.G. Rinzler, R.E. Smalley. *Phys. Rev B* 61, R10606 (2000).
- [38] R.S. Lee, H.J. Kim, J.E. Fisher, J. Lefebvre, M. Radosavljevic, J. Hone, A.T. Johnson. *Phys. Rev. B* 61, 4526 (2000).
- [39] M. Radosavljevic, J. Appenzeller, Ph. Avouris. *Appl. Phys. Lett.* 84, 3693 (2004).
- [40] Y. Noshu, S. Kishimoto, T. Mizutani. *Nanotechnology* 17, 3412 (2006).
- [41] Y. Noshu, Y. Ohno, S. Kishimoto, T. Mizutani. *Appl. Phys. Lett.* 86, 073105 (2005).

Processos experimentais e técnicas de caracterização

3.1 Introdução

A fabricação dos dispositivos baseados em nanotubos de carbono é um dos principais desafios no estudo experimental das propriedades de transporte elétrico destas nanoestruturas. Os processos de fabricação envolvem uma extensa faixa de técnicas, que são, em boa parte, similares aos procedimentos empregados para a nano-fabricação em semicondutores.

Neste capítulo apresentamos as etapas de fabricação dos dispositivos e descrevemos brevemente os principais equipamentos para a caracterização destes dispositivos. Ressaltamos que os processos que incluem a dispersão dos MWNTs e dos SWNTs em solução aquosa e a deposição controlada destes sobre os micro-contatos por dieletroforese serão apresentados no Capítulo 4. A técnica de fotolitografia e o processo *lift-off* são descritas na Seção 3.2. Na Seção 3.3 descrevemos a montagem experimental de um sistema para as medidas das características elétricas de nanotubos. A técnica de aquisição de imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) será descrita na Seção 3.4, e a espectroscopia Raman será apresentada na Seção 3.5. A Seção 3.6 apresenta uma breve descrição do sistema de feixe de íons ou elétrons focalizados que é utilizado para a fabricação de micro- ou nano- contatos. Na Seção 3.7 apresentamos as características básicas dos MWNTs e SWNTs utilizados nesta pesquisa. Finalmente a Seção 3.8 mostra o método de deposição direta de MWNTs (crescidos por CVD) sobre os micro-eletrodos usando nanotubos dispersos em uma solução.

3.2 Processos para a fabricação dos micro-eletrodos

Nesta seção mostraremos as etapas de processos necessários para a fabricação de micro-contatos. Os eletrodos requeridos para contatar os NTCs são formados por litografia ótica e técnica de *lift-off* convencional. Normalmente, depositamos os nanotubos em cima dos

eletrodos pré-fabricados usando o método de dieletroforese. Este tipo de configuração pode ser nomeado como “tubo por cima”.

A seqüência de etapas litográficas para a fabricação de micro-eletrodos é mostrada na Fig. 3.1, onde as regiões micrométricas são fabricadas pelo processo de fotolitografia (ou litografia óptica), utilizando uma máscara especialmente projetada, seguido pelo processo *lift-off* [1].

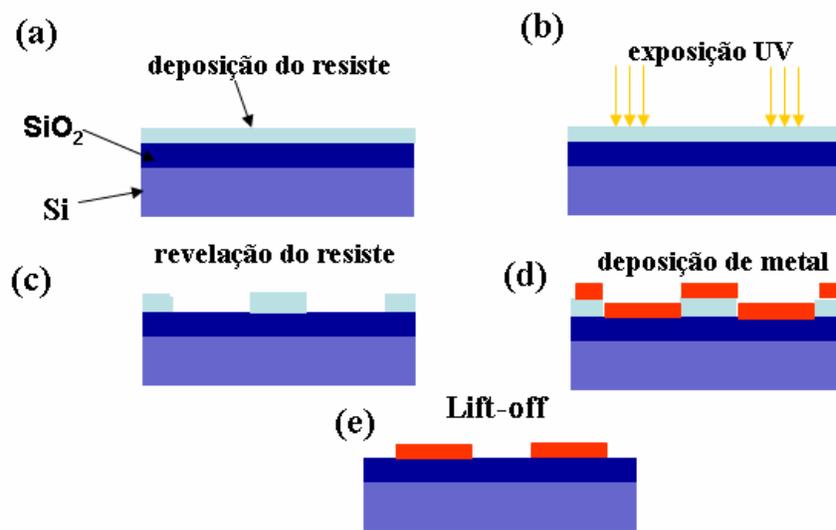


Figura 3.1 Representação esquemática da gravação usando litografia óptica e *lift-off*.

3.2.1 Configuração das máscaras

Foram feitos dois projetos de máscaras que são apresentados na Fig. 3.2. O padrão (a) foi desenhado com separações de diferentes tamanhos entre os eletrodos (de 3, 4, 5, 6, 7, 8, e 10 μm) visando o estudo das propriedades elétricas dos NTCs com comprimentos variados. O padrão (b) foi projetado com três conjuntos de cinco trilhas, cada um destes com a mesma separação. No primeiro conjunto (em baixo na Fig.3.2-b) com separação entre os eletrodos de 2 μm , um segundo (no meio) com separações de 5 μm , e um terceiro (acima) com separações de 10 μm . A estrutura de eletrodos gravada nesta última máscara permite depositar maior número de NTCs em um único *chip*.

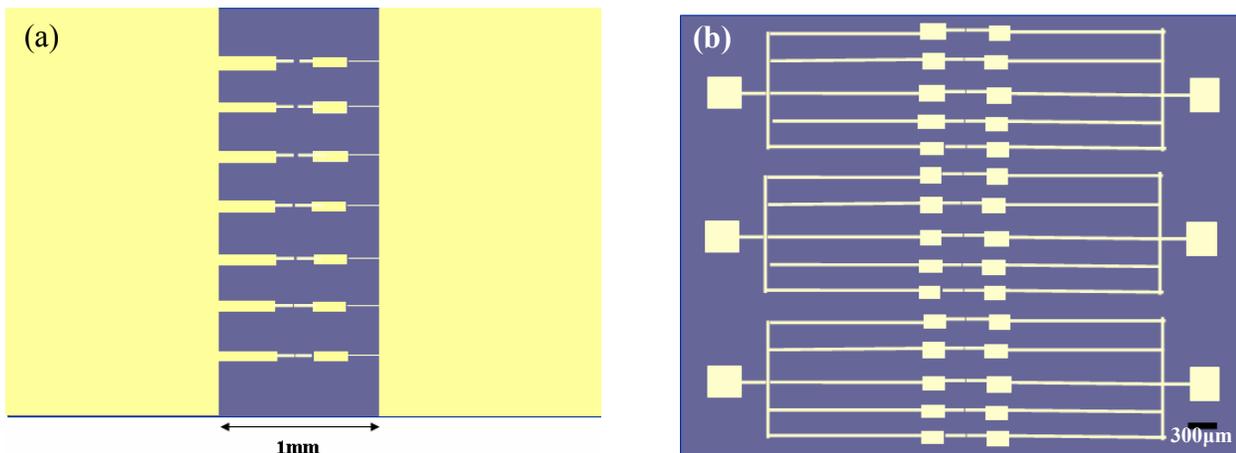


Figura 3.2 (a) *Layout* da máscara 1 com 7 trilhas de diferentes separações e (b) *Layout* da máscara 2 com três conjuntos de *pads* e trilhas de diferentes separações, número total de trilhas igual a 15.

As máscaras foram fabricadas por processo fotográfico em máscaras de emulsão usando o sistema de fotorrepetição [2]. Inicialmente, um filme opaco, por exemplo, Cr ou Cr_2O_3 , é evaporado por cima de um substrato de quartzo. Depois, sobre este filme, é aplicado um filme de emulsão fotossensível. Em seguida imprime-se neste filme o padrão geométrico desejado. Em ambos os casos, a máscara é de campo claro.

3.2.2 Fotolitografia

A figura 3.3 apresenta o fluxograma do processo de fotolitografia.

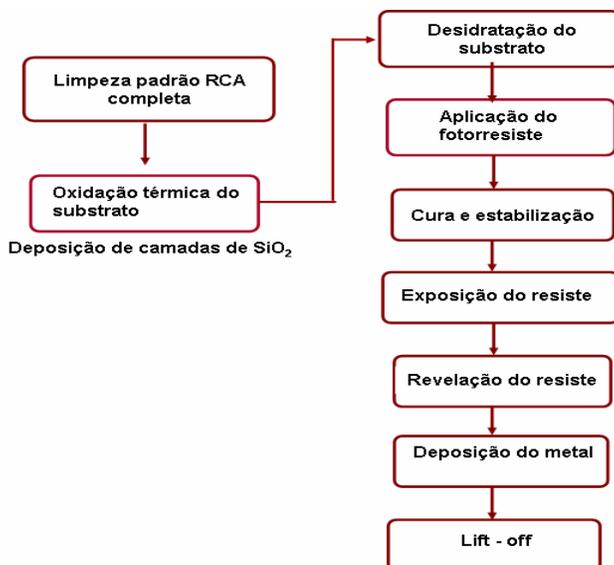


Figura 3.3 Fluxograma com as etapas de fabricação dos micro-contatos.

O processo foi realizado em dois tipos de lâminas cujas características são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Parâmetros das laminas usadas nos processos de gravação

Lamina	Orientação cristalográfica	Diâmetro	Espessura (μm)	Resistividade ($\Omega.\text{cm}$)
Tipo N	(100)	4 pulg.	450-490	0,012-0,015
Tipo P	(100)	2 pulg.	310-340	0,010-0,015

Etapas do processo:

A.- LIMPEZA

Antes de iniciar o processo de fotolitografia, as lâminas devem passar por um processo padrão de limpeza orgânica, conhecido como “limpeza RCA”.

B.- OXIDAÇÃO TÉRMICA

Esta etapa é realizada para obtermos um filme de óxido de silício (SiO_2), que tem o objetivo de isolar eletricamente a estrutura de eletrodos gravada na lâmina de silício. A etapa de oxidação utilizada é conhecida como oxidação úmida, onde as lâminas de silício são processadas em um forno a temperatura de 1000°C em um ambiente de H_2O (vapor) e O_2 .

As espessuras dos filmes de óxido resultante foram caracterizadas utilizando um elipsômetro (RUDOLPH Technologies, Inc.), com um laser He-Ne (comprimento de onda 633 nm), ângulo de incidência de 70° . As espessuras medidas foram: 150, 200, 370, e 400nm para as lâminas de tipo N; e 150, 200 e 300nm para as lâminas de tipo P.

C.- FOTOGRAVAÇÃO PARA PREPARAÇÃO DA LÂMINA PARA PROCESSO DE *LIFT-OFF*

Para obtermos o perfil do resiste adequado para o processo *lift-off*, foi utilizada a técnica de fotogração com inversão [2]:

- 1) Secagem das lâminas na placa quente (*hot plate*) com temperatura de 118°C durante 2 minutos.

- 2) Aplicação do fotorresiste AZ5214 com umidade relativa de 45% e temperatura de 22°C na sala. A velocidade do *spinner* é de 5000rpm com tempo de 40 segundos.
- 3) Pré-cura do fotorresiste (para secagem e maior aderência do fotorresiste sobre a lâmina) numa placa quente com temperatura de 90°C durante 4 minutos.
- 4) Exposição em luz UV (intensidade $S = 9 \text{ mW/cm}^2$) do fotorresiste sem a máscara (*"flood"*) durante 16 segundos usando a fotoalinhadora (Karl Suss MBJ3 Standard, CCS-UNICAMP), modo CI-II de exposição da fotoalinhadora.
- 5) Em seguida, a cura do fotorresiste numa placa quente com temperatura de 110°C durante 1 minuto e 45 segundos.
- 6) Alinhamento entre a máscara e a lâmina na fotoalinhadora, seguindo pela exposição em luz UV ($S = 9 \text{ mW/cm}^2$) do fotorresiste durante 40 segundos no modo CI-II.
- 7) Revelação do fotorresiste sensibilizado com uma solução reveladora: H₂O/MIF312 (1:1). O tempo de revelação foi de aproximadamente 1 minuto e 30 segundos.
- 8) Em alguns casos, se necessário, os resíduos do fotorresiste remanescente do processo de revelação foram removidos utilizando o plasma barril de O₂. Uma boa limpeza das regiões reveladas se faz necessária para o processo de *lift-off* de alta qualidade.

D.- DEPOSIÇÃO DE METAIS Ti-Au e Ti-Pd

Foram depositados sequencialmente filmes metálicos. Os seguintes metais e espessuras foram usados: (i) a primeira estrutura de metais contém Ti (10nm) e Au (90nm); (ii) a segunda estrutura composta de Ti (10nm) e Pd (90nm). O processo para deposição dos filmes metálicos foi feito com um sistema de evaporação de feixe de elétrons em alto vácuo (10^{-7} Torr), no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD), IFGW-UNICAMP.

E.- PROCESSO DE *LIFT-OFF*

As lâminas foram mergulhadas em um béquer com acetona durante 1 hora para remoção do fotorresiste juntamente com o filme de metal depositado sobre o fotorresiste. Para remover todos os resíduos de fotorresiste e metal, utilizou-se o aparelho de ultra-som durante 30 segundos, seguido de limpeza orgânica.

A Fig. 3.4 mostra os resultados de metalização por processo *lift-off* utilizando a primeira (a, b) e segunda (c, d) máscaras.

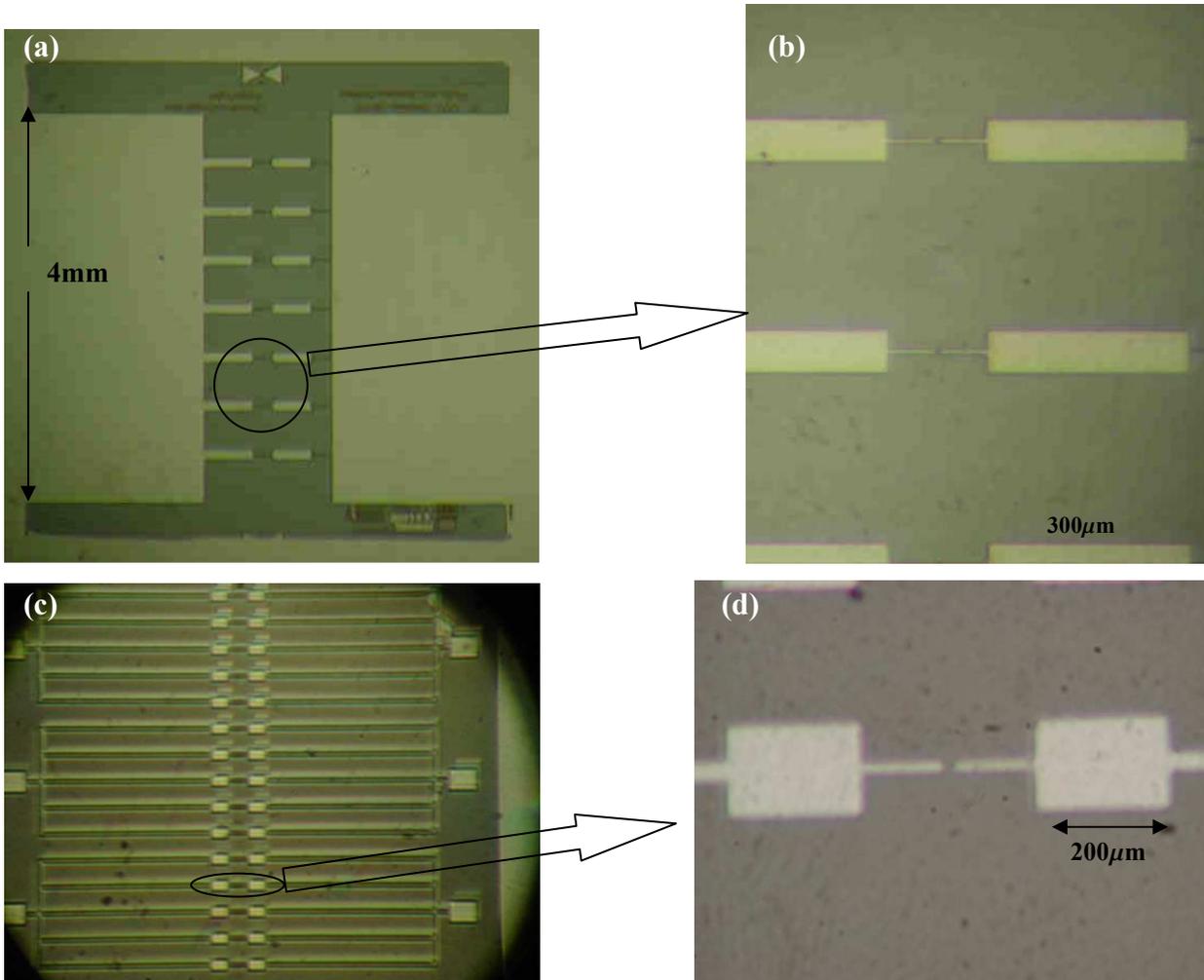


Figura 3.4 Imagens óticas dos micro-eletrodos gravados usando fotolitografia e *lift-off*. As imagens (a) e (b) mostram a estrutura gravada com a primeira máscara; (c) e (d) mostram a estrutura gravada com a segunda máscara.

Vale ressaltar que no caso da segunda máscara, devido às falhas na confecção da máscara feita por processo de fotorrepetição (que tem uma resolução garantida maior que 5 µm), as distâncias entre os eletrodos fabricados diminuíram para 1,5 - 2 µm para a primeira série de eletrodos, e 3 - 4 µm para a segunda série de eletrodos, com distâncias projetadas de 3 e 5 µm, respectivamente.

3.2.3 FOTOALINHADORA PARA A EXPOSIÇÃO LITOGRÁFICA

A Fig. 3.5 mostra a fotoalinhadora Karl Suss MBJ3 Standart, CCS/UNICAMP. Este sistema é utilizado para exposição de filme de fotorresiste pelo método de contato. A fotoalinhadora tem uma fonte de luz ultravioleta (UV) e um sistema ótico-mecânico de precisão que permite resolver linhas de até $1,75\ \mu\text{m}$ de largura em condições normais de operação. A fonte de luz é constituída de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 200W de potência e comprimento de onda de 405nm, um refletor esférico e lentes de condensação. O feixe luminoso fornece intensidade aproximadamente constante numa área circular de 4 polegadas [3]. O sistema ótico-mecânico permite obter um alinhamento com precisão de até $\pm 0,2\ \mu\text{m}$. O tempo de exposição é controlado por um obturador automático ajustável. Esta fotoalinhadora permite operar em modos CP (potência controlada) e CI (intensidade controlada).



Figura 3.5 Fotoalinhadora Karl Suss MBJ3 Standart.

3.3 Sistema analisador de medidas elétricas

Medidas das características do transporte elétrico foram realizadas, em maior parte, em temperatura ambiente utilizando um sistema analisador de parâmetros elétricos acoplado com um micro-manipulador que pertence ao laboratório de CCS-UNICAMP. O micro-

manipulador é da marca SIGNATONE, modelo S-250-5''(Fig.3.6). Agulhas finas de tungstênio (diâmetro $\sim 20\mu\text{m}$) são colocadas em contato direto com os *pads* dos micro-eletrodos. As agulhas são fixadas em suportes que se movimentam nas três direções XYZ, enquanto que um microscópio ótico permite visualizar e monitorar o movimento sobre os eletrodos. As medidas foram feitas na configuração de dois ou quatro terminais, utilizando um painel com conectores (Test Fixture 16058A) e o analisador de medidas elétricas (HP 4145B) [4].

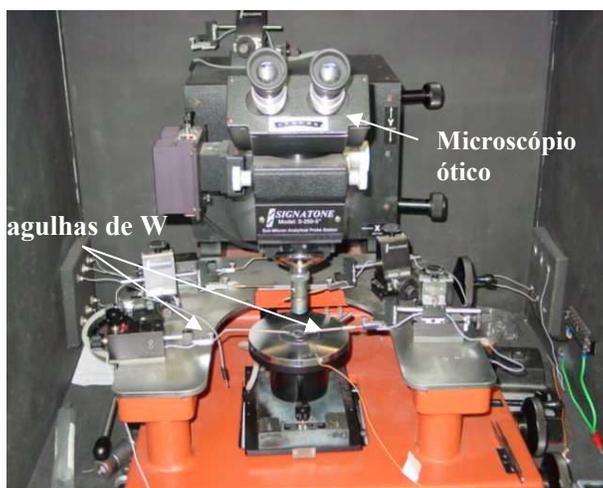


Figura 3.6 Micro-manipulador com agulhas de W para serem conectada à amostra e um microscópio ótico

Para realização da configuração de três terminais, o substrato de Si altamente dopado que esta em contato direto com a plataforma de base metálica, atua como a porta.

O analisador de parâmetros semicondutores da marca Hewlett-Packard, modelo 4145B é um instrumento de alto desempenho, programável e automático, desenhado para medir, analisar e exibir graficamente as características DC numa larga faixa de dispositivos semicondutores, tais como diodos, transistores de efeito de campo, etc.

Para medir as propriedades elétricas em várias temperaturas foi usado o analisador de parâmetros elétricos da marca AGIENT, modelo 4156C, do Laboratório de Sistemas Integrados (LSI) da Escola Politécnica da USP. A amostra é fixada em um suporte que tem uma câmara de resfriamento com nitrogênio líquido para medidas em baixas temperaturas (até 100K), e pode também ser aquecido até 400 K por um resistor. A temperatura é medida

com um termopar e monitorada por um controlador de temperatura programável. O suporte com a amostra e as ponteiras do micro-manipulador estão dentro de uma câmara de vácuo (pressão mínima 100mTorr).

3.4 Microscopia eletrônica de varredura

3.4.1 Aspectos gerais

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica amplamente empregada para investigar objetos em nanoescala. As imagens são geradas quando um feixe de elétrons focalizado incide sobre uma amostra. A onda associada a estes elétrons possui um comprimento de onda menor que os fótons do espectro visível, resultando em uma resolução muito maior que no microscópio ótico. [5].

3.4.2 Instrumentação

Foram utilizados três microscópios eletrônicos de varredura. As características e as condições usadas em nosso trabalho foram:

MEV, com canhão de elétrons termiônico (WB₆),

Voltagem de operação: 30KV

Tamanho do *spot* do feixe de elétrons: 6-10 nm

Distância de trabalho: 25mm

Pressão de vácuo da câmara: 10⁻⁵mBar

Marca JEOL, modelo JSM-S410

Laboratório da Óptica, DFMC, IFGW, UNICAMP.

FEG-MEV, com fonte de elétrons por emissão de campo (FEG)

Voltagem de operação: 5KV

Tamanho de *spot* do feixe: 1-3 nm

Distancia de trabalho: 5mm

Pressão de vácuo da câmara: 10⁻⁹mB

Marca JEOL, modelo FEG-SEM JSM-6330F

Laboratório de Microscopia, Laboratório Nacional de Luz Sincrotron – LNLS.

FEG-MEV, com fonte de elétrons por emissão de campo (FEG)

Voltagem de operação: 200eV – 30KeV

Tamanho de *spot* do feixe: 1-3 nm

Distância de trabalho: 5 mm

Pressão de vácuo da câmara: 10^{-9} mBar

Marca: FEI Co. Nova 200 NanoLab

Centro de Componentes Semicondutores (CCS), UNICAMP.

3.5 Espectroscopia Raman

3.5.1 Aspectos gerais

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada no espalhamento inelástico em moléculas ou sólidos (espalhamento Raman) de uma luz monocromática, geralmente de um laser no espectro visível, infravermelho próximo ou ultravioleta próximo [6]. Na interação da luz do laser com o material, são gerados novos fótons, com energias diferentes dos fótons incidentes. A mudança na energia, para baixo ou para cima (linhas Stokes ou anti-Stokes, respectivamente) fornece a informação sobre os modos vibracionais do sistema. Um gráfico da intensidade da luz espalhada versus a diferença de energia é um espectro Raman.

Tipicamente, uma amostra é iluminada com um feixe de laser. A luz da área (*spot*) iluminada é coletada com um sistema de lentes e analisada através de um monocromador. Os comprimentos de onda próximos à linha do laser (devido ao espalhamento Rayleigh) são filtrados e aqueles em certa janela espectral, longe da linha do laser, são dispersos e registrados por um detector.

3.5.2 Instrumentação

Os espectros Raman foram adquiridos usando um espectrômetro triplo T64 000 Jobin - Yvon na configuração dupla subtrativo. Foi utilizada a linha de 514,5 nm de excitação da radiação de um laser de íons Ar^{+3} (The Coherent INNOVA 70 SERIES ION LASER), em um nível de potência de ~8 mW na saída do laser. Um microscópio OLYMPUS BH-2 permitiu que o tamanho do *spot* do feixe fosse de ~3 μ m na focalização do laser usando a lente de

objetiva 100X. A densidade de potência que incide na amostra fica, então, em torno de $114\text{KW}/\text{cm}^2$. A resolução do espectrômetro é de 1 cm^{-1} e as medidas foram realizadas na geometria retro-espalhada, em temperatura ambiente. As medidas dos espectros Raman foram realizadas no Instituto de Geociências da UNICAMP.

3.6 Feixe de íons focalizado

3.6.1 Aspectos gerais

O sistema de feixe de íons focalizado (FIB – *focused ion beam*), é um instrumento científico que opera de modo bastante similar ao microscópio eletrônico de varredura (MEV). No FIB, se usa um feixe de íons, geralmente gálio (Ga^+), devido as suas propriedades de ser líquido próximo à temperatura ambiente, baixa volatilidade, baixa pressão de vapor e uma alta facilidade de ser extraído pelos campos elétricos por meio de uma ponta aguda [7]. A incidência do feixe de íons focalizado de alta energia sobre uma amostra pode promover localmente a produção de partículas secundárias (íons, átomos e elétrons) na superfície, em particular a formação de íons e elétrons secundários que podem ser coletados para a formação de imagens da amostra [8].

Inicialmente, os FIBs foram empregados basicamente para a inspeção e correção de falhas de micro-nanoestruturas ou para preparação de amostras para o microscópio eletrônico de transmissão (TEM). Nos últimos anos, devido à redução de custos e ao aumento das funções disponíveis, os FIBs passaram a ser utilizados cada vez mais, para a análise e modificação de variados materiais, com resolução micro e nanométrica. Além de simples *milling* (remoção de material por pulverização), o feixe de íons de Ga pode também induzir, localmente, a corrosão ou deposição de diferentes materiais (por exemplo metais como Pt e W ou dielétricos como SiO_2) com alta resolução determinada pelo diâmetro do feixe [7]. Vale ressaltar que o processo grava padrões na superfície diretamente, sem uso de máscaras, o que é essencial para fins de pesquisa e prototipagem rápida de dispositivos, e pode ser aplicado ou adaptado para uma variedade extremamente grande de materiais e tecnologias, além do uso em caracterização de materiais nanoestruturados.

Muitos instrumentos FIB modernos suplementam a coluna FIB com uma coluna MEV, de modo que o instrumento se torna uma ferramenta de “duplo feixe” (FIB-MEV, ver Fig. 3.7) para fazer imagens, remover e depositar material.

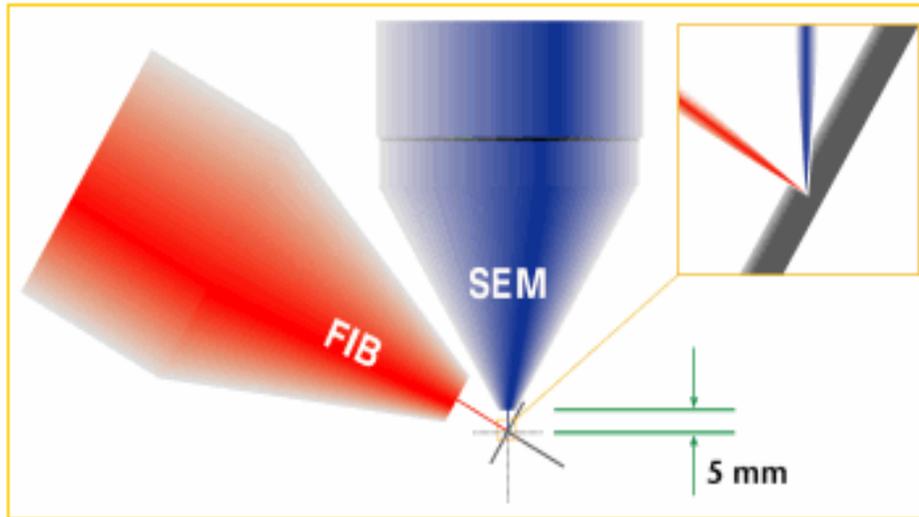


Figura 3.7 Diagrama esquemático do sistema FIB/MEV.

3.6.2 Corrosão assistida por feixe de íons focalizado (FIBAE)

O uso de FIB como ferramenta de pulverização permite gravação direta e rápida com resolução sub-mícron, evitando o processamento de múltiplas etapas da litografia convencional [8]. As operações de pulverização são alcançadas através do processo de *sputtering* em lugares específicos do material alvo. Os fatores que afetam o rendimento de *sputtering* (numero de átomos removidos por um íon incidente) incluem o número atômico, energia, o ângulo de incidência do feixe de íons, a densidade atômica do material alvo, a energia de ligação da superfície do alvo, e a orientação cristalográfica do alvo [9].

3.6.3 Deposição induzida por feixe de íons/elétrons (FIB/FEB)

O FIB pode ser usado como ferramenta para fabricar nanoestruturas. A deposição induzida por feixe de íons focalizado (FIBID) ou feixe de elétrons focalizado (FIBED) usa energia de

íons/elétrons para efetivar a deposição química na fase vapor em um local específico. O sistema FIB é equipado com um reservatório que permite a injeção de uma variedade de gases precursores organo-metálicos na superfície do alvo em uma câmara de vácuo. O feixe de íons/elétrons de alta energia pode decompor em moléculas absorvidas na superfície do substrato. Isto leva à liberação dos átomos de metal, que são incorporados na superfície. Entretanto, as espécies remanescentes que resultaram da decomposição são geralmente volatilizados e podem ser eventualmente removidos da câmara de vácuo [7].

O gás precursor que contém Pt é a escolha mais usada para o uso em circuitos integrados devido ao fato do metal ser inerte em ar e não causar contaminação do circuito [10]. Deposição com FIB/FEB resulta num filme de platina desordenado, contaminado com gálio que vem do feixe de íons (só em FIB), carbono do precursor e uma fração menor de oxigênio quando a pressão de base não é ótima. A resistividade do filme de platina depositado com o feixe de íons foi previamente medida variando de 0,7 até $7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [9], no entanto a resistividade de corpo de platina pura é aproximadamente de $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ [10]. Segundo T. Tao [11], esse filme de platina é composto de 46% de platina, 24% de carbono, 28% de gálio e 2% de oxigênio. Alguns resíduos de moléculas do precursor e gálio do feixe de íons inevitavelmente são adsorvidos em regiões perto da platina depositada (efeito “halo”) [12]. A Fig. 3.8 mostra o processo de deposição por FIB.

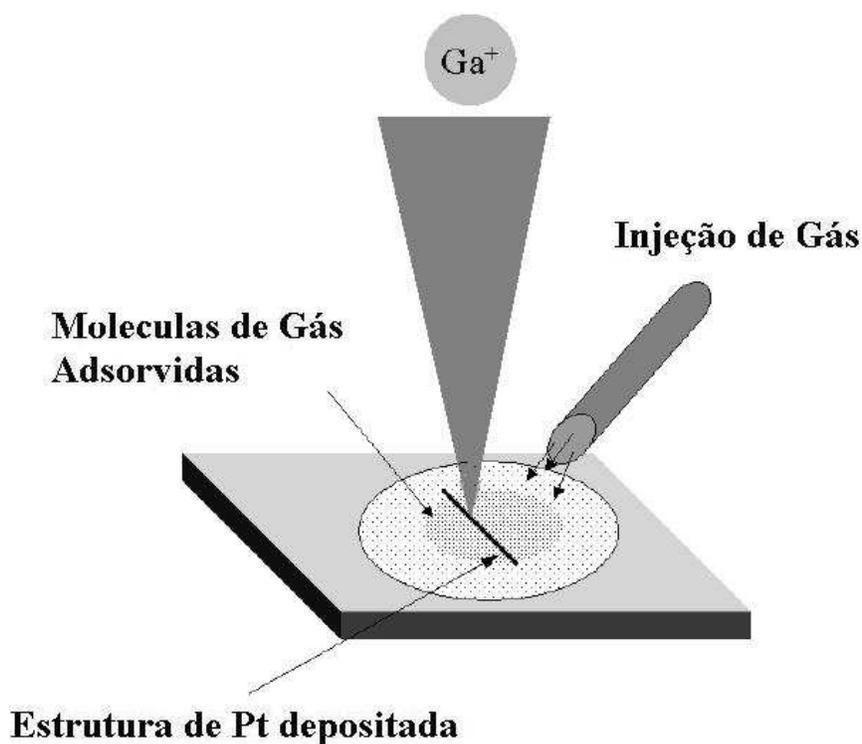


Figura 3.8 Esquema para a deposição de metais por FIB.

3.6.4 Instrumentação

O modelo do sistema FIB usado em nossos experimentos é um Duplo Feixe da FEI Co. (modelo Nova 200 Nanolab). Este sistema combina uma coluna FIB de alta resolução, equipado com uma fonte de íons de metal Ga (LMIS), com um microscópio eletrônico de varredura. A coluna tipo Magnum do FIB trabalha com uma fonte LMIS de íons de Ga^+ em 30KV e um diâmetro de feixe mínimo de 7nm em 30KV; a faixa de corrente de sonda varia de 1pA ate 20nA. O gás precursor $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$ tem sido usado para produzir o filme de Pt. A coluna MEV é de alta resolução com uma fonte por emissão de campo, que opera em voltagens de aceleração de 200eV até 30KeV, faixa de corrente de sonda de 1pA – 50nA; com resolução menor que 2nm sobre uma larga faixa de energia e a distância de trabalho coincidente com FIB de 5 mm [13]. A Fig. 3.9 mostra uma foto do equipamento FIB/MEV utilizado, que fica no laboratório do CCS-UNICAMP.



Figura 3.9 Sistema *Dual-Beam system* FEI modelo NOVA 200 Nanolab da FEI Co.

3.6.5 Deposição de nano contatos usando FIB/FEB

Vários grupos vêm usando FIB para deposição de Pt diretamente para formar contatos elétricos em nanotubos de carbono [14]. Neste trabalho temos usado duas diferentes estruturas (estruturas A e B) de contatos metálicos, diferenciando o modo de fabricação das nano-trilhas a fim de formar estruturas de 4 contatos para medidas de 4 terminais. Imagens MEV das micro-nano estruturas de contatos fabricadas (FIB/FEB) neste trabalho são mostradas na Fig. 3.10.

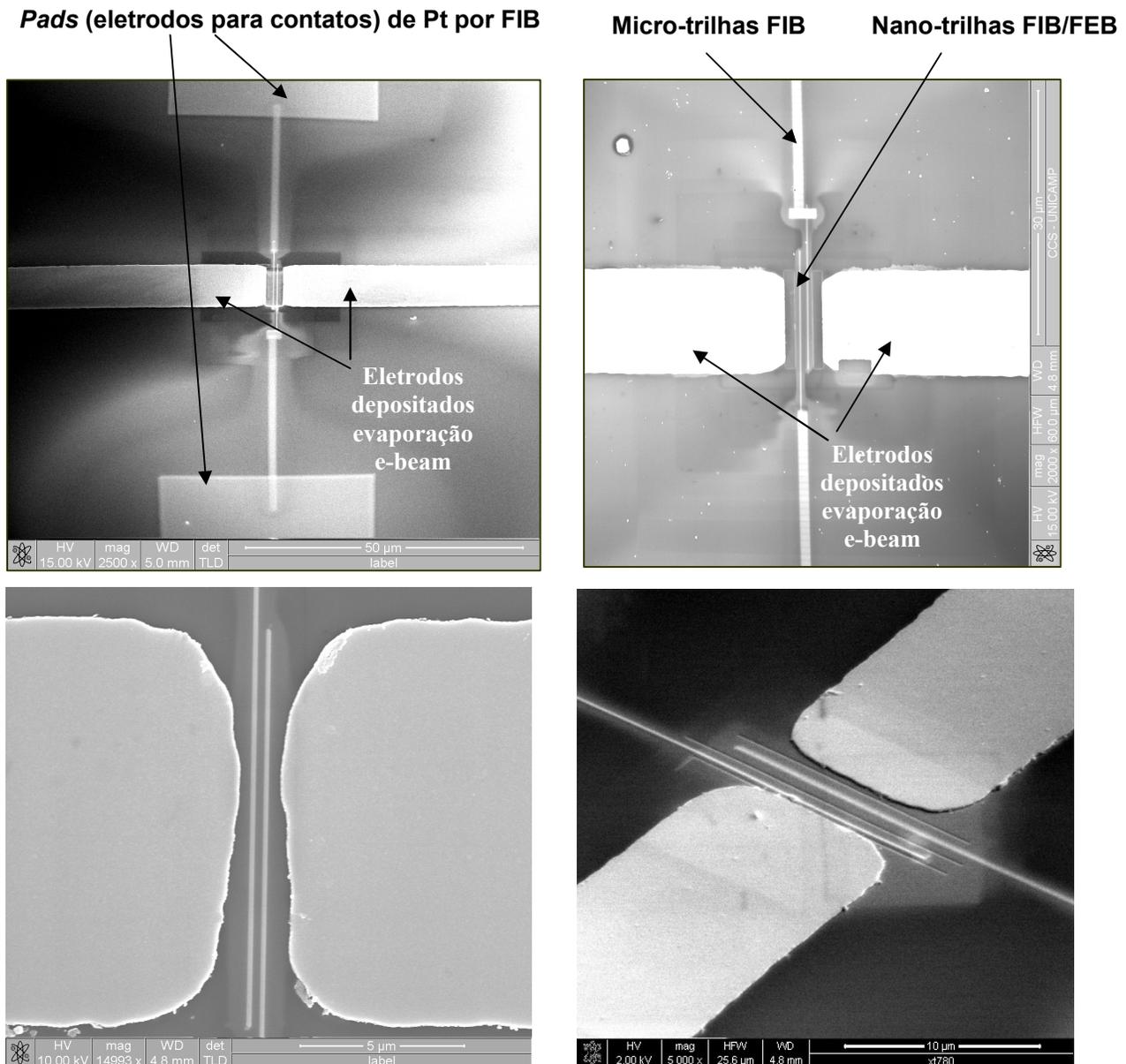


Figura 3.10 Imagens MEV da estrutura de micro-nano contatos fabricados por FIB/FEB.

Na estrutura A, os NTCs foram depositados pelo método de dieletroforese (DEF) fazendo ponte sobre os 4 contatos pré-fabricados (2 micro-eletrodos externos de Au ou Pd e 2 nano-eletrodos internos fabricados por FIB). Na estrutura B, os NTCs foram depositados primeiramente por DEF entre os 2 micro-eletrodos e depois foram fabricadas dois nano-eletrodos de Pt por cima dos NTCs.

Tanto na estrutura A quanto na estrutura B foram fabricadas por FIB os *pads* quadrados de Pt de 40x40 μ m com espessuras de 100nm, bem como as trilhas de conexões (micro-trilhas) de Pt. A tabela 3.2 mostra as condições do processo de fabricação do micro-nano contatos usando FIB/FEB junto com as dimensões.

Tabela 3.2 Valores dos parâmetros FIB/FEB para o processo da fabricação dos nano contatos.

<i>Pads</i> quadrados FIB	Voltagem de aceleração	Corrente de feixe	Tempo de deposição	Tempo de exposição (<i>Dwell time</i>)
40x40μm espessura: 100nm	30KV	1 nA	10 min	200ns
		0,5 nA	21 min	200ns
		0,3 nA	31 min	200ns
Trilhas grossas FIB	Voltagem de aceleração	Corrente de feixe	Tempo de deposição	<i>Dwell time</i>
Largura: 0,5-1 μm Comprimento:30 μm Espessura: 100nm	30KV	10 pA	20 min	200ns
		30 pA	3 min	200ns
		0,5 nA	20 seg	200ns
Trilhas finas FIB	Voltagem de aceleração	Corrente de feixe	Tempo de deposição	<i>Dwell time</i>
Largura: 50 – 60nm	30KV	10 pA	10 min	200ns
Comprimento: ~15 μm		50 pA	3 min	200ns
Espessura: 100nm		30 pA	34 seg	200ns
		0,1 nA	8 seg	200ns
Trilhas finas feixe de elétrons	Voltagem de aceleração	Corrente de feixe	Tempo de deposição	<i>Dwell time</i>
Largura: 80 μm Comprimento: 3 μm Espessura: 20 nm	30KV	25 pA	30 seg	200ns

As resistências (R_{2t}) das estruturas de Pt (*pads* e trilhas) feitas com FIB e FEB foram determinadas a partir de medidas da resistividade de quatro terminais [15]. A Tabela 3.3 mostra os resultados obtidos:

Tabela 3.3 Parâmetros característicos das estruturas metálicas feitas com FIB/FEB.

Eletrodos	Comprimento (μm)	Largura	Espessura (nm)	Resistividade ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Resistência
Pads –FIB	40	40 μm	100	$8,3 \times 10^{-4}$	83 Ω
Trilhas grossas-FIB	30	1	100		2,5K Ω
Trilhas finas FIB	15	60nm	100nm		20,7K Ω
Trilhas finas -FEB	3	80	20nm	$\sim 10^{-2}$	$\sim 180\text{K}\Omega$

Segundo T. Tão [16], esse filme de platina é composto por 46% de platina, 24% de carbono, 28% de gálio e 2% de oxigênio, e sua resistividade varia de $0,7 - 7 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$. Assim, é provável que a elevada resistividade apresentada pela Pt depositada, em relação à Pt *bulk* ($0,1 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$) seja devido à contaminação com C e Ga. Contudo, a resistência dos *pads* e trilhas de Pt das estruturas feitas com FIB/FEB (Tabela-2) são muito menores que a impedância do medidor de tensão ($\sim \text{M}\Omega$) o qual não vai influenciar na medida de quatro terminais.

3.7 O material de MWNTs e SWNTs

Inicialmente, foram usados nanotubos sintetizados pela técnica de CVD a pressão atmosférica (APCVD) com o objetivo de testar a conectividade com as estruturas de micro-eletrodos. Esses nanotubos são nomeados como MW-CCS e eles foram crescidos sobre um substrato de Si (tipo- n) com camada de óxido de silício (SiO_2) de 50nm de espessura formando um filme de nanotubos. As condições de crescimento foram: temperatura de 950°C utilizando filmes de Ni de 6nm como catalisadores e uma razão de gás $\text{H}_2/\text{CH}_4 = 4:1$

e 16:1. Observou-se uma elevada densidade de nanotubos com o aumento da concentração de metano. A Fig. 3.11 mostra uma imagem MEV de um filme de MWNTs típico crescido nessas condições. Tal condição levou a nanotubos de até 4 μm e, em muitos casos, os diâmetros ficaram na faixa de 20 a 80 nm.

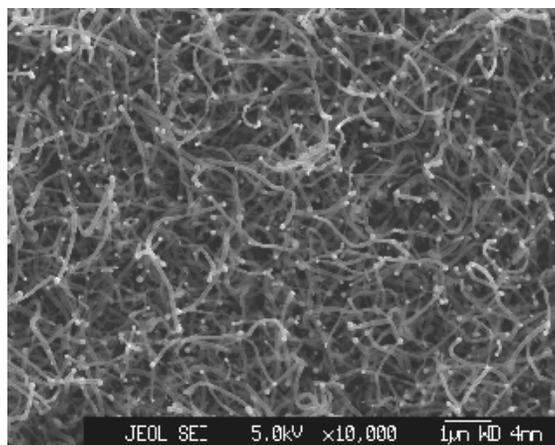


Figura 3.11 Imagem MEV de alta densidade de MWNTs crescidos por APCVD a partir de um filme de Ni e razão de gás $\text{H}_2:\text{CH}_4 = 8:1$.

Nanotubos de paredes múltiplas (MWNTs) também foram adquiridos da companhia CNT Co. Estes foram produzidos pela técnica de CVD térmico, com pureza de 93%, e nomeados MWLtda. O comprimento varia na faixa de 5 – 10 μm , o diâmetro externo está na faixa de 10 – 30 nm, e o diâmetro interno menor de 10 nm. As imagens por microscopia de elétrons de transmissão (TEM) mostradas na Fig. 3.12 indicam que os nanotubos são constituídos por cerca de 15 a 20 paredes gráficas. Algumas outras imagens (Fig. 3.12 b e c) apresentaram defeitos nas paredes externas provavelmente devido ao tratamento por ultra-som.

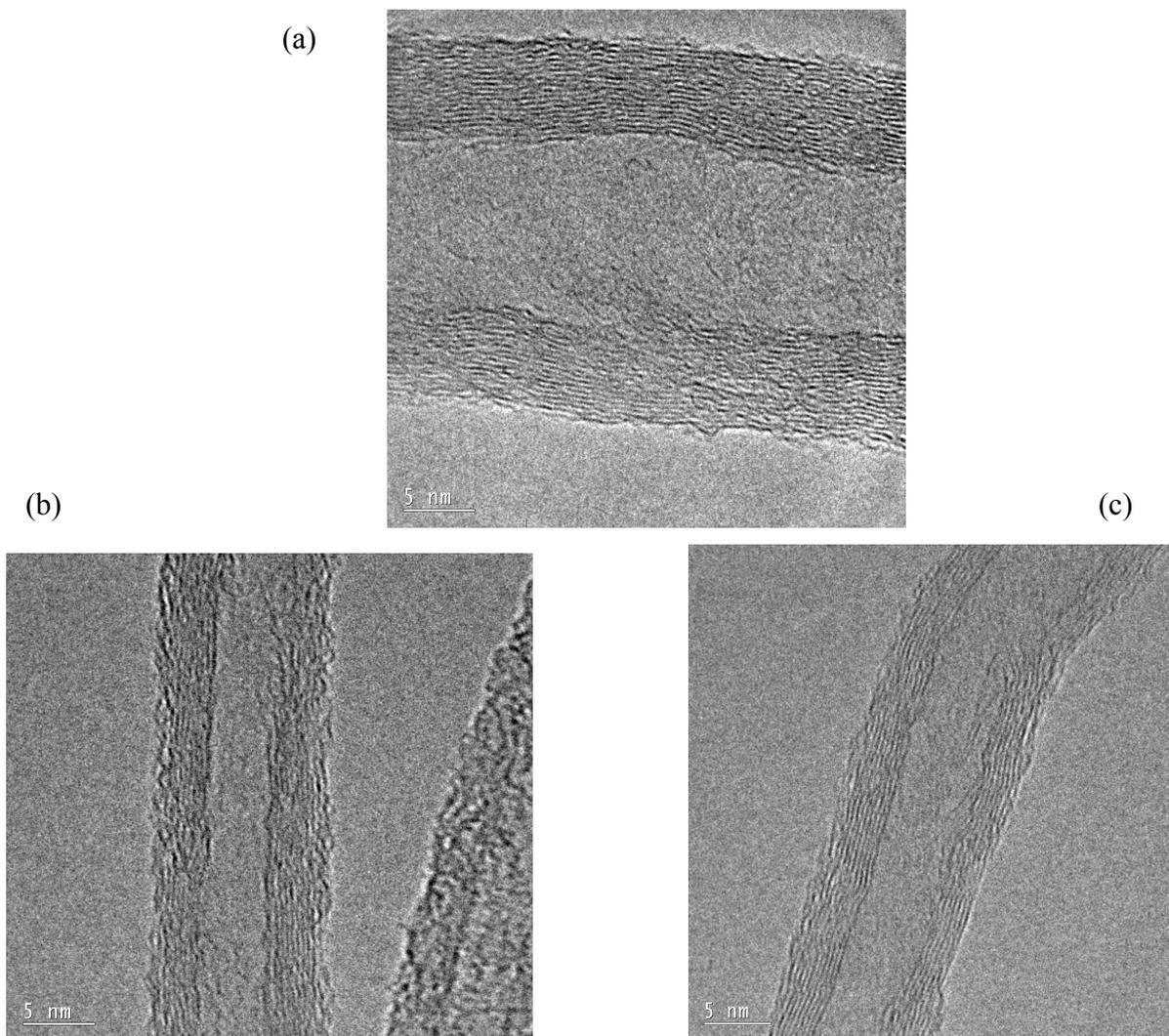


Figura 3.12 Imagens TEM de uma seção dos MWNTs.

A Fig. 3.13 mostra o espectro Raman de um filme de MWNTs depositado em cima de um substrato de vidro, a partir da solução com surfactante SDS (ver Capítulo 4 para a preparação da suspensão de MWNTs em SDS). Segundo a literatura [17], as duas bandas mais intensas (a banda D e a banda G) têm posição geralmente nas faixas de $1330\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ e $1550\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Para nossa amostra de MWNTs gotejada num substrato de vidro, observam-se os picos D e G em 1364 cm^{-1} e 1588 cm^{-1} . A razão da intensidade da banda D e da banda G (I_D/I_G) caracteriza a qualidade da amostra de MWNTs, ou seja, o grau de grafitação (cristalinidade) das camadas do MWNT. A partir de nosso

espectro Raman, foi medida a razão $I_D/I_G=0,65$, comparável com a razão $I_D/I_G=0,4$ para o grafite HOPG [18].

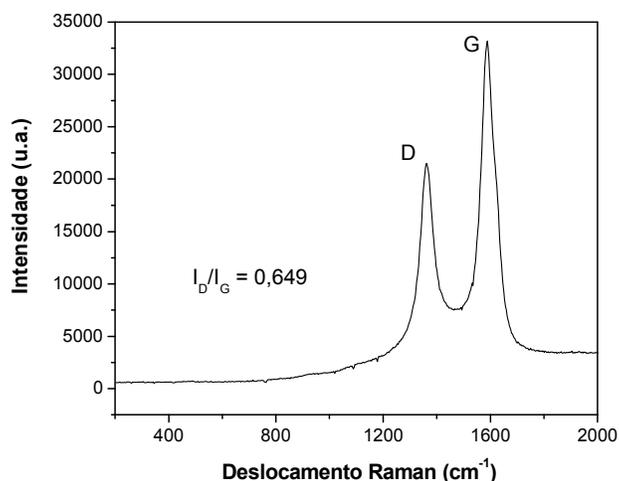


Figura 3.13 Espectro Raman de um filme de MWNTs (CNT Co. LTd) depositado sobre um substrato de vidro.

Os nanotubos de parede única, usados neste trabalho, foram adquiridos do Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. Estes foram produzidos pela técnica de arco elétrico usando um catalisador com uma razão atômica 1:1 de Co/Ni. O material foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão e as imagens (Fig. 3.14) mostraram a presença de nanopartículas metálicas bem como feixes de SWNTs com diâmetros médios da ordem de 10 a 20 nm. No Capítulo 4 desenvolvemos um método simples para purificar estes nanotubos.

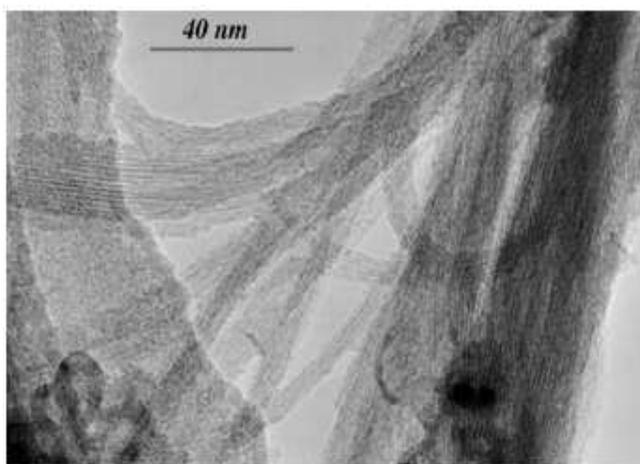


Figura 3.14 Micrografia TEM de pó de SWNTs purificados no LN/DF/UFMG.

Espectros Raman também foram obtidos para um filme de SWNTs depositado com uma gota de suspensão aquosa com SDS sobre um substrato de vidro. Os nanotubos foram purificados previamente pelo processo de ultra-som e de ultra-centrifugação. O espectro da Fig. 3.15, mostra duas regiões fundamentais: a região de baixa frequência RBM (*radial breathing mode* ou modo de respiração radial) ao redor de 180 cm^{-1} , correspondente às vibrações dos átomos de carbono na direção radial; e a região de altas energias correspondentes aos modos D e G (G^+ , G^-) sendo G^+ mais intenso. Os picos G^- e G^+ estão localizados em 1570 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} respectivamente. Estes modos, chamados modos tangenciais (TM), correspondem ao modo estiramento dos átomos de carbono no plano de grafite. O espectro apresenta ainda um pico largo em $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ associado com à banda D induzido de desordem.

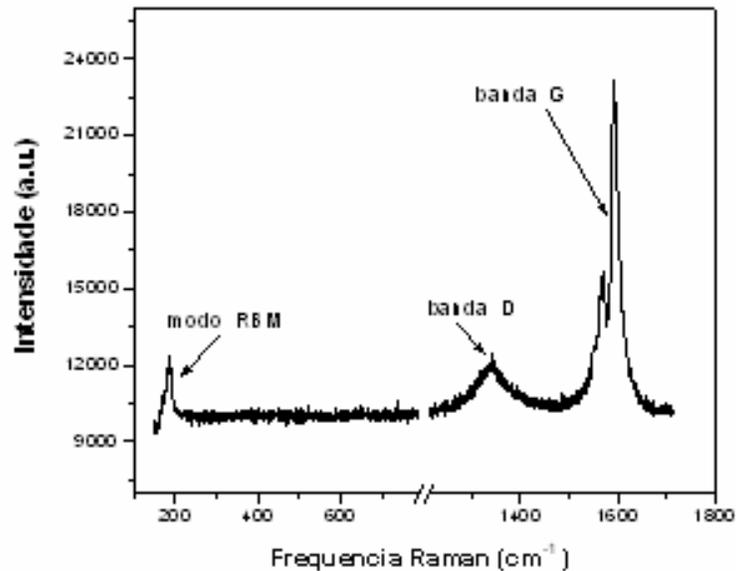


Figura 3.15 Espectro Raman de feixes de SWNTs ($\lambda=514\text{nm}$).

3.8 Depositando os NTCs sobre os micro-eletrodos

O primeiro passo para depositar os NTC entre os eletrodos é separar os agregados em nanotubos isolados. Para fazer isto, dois enfoques foram realizados: o primeiro enfoque foi feito somente com os MW-CCS, onde um filme de nanotubos crescidos por CVD foi disperso em álcool isopropílico (IPA). A mistura de NTC/solvente é tratada com um banho de ultra-som (Branson, 130W de potencia e 40KHz.) por um tempo de 15 minutos. Em seguida, uma micro-pipeta (DIGIPET) é usada para colocar uma pequena gota entre os eletrodos com o objetivo de que os nanotubos façam pontes entre esses eletrodos. Após a evaporação da gota, o *chip* com os eletrodos é enxaguado com IPA e, em seguida secado com um jato de nitrogênio. Uma imagem MEV de um feixe (*bundle*) de MWNT típico conectando aos eletrodos é mostrado na Fig. 3.16(a). A grande maioria dos nanotubos depositados por este método ficou na forma de rede entrelaçadas entre os eletrodos. Nos primeiros experimentos tínhamos dispersado um filme de MWNT crescidos por CVD em surfactante Triton X-100 e depositado um nanotubo individual em um par de eletrodos, como se mostra na Fig. 3.16(b).

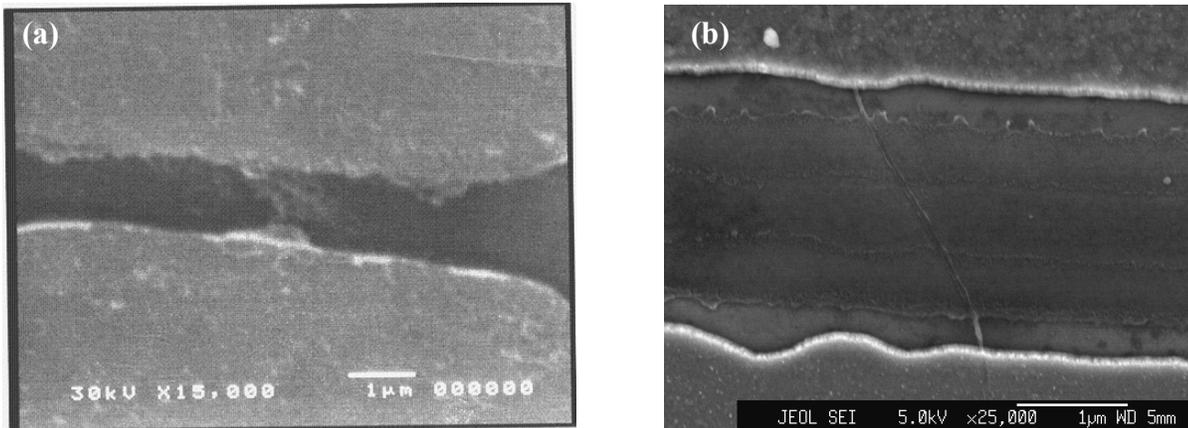


Figura 3.16 Imagens MEV de MWNT do CCS depositados entre eletrodos Ti/Au usando (a) solvente IPA e (b) o surfactante Triton X-100.

No segundo enfoque para dispersar nanotubos foi usada uma solução aquosa de surfactante SDS. Nesse enfoque são tratados somente os MWLtda e os SWNTs da UFMG. Para a deposição nos eletrodos foi empregado o método de dielectroforese que deposita de uma maneira controlada nanotubos individuais alinhados ou feixes orientados. O método será descrito detalhadamente no Capítulo 4.

Referências

- [1] A. C. Seabra, “*Litografia para Microeletrônica*”, disponível em <<http://www.lsi.usp.br/~acseabra/pos/5838.html>>
- [2] D.S. de Lara, L.O. de Saraiva Ferreira, and J.W. Swart, “*Advances in the Process and in the methodology of emulsion optical masks elaboration*”, SBMicro - 2003.
- [3] Manual Karl Suss MBJ3 Standart, CCS – UNICAMP
- [4] Manual do analisador de parâmetros elétricos, marca Hewlett-Packard (HP) modelo 4145B, CCS – UNICAMP.
- [5] J.I. Goldstein, “*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*”, Plenum Press, New York-London, 1992.
- [6] “*Infrared and Raman Spectroscopy*”, Edited by Bernhard Shradler, Edition VCH Germany – New York. 1995

- [7] S. Smith, A.J. Walton, S. Bond, A.W.S. Ross, J.T.M. Stevenson, and, A.M. Gundlach, IEEE Trans. Semiconductor Manufact., Vol.16, pp.199-206 (2003)
- [8] M.S.H. Go, “*Focused Ion Beam fabrication of junctions in the Charge Density Wave Conductor NbSe₃*”, Tese de mestrado, Univ. of technology Delft. Delft, Holanda, 2001.
- [9] T. Nagase, K. Gamo, T. Kubota, S. Mashiko, “*Maskless fabrication of nanoelectrode structures with nanogaps by using Ga focused ions beams*”. Microelectronic Engineering 78-79, 253-259 (2005)
- [10] M. Natasi, J.W. Mayer, and J.K. Hirvonen, *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 218-250 (1996)
- [11] T. Tao, J.S. Ro, J. Melngailis, Z. Xue, and H.D. Kaesz, J. Vac. Sci. Technol. B 8(6), 1826 (1990).
- [12] Dong-Su Ko, Yong Min Park, Sung-Dae Kim, Young-Woon Kim, “*Effective Removal of Ga Residue From Focude Íon Beam Using a Plasma Clear*”, Ultramicroscopy 107, pp 369-373 (2007).
- [13] Manual do equipamento FIB CCS-UNICAMP.
- [14] J. Ziroff, G. Agnello, J. Rullan, K. Dovidenko, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 772 (2003) Materials Research Society.
- [15] M.M.da Silva, Tese de Mestrado FEEC-UNICAMP
- [16] T. Tao, J. Sang Ho and J. Melngailis, J. Vac Sci Technol B 8 (6) pp. 1826-1829 (1990).
- [17] A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, New Journal of Physics 5, 139.1-139.17 (2003)
- [18] K. Nakamura, M. Fujitsuka, and M. Kitajima, Physical Rev. B, 41, 12260 (1990).

Deposição controlada de nanotubos de carbono sobre eletrodos metálicos

4.1 Introdução

Desde a sua descoberta, os nanotubos de carbono têm sido estudados extensamente tanto teoricamente quanto experimentalmente. Devido às propriedades extraordinárias dos nanotubos, existe um grande potencial de aplicações como componentes em dispositivos eletrônicos e em sensores. Entretanto, um dos principais problemas é a dificuldade de fazer conexões entre os NTCs e os eletrodos, ou seja, posicioná-los e contatá-los numa maneira controlável. Vários métodos podem ser usados incluindo: (a) espalhando os nanotubos sobre o substrato [1,2], com posterior fabricação dos contatos metálicos por litografia utilizando feixe de elétrons, (b) crescimento dos NTCs pelo processo CVD (*chemical vapor deposition*) catalítico [3] controlando a posição e a direção de crescimento e (c) a deposição seletiva de NTCs sobre as superfícies ativadas quimicamente [4,5]. Para aplicações práticas em dispositivos, o alinhamento dos NTCs entre os eletrodos é crucial. Um método relativamente simples para atingir este objetivo é a dieletroforese (DEF), onde um par de eletrodos é utilizado para produzir um campo elétrico não homogêneo e localizado, que atrai e alinha os nanotubos [6]. Este método permite a deposição de NTCs individuais [7] e redes de SWNTs e MWNTs [8,9] que recentemente têm mostrado características interessantes para aplicações variadas.

Neste capítulo descreveremos o desenvolvimento e a otimização do processo que permite alinhar e depositar, de uma maneira controlável e reproduzível, NTCs entre dois micro-eletrodos usando o método de dieletroforese. A Seção 4.2 apresenta uma revisão de alguns aspectos teóricos sobre o fenômeno físico de dieletroforese apontando sobre os parâmetros que influenciam na deposição dos MWNTs e dos SWNTs. Na Seção 4.3, apresentamos um estudo das condições ótimas do processo de dieletroforese para a deposição de MWNTs (rede ou individuais) sobre um par de micro-eletrodos. Condições para a deposição

dieletróforética de feixes (ou *bundles*, em inglês) individuais de SWNTs são apresentadas na Seção 4.4. Vale ressaltar que a característica mais destacável do processo DEF é a possibilidade da separação de SWNTs metálicos e semicondutores.

4.2. Aspectos teóricos de dieletróforese em NTCs

Quando uma partícula dielétrica polarizável está submetida num campo elétrico não uniforme, um momento dipolar é induzido nela (Fig. 4.1). A força devido à interação entre o campo elétrico e o momento dipolar pode ser aproximada pela expansão da série de Taylor, depreciando os termos de segunda ordem e mais altos :

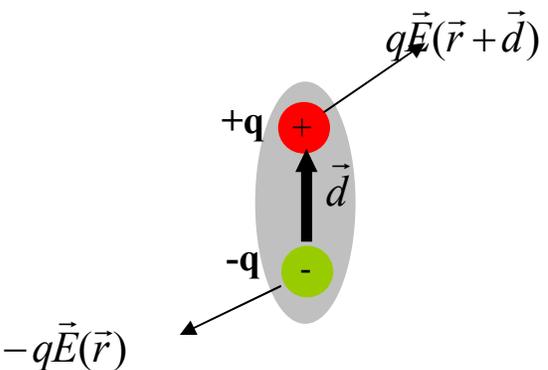
$$\begin{aligned}
 \vec{F} &= q \cdot \vec{E}(\vec{r} + \vec{d}) - q \cdot \vec{E}(\vec{r}) \\
 \vec{E}(\vec{r} + \vec{d}) &= \vec{E}(\vec{r}) + d \cdot \nabla \vec{E}(\vec{r}) + \dots \\
 \vec{F} &= (q \cdot d) \nabla \vec{E}(\vec{r}) + \dots \\
 \vec{F} &\cong \vec{p} \cdot \nabla \vec{E}
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$


Figura 4.1 Partícula em um campo elétrico não uniforme.

onde \vec{E} é o campo elétrico e $\vec{p} = q \cdot \vec{d}$ é o momento dipolar induzido. O fenômeno entendido como o movimento do objeto relativo ao meio como resultado da polarização produzida pelo campo elétrico não homogêneo é nomeado como dieletróforese [10]. A exclusão dos termos de ordem superior significa que a aproximação do momento dipolar é válida quando as partículas são pequenas comparadas às variações no campo elétrico. Se a partícula é mais polarizável que o meio circundante, o dipolo se alinha com o campo e a força atua ao longo do gradiente do campo na direção do campo mais intenso. Este efeito é chamado dieletróforese positiva, como se mostra na Fig. 4.2. Se a partícula é menos polarizável que o meio circundante, o dipolo se alinha contra o campo e a partícula será repelida da região de campo alto, e o efeito se chama dieletróforese negativa. A força depende do dipolo induzido

e não é afetada pela direção do campo elétrico, respondendo apenas ao gradiente do campo.

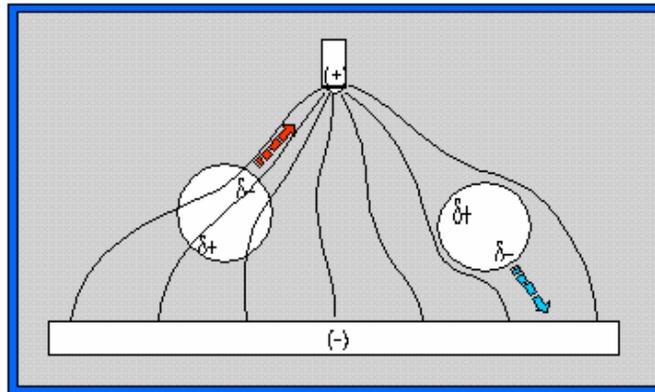


Figura 4.2 Esquema do fenômeno de dielectroforese. A partícula da esquerda é mais polarizável que a partícula na direita.

Posto que a direção do campo seja irrelevante, esta força pode ser gerada também com campos elétricos alternantes (AC), que têm a vantagem de reduzir a zero qualquer força eletroforética (devido à carga resultante na partícula). A força dielectroforética é diferente da força eletroforética, sendo a primeira induzida pela polarizabilidade da partícula circundada pelo campo elétrico não homogêneo, enquanto que a força eletroforética surge da força eletrostática pelos campos AC e DC entre os eletrodos e as partículas carregadas [10].

Durante a manipulação por dielectroforese dos NTCs, a força total que atua sobre um NTC é a soma de várias forças independentes [11]. Desprezando a força gravitacional, as três principais forças são: a força DEF, a força viscosa e a força eletro-térmica. Para outras pequenas partículas com seus volumes compatíveis aos NTCs, os efeitos térmicos podem dominar. Entretanto, a alta polarizabilidade dos NTCs faz com que a força DEF suficientemente grande determine o movimento próximo aos *gaps* dos eletrodos. Assim, as deposições entre as bordas dos eletrodos adjacentes são dominadas pela força DEF. Este fato é ilustrado na Fig. 4.3 para um objeto alongado como um nanotubo de carbono, que é alinhado com as linhas de campo elétrico e se desloca perpendicularmente às linhas do campo ao longo do gradiente.

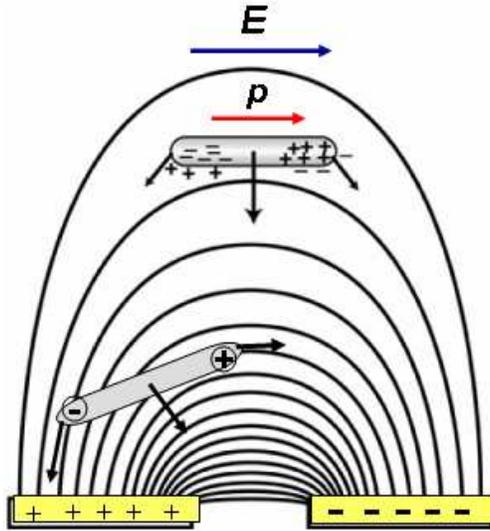


Figura 4.3 Desenho esquemático de um NTC submetido à força dieletroforética.

No caso do campo elétrico alternante (AC), a direção da força e, portanto, a direção do movimento, serão as mesmas ainda invertendo o campo, devido que o momento dipolar se inverterá também. Para um objeto cilíndrico longo com o eixo alinhado com o campo elétrico, o momento dipolar induzido pode ser derivado, (detalhes na referência [12])

$$\vec{p}(t) = 4\pi\epsilon_m l r^2 K \vec{E}(t) \quad (4.2)$$

onde ϵ_m é a permissividade absoluta do meio, l e r são o comprimento e o raio do NTC, respectivamente, e K é o fator de polarização complexo que depende das permissividades complexas da partícula e do meio via a equação

$$K = \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{3[\epsilon_m^* + (\epsilon_p^* - \epsilon_m^*)L_{//}]} \quad (4.3)$$

onde ϵ_p^* e ϵ_m^* são as permissividades complexas do NTC e do meio respectivamente, enquanto que o fator de despolarização [13] $L_{//}$ é dado por

$$L_{//} \approx \frac{4r^2}{l^2} [\ln(\frac{r}{l}) - 1] \quad (4.4)$$

A componente imaginária da permissividade complexa contém a condutividade, σ , e a frequência angular, ω :

$$\varepsilon^* = \varepsilon - i \frac{\sigma}{\omega} \quad (4.5)$$

Para o caso de um objeto alongado, como o NTC ($r \ll l$), com o eixo longo alinhado com o campo, o fator K se reduz [14],

$$K = \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_m^*} \quad (4.6)$$

Desde que o campo elétrico e o momento dipolar estejam em fase, a força DEF média temporal pode ser deduzida das equações (4.1) e (4.2) obtendo:

$$\langle \vec{F}_{DEF} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \{ \vec{p} \cdot \nabla \vec{E}^* \}$$

$$\langle \vec{F}_{DEF} \rangle = \frac{\pi}{6} r^2 l \varepsilon_m \text{Re} \{ K \} \nabla |\vec{E}_{rms}|^2 \quad (4.7)$$

onde \vec{E}_{rms} é a raiz média quadrática do campo elétrico, $\text{Re}\{K\}$ é a parte real do fator de polarização complexo dada pela seguinte expressão,

$$\text{Re}\{K\} = \frac{\sigma_m (\sigma_p - \sigma_m) + \omega^2 \varepsilon_m (\varepsilon_p - \varepsilon_m)}{\sigma_m^2 + \omega^2 \varepsilon_m^2} \quad (4.8)$$

Baseados nessas equações, as seguintes conclusões podem ser obtidas:

- (i) A força DEF é proporcional ao volume do objeto
- (ii) A força DEF é proporcional à permissividade do meio em suspensão, ε_m .
- (iii) A força DEF depende da frequência do campo elétrico aplicado.
- (iv) A força DEF está dirigida ao longo do gradiente do campo elétrico, ∇E^2 , o qual não está necessariamente alinhado com o campo elétrico, pois o gradiente depende também da geometria dos eletrodos e da voltagem aplicada.

(v) A força DEF depende da grandeza e do sinal do fator de polarização, K . Para um K positivo, a partícula é atraída na direção do máximo da intensidade do campo elétrico (dieletroforese positiva). Para um K negativo, a partícula é atraída ao mínimo da intensidade do campo elétrico (DEF negativa).

4.2.1 Permissividade e condutividade dos NTCs

Em nossos experimentos consideramos MWNTs e SWNTs de vários microns de comprimento dispersos num meio solvente. A Tabela 4.1 compara os valores reportados na literatura [8] da condutividade σ e a constante dielétrica ϵ do meio de suspensão com as correspondentes constantes de MWNTs, m-SWNTs e s-SWNTs (nanotubos de parede única metálicos e semicondutores, respectivamente). Uma alta condutividade dos MWNTs purificados de $\approx 2,22 \times 10^4$ S/m e alta permissividades nos MWNTs e m-SWNTs são próprias desses materiais, embora o comprimento finito e a presença de defeitos resultam em uma permissividade menor. De acordo com a equação (4.8), a parte real do fator de polarização K é positiva e então os tubos metálicos sofrem $F_{DEF} > 0$ (DEF positivo). Para os SWNTs semicondutores com uma condutividade intrínseca igual a zero, a força DEF seria negativa em qualquer frequência. No entanto uma condutância superficial aparece devido à formação de uma dupla camada elétrica na superfície do tubo (o valor obtido da Ref. [15] é $\sigma_t = (0,35 \pm 0,1)$ S/m).

Tabela 4.1 Constantes σ e ϵ dos MWNTs e SWNTs e alguns meios de suspensão mais usados.

	MWNTs	s-SWNT	m-SWNT	IPA	SDS	DMF	Etanol
σ	$2,22 \times 10^4$ S/m	0,35 S/m	10^8 S/m	6μ S/m	0,125 S/m	Sem dados	Sem dados
ϵ	$10\ 000 \epsilon_0$	$(2-5) \epsilon_0$	$1000 \epsilon_0$	$18,6 \epsilon_0$	$80 \epsilon_0$	$39 \epsilon_0$	$20 \epsilon_0$

4.2.2 Força DEF dependente da frequência em SWNTs

A grandeza e a direção da força DEF são determinadas principalmente por $\text{Re}\{K\}$ (ver Eq. (4.8)). Para frequências baixas, a direção da força é determinada pela condutividade do SWNT e do meio da solução, enquanto em altas frequências, a força DEF é determinada pela permissividade do nanotubo em relação ao meio. Devido às diferentes propriedades, o m-SWNT sempre experimenta uma força DEF positiva (apontando para o campo elétrico mais elevado), enquanto para s-SWNT a força DEF se torna negativa com o aumento da frequência. SWNTs semicondutores em soluções IPA/SDS experimentam DEF negativa em frequências relativamente altas. Como a grandeza de $\text{Re}\{K\}$ é muito maior para m-SWNT que para s-SWNT, a força DEF também será muito maior em m-SWNTs que em s-SWNTs. Desta maneira, os m-SWNTs devem dominar o movimento de um feixe de SWNT, composto de dois tipos de nanotubos. Portanto, dieletroforese em frequência de campo elétrico alto permite separar SWNTs metálicos de semicondutores devido ao sinal diferente da força dieletroforética. Em baixas frequências, o processo de dieletroforese pode ser usado para deposição seletiva (predominantemente, dos tubos metálicos).

4.3 Deposição de MWNTs alinhados por dieletroforese AC

Os nanotubos de paredes múltiplas usados para realizar estas experiências foram adquiridos da companhia CNT Co. LTD. e denominados MWLtda. Este material foi produzido pela técnica de CVD térmico. A caracterização de fábrica informa uma pureza de 93%, bem como comprimentos e diâmetros que variam na de 5 – 10 μm e 10 – 30nm, respectivamente. A Fig.4.4 mostra um esquema do procedimento para fixação dos nanotubos desde a preparação da suspensão até a caracterização dos nanotubos.

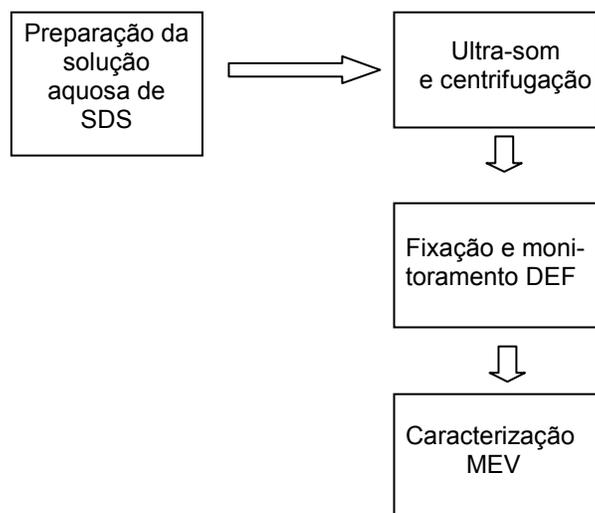


Figura 4.4 Diagrama de fluxo para o processo de deposição dos NTCs.

4.3.1 Suspensão de MWNTs

A fim de obter uma suspensão estável de nanotubos separados, usamos um surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio, SDS ($\text{Na}^+\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-$), dissolvido em água [16]. As moléculas de SDS são absorvidas ao redor da parede do tubo externo (superfície dos nanotubos) formando uma camada chamada *miscelle*, e criando uma distribuição de cargas negativas que previne sua aglomeração e induz suspensões estáveis em água. Uma simulação dinâmica molecular das moléculas de surfactante absorvidas nos nanotubos é mostrada na Fig. 4.5. As moléculas de SDS podem ser orientadas perpendicularmente à superfície do nanotubo, formando uma monocamada [17]. Neste modelo, a parte hidrofóbica do SDS é absorvida na superfície gráfica perpendicularmente a esta devido à interação de van der Waals, e a parte hidrofílica do surfactante é orientada na direção da fase aquosa realçando a suspensão na solução aquosa. No entanto, outros arranjos das moléculas do surfactante em relação aos nanotubos são possíveis [17].

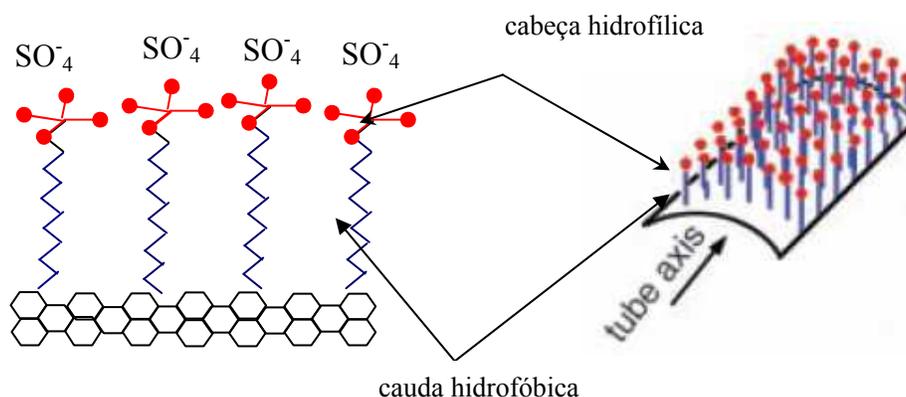


Figura 4.5 Possível organização das moléculas de SDS absorvidas perpendicularmente à superfície do nanotubo [17].

Em seguida enfocamos a suspensão coloidal dos nanotubos com SDS estabilizado em água utilizando quatro vezes a concentração micelar crítica (CMC), onde a CMC de SDS é igual a 2,5 g/L.

As suspensões de nanotubos empregadas neste trabalho foram preparadas seguindo dois procedimentos [18].

1) 2g de SDS (Labsynth, 90% de pureza) foram dissolvidos em 200 mL de água deionizada (DI, 18MΩ.cm) correspondendo a uma solução de 1 % em massa de SDS. A quantidade de SDS, em gramas, para atingir a concentração micelar crítica (CMC) desta solução corresponde a 0,5 g. Em seguida foram adicionado 6 mg de MWNTs e a mistura foi agitada com a ajuda de um agitador magnético durante 1 hora. Após a agitação, a mistura foi tratada com banho de ultra-som (UNIQUE Ltda., modelo USC-1880) com nível de potência de 100W e frequência de 37kHz, por 10 minutos. Durante o processo de ultra-som, os extremos do agregado de MWNTs são desfiados permitindo a absorção adicional da molécula de SDS e facilitando a esfoliação desses agregados de MWNTs em um mecanismo “desintegrado” [16]. Imediatamente após o tratamento por ultra-som, a solução resultante foi centrifugada (Centrifuga Excelsa II modelo 206 BL) numa velocidade de rotação de 5000 rpm por 10 minutos. Observou-se que grandes agregados de nanotubos não dispersos foram decantados no fundo do béquer quando a solução foi deixada em repouso por algumas horas. Finalmente, retirou-se o sobrenadante do béquer que apresentou uma cor cinza mais claro que a solução preta inicial. Por diferenças de peso, a suspensão final de

MWNTs estabilizada por surfactante apresentou uma concentração aproximada de $\sim 0,020$ mg/mL. A suspensão de nanotubos em solução aquosa com surfactante SDS permaneceu estável por alguns meses. Aproximadamente após 3 meses, a solução apresentava alguns agregados de nanotubos sedimentados no fundo do béquer, mas com rápido tratamento por ultra-som re-dispersamos estes aglomerados. A fim de obter baixa concentração de nanotubos na solução, foram feitas duas etapas de diluição na suspensão de 0,020 mg/mL: uma para atingir a concentração de $1 \mu\text{g/mL}$ e a outra para $0,5 \mu\text{g/mL}$.

2) No segundo procedimento, não foi realizada a etapa de centrifugação. O procedimento foi similar ao caso anterior, como segue: num béquer contendo 10mL de água DI ($18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$), colocou-se 1% em massa de surfactante SDS (0,1 g). 1mg de MWNTs foi adicionado à solução e, em seguida, a mistura foi submetida a um banho por ultra-som (Branson, 130W de potencia e 40KHz) durante um tempo de 2-3 minutos. O tratamento por ultra-som pode criar defeitos nas paredes dos nanotubos, além de reduzir seus comprimentos. Assim, neste procedimento os nanotubos foram submetidos a um menor tempo de ultra-som. A concentração da solução resultante foi de $0,1 \text{ mg/mL}$, ainda muito alta para nossos objetivos. Uma etapa de diluição foi realizada nessa solução para atingir concentração baixa até $1 \mu\text{g/mL}$. A concentração de surfactante SDS e os MWNTs foram escolhidos dentro dos limites indicados em estudos por espectroscopia UV-VIS e microscopia eletrônica de transmissão [19]. Nesses estudos sugerem que a razão mínima de nanotubos ao surfactante SDS requerida para alcançar uma dispersão estável varia de 1:5 até 1:10 em massa. Nossas suspensões foram preparadas com as razões de nanotubos para surfactante de 1:100 para a primeira suspensão e de $\sim 1:400$ para a segunda suspensão.

4.3.2 Montagem experimental para a deposição DEF de MWNTs

A Fig. 4.5(a) mostra o diagrama esquemático para a deposição de MWNTs e SWNTs entre os micro-eletrodos usando dieletroforese de campo alternante (AC). Um gerador de funções de baixa impedância é usado para fornecer a tensão AC de forma de onda senoidal (HP 8116 50MHz). O sinal da tensão é monitorado por um osciloscópio (TEKTRONIX TDS 3012). Um resistor foi colocado em série no circuito ($R_L=100\text{M}\Omega$) em alguns casos, visando garantir

a fixação de um MWNT individual (ou *bundle* individual de SWNTs). Nesta situação, devido à redistribuição do potencial entre o resistor e os eletrodos depois da fixação do primeiro nanotubo nos eletrodos, o campo elétrico entre os eletrodos cai para os níveis insuficientes para atrair outros nanotubos. A estrutura de micro-eletrodos usado para estes primeiros experimentos de DEF com MWNTs foram fabricados seguindo o processo descrito na Seção 2 do Capítulo 3. Os eletrodos são compostos por uma camada de 10nm de Ti (camada de aderência com SiO₂) e uma camada de 90 nm de Au revestindo o Ti. Cada *chip* desta estrutura inclui 7 pares de micro-eletrodos com separações de 3, 4, 5, 6, 8, e 10µm, como se mostra na Fig.4.5(b). A geometria dos eletrodos permite usar todos os eletrodos em paralelo ou isolando um deles como foi realizado nesta primeira fase do experimento.

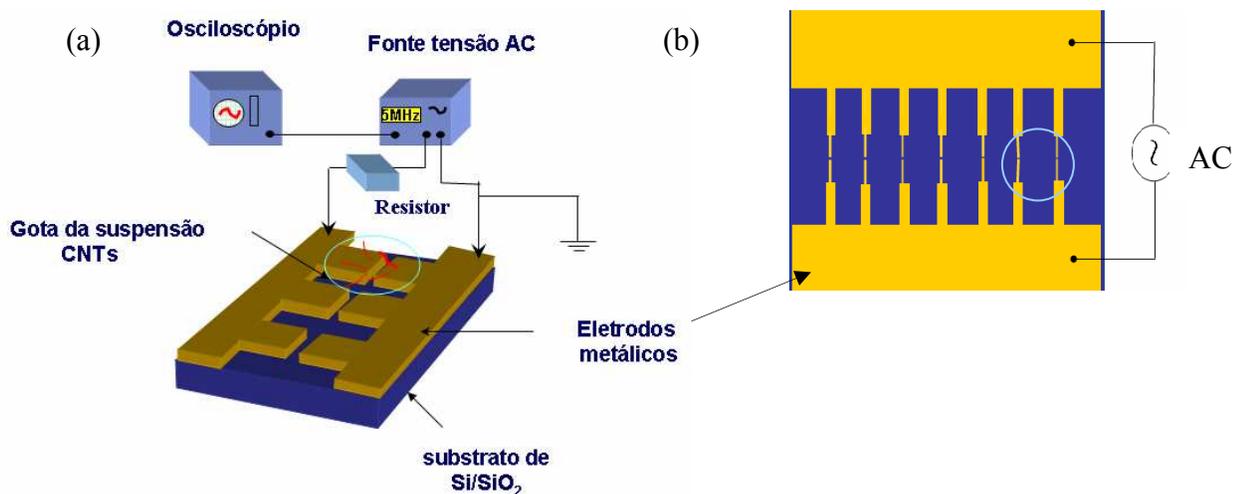


Figura 4.5 (a) Ilustração esquemática do arranjo experimental para a interconexão e alinhamento dos MWNTs usando dieletroforese, (b) Desenho do arranjo de micro-eletrodos com 7 pares de trilhas de separações (de esquerda para direita) de 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10µm.

4.3.3 Deposição de feixes de MWNTs alinhados via DEF-AC

O procedimento de deposição por DEF segue as seguintes etapas:

- Com as micro-ponteiras colocadas acima dos *pads* dos micro-eletrodos, uma gota da suspensão de ~1µL é colocada, utilizando uma micro-pipeta calibrada (DIGIPET).

- Imediatamente, o gerador de funções é ligado para fornecer uma tensão pico a pico (V_{p-p}) de 1-10V numa frequência que varia de 10Hz até 10MHz.
- Após o tempo de aplicação DEF pré-determinado, a estrutura de eletrodos é enxaguada com água DI por ~5 segundos e secada com um fluxo de gás de nitrogênio (N_2).

A montagem dirigida dos nanotubos é realizada ao ar, em condições de temperatura do laboratório (20°C) e pressão normal. A Fig. 4.6 mostra uma representação esquemática do processo de fixação dos nanotubos por dielectroforese.

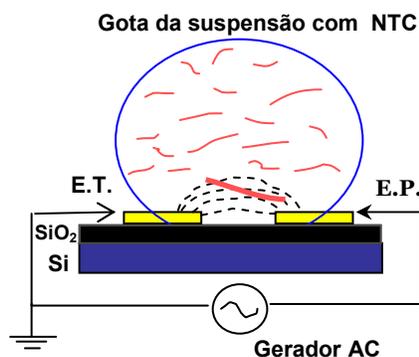


Figura 4.6 Esquema simples de uma seção transversal durante a fixação DEF quando uma gota da suspensão de MWNTs é colocada em cima de um par de eletrodos

Os experimentos do alinhamento com MWNTs foram iniciados depositando filmes de nanotubos. Dispositivos contendo redes alinhadas de nanotubos encontram certas aplicações, tais como eletrônica flexível e sensores. A tensão AC aplicada foi de 10V_{p-p}, a frequência de 1MHz e o tempo de aplicação DEF de 5 minutos. A concentração da solução de NTCs na suspensão com SDS usada foi de 0,020mg/ml. Um exemplo típico é mostrado na imagem MEV da Fig. 4.7(a). Observa-se uma rede de MWNTs alinhados ao longo da direção do campo elétrico e perpendicularmente às bordas dos eletrodos metálicos, fazendo conexão entre os eletrodos. A concentração dos MWNTs nas bordas dos eletrodos é maior que na região central do *gap*, particularmente no eletrodo que foi polarizado na direita. As simulações para visualizar a distribuição do campo elétrico gerado pela geometria dos

micro-eletrodos similar a nossa apresentadas na Ref. [20]. A Fig 4.7(b) mostra a distribuição do campo de forças DEF estimado da equação (4.7), supondo o eixo longo do MWNT paralelo ao campo elétrico instantâneo. Desde que a grandeza do campo elétrico diminui com a altura, a força DEF positiva atrai o MWNT para baixo até as bordas dos eletrodos.

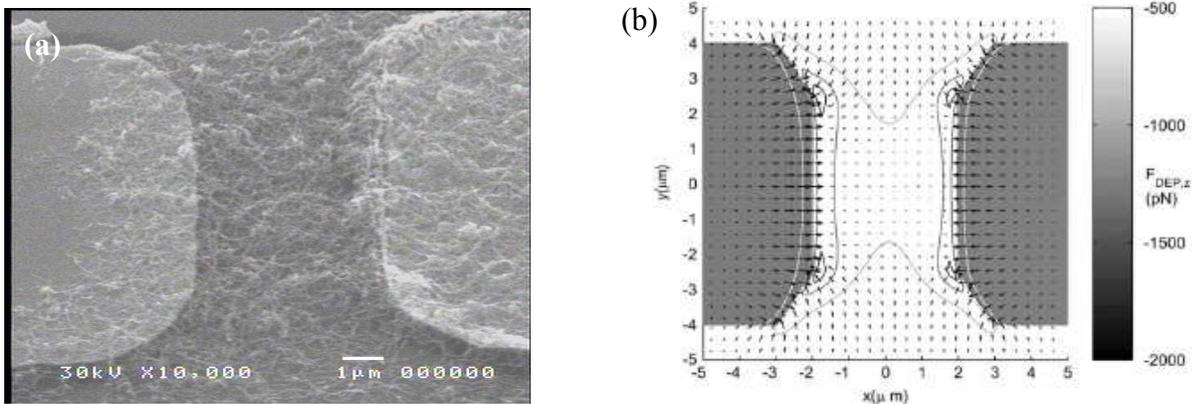


Figura 4.7 (a) Imagem MEV do alinhamento experimental de uma rede de MWNT quando uma tensão AC ($10 V_{p-p}$ em 1MHz) é aplicada, (b) Simulação da força DEF da estrutura de micro-eletrodos [reproduzido de 21].

As forças para baixo são mostradas pelos contornos na Fig.4.7(b) entre os eletrodos e próximo às superfícies dos eletrodos. As forças DEF são significativamente grandes para puxar para baixo os MWNTs e vencer o movimento para acima devido ao efeito eletrotérmico [21]. Quando um nanotubo toca um dos eletrodos, ele compartilha o mesmo potencial que o eletrodo e, assim, o campo elétrico é modificado para que seja maior em sua extremidade livre. Portanto, um outro nanotubo próximo a aquela extremidade livre pode ficar junto dando origem a uma estrutura ramificada que atravessa os eletrodos, formando-se uma conexão entre eles.

4.3.4 O efeito da frequência e a grandeza do campo elétrico AC na deposição DEF de feixes de MWNTs

Os filmes de MWNTs foram depositadas nos eletrodos com separações de 8 ou 10μm, o tempo de aplicação DEF foi fixo em 5 minutos e a concentração dos nanotubos na solução aquosa de SDS foi de 0,020mg/mL. Na Fig. 4.8 são apresentadas micrografias MEV dos

MWNTs depositados em diferentes frequências e amplitudes do campo elétrico AC. Comparando as Figs. 4.8 (b) e (d) observa-se maior concentração de MWNTs alinhados em tensão AC de $10V_{p-p}$ comparado com $2V_{p-p}$. A densidade de MWNTs alinhados diminui com a diminuição da intensidade do campo elétrico, o que sugere que a força eletrostática determina a rapidez para atrair e alinhar os nanotubos.

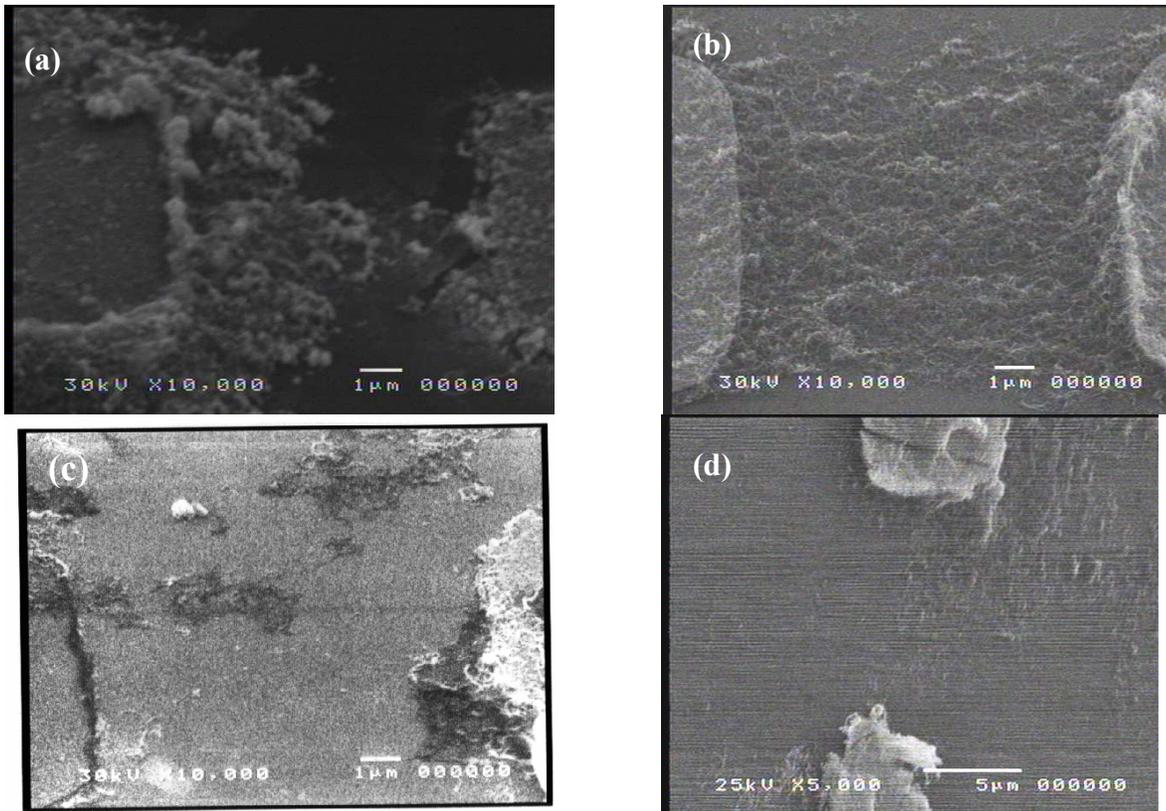


Figura 4.8 Imagens MEV de filmes de MWNTs alinhados. Em (a) $f=500\text{Hz}$, e $10V_{p-p}$, (b) $f=10\text{MHz}$, e $10V_{p-p}$, (c) $f=10\text{Hz}$, e $2V_{p-p}$, (d) $f=10\text{MHz}$, e $2V_{p-p}$.

Medidas elétricas de dois terminais (2-t) é uma forma de caracterizar a qualidade e alinhamento de um filme de MWNTs depositados. A Fig. 4.9 mostra a resistência 2-t medidas para quatro tensões AC (V_{p-p}) diferentes, obtida imediatamente após a deposição dos nanotubos. Os MWNTs foram depositados usando tensões V_{p-p} de 2, 5, 10, e 20V e a frequência foi fixada em 1MHz. A separação entre os eletrodos foi de $10\mu\text{m}$. Observa-se

que a resistência 2-t da rede de MWNT diminui com o aumento da tensão AC aplicada, o que significa uma maior densidade de nanotubos alinhados depositados entre os eletrodos.

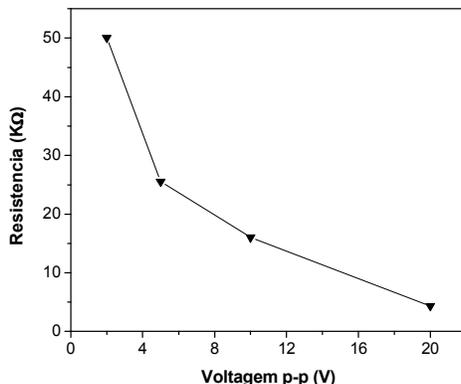


Figura 4.9 Resistências das redes de MWNTs depositadas em função da tensão AC aplicada.

A frequência do campo elétrico tem uma forte influência na orientação dos MWNTs (comparar a Fig.4.8 (b) com (a) e (c)). Assim, observa-se uma predominante deposição de nanopartículas (provavelmente, de carbono amorfo e catalisadores) para frequências baixas (Fig. 4.8 c). Em altas frequências os nanotubos se orientam melhor entre os eletrodos. Portanto, uma vantagem do alinhamento assistido por campo elétrico (DEF) é a possibilidade de purificar os MWNTs assim preparados com relação a outras nanopartículas [6].

A Fig. 4.10 mostra a resistência 2-t medida para 4 frequências DEF diferentes, realizadas imediatamente após a deposição dos nanotubos. As condições do processo DEF foram: $V_{p-p}=10V$, a separação entre os eletrodos $10\mu m$. Observa-se a queda da resistência contínua ($1M\Omega - 1K\Omega$) com a frequência variando na faixa $10KHz-10MHz$. Uma explicação para a diminuição da resistência encontra-se na quantidade de impurezas depositadas em baixas frequências que interferem com a formação de redes alinhadas, e isto pode ser minimizado em altas frequências.

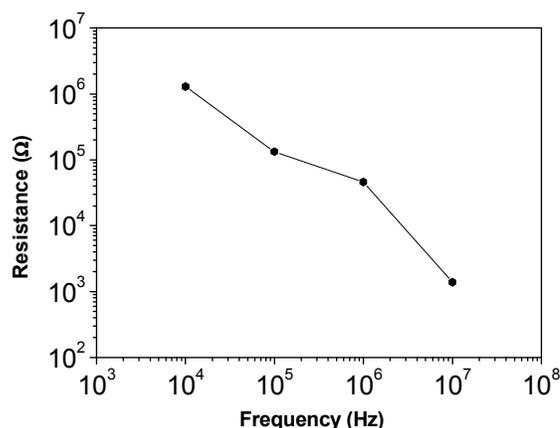


Figura 4.10 Resistência das redes de MWNTs depositadas em função da frequência AC medida após a fixação DEF.

4.3.5 Deposição DEF de MWNTs individuais

Muitas das potenciais aplicações dos NTCs requerem dispositivos baseados em nanotubos individuais. Portanto, é muito importante não apenas alinhar os NTCs na posição desejada mas também controlar o número deles fixados. Isto pode ser alcançado, em certo grau, controlando alguns dos parâmetros do processo de dieletroforese, tais como a grandeza do campo elétrico e o tempo da tensão AC aplicada. A concentração da suspensão de NTCs é uma condição necessária para o alinhamento DEF dos nanotubos individuais, assim, na maior parte deste trabalho utilizou-se suspensões de NTCs com concentrações de 1-2 $\mu\text{g/mL}$.

A frequência foi ajustada em 1MHz (para diminuir a deposição de nanopartículas), o tempo do processo DEF foi fixo em 1 minuto, e a tensão AC V_{p-p} foi variada na faixa de 1 a 10V. As imagens MEV da Fig. 4.11 mostram que o número de MWNTs entre os eletrodos aumenta com a tensão AC, sendo que para $V_{p-p} \leq 2\text{V}$ não há nanotubos fazendo conexões entre os eletrodos. Segundo os dados apresentados, poucos (de 1 a 3) MWNTs poderiam ser conectados entre os eletrodos quando a tensão AC pico a pico aplicada foi de 4-6V com uma frequência fixa de 1MHz. Frequências de 5MHz e 10MHz também foram usadas, com resultados similares.

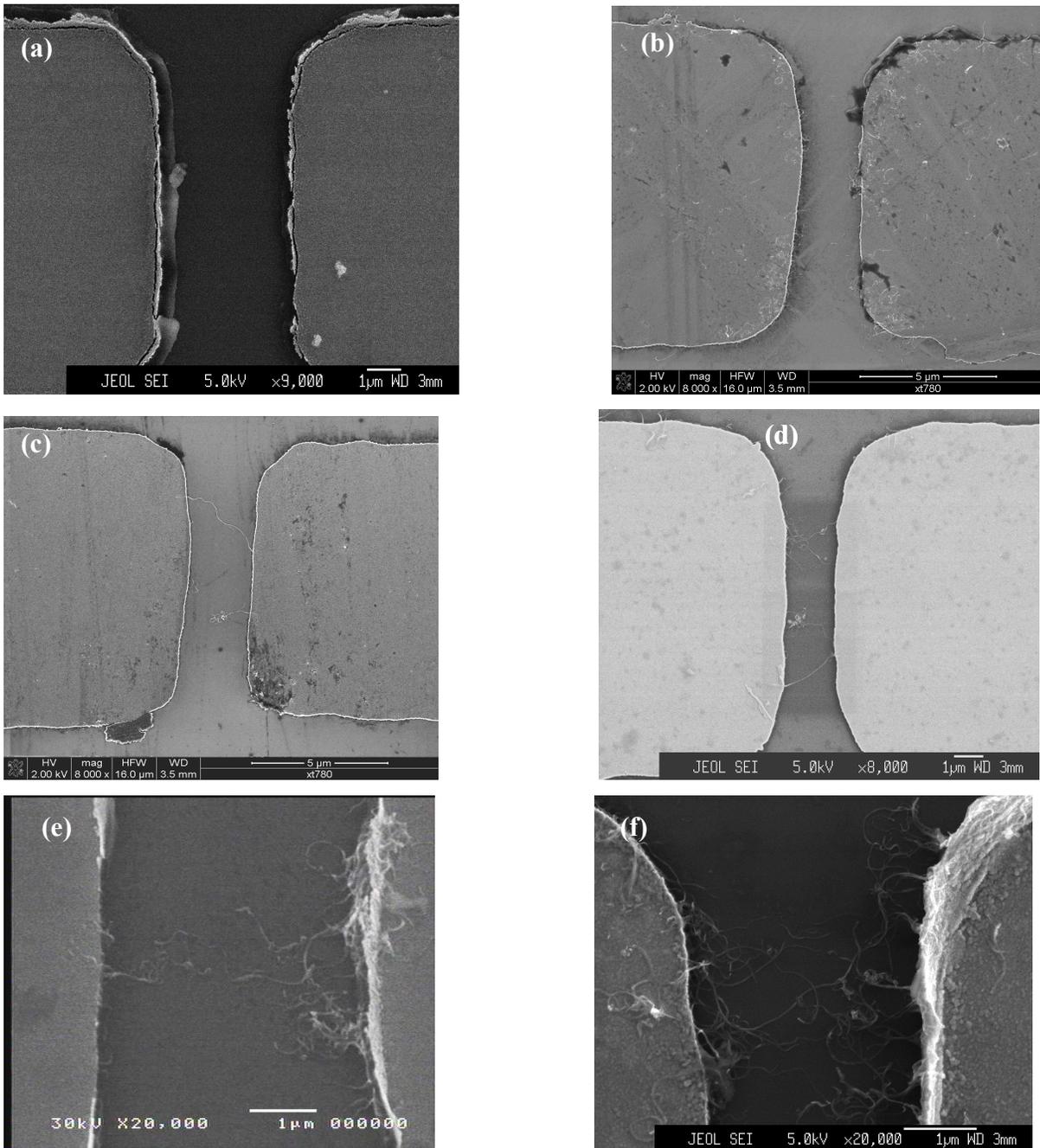


Figura 4.11 Imagens MEV dos MWNTs isolados entre eletrodos em função da amplitude da tensão AC. Observa-se que a densidade de nanotubos aumentou com a intensidade da tensão AC, em (a) $V_{p-p} = 1V$, (b) $V_{p-p} = 2V$, (c) $V_{p-p} = 4V$, (d) $V_{p-p} = 5V$, (e) $V_{p-p} = 6V$ e (f) $V_{p-p} = 10V$.

Em algumas regiões entre os eletrodos, um nanotubo de comprimento menor que a separação entre os eletrodos apresenta outro nanotubo conectado à sua extremidade e

alinhado na direção do campo permitindo a conexão entre os eletrodos, tal como se mostra na Fig. 4.12(a). Em outros casos, após a conexão de uma extremidade do nanotubo com o eletrodo aterrado, ele pode atrair mais nanotubos como mostrado na Fig, 4.12(b). Este fato é devido à alta concentração do campo elétrico no ápice do nanotubo possibilitando que este atraia outro nanotubo e assim, facilitando a interconexão entre os eletrodos.

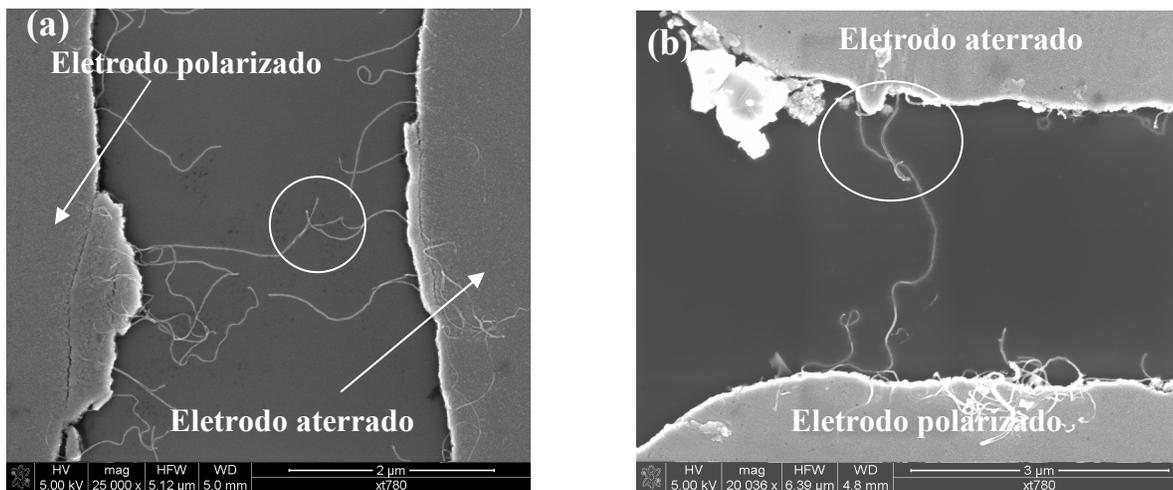


Figura 4.12 Imagens MEV de MWNTs alinhados entre as superfícies dos eletrodos fixados com uma tensão AC de $4V_{p-p}$ e frequência de 10Mhz. (a) Nanotubo curto se encontra misturado em sua extremidade livre com outro NTC, (b) Um NTC alinhado fica unido a outro NTC na borda do eletrodo aterrado.

4.4 Deposição de SWNTs alinhados por dieletroforese AC

O mesmo método foi utilizado para deposição de redes densas de SWNTs ou feixes (*ropes* ou *bundles*) individuais de SWNTs. Em particular, enfocamos sobre as condições DEF para a deposição de feixes individuais de SWNTs. Os nanotubos foram adquiridos do Laboratório de Nanomateriais no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais e produzidos pela técnica de arco elétrico com catalisador Co/Ni. O material não purificado é composto por fibras entrelaçadas muito compridas e pequenas quantidades de nanopartículas de Co e Ni (ver imagens MEV na Fig. 3.13 do Capítulo 3). A fim de eliminar o carbono amorfo, foi realizado um tratamento térmico de certa quantidade do material (12mg)

num forno tipo mufla (EDG), à temperatura de 400°C, por um tempo de 3 horas, em atmosfera do ambiente.

4.4.1 Suspensão de SWNTs

O procedimento para a dispersão dos SWNTs foi similar ao caso para a dispersão dos MWNTs estudados na Seção 4.2. Foram adicionados 3mg de SWNTs, tratados termicamente, num béquer com 60mL de uma solução aquosa com 1% (em massa) de dodecil sulfato de sódio (0,6g). A solução foi tratada com um agitador magnético por 1 hora. Logo após, a solução foi submetida a um banho de ultra-som (Branson, 130W, 40KHz) por um tempo de 5 minutos. Imediatamente após o ultra-som, ~20ml da solução contida em dois recipientes especiais foi centrifugada a 120.000g (45.400rpm) por um tempo de 3 horas. A centrifugação foi feita numa ultracentrifuga, marca Beckman, modelo L8-80M com rotor tipo 80Ti, do Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular do Instituto de Biologia da UNICAMP, e as condições foram de 4°C e pressão de 300 μ Torr. Após centrifugação, a solução apresentou no fundo do recipiente grandes aglomerações do material de SWNTs que não foram dispersos e o sobrenadante foi colocado em outro recipiente. A solução limpa resultante contém SWNTs suspensos e bem dispersos com uma concentração nominal de 0,050 mg/mL (a concentração real não foi determinada).

4.4.2 Deposição DEF-AC de feixes individuais de SWNTs

Feixes isolados de SWNTs podem ser fixados via DEF-AC usando uma frequência na faixa 1-10MHz, posto que menor quantidade de nanopartículas indesejáveis são depositadas nessas frequências. Os SWNTs foram depositados em três tipos diferentes de estruturas de eletrodos. Para cada tipo de estrutura as condições de dieletroforese AC mudavam a fim de fixar SWNTs isolados. A tabela 4.2 apresenta o resumo das condições de dieletroforese.

Tabela 4.2. Condições para a deposição DEF de SWNT isolados nas estruturas de eletrodos pré-fabricados.

Estrutura	eletrodos	Condições DEF	tempo	Distancia Eletrodos
A	Ti-10nm Au-90nm	10Mhz 6V _{p-p}	1 min	3-4 μ m
B	Ti-10nm Au-40nm	1Mh, 6-7V _{p-p}	3-4 min	2-3 μ m
		10Mh, 5V _{p-p}	1 min	
C	Ti-10nm Pd-40nm	1Mh 6-7V _{p-p}	4-5 min	2-3 μ m

A Fig. 4.13 mostra imagens MEV de feixes individuais ou poucos de SWNTs entre eletrodos. Observa-se nas imagens que os SWNTs atravessam os eletrodos ao longo na direção do campo elétrico. Nas imagens em (a) e (b), as estruturas de eletrodos e as condições DEF pertencem ao caso A (Tabela 4.2). Em (a) apenas um feixe individual foi depositado depois de 1 minuto de aplicação DEF, enquanto que em (b) maior densidade de feixes individuais de SWNTs foram fixos depois de 5 minutos. Na Fig. 4.13(c) as estruturas de eletrodo e as condições DEF são descritas por B, e na Fig. 4.13(d) os eletrodos e a condição de deposição DEF são indicadas por C. Nestes dois últimos casos, foi necessário aumentar o tempo de aplicação DEF até 5 minutos. Uma explicação pode ser devido à diminuição da condutividade do SWNT para frequência menor (1MHz), resultando em uma diminuição da força DEF.

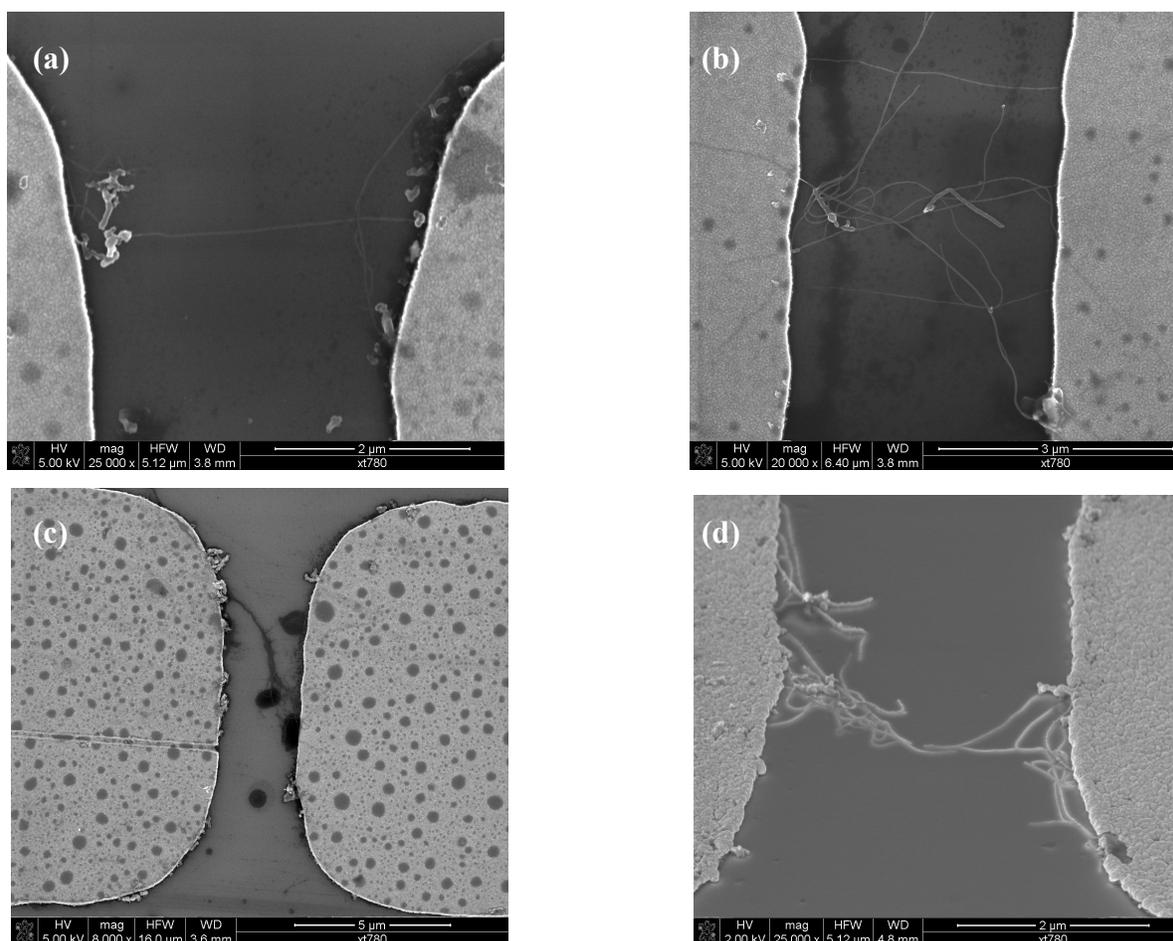


Figura 4.13 Imagens MEV de feixes isolados de SWNTs conectando dois eletrodos, (a) e (b) eletrodos Ti-10/Au-90, DEF: $V_{pp}=6V$, $f=10MHz$, em (a) 1min em (b) 5min; (c) eletrodos Ti-10/Au-40, DEF: $V_{pp}=6V$, $f=1MHz$, 3min; (d) eletrodos Ti-10/Pd-40, DEF: $V_{pp}=8V$, $f=5MHz$, 6min.

Referências

- [1] S.J. Tans, A. Vershueren, C. Dekker, Nature 393, 49 (1998)
- [2] M. Bockrath, D.H. Cobden, J. Lu, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, L. Balents, P.L. McEuen, Nature 397, 598 (1999)
- [3] J. Kong, H. Soh, A. Cassell, C. Quate, H. Dai, Appl. Phys. A 69, 305 (1999)
- [4] J. Liu, M.J. Casavant, M. Cox, D.A. Walters, P. Boul, W. Lu, A.J. Rimberg, K.A. Smith, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 303, 125 (1999)

- [5] R. Krupke, S. Malik, H.B. Weber, O. Hampe, M.M. Kappes, H.v. Löhneysen Nano Letters 2, 1161 (2002)
- [6] K. Yamamoto, S. Akita, Y. Nakayama, J. Phys. D: Appl. Phys. 31, L34 (1998)
- [7] R. Krupke F. Hennrich, H.B. Weber, D. Beckman, O. Hampe, S. Malik, M.M. Kappes, H.V. Löhneysen, Appl. Phys. A 76, 397 (2003)
- [8] M. Dimaki.P. Boggild , Nanotechnology 16, 759 (2005)
- [9] R.H.M. Chan, C.K.M. Fung, W.J. Li, Nanotechnology 15, S674 (2004)
- [10] A.H. Pohl, *Dielectrophoresis* (Cambridge: Cambridge University Press) 1978
- [11] A. Ramos, H. Morgan, N.G. Green and a. Castellanos, J. Phys. D.: Appl. Phys. 31,2338-53 (1998)
- [12] J.A. Stratton, Electromagnetic Theory, McGraw-Hill. New York, 1941
- [13]T.B. Jones, Electromechanics of Particles (Cambridge: Cambridge University Press)
- [14] H. Morgan, and N.G. Green, J. Electrostatics 42, 279-293 (1997)
- [15] R. Krupke, F. Hennrich, M.M. Kappes, and H.v. Löhneysen, Nano Letters 4, 1395 (2004)
- [16] M.S. Strano, V.C. Moore, M.K. Miller, M.J. Allen, E.H. Haroz, C. Kittrell, R.H. Hauge, and R.E. Smalley, J. Nanoscience and Nanotechnology, 3, 81 (2003).
- [17] C. Richard, F. Balavoine, P. Schultz, T.W. Ebbesen, C. Mioskowski, Science 300, 775 (2003).
- [18] J.M. Bonard, T. Stora, J.P. Salvetat, F. Maier, T. Stökli, C. Duschl, L. Forró, W.A de Heer, and A. Châtelain, Adv. Materials 9, 827 (1997)
- Bruce Weisman, R.E. Smalley, Science 297, 593 (2002)
- [19] J. Yu, N. Grossiord, C.E. Koning, J. Loos, Carbon 45, 618 (2007)
- [20] X. Wang, X-B. Wang, F.F. Becker and P.R.C. Gascoyne, J. Phys. D: Appl. Phys. 29, 1649 (1996)
- [21] T. Heida, W.L.C. Rutten, and E. Marani, J. Phys. D: Appl. Phys. 35, 1592 (2002)
- [22] A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, R.Saito,G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, New Journal of Physics 5, 139.1 (2003)

Métodos para melhorar os contatos em nanotubos de carbono

5.1 Introdução

A formação de um contato ôhmico de baixa resistência e estável entre um nanotubo de carbono e o eletrodo metálico é um dos fatores mais importantes para sua aplicação em dispositivos eletrônicos em nanoescala [1]. Apesar dos progressos significativos em maximizar a área do contato depositando metal acima dos nanotubos [2], a resistência de tais contatos exibem fortes variações de amostra para amostra. Vários métodos de formação de contatos de baixa resistência foram demonstrados em trabalhos de Batchold et al. [3] (por exposição da área de contato a um feixe de elétrons focalizado), Zhang et al. [4] (através de formação de carbetos de metal de transição na interface metal-nanotubo), Madsen et al. [5], formando contatos por compostos de ouro-carbono usando um sistema de feixe de elétrons focalizado. Vale ressaltar que para reunir as necessidades de aplicações de grande escala futuras, processos mais simples e paralelos são altamente desejáveis.

Neste capítulo apresentamos duas técnicas para melhorar os contatos em NTCs, pela expansão de Ga líquido e de deposição *electroless* (sem eletrodos, ou não eletro- química), recobrando nanotubos com Ni ou Pd. Na seção 5.2 apresentamos o desenvolvimento do processo para recobrir as extremidades dos NTCs depositados sobre eletrodos de Au pela expansão de Ga líquido sobre os eletrodos. A Seção 5.3 é dedicada ao estudo do processo de deposição *electroless* de Ni e Pd sobre eletrodos de Pd e Au. Estes estudos incluem a preparação e otimização do banho químico, a caracterização da composição e estruturas dos filmes. A qualidade dos contatos é avaliada através de medidas da resistência de duas pontas.

5.2 Melhoramento do contato através do revestimento com gálio líquido

Recentes experimentos sugerem que recobrimentos feitos com metais como Ga ou Hg são possíveis soluções para contatos com nanotubos que são líquidos em temperatura ambiente ou próxima dela [6]. Ga tem um ponto de fusão menor que 30°C e pode permanecer líquido em temperatura ambiente (298K). Apresenta também baixa pressão de vapor sendo apropriado para o uso sob vácuo, molha o vidro e a porcelana, e além de formar liga com muitos metais, em particular com o Au [7].

5.2.1 Estudo de expansão de Ga sobre a superfície de Au

Recentemente, foi demonstrado que Ga líquido pode expandir por cima de um filme fino de Au em temperatura ambiente [7]. Em nosso estudo, foram utilizados os filmes depositados por evaporação de feixe de elétrons compostos de 10nm-Ti/90nm-Au, por cima de substratos de silício (100) com camadas de 150-200nm de SiO₂ crescidas termicamente. Os eletrodos foram fabricados usando litografia óptica e técnica de *lift-off*. Os eletrodos têm a forma de trilhas com uma largura de 10µm e uma separação de 1,5 – 4 µm, como pode ser visto na Fig. 5.1. Estas trilhas estão ligadas aos *pads* maiores do mesmo material com dimensões de 100x200µm.

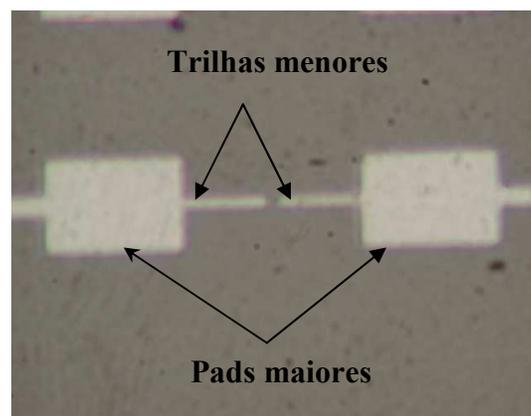


Figura 5.1 Micrografia óptica de um par de micro-eletrodos para depositar Ga líquido.

Utilizando uma ponta de tungstênio do micro-manipulador (diâmetro $\sim 20\mu\text{m}$), uma gota de Ga líquido (aquecido previamente a 100°C) é colocada sobre estes *pads*. A gota de Ga adquire uma forma semi-esférica com diâmetro de $\sim 100\mu\text{m}$ e com um ângulo de contato menor que 90° . Este fato indica que o Ga molha a superfície do eletrodo de Au. A Fig. 5.2(a) apresenta uma ilustração esquemática do processo de aderência de uma gota de Ga líquido sobre a superfície do eletrodo. A Fig. 5.2(b) é uma imagem com o microscópio óptico da gota de Ga deixada após a remoção da ponta de tungstênio.

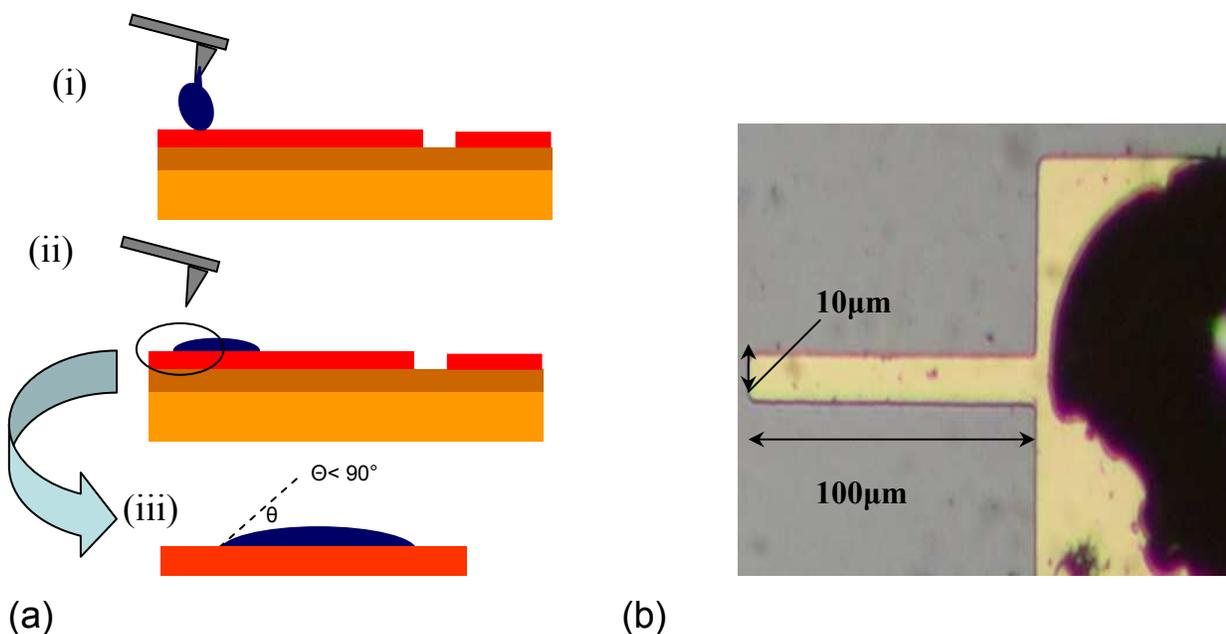


Figura 5.2 (a) Demonstração esquemática do processo da deposição de uma gota líquida de Ga acima da superfície do eletrodo de Au, a qual adquire uma forma hemi-esférica com ângulo de contato $<90^\circ$, (b) Microfotografia óptica vista de acima.

Depois que a gota de Ga é colocada sobre os *pads*, o *chip* é inserido dentro forno tubular aquecido a 150°C mantido com fluxo de nitrogênio de 1000sccm . O *chip* com a amostra foi mantido no forno por um período de $\sim 10\text{-}12$ horas. A expansão do Ga foi observada por cima das trilhas de Au, mas não em volta delas (pela superfície de SiO_2). Pelas imagens MEV (Fig. 5.3) observamos ainda que após a expansão o filme possui uma rugosidade alta, com superfície nanoestruturada.

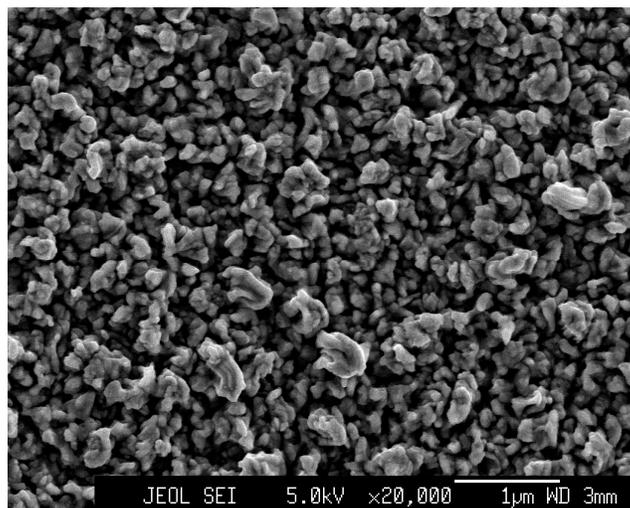


Figura 5.3 Micrografia MEV-FEG de uma porção da superfície do eletrodo de Au depois da interação com Ga.

Na referencia [8] é sugerido que a mistura gálio/ouro forma uma liga, com temperatura de fusão maior que a do Ga ($>490^{\circ}\text{C}$). A composição da liga pode ser AuGa_2 se a concentração é maior que 60%, ou AuGa , Au_2Ga e Au_7Ga_2 para concentração baixa de Ga [9].

Uma série de micro-fotografias foram tiradas desde o momento que a gota de Ga foi colocada em cima do eletrodo visando obter a taxa de expansão aproximada, que foi avaliada em $\sim 7\mu\text{m}/\text{h}$ para as condições do processo. O conjunto de fotos é mostrado na Fig. 5.4 e a distância da expansão na Fig. 5.5. No entanto esta taxa de expansão varia dependendo da largura da trilha, da espessura do filme, e da temperatura da amostra.

Para algumas amostras, a expansão de Ga foi realizada colocando os *chips* dentro de uma ampola de vidro onde se fez vácuo até 10^{-5}Torr . Nesse caso o Ga sofre menos contaminação pelo oxigênio do ar de ambiente.

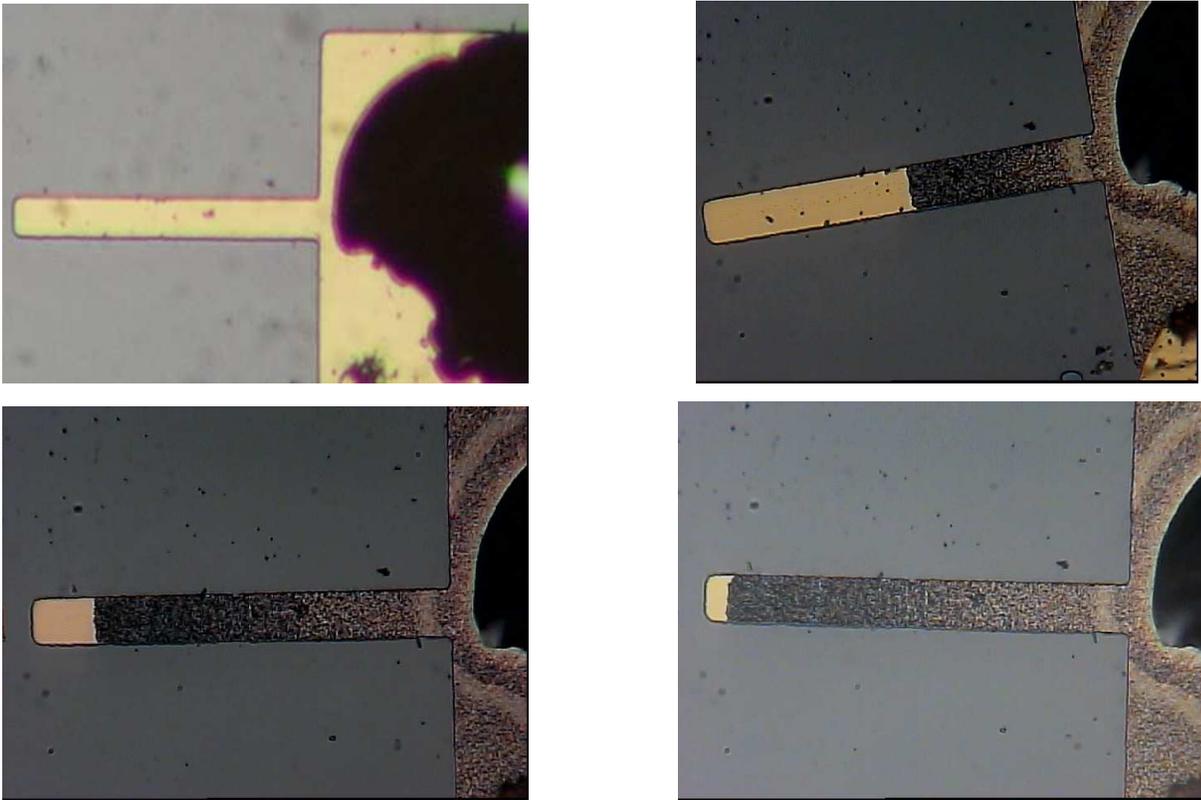


Figura 5.4 Série de imagens ópticas mostrando a expansão de um filme de Ga ao longo de uma trilha de Au.

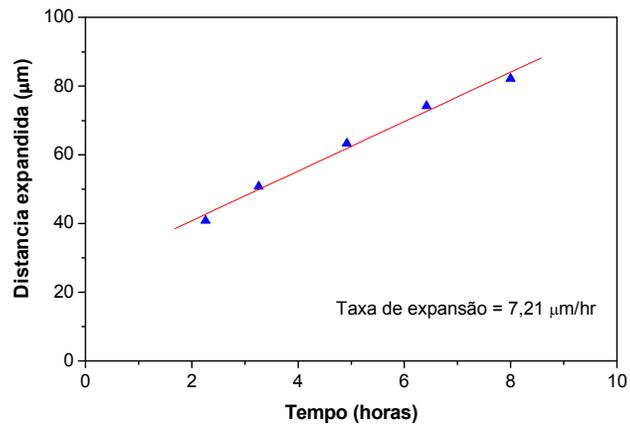


Figura 5.5 Gráfico da distância de expansão de um filme de Ga numa superfície de Au.

5.2.2 Performance elétrica do contato NTC/eletrodo-Au

MWNTs foram fixados por dieletroforese fazendo ponte entre os micro-eletrodos. As condições DEF para a deposição foram: tensão pico-pico $V_{pp}=4-5V$, dependendo da separação entre os eletrodos $1,5-4\mu m$; frequência do campo alternante 10Mhz; concentração da solução de 1 e $0,5\mu g/ml$; e o tempo de deposição entre 30s e 1minuto. A Fig. 5.6 mostra duas micrografias MEV de um MWNT típico (a) antes e (b) após o revestimento com Ga. Observou-se que a mistura gálio/ouro cobriu grande parte da região do contato NTC/eletrodo, entretanto não alterou a posição do nanotubo significativamente.

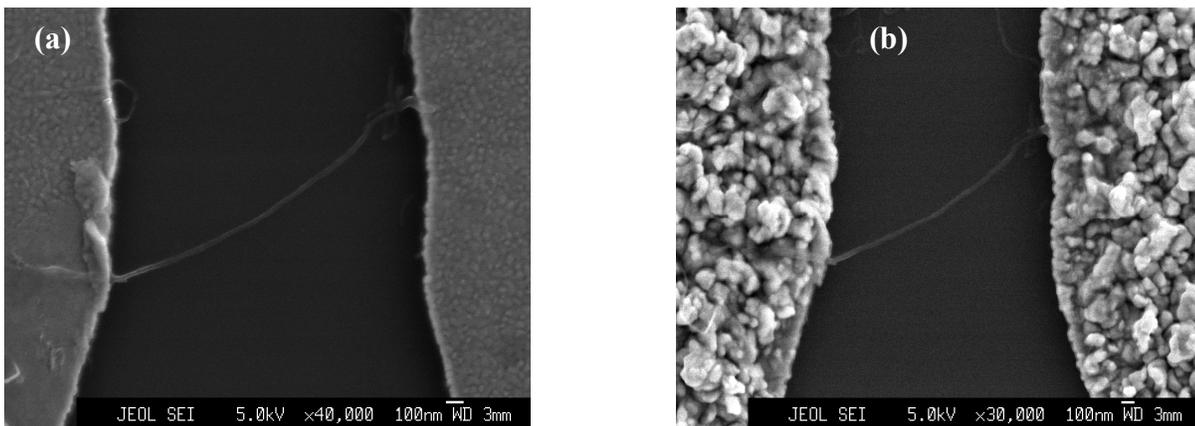


Figura 5.6 Imagens MEV de um MWNT individual atravessando os eletrodos de Au antes (a) e após a expansão de Ga com fluxo de N_2 a $150^\circ C$ (b).

Através de medidas das curvas $I-V$ de dois terminais obteve-se a resistência ($2-t$) em baixa tensão. Todas as medidas foram realizadas ao ar em condições ambientais. A Fig. 5.7 mostra um exemplo da medida $I-V$ (amostra MWLa-20) em baixa e alta tensão, (a) e (b), respectivamente. O fato de que em baixa tensão as curvas $I-V$ foram lineares indica que o contato entre o eletrodo e o MWNT é ôhmico. No entanto, uma não linearidade simétrica aparece para tensões maiores (Fig. 5.7 b).

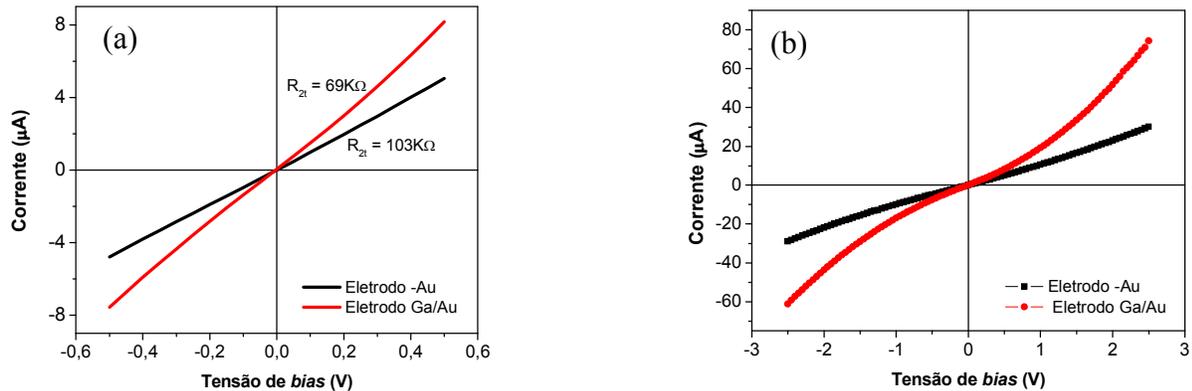


Figura 5.7 Curvas $I-V$ (2-t) antes e após dos contatos serem revestidos com Ga, (a) em tensão baixa, e (b) em tensão alta moderada.

O crescimento da corrente não linear se presume devido ao derretimento ou *annealing* provocado pelo aquecimento Joule na área do contato do nanotubo com o metal (Ga ou liga Ga-Au formada no processo da expansão de Ga por cima de Au, ver acima), resultando provavelmente, em aumento da área do contato.

No total, foram preparadas 36 amostras de MWNTs, parte destas com nanotubos isolados e outras com poucos nanotubos depositados entre os eletrodos. Para 9 amostras (25% do total) foi observada melhoria da qualidade do contato após revestimento por Ga (ou seja diminuição da resistência dos contatos), enquanto 27 amostras (75%) não apresentaram melhoria do contato. Os resultados para 7 amostras com melhoria da resistência de dois terminais (2-t) são apresentadas na Tabela 5.1, onde as amostras MWLA20-4 e MWLA10-9 apresentam nanotubos individuais.

Tabela 5.1 Resumo dos valores R_{2t} e G_{2t} de alguns nanotubos revestidos com Ga

Amostra	Contatos metais	Resistência 2-t	Condutância bias baixo (S)	Processo	Distancia entre eletrodos
MWLA1-1	Au	163 K Ω	$8,48 \cdot 10^{-6}$	Evaporação e-beam	1.5 μ m
	Au+Ga	31 K Ω	$3,15 \cdot 10^{-5}$	Expansão Ga 150 °C em vácuo	
MWLA20-5	Au	9 K Ω	$2,43 \cdot 10^{-4}$	e-beam	1 μ m
	Au+Ga	4 K Ω	$2,5 \cdot 10^{-4}$	Expansão Ga Vácuo	
MWLA20-4 (individual)	Au	103,5 KΩ	$7,84 \cdot 10^{-6}$	e-beam	1 μ m
	Au+Ga	69 KΩ	$3,36 \cdot 10^{-5}$	Expansão Ga vácuo 150 °C	
MWLA16-4	Au	257 K Ω	$3,95 \cdot 10^{-6}$	Evaporação e-beam	4 μ m
	Au+Ga	213 K Ω	$4,65 \cdot 10^{-6}$	Expansão Ga 150 °C vácuo	
MWLA16-5	Au	244 K Ω	$5,13 \cdot 10^{-6}$	Evaporação e-beam	4 μ m
	Au+Ga	79 K Ω	$1,26 \cdot 10^{-5}$	Expansão Ga 150 °C vácuo	
MWLA3-2	Au	9 K Ω	$1,12 \cdot 10^{-4}$	Evaporação e-beam	2 μ m
	Au+Ga	7,3K Ω	$1,57 \cdot 10^{-4}$	Expansão Ga 150 °C vácuo	
MWLA10-9 (individual)	Au	442 KΩ		Evaporação e-beam	4 μ m
	Au+Ga	185,6 KΩ		Expansão Ga 150 °C vácuo	

Resumindo, apesar da melhoria significativa observada em alguns casos, o método não tem se mostrado como confiável, com baixa porcentagem de sucesso.

5.2.3 Discussão dos resultados

Os estudos a partir dos primeiros princípios [10] mostraram que o contato lateral entre um nanotubo de parede única e a superfície de Au é caracterizado por uma interação fraca

(adsorção física). Os resultados indicam que a fraca interação Au-NTC não induz mudanças significativas na estrutura eletrônica do nanotubo. Portanto, uma barreira de potencial finita forma-se na região de contato ($\Phi_c \sim 3.9\text{eV}$) e os elétrons são transferidos do metal para o nanotubo por tunelamento. Isto explica a alta resistência dos contatos observada no caso dos eletrodos de Au [10, 11]. Os dois metais, Ga e Au, têm função de trabalho, $\Phi_{\text{Ga}} = 4.2\text{eV}$ e $\Phi_{\text{Au}} = 5.1\text{eV}$, portanto pode-se esperar um comportamento semelhante para contatos com nanotubos. Isto foi observado experimentalmente por M. Yasdanpanah et al. [12], que mediram a condutância de dois terminais do nanotubo a baixas temperaturas ($\sim 77\text{K}$), e sugeriram que tanto ouro quanto gálio formam contatos por tunelamento. Além disso, eles propõem que o Ga tem grande influência para acrescentar a transmissão dos elétrons através da barreira do contato, mas não alteraria a altura da barreira de contato.

5.3 Melhoria dos contatos NTC/eletrodo via deposição *electroless* de Ni e Pd

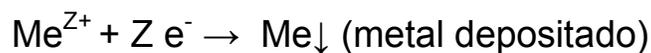
Deposição de metais tais como Ni, Au, Pd, entre outros usando a técnica de deposição puramente química (*electroless*, em inglês), oferece a possibilidade de revestir objetos inclusive de formas complexas. O interesse por metais como o Ni se deve ao fato de que, segundo algumas investigações teóricas [13], os átomos de metais de transição (elementos 3-d) poderem formar ligações covalentes com um SWNT, resultando em contatos ôhmicos de baixa resistência. Estudos teóricos feitos por Menon [13], usando dinâmica molecular de ligação forte, mostraram características de ligação covalente de Ni (em certas posições) com os átomos de carbono nos nanotubos. A forte interação é atribuída à re-hibridização induzida de curvatura dos orbitais sp^2 com o orbital d do Ni, o que é consistente com os resultados do transporte elétrico na qual resistência de contato ôhmico baixo apresentam em SWNTs contatados com Ni.

5.3.1 Aspectos gerais do processo de deposição química (*electroless*) de filmes metálicos

As reações em uma solução de sal metálico de oxi-redução acontecem entre átomos de metal neutros, íons positivos de metal e elétrons. Os elétrons que são requeridos para a redução de um íon metálico podem ser produzidos de várias maneiras e representam as diferenças marcadas entre os diversos processos [14] tais como o processo eletroquímico e o processo *electroless*.

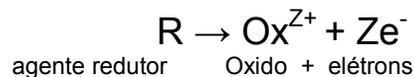
O processo eletroquímico

Durante o processo de eletrólise de uma solução de um sal metálico, o catodo atua como doador de elétrons enquanto o anodo é o receptor dos elétrons, e os íons de metal são reduzidos no catodo para o metal. O fluxo de elétrons é fornecido de uma fonte externa de corrente direta. A equação básica de redução é :

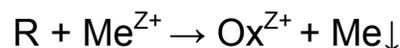


O processo de redução não eletroquímico (*electroless*)

No processo *electroless* não existem fontes externas para introdução dos elétrons na solução. Os elétrons são produzidos por um processo puramente químico. A redução dos íons do metal e posterior deposição são realizadas sobre certas superfícies ativadas cataliticamente. Os elétrons necessários para a redução dos íons metálicos são gerados por meio de um redutor R presente na solução que é oxidado liberando Z elétrons:



A reação total pode ser escrita como:



No caso de deposição *electroless* de Ni, uma superfície de Pd metálico é usada como catalisador e hipofosfito de sódio é comumente utilizado como agente redutor. No caso da redução de Pd usamos dois metais como catalisadores: Pd e Au, sendo o agente redutor a hidrazina. A Fig. 5.7 mostra um esquema geral do processo de deposição autocatalítico ou *electroless*.

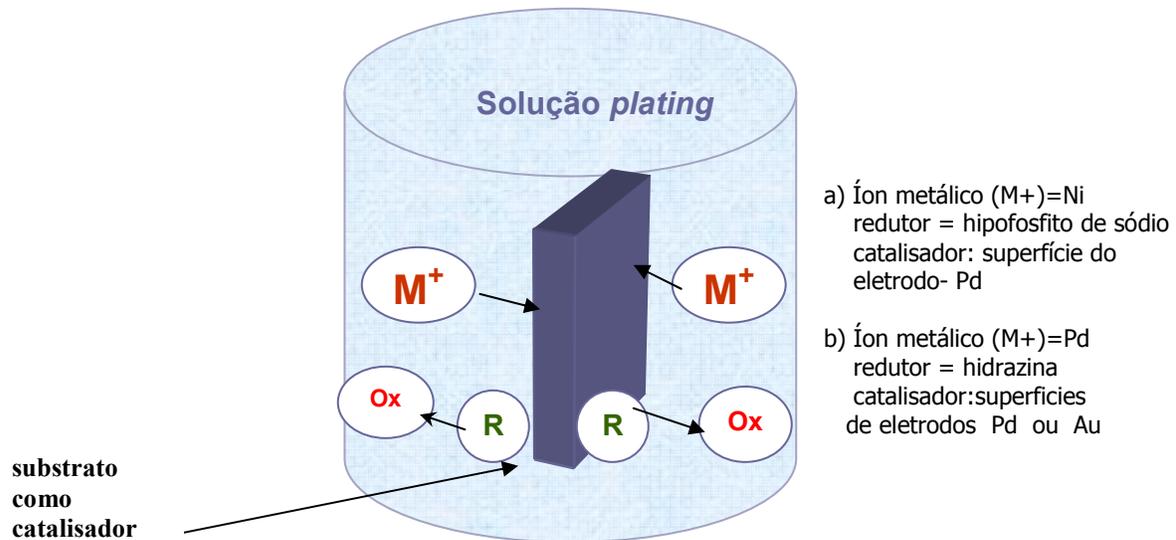


Figura 5.7 Esquema geral do processo de redução autocatalítica ou *electroless*.

Os íons metálicos na solução têm uma ligação nas moléculas chamadas “ligantes”. A taxa e performance total da deposição (*plating*) pode depender de:

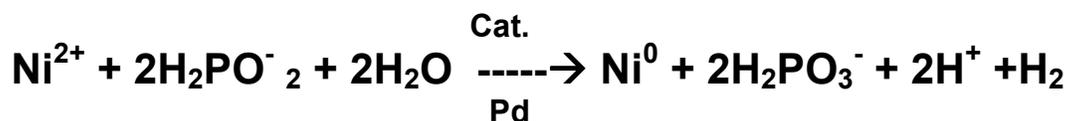
- (i) A composição química da solução (ligantes, pH, etc). Íons mais complexos são mais difíceis para reduzir;
- (ii) Das propriedades físicas (temperatura, agitação, ou transporte de massa). Altas temperaturas e agitação resultam em taxas e uniformidade maiores;
- (III) Das propriedades eletroquímicas do íon metálico:
 - o potencial *standard* (E_0),
 - a carga do íon (Z_e),
 - a taxa de transferência dos elétrons.

Uma condição necessária para que a deposição *electroless* acontecer é que o potencial de equilíbrio para o agente redutor E_0^R seja mais catódico que o correspondente potencial E_0^M do íon metálico na reação [15].

5.3.2 Recobrimentos dos contatos NTC/eletrodo usando Ni *electroless*

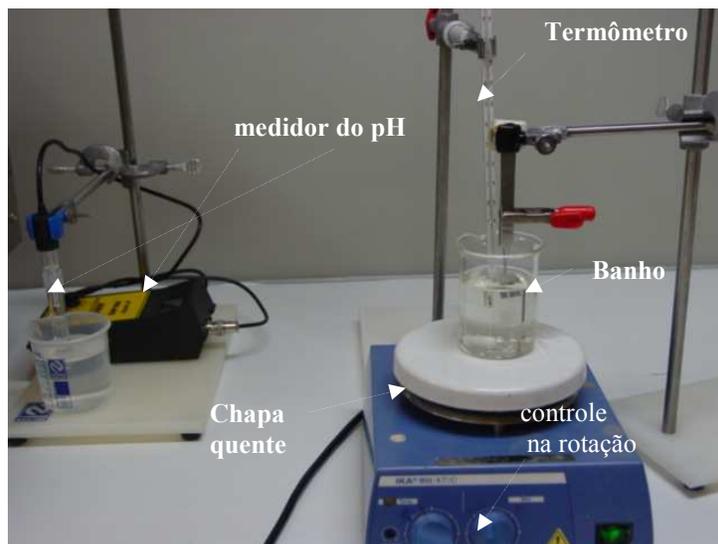
Recobrimentos ou revestimentos de níquel por *electroless* (EN) têm aplicações variadas. As propriedades dos filmes são altamente dependentes da microestrutura e composição do filme [16]. Os revestimentos EN geralmente são na forma de ligas de níquel com fósforo (ou boro) devido ao fato dos banhos químicos utilizarem o hipofosfito de sódio (NaH_2PO_2) como meio redutor. Devido à baixa solubilidade dos metais (P ou B) na matriz de níquel, estes filmes são misturas tanto de fósforo ou boro em níquel [17, 18]. A presença de P ou B altera drasticamente a microestrutura do filme metálico. Por exemplo, baixa concentração de fósforo em níquel resulta em filmes micro-cristalinos, enquanto níveis médios de fósforo produzem revestimentos que contêm compostos cristalinos e amorfos. Altas concentrações de fósforo produzem depósitos EN que são completamente amorfos. As propriedades dos filmes Ni-P são determinadas por vários fatores, os mais significativos sendo o pH, a temperatura, a concentração dos íons de níquel e a concentração de hipofosfito. Dependendo do pH, o banho é classificado como ácido ou alcalino. Um banho ácido tem um pH de 3-7, entretanto banhos alcalinos estão na faixa de 7-10. O conteúdo de fósforo do filme aumenta à medida que o pH diminui [19]. Além disso, tem sido demonstrado que diminuindo o pH também diminui a taxa de deposição [20], no entanto um aumento na temperatura de banho aumenta a taxa de deposição [14].

Um dos mecanismos do processo Ni *electroless* mais amplamente aceitado é apresentado pela seguinte equação:



Preparação do banho alcalino Ni-P

A fim de obter uma solução estável e eficiente para nossos objetivos, começamos testando banhos químicos de caráter ácido e básico. Para a preparação foi utilizado 200mL de solução preparada com água DI (18MΩ-cm) contida num béquer de vidro pirex. O pH da solução foi medido com um pH metro (marca ANALION PM-602). O banho é aquecido por meio de uma chapa quente e a temperatura é medida inserindo um termômetro de coluna de mercúrio na solução. A solução é agitada de maneira rotatória com ajuda de um ímã (magneto) introduzido no fundo da base do béquer. A fotografia na Fig. 5.8 mostra o arranjo experimental.



Figuras 5.8 Disposição experimental para o processo *electroless* de Ni e Pd.

Com a solução aquosa ácida não foi possível ativar a deposição de filmes de Ni-P sobre os micro-eletrodos de metal paládio. Os compostos desta solução são: cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 15g/L, usado como o precursor; hipofosfito de sódio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 30g/L, que é o agente redutor; acetato de sódio ($\text{CH}_3\text{C}_2\text{OONa} \cdot \text{H}_2\text{O}$), 10g/L; cloreto de amônio (NH_4Cl), 50g/L; e nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) 1-5ppm. A temperatura do banho foi mantida em 60 °C (55-65°C) e o pH da solução foi controlado próximo a 6.

Testamos duas soluções de caráter básico. A primeira delas (solução EN-1) seguiu o procedimento proposto na referencia [21]. A composição dessa solução continha: 21g/L de

NiCl₂.6H₂O; 24g/L de NaH₂PO₂.H₂O; e 40g/L de citrato de sódio (Na₃C₆H₅O₇.2H₂O) que atua como estabilizador. O pH foi mantido em ~9,5 pela adição de hidróxido de amônio (NH₄OH) e a temperatura do banho mantida em 90°C. Com esta solução fizemos testes em *chips* com estruturas de eletrodos, mas sem a presença dos nanotubos de carbono. Observou-se que filmes de Ni-P foram depositados em *chips* com dimensões micrométricas, no entanto, observou-se um problema na estabilidade da solução. O banho foi degradando relativamente rápido até chegar a sua decomposição total.

Com o objetivo de obter um banho relativamente estável, preparou-se outra solução (EN-2) baseada na literatura [22]. Com algumas variações nas quantidades dos compostos, a composição da solução é resumida na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Composição da solução Ni *electroless* usando hipofosfito de sodio

Reagentes	Fórmula química	Concentração (g/l)	Função
Cloreto de níquel	NiCl ₂ . 6H ₂ O	21	Precursor
Hipofosfito de Sódio	NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O	24	Redutor
Citrato de sódio	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	45	Complexante
Cloreto de amônio	NH ₄ Cl	30	Buffer
Nitrato de chumbo	PbNO ₃	4 ppm	Estabilizador

O pH da solução foi mantido em 8,5 e controlado pela adição de amônia, a temperatura foi otimizada em 85°C. Durante a deposição *electroless* o banho é levemente agitado. Os testes demonstraram uma deposição por cima dos micro-eletrodos de Pd. O tempo do processo foi controlado para obter filmes de aproximadamente ≥30nm e, assim, garantir o recobrimento dos NTC (com diâmetros ~30 nm).

Caracterização dos revestimentos Ni *electroless*

Os micro-eletrodos de Ti/Pd (uma camada de aderência, 10nm de Ti, e uma camada superior de 90nm de Pd), foram depositados por evaporação com feixe de elétrons a vácuo. Os substratos de Si(100) de tipo-p foram oxidados termicamente, formando uma camada de 150- 200nm de oxido de silício (SiO₂). Uma etapa de *annealing* (tratamento térmico) foi sempre necessária após a formação dos revestimentos por Ni *electroless*. O *annealing* melhora os contatos entre NTC e metal, possivelmente por eliminar ou reduzir alguns resíduos que ficam no metal depositado, tais como hidrogênio e oxigênio. O *annealing* é feito num forno tubular de quartzo (LINDBERG), num fluxo de nitrogênio de 500sscm. As temperaturas e o tempo de *annealing* feitas neste trabalho foram: 150°C por 1 hora, ou 200°C por 45 minutos, ou 250°C por 30 minutos, ou 300°C por 15 minutos e, como teste, a 400°C durante 10 minutos.

A taxa de deposição dos filmes de Ni *electroless* foi determinada depositando em cacos de dimensões em torno de 1x1cm com tempos diferentes, ver o gráfico na Fig. 5.9.

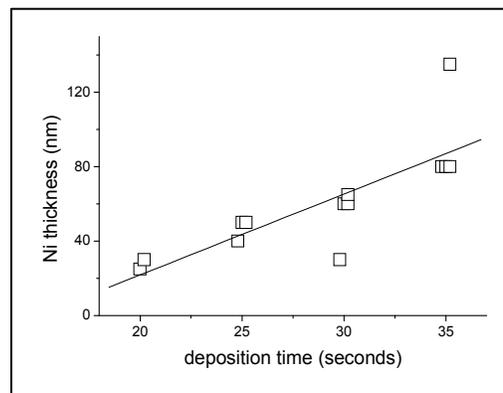


Figura 5.9 Espessura dos filmes Ni *electroless* versus tempo de deposição

A aproximação linear dá uma estimativa da taxa de deposição ~ 1-2 nm/s, a partir de um tempo de nucleação de ~ 15 seg.

Uma micrografia MEV da superfície de um filme de Ni *electroless* é demonstrada na Fig.5.10. Em (a) pode ser visto um filme nanoestruturado poroso, com o tamanho lateral dos poros na faixa de 10-80nm.

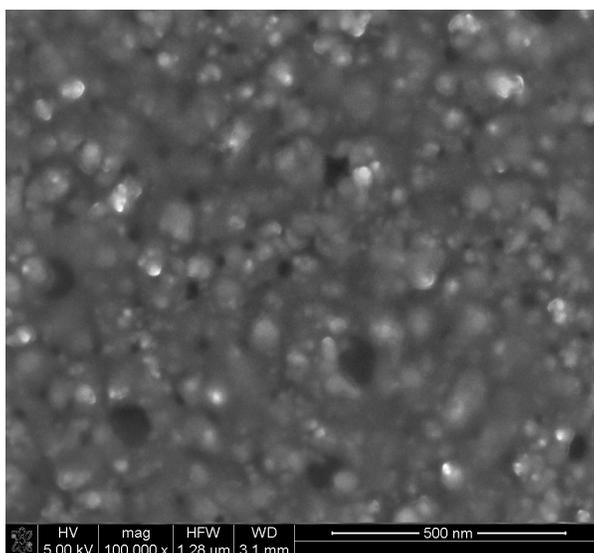


Figura 5.10 Imagem MEV da superfície de um filme de Ni *electroless* mostrando a morfologia.

A fim de determinar a composição dos filmes Ni *electroless*, amostras com tamanho 4x4mm com filmes de Pd (por evaporação de feixe de elétrons) foram revestidos com Ni *electroless* por um tempo de 30 segundos. Após a deposição *electroless*, foi realizado um tratamento térmico de 300°C. Para análise elementar do filme foi aplicada a técnica de espectroscopia Auger com o espectrômetro Auger, *Auger Cylindrical Mirror Spectrometer System*, marca Varian, com energia do canhão de elétrons 3KeV, e canhão de íons de Ar de 1KeV, que fica no Laboratório de Física de Superfícies do DFA, IFGW-UNICAMP, e que permite avaliar a composição do filme com resolução espacial (vertical). A Fig. 5.11 mostra resultados da análise Auger, obtidos durante o *milling* da amostra de Ni *electroless*. O gráfico indica que Ni é o maior componente do filme (80-90%), com uma queda gradativa na interface com o substrato (Pd). O conteúdo de fósforo foi relativamente baixo, de 3 a 7%, caindo rapidamente na região da interface. Outros componentes observados, em porcentagens menores, foram: C, O, N.

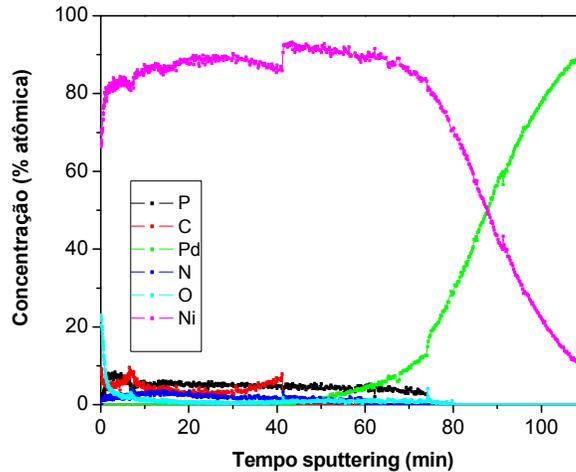


Figura 5.11 Um perfil de profundidade por espectroscopia Auger de um revestimento de Ni *electroless* com espessura do filme de 66nm.

Para avaliar a cristalinidade dos filmes Ni-P, foi utilizada a técnica de difração por raios X (XRD). A espessura do filme foi de 3 μ m, com um tempo maior de deposição *electroless* (10 minutos), e *annealing* realizado a 300°C. A análise XRD na configuração de ângulo θ - 2 θ (Fig. 5.12) mostrou um pico largo de difração em cerca de $2\theta = 45^\circ$, indicando a formação de uma estrutura basicamente amorfa no revestimento de Ni, em concordância com os resultados apresentados por outros grupos [23]. O estado amorfo do filme de Ni *electroless* é principalmente atribuído à distorção da rede cristalina de Ni devido à presença dos átomos de P. O pico largo com baixa intensidade é atribuído à difração nos planos {111} de Ni. Detectou-se um pico intenso de Pd (111) devido ao feixe de raios X ter penetrado até a camada de Pd policristalina (depositada por evaporação de feixe de elétrons). As análises com difração de raios X foram realizadas em um difratômetro Philips (PW 1710) sob a geometria de Bragg-Brentano (θ :2 θ), Laboratório de Difração de Raios X, DFA-IFGW. A radiação utilizada foi Cu-K α , com monocromador de grafite. Os passos nas varreduras foram de 0,02 graus e contagem de 2 segundos por ponto.

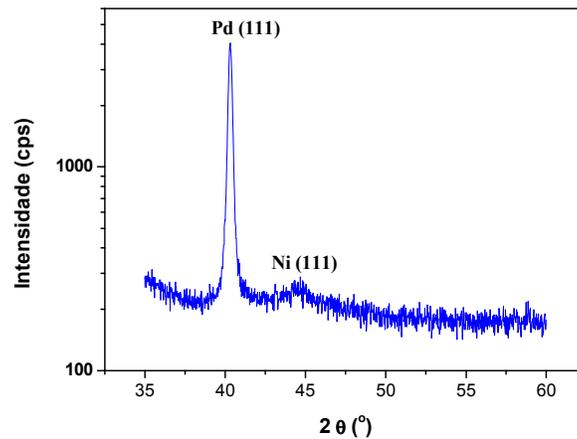


Figura 5.12 Espectro XRD de um filme de Ni *electroless* em cima de uma camada de Pd.

Melhoria dos contatos NTC/eletrodo via deposição Ni electroless

Foram escolhidos conjuntos de *chips* com as estruturas de micro-eletrodos metálicas de Ti/Pd (ver Seção 3.2 do Capítulo 3). Usou-se a série de eletrodos com separação menor entre eletrodos 1-2 μm e a série de eletrodos com separação entre eletrodos de 3 - 3,5 μm . Nanotubos foram depositados por dielectroforese de campo alternante AC (10MHz) usando solução aquosa de SDS com MWNTs com concentração de 0,5 – 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Com o objetivo de fixar um nanotubo individual ou poucos (2 ou 3 nanotubos), foi controlada a intensidade do campo elétrico aplicado DEF e o tempo de fixação. A tensão pico a pico AC do gerador foi ajustada em 4V e tempo de ~30segundos se a separação entre eletrodos foi de 1-2 μm , e a tensão de 5-6 $V_{\text{p-p}}$ e tempo de 1 minuto para a distância entre eletrodos de ~3 μm . No total, foram preparadas 45 amostras. A presença de NTCs fazendo contatos entre eletrodos foi confirmada pelas medidas elétricas de dois terminais (2-t), medindo o valor (R_{2t}) em baixa tensão. Após a fixação por DEF, os contatos foram revestidos com Ni *electroless* usando as condições acima. As temperaturas de *annealing* usadas são as indicadas acima: 150, 200, 250, 300 e 400°C. Foi observado que com a temperatura de 400°C, os nanotubos foram freqüentemente danificados. Este fato foi verificado pelas medidas da resistência de 2-t e conferido depois com as imagens MEV. Com as demais temperaturas os contatos foram melhorados na maioria das vezes. A Figura 5.13 mostra imagens MEV de um NTC isolado

entre eletrodos antes e depois do recobrimento do contato com Ni *electroless*. Observa-se na Fig. 5.13(b) que o contato NTC/eletrodo foi revestido com Ni e formações de algumas nanopartículas de Ni aparecem nas paredes do NTC.

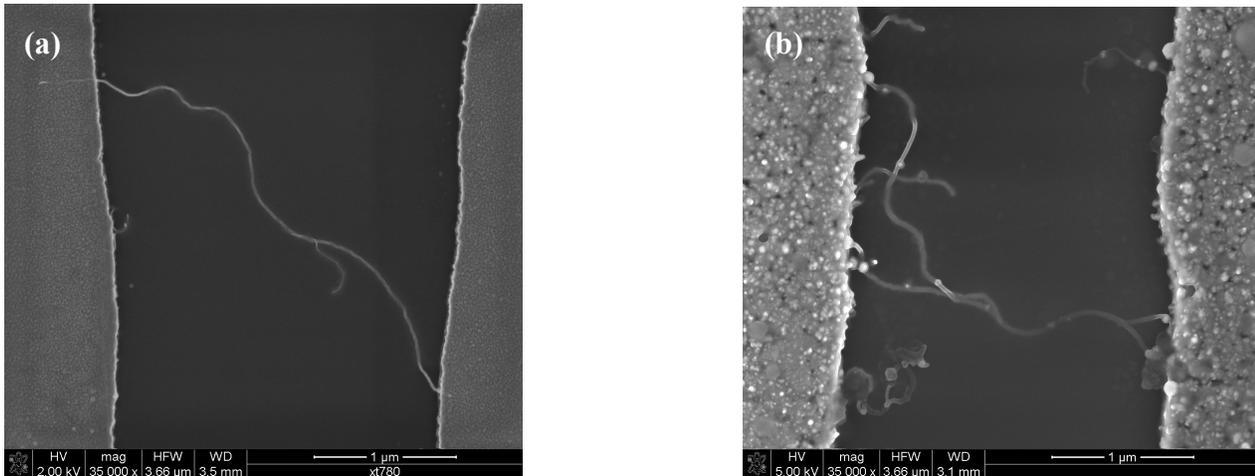


Figura 5.13 Imagens MEV do MWNT fazendo ponte entre eletrodos (a) assim fixado por DEF, e (b) com contatos revestidos de Ni *electroless*.

Em algumas deposições, quando o tempo de duração de Ni *electroless* foi mais longo (≥ 1 minuto), partículas de Ni começaram a depositar intensamente nas paredes do NTC, especialmente perto dos eletrodos, como mostra a Fig. 5.14. Uma possível explicação está na maior deposição nos possíveis defeitos dos nanotubos que podem atuar como centros de nucleação das nanopartículas de Ni.

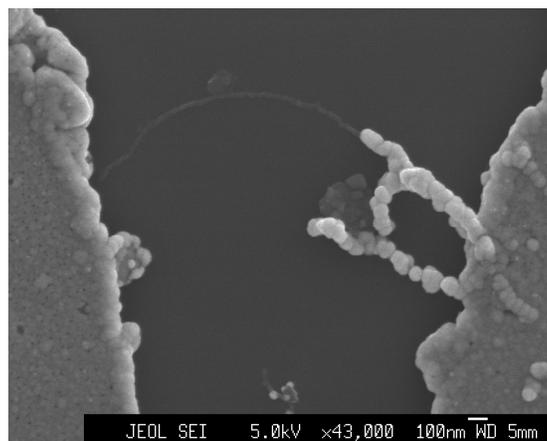


Figura 5.14 Micrografia MEV mostrando a deposição intensa das partículas de Ni em nanotubos para tempos maiores do processo *electroless*.

Tabela 5.3 Valores das resistências 2-t dos MWNTs fixados por DEF e revestidos com Ni *electroless*

Nanotubo	Separação eletrodos (μm)	Resistência após DEF ($\text{K}\Omega$)	Resistência após Ni <i>electroless</i> ($\text{K}\Omega$)	Resistência após <i>annealing</i> ($\text{K}\Omega$)	Condições de <i>annealing</i>	Comprimento do nanotubo (μm)
MWLC11-1	1.5	971	77	61	300°C, 15min	~1
MWLC13-2	1.5	2500	638	84	150°C 60 min	1,59
MWLC5-4	1.5	650	150	76	250°C 45 min	1,45
MWLC3-5	4	549	324	124,7	200°C 30 min	3,77
MWLF5-8	4	339	6300	130	300°C, 15min	3,5
MWLF10-6	2	1100	138	108	300°C, 15min	2,34
MWLF11-10	3,5	712	350	120,6	300°C, 15min	4,2

Do total de 45 amostras, 28 (64%) apresentaram melhoria dos contatos após Ni *electroless* e *annealing*, e 16 (36%) ficaram sem melhoria. Do primeiro grupo, 7 foram com NTCs individuais. A tabela 5.3 resume os resultados obtidos com essas amostras. A Fig. 5.15 mostra um exemplo típico de curvas *I-V* 2-t da amostra MWLC5-4 para 3 etapas: após a fixação por DEF, após recobrimento dos contatos com Ni *electroless* e após *annealing*. A curva *I-V* linear após *annealing* indica formação de um contato ôhmico entre os eletrodos e o nanotubo.

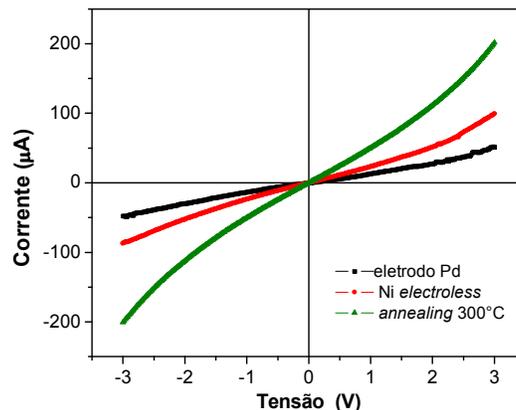


Figura 5.15 Comparações das curvas $I-V$ de 2-t do MWLC5-4 após fixação por DEF, revestimento Ni e *annealing*.

Um gráfico da resistência elétrica total (2-t) versus o comprimento dos nanotubos, feito usando os resultados da Tabela 3, elucidou bem o efeito do revestimento (Fig.5.16). Antes da deposição *electroless*, a resistência 2-t variava na ampla faixa de 350K Ω a 2,5M Ω sem nenhuma correlação com o comprimento do nanotubo (círculos abertos). Isto indica a contribuição dominante do contato NTC/eletrodo na resistência total, sendo que esta resistência varia fortemente, em maior parte pela contaminação com o surfactante SDS. Uma notável diminuição da resistência de 2-t se observa após a deposição de Ni *electroless* e *annealing*, com valores da resistência total menores de $\sim 150\text{K}\Omega$ (círculos preenchidos da Fig. 5.16). É possível observar uma correlação linear da R_{2t} com o comprimento do tubo. Podemos também obter uma estimativa da resistência do contato, achando o intercepto da reta com o eixo vertical. Neste caso o valor foi de $(69 \pm 7)\text{K}\Omega$, então a resistência de cada contato é $\approx 35\text{K}\Omega$. Vale ressaltar que as resistências das trilhas de Ti/Pd/Ni de dimensões $10\mu\text{m} \times 100\mu\text{m} \times t$, onde t =espessura (30-80nm de Ni + 100 nm de Pd) foram medidas usando configuração de duas pontas e obtendo valores menores de 100 Ω , baixas o suficiente para serem desconsideradas nestes cálculos.

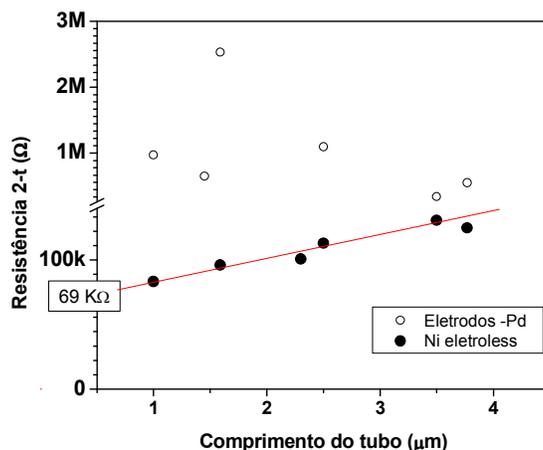
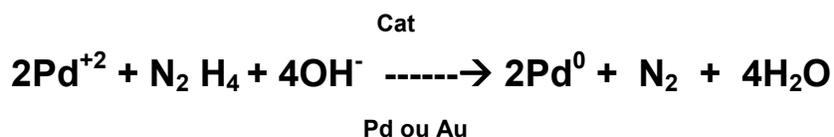


Figura 5.16 Resistência total 2-t do MWNT versus o comprimento do tubo entre eletrodos. As resistências medidas prévias à deposição de Ni são marcadas com círculos abertos, e os círculos preenchidos representam a resistência após deposição de Ni *electroless* e *annealing*.

5.3.3 Recobrimentos dos contatos NTC/eletrodo usando Pd *electroless*

Apesar de conseguir bons contatos NTCs/eletrodo obtidos pela deposição de Ni por *electroless*, esta metalização tem a desvantagem dos contatos degradam pela oxidação com tempo. Portanto, procuramos outros metais para fabricar contatos mais estáveis. Há relatos sobre a formação de contatos ôhmicos com SWNTs usando paládio [24]. Pd é o único metal que produz contato ôhmico com o SWNT metálico e apresenta barreiras de Schottky zero ou negativa na junção com o SWNT semiconductor sendo apropriado para as aplicações do transistor de efeito de campo com NTC. Além disso, os filmes de Pd *electroless* são mais resistentes à corrosão.

Paládio *electroless* também é uma reação autocatalítica que tem sua origem na redução dos íons de metal por meio de um agente redutor. Os redutores mais usados são hidrazina e hipofosfito de sódio [25-27]. Entretanto, nenhum destes artigos consideram a ativação de Pd *electroless* sobre superfícies de metal Pd e Au fabricados em vácuo. A reação geral que acontece numa solução de Pd e hidrazina usada como redutor é resumida na seguinte equação [28]:



Preparação do banho de deposição de Pd

Foram testados vários banhos químicos, de acordo com os dados na literatura, e o melhor resultado foi obtido com a solução proposta na Ref. 28. Os equipamentos foram os mesmos usados para a deposição de EN. Preparou-se a solução num béquer de vidro pirex com água DI (18MΩ.cm). A composição da solução está resumida na Tabela 5.4. O pH da solução foi ajustado em 10 pela adição de amônia. A temperatura da reação foi otimizada entre 45-50°C e durante a deposição *electroless* o banho foi levemente agitado. Após a deposição *electroless*, os filmes foram enxaguados com água DI, e secos com jato de nitrogênio para depois serem submetidos às caracterizações.

Tabela 5.4 Composição do banho Pd *electroless* usando hidrazina como redutor

Reagentes	Fórmula química	Concentração (g/l)	Função
Cloreto de paládio	PdCl ₂ . 6H ₂ O	3,6	Precursor
Etilene di-amine tetraacetico acido di-sodico	Na ₂ EDTA	76	complexante
Hidróxido de amônia	NH ₄ OH (16M)	650mL	aditivo
Hidrazina mono-hidratada	N ₂ H ₄ .H ₂ O	10mL (1M)	redutor

Caracterização dos revestimentos Pd *electroless*

As estruturas de micro-eletrodos têm as mesmas dimensões que para EN. Dois tipos de metais de base, depositados por evaporação com feixe de elétrons sobre um substrato de

Si(100) com uma camada de SiO₂ foram usados: (i) Ti-10nm/Pd-90nm, camada de óxido 50 nm, (ii) Ti-10nm/Au-90nm, camada de óxido de 300nm.

Medidas por perfilometria resultaram em filmes com espessura que dependia do metal de base utilizado. Se o metal base for Pd (vácuo) as espessuras dos micro-revestimentos de Pd *electroless* depois de 2-3 minutos estavam na faixa de 80 -100nm, enquanto que Au (vácuo) as espessuras dos micro-filmes de Pd *electroless* ficaram na faixa de 100-120nm depois de processo de 1 minuto.

A morfologia dos revestimentos Pd *electroless* foi examinada por MEV, ver Fig. 5.17. Comparando com os filmes de Ni (Fig.5.10), em ambos os casos, com metal base Pd (a) e Au (b), maior uniformidade do filme pode ser observada, com poros pequenos (até 10 nm).

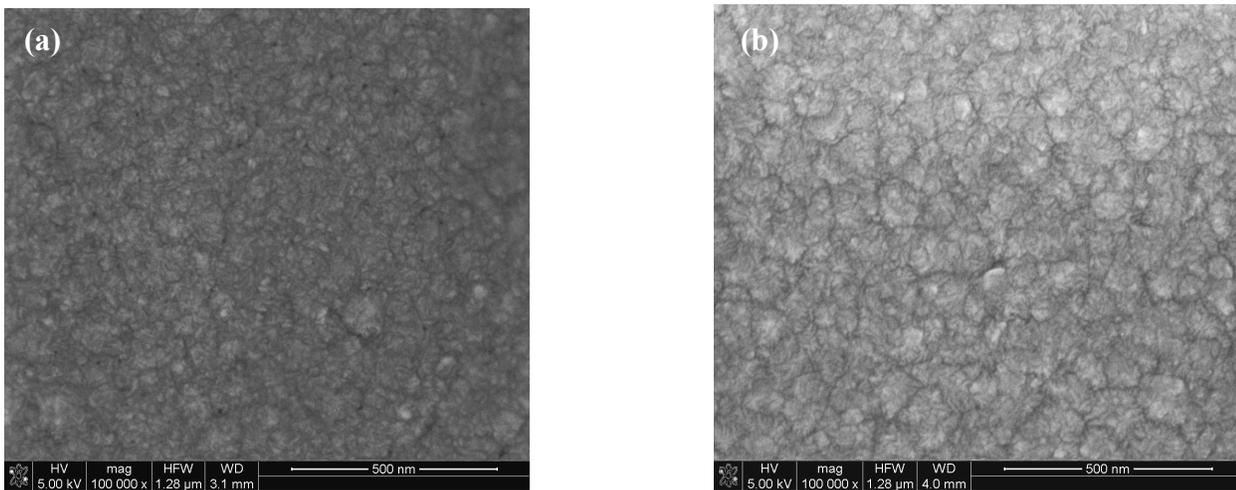


Figura 5.17 Micrográfas MEV da superfície dos filmes Pd *electroless* depositados em (a) metal base Pd e (b) em metal base Au.

As composições dos revestimentos de Pd *electroless* foram examinadas por espectroscopia Auger. Para o *sputtering* Auger foram preparados cacos de dimensões 4x5mm, com filme de Pd *electroless* de 100nm de espessura, e *annealing* em 300°C (metal base Pd) e 80-90nm de espessura e *annealing* de 150°C (metal base Au). Os gráficos na Fig.5.18 mostram os perfis obtidos em duas amostras. Em ambos os casos, não foram possíveis detectar

presença das impurezas nos filmes, sendo que praticamente 100% de Pd está presente através da espessura do filme.

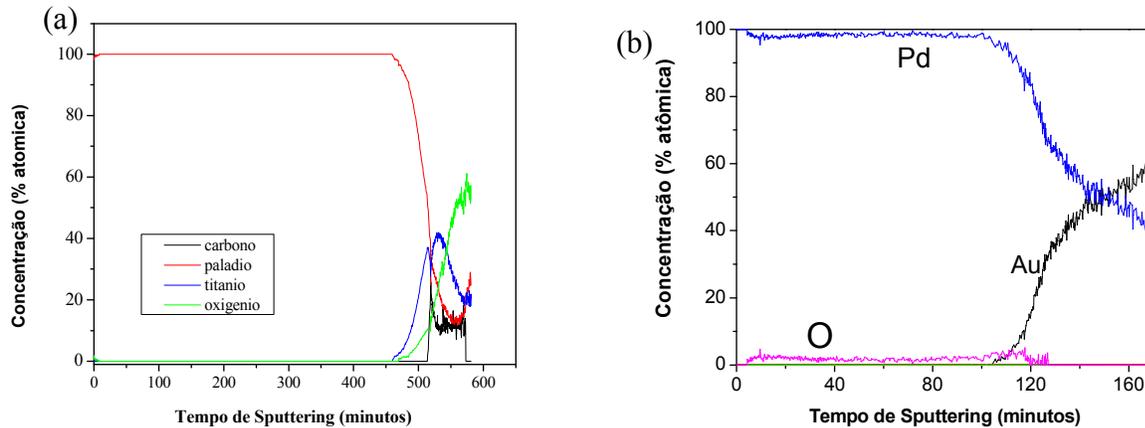


Figura 5.18 Perfil de profundidade Auger do revestimento Pd *electroless* sobre (a) substrato base de Pd (vácuo) e (b) substrato base de Au (vácuo).

Resultados da análise por difração de raios X (XRD) dos revestimentos Pd *electroless* são mostrados na Fig.5.19. Foram depositados filmes de Pd *electroless* em cacos de dimensões 4x5mm usando metais de base de Pd e Au (vácuo) em tempos de deposição de 20 minutos produzindo espessuras de 800nm com o metal de base Pd e 500-600 nm para o metal base Au. Uma etapa de *annealing* a 300°C foi feita com o metal base de Pd e *annealing* a 150°C com o metal base Au.

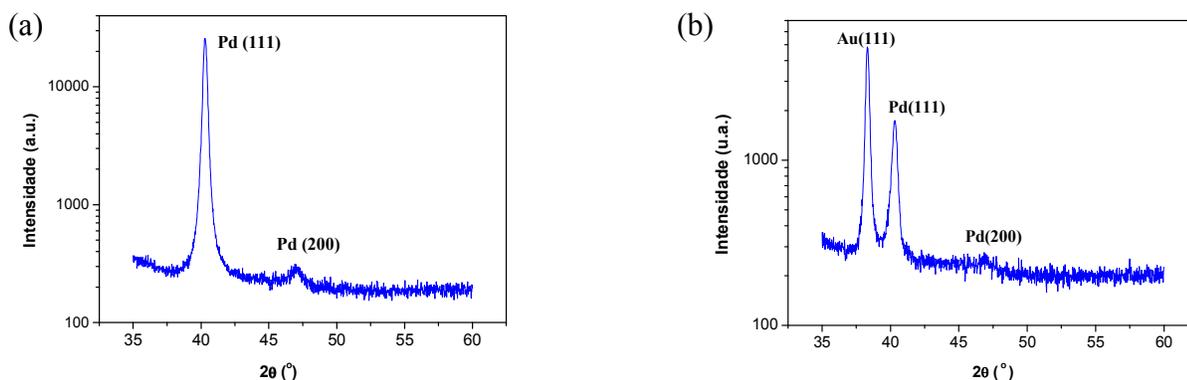


Figura 5.19 Padrão XRD dos revestimentos Pd *electroless* sobre metal de base Pd (a) e em metal de base Au (b).

No espectro da Fig. 5.19(a) observa-se um pico intenso em $2\theta=40^\circ$ que corresponde à difração devido ao plano cristalino {111} que vêm da contribuição dos micro-cristais do filme de Pd por *electroless* mais o filme embaixo de Pd depositado a vácuo. O pico largo e de baixa intensidade em $2\theta=47^\circ$ corresponde à reflexão dos planos (200) de Pd por *electroless*, nesse caso essa fase de Pd formou-se em estado amorfo. O espectro XRD na Fig. 5.19(b) mostra um pico bem definido em $2\theta=40^\circ$ correspondente à reflexão dos planos (111) de Pd devido aos micro-cristalitos formados nessa fase de paládio similar ao caso anterior. Entretanto o pico alargado em 40° ainda aparece com intensidade menor que no caso (a). No espectro da Fig. 5.19(b) foi também detectado um pico intenso correspondente à reflexão de (111) do metal base Au.

Performance elétrico do contato NTC/eletrodo via deposição Pd electroless

Um conjunto de *chips* com os micro-eletrodos metálicos de Ti/Pd e Ti/Au foram usados, com separação entre eletrodos de 1-2 μm e de 3-4 μm . Foram fixados MWNTs individuais ou poucos por dielectroforese de campo alternante AC escolhendo a voltagem pico a pico (V_{p-p}) de 4-5V, tempo ~ 1 minuto para a separação menor, e a V_{p-p} de 6-7V, tempo DEF ~ 1 minuto para a separação maior. A frequência do gerador foi mantida em 10Mhz e a concentração da solução aquosa de MWNTs permaneceu em 1 $\mu\text{g/mL}$.

Foram preparadas 25 amostras fixando MWNTs individuais ou poucos entre eletrodos usando metal de base Pd, com posterior recobrimento dos contatos por Pd *electroless* em condições já discutidas. A temperatura de *annealing* foi de 300°C num fluxo de nitrogênio de 500sccm, entretanto alguns nanotubos queimaram durante o processo de *annealing*.

Dezenove amostras (68%) apresentaram melhoria dos contatos. Destas, 7 deram curvas *I-V* lineares, 5 não lineares e simétricas e 7 não lineares e não simétricas. No caso dos eletrodos de base Au, a etapa de *annealing* a 150°C foi realizada após Pd *electroless* com o mesmo fluxo de N_2 e, neste caso, não observamos queima dos nanotubos. Foram fabricadas 44 amostras e em 33 (75%) obtivemos uma melhoria dos contatos após o processo completo. Destas 33 amostras, 12 deram curvas *I-V* lineares, 11 não lineares e simétricas e 10 não lineares e assimétricas. As tabelas 5.5 e 5.6 resumem os resultados das

medidas da resistência 2-t de alguns MWNTs individuais conectados em eletrodos de base de Pd e Au onde os contatos foram revestidos com Pd *electroless*.

Tabela 5.5 Valores das resistências 2-t após fixação DEF e revestidos com Pd *electroless* usando Pd como metal de base

Nanotubo	Gap eletrodo (μm)	Resistência após DEF ($\text{K}\Omega$)	Resistência após Pd <i>electroless</i>	Resistência após <i>annealing</i>	Condições de <i>annealing</i>	Comprimento do nanotubo (μm)
MWLK1-1	1.5	2800	804	107	300°C, 15min	≈ 1.7
MWLK1-5	1.5	1900	117.6	120.7	300°C 15 min	≈ 2.0
MWLK3-4	2	864	171	148	300°C 15 min	≈ 2.75
MWLK3-7	3.5	631	336	167	300°C 15 min	$\approx 3,79$
MWLK4-8	3.5	310	251.7	178	300°C, 15min	$\approx 3,21$

Tabela 5.6 Valores das resistências 2-t após fixação DEF e revestidos com Pd *electroless* usando Au como metal de base

Nanotubo	Gap eletrodo ^s (μm)	Resistência após DEF ($\text{K}\Omega$)	Resistência após Pd <i>electroless</i>	Resistência após <i>annealing</i>	Condições de <i>annealing</i>	Comprimento do nanotubo (μm)
MWLP7-5	3.0	273	113	106	150°C, 60 min	≈ 1.14
MWLP2-9	2.0	536	43.4	82.6	150°C 60 min	≈ 2.0
MWLP3-9	3.5	2000	757	119	150°C 60 min	≈ 3.5
MWLP7-10	3.0	474	132	128	150°C 60 min	$\approx 2,8$
MWLP6-6	3.5	584	206,6	173	150°C, 60 min	$\approx 3,8$

Exemplos típicos de curvas I - V de duas pontas em temperatura ambiente dos MWNTs fixados em eletrodos de base de Pd e Au são mostrados na Fig. 5.20. As curvas são comparadas após fixação DEF, após recobrimento com Pd *electroless* e após *annealing*. Observa-se uma melhor linearidade da curva I - V após *annealing* garantindo um contato ôhmico. A partir da curva I - V , pode ser obtida a resistência em baixa tensão.

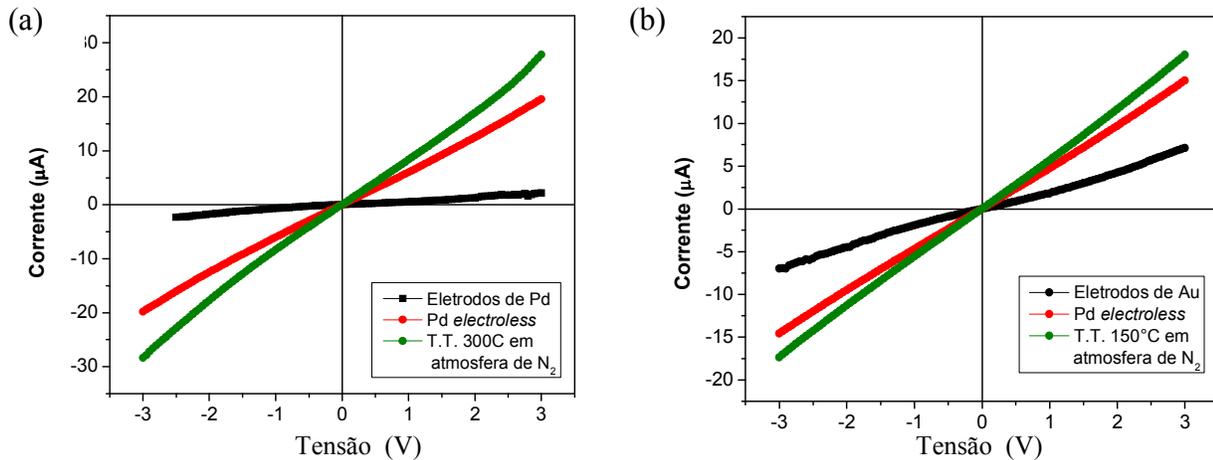


Figura 5.20 Características I - V dois terminais dos MWNTs fixados em eletrodos de base Pd (a) e em eletrodos de base Au (b) ambos recobertos com Pd *electroless*.

Mostramos na Fig. 5.21 os gráficos da resistência elétrica total medida com duas pontas (R_{2t}) em função do comprimento do nanotubo. Na Fig.5.21(a) os nanotubos foram fixados em eletrodos de base de Pd e em (b) fixados sobre eletrodos de base de Au. Observa-se nos dois gráficos que antes da deposição de Pd *electroless* a R_{2t} apresentavam valores bem altos variando de 350K Ω até 5M Ω e nota-se que esses valores não mostram nenhuma correlação com o comprimento do nanotubo (círculos abertos). Observa-se, também, que após a deposição de Pd *electroless* e posterior *annealing* dos contatos, os valores da R_{2t} diminuíram abaixo de \sim 180K Ω (círculos preenchidos). Uma correlação linear com comprimento do tubo está evidente. Através de um ajuste linear por mínimos quadrados dos valores da R_{2t} obteve-se uma estimativa da resistência nos dois contatos pela interseção da reta com o eixo vertical. No caso dos NTC fixados nos eletrodos de base de Pd o intercepto foi de 61 ± 28 K Ω e no caso quando os NTC foram fixados nos eletrodos de

base de Au o intercepto foi de $62 \pm 34\text{K}\Omega$. Portanto, a resistência em cada contato estimado é próxima de $30\text{K}\Omega$.

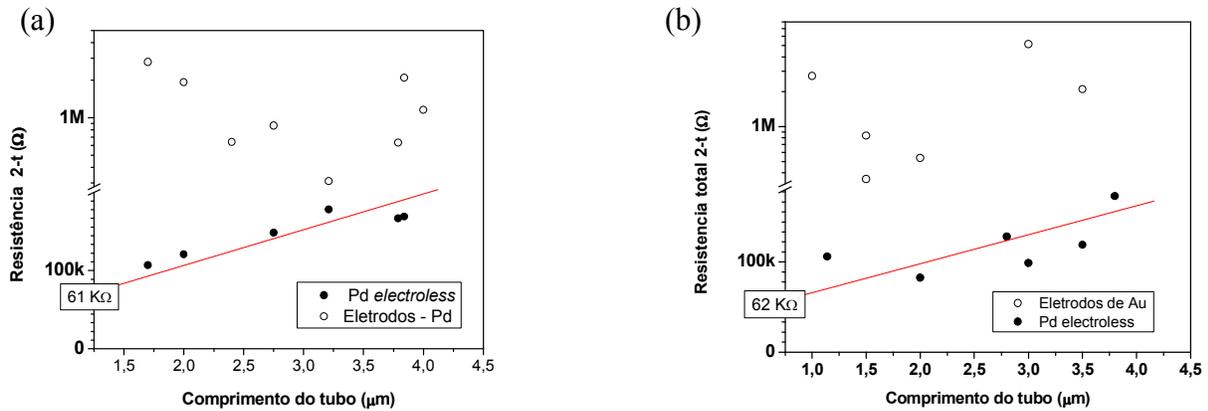


Figura 5.21 Comparações da resistência elétrica total 2-t de um MWNT antes da deposição e após da deposição de *electroless* de Pd. Os nanotubos foram fixados primeiro em eletrodos de base Pd (a) e Au (b), círculos abertos, e após foram revestidos com Pd *electroless*, círculos preenchidos.

A Fig. 5.22 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura de duas amostras de MWNTs individuais fixados em eletrodos de base de Pd (a) e em eletrodos de base de Au (b), e ambos os contatos foram recobertos com Pd *electroless*. Observa-se que os contatos foram totalmente revestidos com Pd e não existem partículas de Pd depositadas nas paredes dos nanotubos.

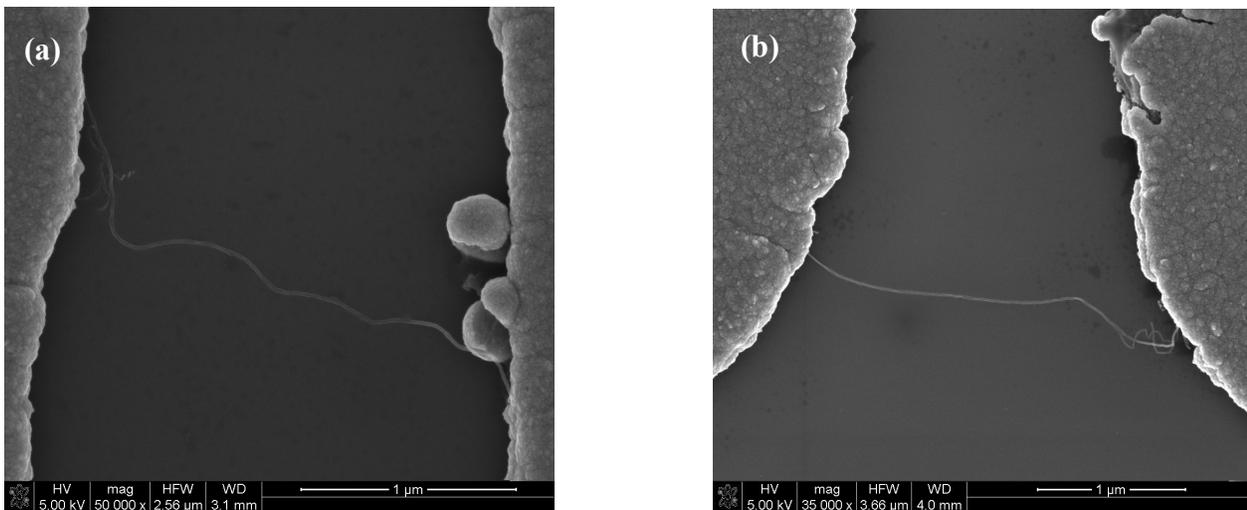


Figura 5.22 Imagens MEV de um MWNT individual com contatos revestidos com Pd *electroless*. Em (a) foram usados eletrodos de base Pd e em (b) foi usado Au como eletrodo de base.

5.3.4 Discussão e conclusões

Foi otimizado um banho de Ni *electroless* obtendo baixo conteúdo de P e a partir desse banho foram melhorados os contatos NTCs com os eletrodos. Os estudos sobre a influência do conteúdo de P na resistência dos contatos seria tema de futuras pesquisas. Através de imagens MEV observou-se que, em alguns casos, nas paredes dos nanotubos foram depositadas partículas de Ni. Uma possível explicação seria que os defeitos ou impurezas poderiam induzir a deposição de Ni.

Por outro lado, nós usamos um banho para deposição de Pd *electroless* usando hidrazina como redutor como sugerido no trabalho de Y. Cheng [28] (mas em outras condições). Pelas imagens MEV observou-se que em tempos de deposição controláveis (1-2 minutos), não há indícios de partículas de Pd depositadas nas paredes do nanotubo na região do *gap* dos eletrodos. Este fato demonstra que os depósitos com Pd *electroless* são mais adequados para os fins desta pesquisa que os depósitos usando Ni *electroless*, no sentido de qualidade do revestimento. Em ambos os processos foram necessários uma etapa de *annealing* para reduzir a porosidade dos filmes e melhorar a qualidade dos contatos.

Em resumo, a deposição química (autocatalítica) de níquel e paládio tem um papel importante no melhoramento dos contatos posto que foi possível obter contatos ôhmicos em MWNTs com resistência de contato entre 30 - 35K Ω comparáveis aos reportados por M.Liebau et al. [21]. Sugerimos que a redução da resistência de 2-t é devido à área de contato acrescentada entre o NTC e o metal Ni ou Pd, e também pela melhora do contato nanotubo/Ni ou Pd. Com os revestimentos de Ni-P, contendo 3-7% de fósforo, se requerem temperaturas mais altas entre 85-90°C, mas obteve-se taxa de deposição ~1-2nm/s. As temperaturas menores de 45-50°C foram empregadas em depósitos de Pd *electroless*, com a taxa de deposição menor em relação aos depósitos Ni-P (~0.5nm/s), mas os revestimentos são mais uniformes. A estrutura do revestimento Ni *electroless* está presente na fase amorfa onde o fósforo está distribuído ao longo da espessura do filme. O processo da deposição de Pd por *electroless* após *annealing* com eletrodos de base Pd e Au é caracterizado pela formação de filmes compostos na maior parte de redes micro-cristalinas com reflexões XRD em (111).

A eficiência no melhoramento dos contatos, ou seja, a redução na resistência dos contatos usando Ni e Pd *electroless* obteve-se porcentagens confiáveis de 64% para o Ni e 75% para o Pd. Esta informação é importante na área da pesquisa sobre caracterização do transporte elétrico em MWNTs e SWNTs.

Referências

- [1] W. Hoenlein, F. Kreupl, G. Duesberg, A.P. Graham, M. Liebau, V.R. Seidel, and E. Unger, IEEE. Trans. Compon. Packag. Technol. 27, 629 (2004)
- [2] M Bockrath, W. Liang, D. Bozovic, J.H. Hafner, C.M. Lieber, M. Tinkham and H. Park, Science 291, 283 (2001)
- [3] A. Batchold, M. Henny, C. Terrier, C. Strunk and C. Schönenberger, Appl. Phys. Lett. 73, 274 (1998)
- [4] Y. Zhang T. Ichihashi, E. Landree, F. Nihey and S. Ijima, Science 285, 1719 (1999)
- [5] D.N. Madsen K. Molhave, K. Mateiu, A.M. Rasmussen, M. Brorson, C.H. Jacobsen and P. Boggild, Nano Letters 3, 47 (2003)
- [6] S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang, and W.A. de Heer, Science 280, 1744 (1998)
- [7] M.M. Yazdanpanah, S.A. Harfenist, and R.W. Cohn Appl. Phys. Lett. 85, 1592 (2004)
- [8] R.A., Albery and R.J. Silbey, Physical Chemistry, 1st. ed. (Wiley, New York, 1992), pp. 218-220; G.A. Chadwick, Prog. Mater. Sci. 12, 99 (1963)
- [9] V. Simic, Z. Marinkovic, J. Materials Science 33, 561-624 (1998)
- [10] S. Dag, O. Gülseren, and S. Ciraci, Appl. Phys. Lett. 83, 3180 (2003)
- [11] A. Maiti and A. Ricca, Chem. Phys. Lett. 395, 7-11 (2004)
- [12] M.M. Yazdanpanah, S. Chakraborty, S.A. Harfenist, R.W. Cohn, and B.W. Alphenaar Appl. Phys. Lett. 85, 3564 (2004)
- [13] A.N. Andriotis, M. Menon, and G. Froudakis, Appl. Phys. Lett. 76, 3890 (2000)
- [14] G.G. Gawrilov “*Chemical (Electroless) Nickel-Plating*”, Portcullis Press Ltd. Redhill, Surrey (1979)
- [15] P. Bindra, D. Light, D. Rath, IBM J. Research Develop. 28, Nov. 1998
- [16] R. Wei, J.H. Lee, and K. Parker, Plating Surface Finish, n°2, pp.62 (1989)
- [17] G.O. Mallory and J.B. Hajdu, “Electroless Plating”, Tech. Rep., AESF, Orlando, FL, 1990.

- [18] N.M. Martyak, S.Wetter, L. Harrinson, M. McNeil, R. Heu, and A.A. Neiderer, *Plating Surface*, n°6, pp.60-64 (1993)
- [19] J.P. Randin, and H.E. Hintermann, *Plating*, 54, 523 (1967)
- [20] G. Gutzeit, *Plating*, 45, 1158, 1275, 1377 (1959); 47, 63-70 (1961)
- [21] M. Liebau, E. Unger, G.S. Duesberg, A.P. Graham, R. Seidel, F. Kreupl, W. Hoenlein, *Appl. Phys. A* 77, 731 (2003).
- [22] J. Dugasz and A. Szasz, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 58, p. 57 (1993).
- [23] P. Sampath, and P.K. Nair, *Journal of Materials Processing Technology*, 56, 511-520 (1996)
- [24] D. Mann, A. Javey, J. Kong, Q. Wang, H. Dai, *Nano Lett.* 3, 1541 (2003)
- [25] F.A. Lowenheim, *Modern Electroless Plating*, Wiley, New York, 1974
- [26] R.N. Rodha, *Electroless palladium plating*, *Trans. Inst. Met. Finish.* 36, 82 (1959).
- [27] S.N. Athavale, M.K. Totlani, *Electroless plating of palladium*, *Met. Finish.* 87, 23 (1989).
- [28] Y.S. Cheng, and K.L. Yeung, *Journal of Membrane Science* 182, 195 (2001)

Propriedades do transporte elétrico de MWNTs

6.1 Introdução

A geometria específica do nanotubo de carbono de parede múltiplas (MWNTs), que consiste de várias camadas de grafite cilíndricas, tem motivado intenso estudo no entendimento das propriedades eletrônicas e mecânicas. MWNTs apresentam melhor condutividade [1] ou comparável [2] aos metais de baixa resistividade, além de suportar em altas densidades de corrente até $\sim 10^9$ A/cm² [3]. Essa alta capacidade de transporte elétrico torna MWNTs um material com elevado potencial para interconexões em nano-eletrônica [3,4]. Além disso, a estrutura das camadas concêntricas dos MWNTs oferece uma rigidez mecânica superior, outra importante característica das interconexões confiáveis [5]. O transporte de elétrons em MWNTs metálicos é um assunto que continua criando bastante polêmica em relação aos dois mecanismos alternativos: difusivo [6] e balístico [7]. Para nanotubos de paredes múltiplas, é geralmente aceito que a corrente flui preferencialmente através da camada mais externa [8]. Em alguns casos, a característica corrente-tensão não linear foi observada [9], no entanto, a origem deste fenômeno ainda não foi esclarecida.

No presente estudo, mostramos algumas características das propriedades elétricas de MWNTs crescidos por CVD e depositados por dieletroforese entre dois micro-eletrodos metálicos usando duas configurações para as medidas das características elétricas. Configurações de dois terminais (2-t) e de quatro terminais (4-t) foram fabricadas. A seção 6.2 apresenta uma análise das características $I-V$ e $dI/dV-V$ de dois terminais em temperatura ambiente com contatos melhorados (Ni e Pd *electroless*) sobre uma larga faixa de tensões aplicadas. O comportamento da resistência (2-t) versus o comprimento efetivo do nanotubo é analisado na seção 6.3 e medidas da resistência de 4-t de MWNTs individuais são reportadas na seção 6.3. Na seção 6.4 o efeito da temperatura na resistência (2-t) de MWNT é analisado. As características $I-V$ em altas tensões são estudadas na seção

6.5, junto com o fenômeno da ruptura elétrica (*breakdown*) dos nanotubos. Finalmente, os efeitos da irradiação de íons de Ga de 30KeV na resistência intrínseca de um MWNT usando método de 4-t são avaliados na seção 6.6.

6.2 Características *I-V* e *G-V* de MWNTs em temperatura ambiente

Para avaliação das características elétricas *I-V* e *G-V*, nanotubos com contatos melhorados foram analisados usando a configuração de dois terminais. Uma série de amostras de MWNTs foi processada usando a técnica *electroless* para deposição de Ni e Pd e os resultados encontram-se resumidos nas Tabelas 3, 5 e 6 do Capítulo 5. A Fig. 6.1 mostra as medidas das curvas *I-V* em baixa tensão para duas amostras: MWLC-13 e MWLP-7 (diâmetros de 25nm e 23nm, comprimentos entre os eletrodos de 1,6 e 2,8 μ m, revestidos com Ni e Pd *electroless*, respectivamente). As curvas *I-V* foram lineares sugerindo um contato ôhmico ou uma junção túnel linear entre os eletrodos e os MWNTs. Posto que as curvas *I-V* sejam simétricas em relação à origem, a Fig. 6.2 mostra uma seção da curva *I-V* em alta tensão positiva. Pode se observar que para a amostra MWLC-13 a curva é linear até $V \lesssim 0,7V$, e para a amostra MWLP-7 a região linear vai até $V \approx 4V$. Entretanto, para tensões maiores, a dependência *I-V* torna-se não linear (super linear). Esta característica em campos altos é observada em todos nossos MWNTs isolados, sendo que a região linear é maior com contatos revestidos com Pd *electroless*, contudo, o início da não linearidade difere de tubo para tubo.

A origem deste comportamento não foi ainda totalmente esclarecida, as possíveis causas podem ser: numa mudança na distribuição da corrente na seção transversal do MWNT, a camada mais externa contribui principalmente para a condução em tensões inferiores, enquanto que as camadas internas começam gradualmente a contribuir com o aumento da tensão [6], ou devido à qualidade do contato (com aumento da tensão, aumenta a probabilidade de tunelamento entre o nanotubo e o metal nas áreas onde contato não é ôhmico), ou devido ao aquecimento local e *annealing* do metal na área do contato [10,11].

Porém, neste último caso a mudança deveria ser reversível, o que geralmente não é observado.

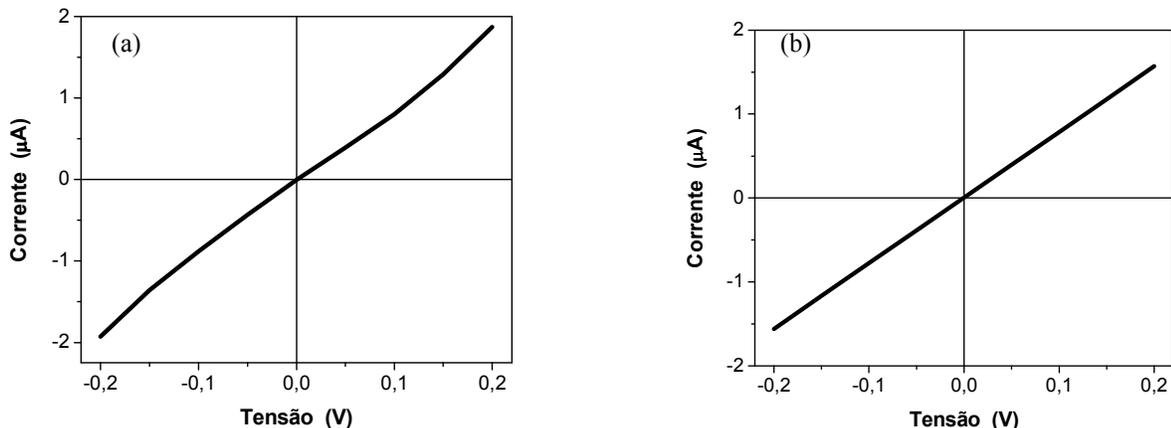


Figura 6.1 Curvas I - V de dois terminais medidas em baixa tensão e em temperatura ambiente, (a) contato MWNT revestido com Ni *electroless*, amostra MWLC-13 e (b) contato revestido com Pd *electroless*, amostra MWLP-7.

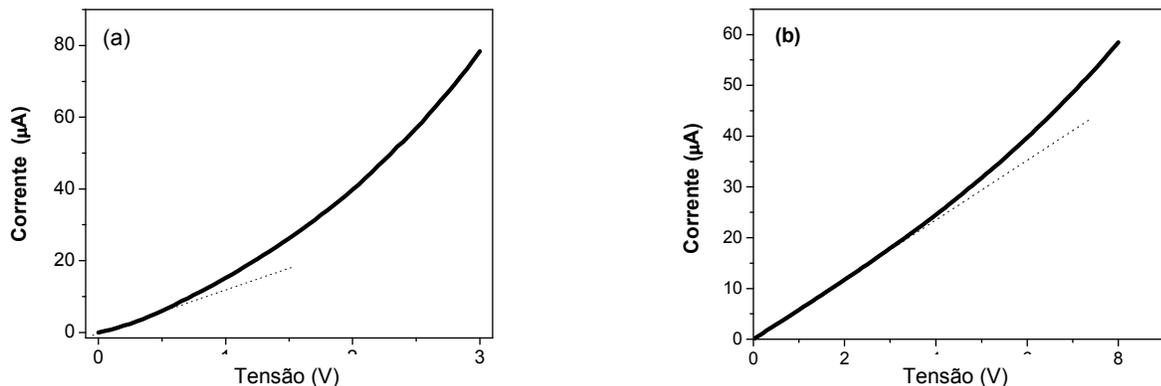


Figura 6.2 Curva I - V em tensão aplicada alta para o nanotubo MWLC-13 (a), e para o MWLP-7 (b)

Curvas de condutância diferencial $G=dI/dV$ vs V típicas são mostradas na Fig.6.3 para os nanotubos com contatos de Ni *electroless* (MWLC-11) e Pd *electroless* (MWLP-7). Para tensões entre -3V e +3V, mostrada na Fig. 6.3(a), a curva G - V para a amostra MWLC-11 é assimétrica com relação à tensão zero. Com contatos de Pd a curva apresenta mais continuidade que a curva com contatos de Ni. Como se mostra na Fig. 6.3(b), as condutâncias em baixa tensão são quase constantes até $\sim\pm 0.3\text{V}$, sendo as condutâncias

para tensão zero igual a $G(0) = 8.56\mu\text{S}$ para o MWLC-11 e $G(0) = 7.8\mu\text{S}$ para o MWLP-7. O valor maior de $G(0)$ para o NTC com contato de Ni vem do fato que seu diâmetro, de $\approx 30\text{nm}$, é maior em relação ao diâmetro de $\approx 23\text{nm}$ do NTC com contato de Pd. No entanto, esse valor variava para nanotubos diferentes de $3,5\mu\text{S}$ até $15\mu\text{S}$. Para tensões $V > +0.3\text{V}$ (ou $V < -0.3\text{V}$), a condutância aumenta quase linearmente com uma inclinação constante, mas esta linearidade persiste até $\pm 1\text{V}$ para ambos os tipos de nanotubos (Fig. 6.3c). No entanto, este valor variava para nanotubos diferentes de ~ 0.5 até 1.5V . Nesse regime, a curva $dI/dV-V$ é linear e simétrica com respeito à polaridade da tensão. As inclinações das curvas $dI/dV-V$ nas regiões lineares foram de $8,2\mu\text{S/V}$ para o MWLC-11 e $0,52\mu\text{S/V}$ para o MWLP-7. Em tensões mais altas, as curvas $dI/dV-V$ se desviavam para cima desse comportamento linear, como é mostrado na Fig. 6.3(c). Nem corrente de saturação nem diminuição da condutância têm sido observadas como os reportados por Collins [8].

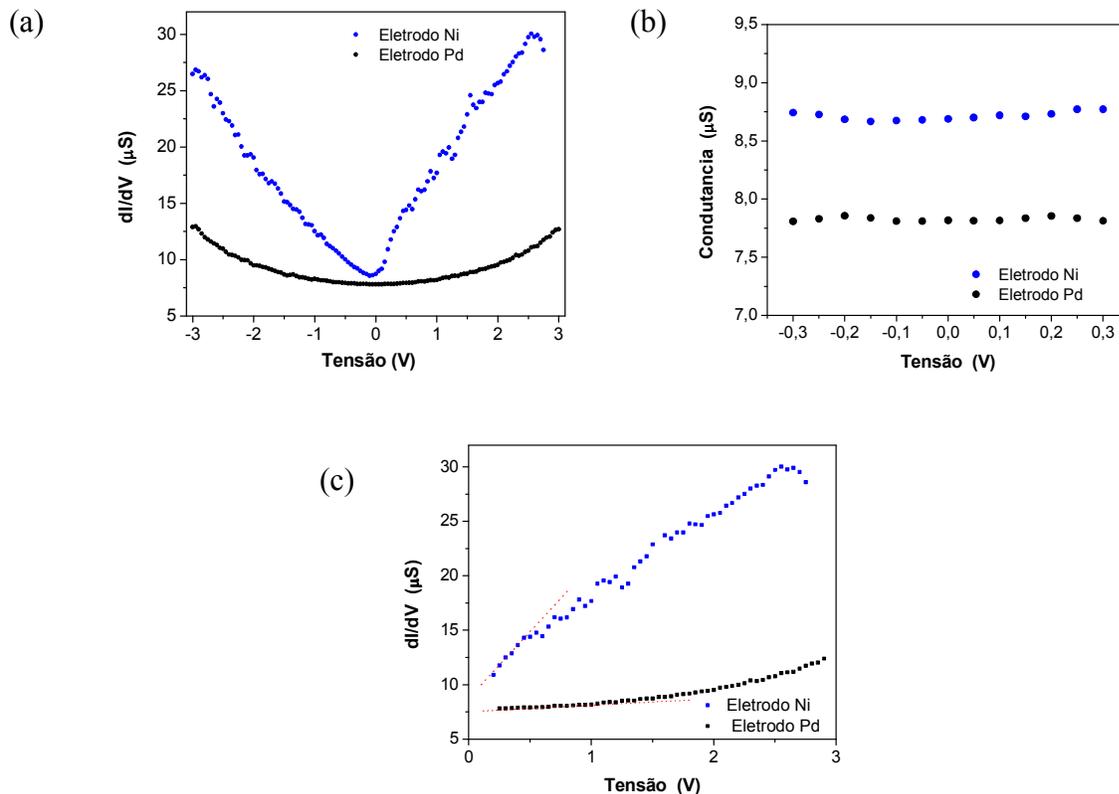


Figura 6.3 (a) Comparações $dI/dV-V$ (2-t) de um MWNT, com contato Ni e Pd. (b) A condutância é quase constante próximo à tensão igual a zero, (c) Entre $\sim 0.2\text{V}$ até $\sim 1\text{V}$ se observa uma certa linearidade, mas para tensões $> \sim 1\text{V}$ apresentam subidas não lineares.

Como pode ser visto nas Figs. 6.4 (a) e (b), três amostras de nanotubos características são apresentadas para cada tipo de metal. As curvas $dI/dV-V$ para Ni em várias amostras não foram simétricas, e a dependência do valor da condutância com a tensão geralmente é maior do que observado para Pd. Esta comparação indica que a causa mais provável da não linearidade das curvas, no nosso caso, é a qualidade do contato. Níquel *electroless* forma um filme mais poroso, com maior quantidade de impurezas, resultando em revestimentos menos uniformes e contatos de menor qualidade comparando com Pd.

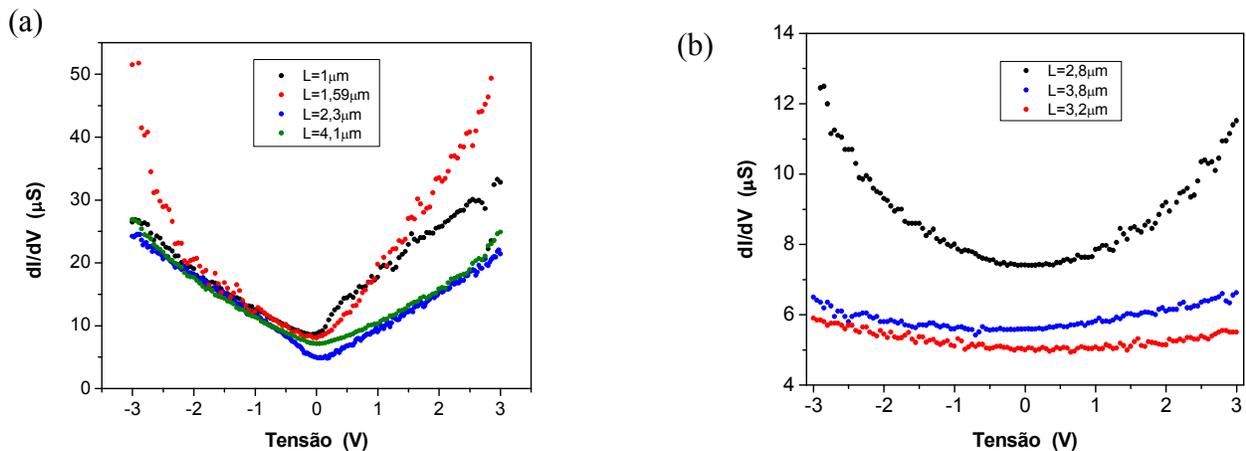


Figura 6.4 Curvas $dI/dV-V$ (dois terminais) dos MWLtda com contatos revestidos com (a) Ni *electroless* e (b) Pd *electroless*.

Podemos dividir a área total do contato NTC/metal em duas sub-áreas: (i) com contato ôhmico e (ii) com contato por tunelamento. No caso de Pd *electroless*, a parte da área onde o contato ôhmico é formado fica maior comparado com o caso de níquel. Com o aumento de tensão, aumenta a contribuição das áreas onde o contato inicialmente não é ôhmico e a corrente pode passar para o nanotubo somente por tunelamento. Neste caso, a corrente total deve crescer gradualmente com aumento da tensão.

A comparação entre as Figs. 6.4. (a) e (b) mostra que a condutância $2-t$ cresce 2-4 vezes quando tensão aumenta de 0 a 3 V para Ni, enquanto o aumento é somente entre 1,1 e 2,0 para Pd. Vale ressaltar ainda que o aumento da condutância com tensão poderia ser atribuído parcialmente à crescente contribuição das camadas internas do nanotubo. No entanto, este fenômeno deve ser mais pronunciado para os nanotubos mais longos (isto é, maior número de defeitos onde a corrente pode ser desviada para outras camadas). Neste

caso, poderíamos esperar uma correlação entre o comprimento do nanotubo (entre os eletrodos) e o incremento da condutância com a tensão, o que não é observado (Figs. 6.4 a e b).

6.3 Resistência elétrica de MWNTs individuais medida nas configurações de dois e quatro terminais

Os dados da resistência dos nanotubos depois do recobrimento por *electroless* (Ni, Pd) e *annealing* são traçados versus o comprimento do tubo entre os eletrodos e mostrados na Fig. 6.5. O comportamento linear das resistências de 2-terminais com a distância entre os eletrodos indica que o transporte do elétron no MWNT é difusivo (determinado pelo espalhamento de elétrons em defeitos e fônons) [12]. Se a corrente fluísse de uma maneira balística, a resistência seria constante, independentemente do comprimento e do diâmetro do nanotubo. Um ajuste linear dos traços $R_{2t} - L$, como indicado pelas linhas retas na figura, produz inclinações que dão a resistência por comprimento na faixa de 20-40K $\Omega/\mu\text{m}$.

Os experimentos com medidas de dois terminais dos MWNTs não permitem a determinação confiável da resistência intrínseca, R_i . No formalismo de Landauer-Buttiker no limite ôhmico [13], a resistência de dois terminais do nanotubo pode ser apresentada como [12]:

$$R = h / 4e^2 + R_i + R_{c1} + R_{c2} \quad (6.1)$$

onde $h/4e^2$ é a resistência de contato (quantizada) do nanotubo, R_{c1} e R_{c2} são as resistências dos contatos formados nas junções nanotubo-eletrodo. Considerando possível variação das resistências de contatos, não é possível determinar com precisão a resistência intrínseca dos nanotubos a partir das medidas de 2 terminais.

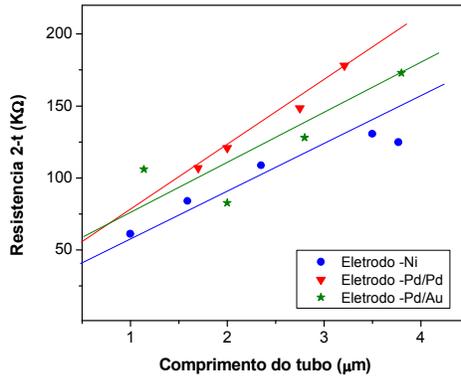


Figura 6.5 Resistência de 2 terminais versus o comprimento do nanotubo entre eletrodos, com contatos melhorados por Ni *electroless* (linha azul), Pd *electroless*/Pd (linha vermelha), e Pd *electroless*/Au (linha verde) .

Medidas de quatro terminais podem, em princípio, excluir os efeitos dos contatos. Para realizar medidas da resistência elétrica de quatro pontas foram fabricadas micro-nano estruturas de quatro eletrodos combinando técnicas de litografia UV e feixe de íons focalizado (FIB/FEB), ver Seção 3.5 do Capítulo 3. A Fig.6.6(a) mostra um desenho esquemático para as medidas elétricas de quatro pontas e a Fig.6.6(b) é uma imagem MEV de um MWNT típico contatado na estrutura usando dielectroforese de campo alternante.

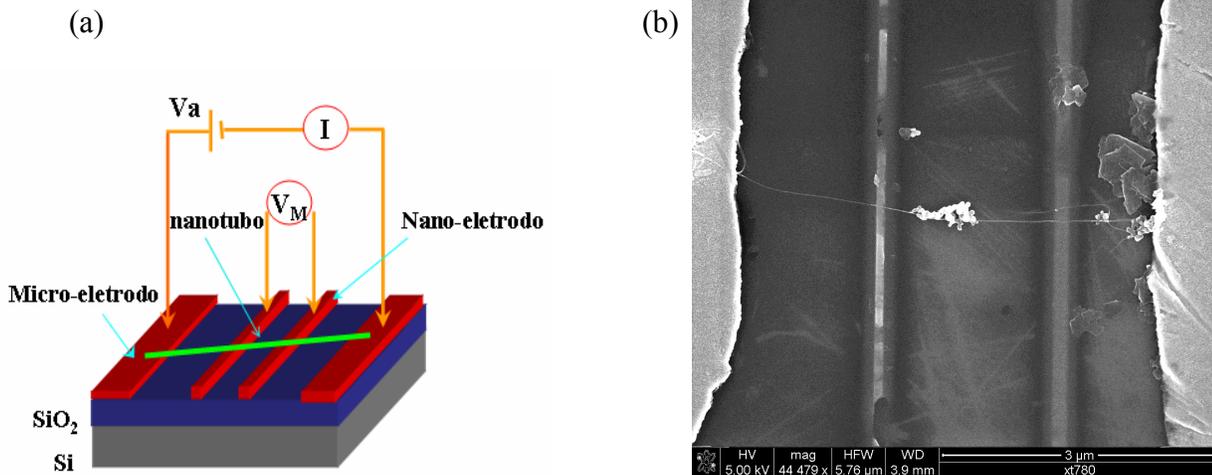


Figura 6.6 (a) Esquema do dispositivo para medidas de 4 terminais, (b) Micrografia MEV de um MWNT fixado por DEF através de uma configuração de eletrodos para medidas de 4 pontas. Configuração NTC acima dos eletrodos.

As resistências de quatro pontas foram medidas usando um analisador de parâmetros elétricos HP4145-B. A Tabela 6.1 mostra as resistências de quatro pontas de cinco nanotubos de diâmetros diferentes.

Tabela 6.1 Resistência e resistividade elétrica do MWNT na configuração de 4 terminais

Nanotubo	Diâmetro (nm)	Gap/Pt (μm)	R_{4pr} (K Ω)	Resistência intrínseca (K $\Omega/\mu\text{m}$)	Resistividade ($\Omega.\text{cm}$)	Configuração do contato
3c	≈ 25	0,53	67,6	127,5	$4,9 \cdot 10^{-3}$	MW acima trilhas -Pt
4	≈ 25	0,86	107	124	$4,8 \cdot 10^{-3}$	MW acima trilhas -Pt
5	≈ 30	1,5	153	101	$5,5 \cdot 10^{-3}$	MW acima trilhas -Pt
6	≈ 38	2,65	215	82,7	$6,9 \cdot 10^{-3}$	MW acima trilhas -Pt
8	≈ 20	1	90	90	$2,3 \cdot 10^{-3}$	Eletrodos- Pt acima -MW

Os resultados indicam que a resistência (R_{4p}) aumenta com certa linearidade com o aumento do comprimento do nanotubo entre as trilhas de Pt (tubos 3c, 4, 5, e 6), ver Fig.6.7.

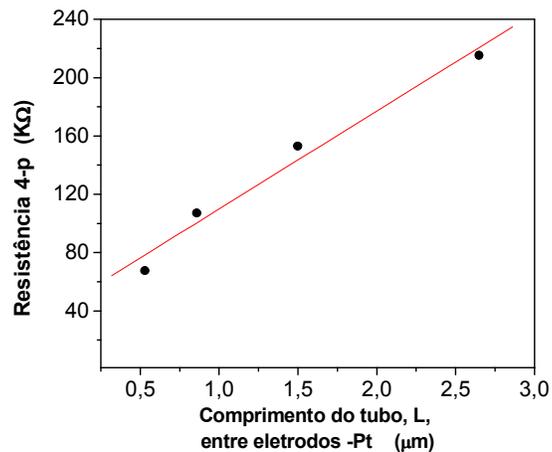


Figura 6.7 Dependência linear da resistência 4-terminais com o comprimento do tubo (L) entre eletrodos internos Pt.

Para comparar as propriedades elétricas dos diferentes nanotubos independentemente de seu tamanho, calculamos suas resistividades elétricas usando a área da seção transversal anular (A_{cross}) de cada amostra, onde $A_{cross} = \pi (r_{ext}^2 - r_{int}^2)$ correspondente ao diâmetro externo e o diâmetro interno dos MWNTs. O diâmetro externo (D) dos nanotubos investigados neste estudo foi determinado diretamente das imagens MEV de alta resolução. Ainda quando o diâmetro interno não pôde ser determinado pelas imagens MEV, observações das micrografias TEM mostradas na Seção 3.4 do Capítulo 3 de nossas amostras revelam nanotubos circulares com uma área de seção transversal anular que pode ser calculada pela expressão derivada experimentalmente [15]

$$A_{cross} = a + bx + cx^2 \quad (6.2)$$

onde x é o diâmetro externo (D), $a = (-2,67 \pm 0,91) \cdot 10^{-17} m^2$, $b = (4,73 \pm 1,6) \cdot 10^{-19} m^2 / A$ e $c = (4,72 \pm 0,69) \cdot 10^{-21} m^2 / A^2$. Usamos esta relação experimental para estimar as áreas transversais a fim de calcular as resistividades elétricas resumidas na sexta coluna da Tabela 1.

A resistências intrínsecas obtidas para os 4 nanotubos estão na faixa de ~82-130K $\Omega/\mu m$ e as resistividades variaram de 5 - 7*10⁻³ Ω -cm. Os dados das resistividades dos diferentes tubos neste trabalho estão numa faixa estreita indicando boa reprodutibilidade nas medidas e os valores são similares ao reportado por [15], mas uma ordem de grandeza maior que reportado na Ref. 12. Os valores da resistividade de MWNTs reportados por outros grupos geralmente estão na ordem de 10⁻⁴ – 10⁻³ Ω -cm [17] (ver a Tabela 2) compatíveis com nossos resultados.

As resistências medidas também são mostradas nas Figs.6.8(a) e (b) em função de L/B e L/A, onde B é a circunferência da camada externa ($B = \pi D$, D – diâmetro do tubo). Se a corrente está restrita às camadas externas do nanotubo [14], a resistência deve ser proporcional a L/B. Entretanto, se a condução é através da seção transversal total do

nanotubo, a resistência seria proporcional a L/A ($A=\pi D^2/4$). A correlação linear pode ser vista mais claramente na Fig. 6.8 (a), ou seja, entre a resistência e a razão L/B .

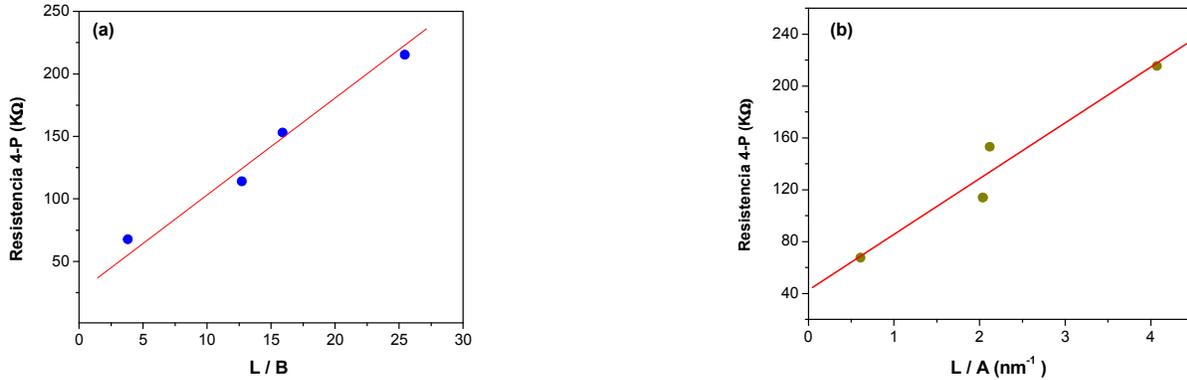


Figura 6.8 Gráficos da resistência medida em 4-terminais em função de L/B (a), e L/A (b).

Devido à camada externa do MWNT estar em contato direto com o eletrodo, a corrente flui basicamente através dessa camada [14]. Então, sob essas condições, a resistência em baixa tensão do nanotubo pode também ser expressa aproximadamente por [16],

$$R = \rho \frac{L}{\pi D t^*} \quad (6.3)$$

onde D é o diâmetro da camada externa, L é o comprimento, ρ é a resistividade intrínseca do MWNT, e t^* é a espessura efetiva onde a corrente flui, sendo este parâmetro muito difícil de determinar. A partir dos dados R vs L/B na Fig. 6.8(a) a razão ρ/t^* do MWNT pôde ser calculada através do ajuste linear. O valor foi de $6,94 \pm 0,61 \text{K}\Omega$, próximo aos valores reportados em [16].

Para a amostra de nanotubo cujos dados estão apresentados na última linha da Tabela 6.1 (# 8), onde os contatos foram depositados usando FEB por cima, observou-se um elevado valor da condutividade comparado com outras amostras. A diferença, mesmo sendo relativamente pequena, pode ser atribuída a mudanças nas propriedades ou estrutura do nanotubo durante a deposição de metal por feixe de elétrons na área do contato. Para esclarecimentos maiores sobre a interação de feixes de íons ou elétrons energéticos com nanotubos, são necessárias investigações mais detalhadas. Em qualquer caso, a

configuração “NTC acima do Pt” com eletrodos intermediários em baixo do nanotubo parece ser mais confiável.

6.4 Medidas da resistência: influência da temperatura

A caracterização das propriedades de transporte elétrico feita usando a configuração de dois terminais depende da temperatura dos MWNTs individuais. Foram escolhidas algumas amostras com os nanotubos com revestimentos nos contatos (Ni e Pd). A Fig. 6.9(a) mostra as curvas da condutância da amostra MWLC-1, com comprimento de nanotubo $1,7\mu\text{m}$ e diâmetro de 25nm (Tabela 3, Cap.5). As curvas das condutâncias, calculadas pela condutância diferencial de dois terminais, dI/dV , foram obtidas com varreduras da tensão de -3V até $+3\text{V}$ em temperaturas de 150 , 200 , 300 , e 400K .

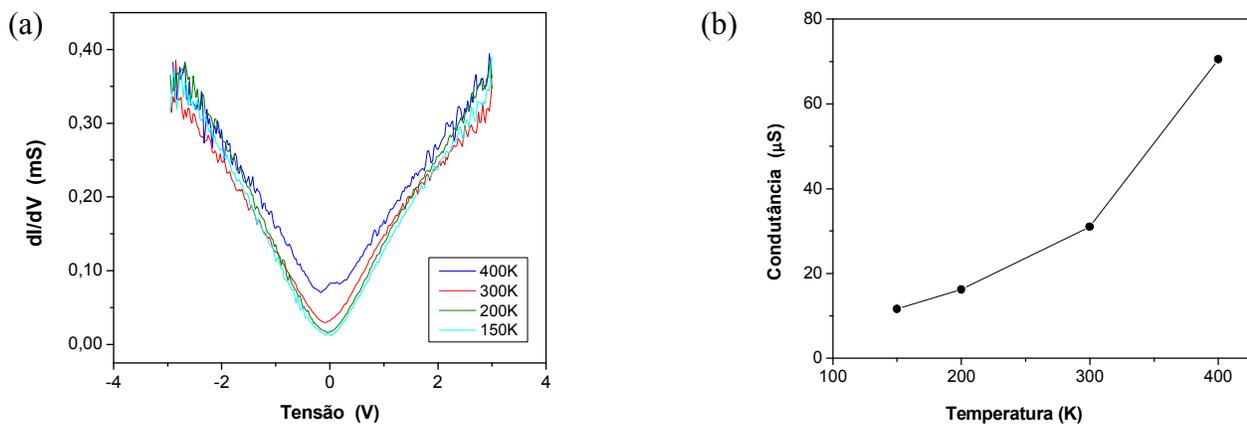


Figura 6.9 (a) Condutância 2 terminais de um MWNT em função da tensão aplicada em várias temperaturas, (b) A condutância em baixa tensão aumentou com a temperatura.

Observa-se que a condutância cresce quase linearmente até $\sim \pm 2V$, com crescimento menos rápido para tensões maiores. A condutância deste nanotubo em 300K com a tensão igual a zero foi de $14,5\mu S$ ($0.18G_0$) e aumentou até $70.5\mu S$ ($0.91G_0$) para a temperatura de 400K (Fig.6.9(b)). A resistência (2-t) em baixa tensão deste nanotubo foi medida nessa faixa de temperatura e o gráfico é mostrado na Fig. 6.10.

Observa-se nesse gráfico que a resistência diminui lentamente com o aumento da temperatura de 100K até 240K, com uma diminuição um pouco mais rápida para temperaturas entre 300K até 400K. Esse comportamento pode ser interpretado como transporte dos elétrons entre as camadas internas do nanotubo (*hopping*) [17]. O transporte é termicamente ativado e um ajuste dos dados da resistência versus a temperatura na faixa de 300-400K produz uma dependência de tipo Arrhenius,

$$R(T) \propto \exp(E_a / k_B T) \quad (6.4)$$

onde E_a é a energia de ativação, e k_B é a constante de Boltzmann. O ajuste produz uma energia de ativação de $E_a = 70\text{meV}$. Esta energia de ativação foi encontrada dentro da faixa das barreiras de energias entre camadas individuais do MWNT ($\sim 60\text{-}250\text{meV}$), reportados por Agrawal et. al. [17]. No entanto, novas análises de mais tubos serão necessárias para esclarecer esta dependência.

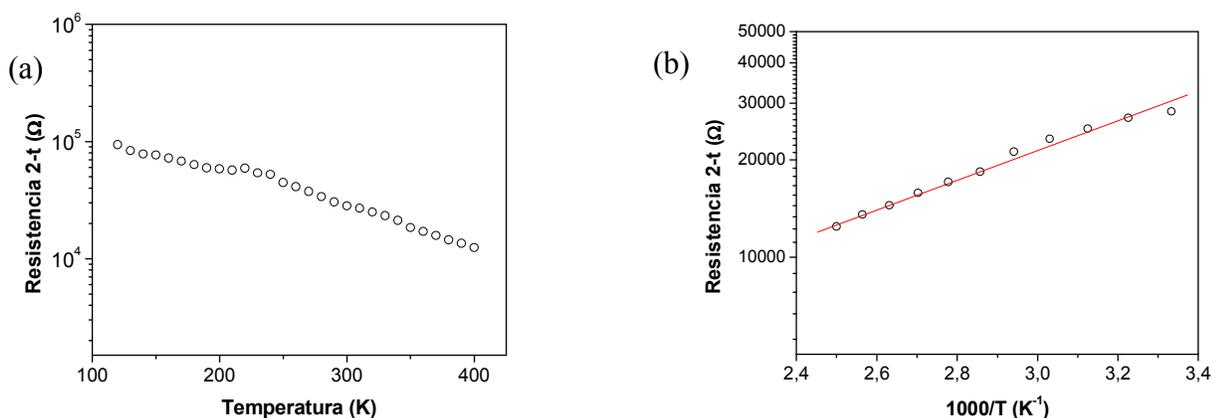


Figura 6.10 (a) Curva da resistência em função da temperatura na faixa de 100-400K. (b) Em altas temperaturas entre 300 e 400K o ajuste linear da resistência (2-t) vs $1000/T$, sugere um comportamento termicamente ativado do transporte entre camadas.

Tabela 6.2 Comparações da resistividade em RT e as lacunas das bandas de diferentes tipos de NTCs reportados na literatura.

Material	Resistividade em R.T (Ω -cm)	Energia de ativação ou lacuna da banda	Referencia
Filmes de NTC por arco elétrico	$6.5 \cdot 10^{-3}$		20
Filmes de nanotubos orientados	$2 \cdot 10^{-2}$		21
MWNTs individual	$0.8 \cdot 10^{-4} - 12 \cdot 10^{-3}$		15
MWNTs individual	5.1 – 5.8		22
MWNTs individual	$3 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1}$	170 – 260meV	23
<i>Bulk</i> MWNTs	$(2-3) \cdot 10^{-4}$		24
Grafite plano basal	$5 \cdot 10^{-5}$	- 40meV	25
MWNTs dopado B	$7.4 \cdot 10^{-5} - 7.7 \cdot 10^{-4}$	55 – 70 meV	19
MWNTs não dopados	$(5 - 7) \cdot 10^{-3}$	70 meV	Este trabalho

Os valores das resistividades e as lacunas das bandas de energia em temperatura ambiente de diferentes tipos de MWNTs e outras amostras de carbono são comparados com nossos resultados na Tabela 6.2.

Como pode ser visto, os valores de energia de ativação em MWNTs variam bastante e podem ser associados com mecanismos diferentes. Para esclarecimentos maiores, mais pesquisas são necessárias.

6.5 Características do transporte em campo elétrico alto em MWNTs

Características elétricas com alta tensão em MWNTs individuais foram investigadas medindo a corrente como função da tensão aplicada até o ponto da ruptura. As medidas foram feitas em ar, em temperatura de $\sim 20^\circ\text{C}$, depois de revestimentos com Ni e Pd *electroless*, e em alguns casos sem o revestimento. Várias amostras de MWNTs isolados foram expostas a correntes suficientemente altas até causar rupturas parciais de nanotubos. A corrente foi aumentada lentamente, até observar mudanças (quedas) bruscas da corrente e então a tensão foi reduzida a zero imediatamente. A experiência foi repetida várias vezes com cada amostra. Assim, foi possível destruir as camadas externas de nanotubos sucessivamente, de uma maneira controlável. As correntes máximas I_{max} , as diferenças nas correntes ΔI , e também a tensão máxima V_{max} foram registradas para cada varredura da tensão.

Curvas típicas de corrente versus tensão são mostradas nas Figs.6.11(a) e 6.12(a) correspondentes aos tubos MWLC11 e MWLK3, respectivamente. Na Fig. 6.11(a) a primeira curva (#0) tem uma forma diferente do resto. As próximas cinco tendem a diminuir regularmente, indicando remoção das camadas (menor corrente inicial) e aumento na capacidade de alcançar máxima corrente após a queima anterior. As Figuras, especialmente a Fig.6.12(a), mostram que as primeiras varreduras I - V são bem mais lineares que as últimas indicando uma mudança de mecanismos de condução depois das queimas das camadas externas. Os resultados das Figs. 6.11 e 6.12 evidenciam a contribuição das camadas internas à condução do MWNT. A partir das curvas I - V nas Figs 6.11(a) e 6.12(a) pode-se estimar a contribuição de camadas individuais à condução do MWNT subtraindo a corrente medida em passos $N+1$ e N . As Figs. 6.11(b) e 6.12(b) mostram os resultados da subtração. Na Fig. 6.11 (b) é interessante observar que a diferença entre as correntes medidas em passos seguidos tende a aumentar rapidamente depois atingir um limiar, que varia entre 2,5 e 3 V. Uma vez que o contato metal-nanotubo continua fixo à camada externa do nanotubo (que foi interrompida no primeiro processo de queima), este comportamento pode ser atribuído ao tunelamento de elétrons entre as camadas próximas,

principalmente na área de rompimento. Já em alta tensão aparecem caminhos múltiplos para a condução através das camadas internas, incluindo tunelamento radial ou injeção dos portadores diretamente do eletrodo para várias camadas internas. Portanto, a diferença entre os passos seguidos tende a diminuir para tensões altas.

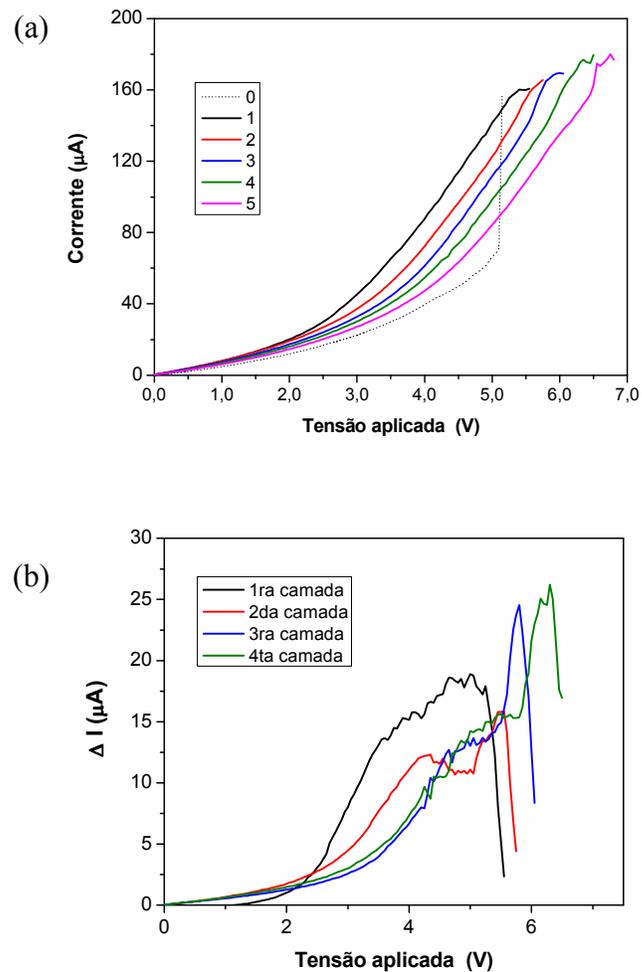


Figura 6.11 (a) Corrente em função da tensão aplicada. As quedas nas correntes indicam queimas seqüenciais de camadas que compõem as paredes do MWNT, (b) Contribuição das correntes das camadas individuais para o nanotubo MWLC-11.

As condutâncias em baixa tensão durante o processo de queima nos dois MWNTs apresentados anteriormente são mostradas na Fig. 6.13. Observaram-se relações lineares entre a condutância em baixa tensão (G_{bb}) (quando a interação entre as camadas é mínima) e o número de camadas removidas nesses nanotubos, sugerindo que a resistência de cada camada é menor comparada com a resistência entre as camadas. Um ajuste linear dos dados revela uma queda na condutância em baixa tensão de $0,49\mu S$ para o MWLC-11 e $0,43\mu S$ para o MWLK-3 por queima (ou por camada, se considerar que somente uma camada é removida por queima).

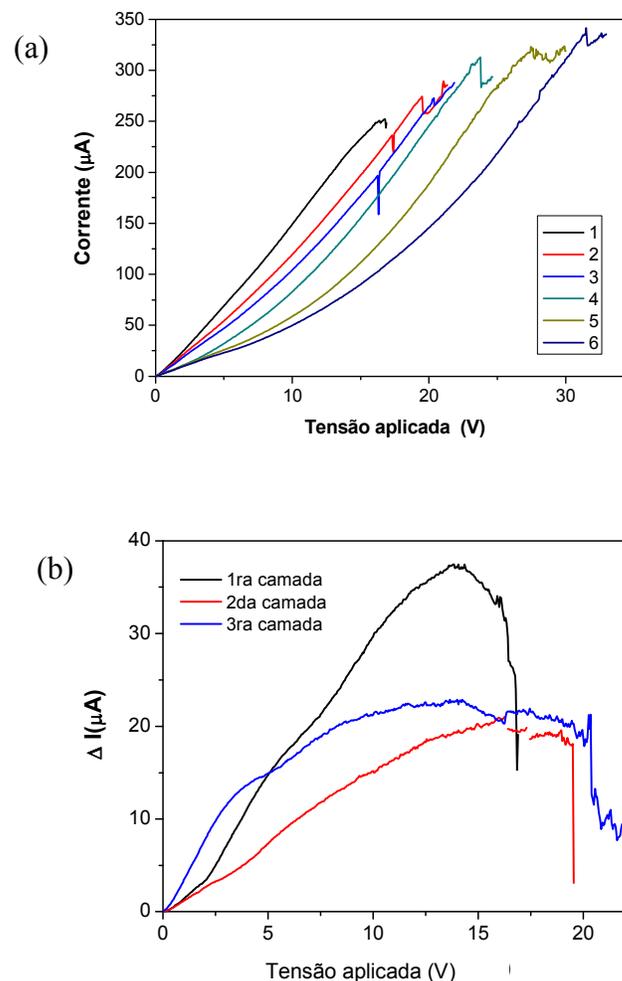


Figura 6.12 (a) Corrente em função da tensão aplicada. As quedas nas correntes indicam queimas sequenciais das camadas que compõem as paredes do MWNT. (b) Contribuição das correntes das camadas individuais do nanotubo MWLK-3.

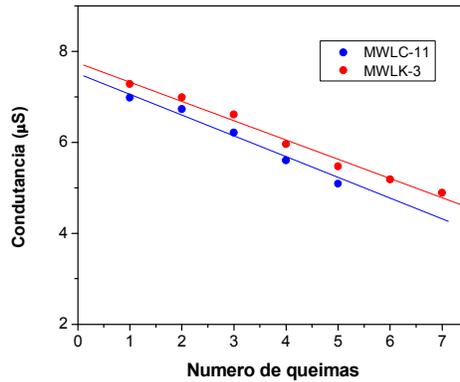


Figura 6.13 A condutância de baixa tensão como função do número de queimas de camadas removidas mostradas para dois diferentes MWNTs.

A corrente máxima em função do numero de queimas é mostrada na Fig. 6.14. Surpreendentemente aqui podemos ver um aumento gradativo da I_{max} sugerindo que um *annealing* estrutural induzida pela alta corrente na área do contato contribuiu para a subida da corrente.

A imagem MEV na Fig. 6.15 mostra a evidência do afinamento e a ruptura do MWNT devido à temperatura local alta induzida pela corrente acontecem próximo da metade do comprimento do nanotubo.

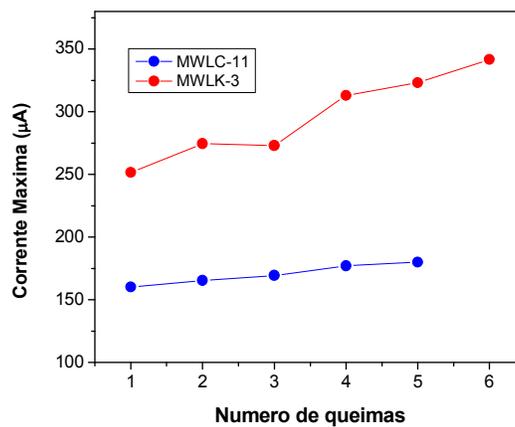


Figura 6.14 O comportamento da corrente máxima em função do número de queimas aparece linear.

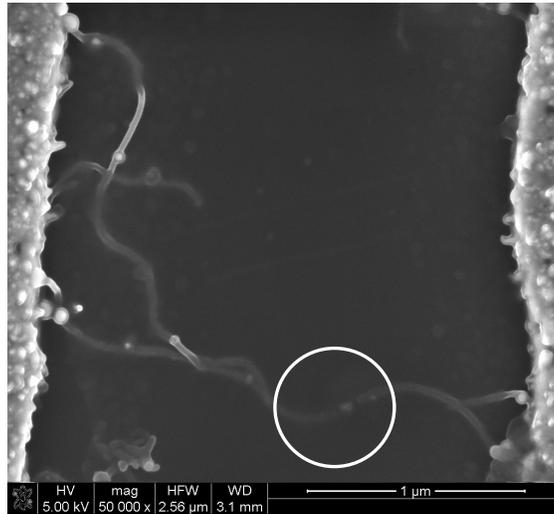


Figura 6.15 Imagem MEV mostrando a ruptura elétrica que acontece próximo ao ponto médio do comprimento do MWNT.

Podemos estimar o valor da temperatura no ponto de ruptura (T_B) de cada MWNT considerando o modelo de transporte térmico difusivo (energia é depositada uniforme ao longo do tubo, dissipação do calor acontece através dos contatos com eletrodos). Segundo este modelo, a potência para aumentar a temperatura no centro do nanotubo, ΔT , é dada por [26],

$$P = \frac{8\pi R^2 \kappa \Delta T}{L} \quad (6.5)$$

onde κ é a condutividade térmica característica do nanotubo ($\kappa \approx 600 \text{ W/m K}$) [26], $\Delta T = T_B - 293 \text{ K}$, T_B é a temperatura de ruptura, R é o raio do nanotubo, e L é o comprimento do NTC na separação dos eletrodos. Na Tabela 6.3 apresenta-se os parâmetros de alguns MWNTs individuais entre eletrodos: diâmetro, comprimento, V_{max} , I_{max} , potência dissipada (P_d), e a Fig. 6.16 mostra um gráfico do Log-Log de P_d vs L . O logaritmo na expressão (6.5) tem expressado como,

$$\text{Log } P = 8\pi R^2 \kappa \Delta T - \text{Log } L \quad (6.6)$$

O ajuste linear Log-Log dos P vs L produz um valor de $8\pi R^2 \kappa \Delta T = 1082 \mu\text{W} \cdot \mu\text{m}$ e então ΔT pode ser determinada levando em conta os diâmetros diferentes dos nanotubos e, portando,

T_B . Os cálculos estimados reproduzem valores de T_B na faixa de $800 \pm 200K$ próximos ao reportado por Collins [27] de 900K.

Tabela 6.3 Parâmetros de alguns MWNTs individuais mostrando a potencia dissipada aproximada na região da ruptura.

MWNT	Diâmetro (nm)	L_{gap} (μm)	V_{max} (V)	I_{max} (μA)	P_d (μW)
MWLF12	25	2	7,9	108,96	860,8
MWLF10	30	2,5	9,0	120	1080
MWLK7	20	2,7	9,5	82,2	780,6
MWLK8	25	4,5	7,35	89,6	658,6

Em alguns experimentos observamos um aumento abrupto da corrente antes da queima. A Fig. 6.17 é um exemplo do processo de queimas do nanotubo MWLC-1 que foi fixado por DEF acima dos eletrodos de Pd sem revestimento dos contatos. Na primeira e na segunda varredura a tensão é desligada antes que uma queda na corrente aconteça. Depois de um pequeno aumento da corrente na terceira varredura, aconteceu um aumento abrupto e a queima do nanotubo na quarta varredura.

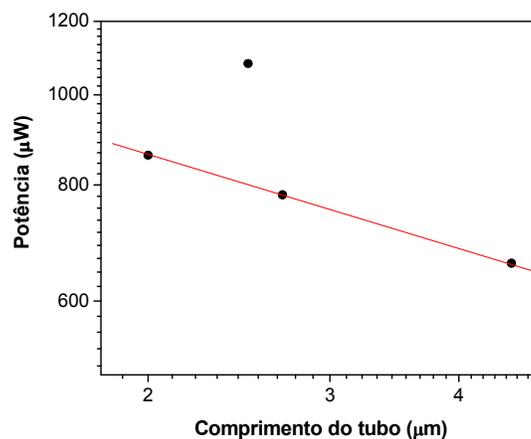


Figura 6.16 Potência dissipada em função do comprimento do NTC na escala Log-Log para MWNTs suportados em substratos de SiO_2 .

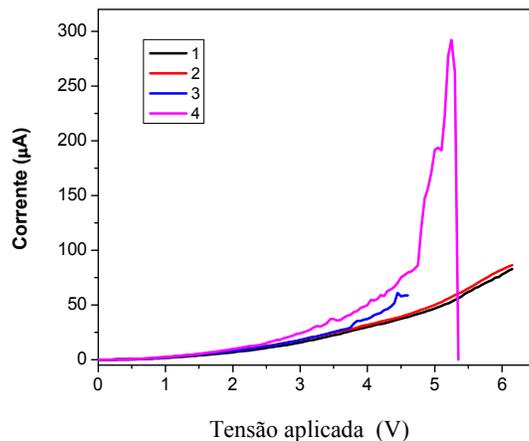


Figura 6.17 As varreduras da tensão foi detida antes que a saturação for alcançada. Eventualmente, na curva (4), o MWNT foi destruído.

Outros exemplos de medidas $I-V$ em campo alto são mostrados nas Figs.6.18(a) e (b) para os nanotubos MWLF-12 com contatos revestidos com Ni por *electroless* e o nanotubo MWLE-2 encostado no topo dos eletrodos de Au, sem revestimento. Das imagens MEV (não mostradas aqui) observou-se aproximadamente dois tubos em contatos com os eletrodos.

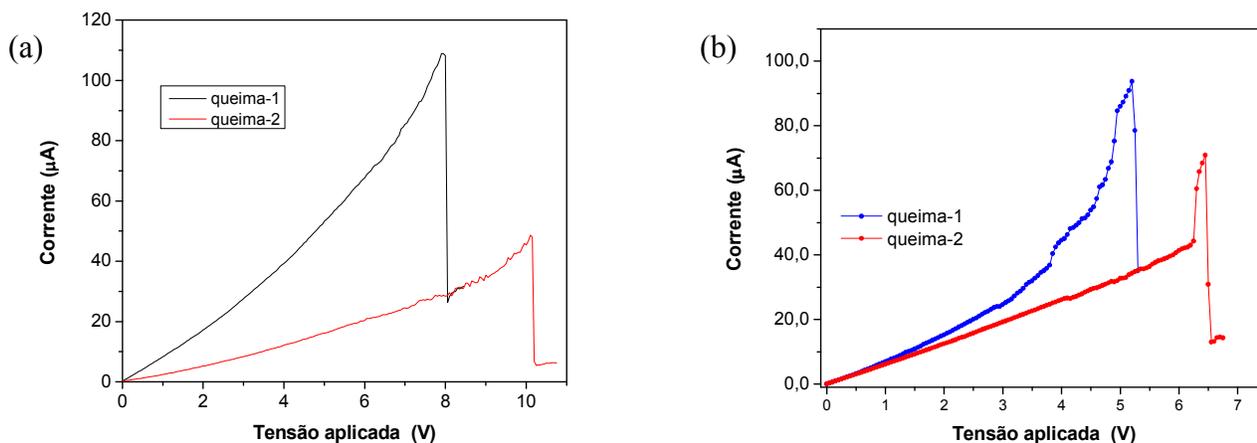


Figura 6. 18 Curvas $I-V$ em alta tensão indicando dois tubos desconectados separadamente. (a) os contatos foram revestidos com Ni *electroless* e (b) nanotubos são fixados DEF sobre eletrodos de Au.

As curvas I - V da Fig.6.18(a) e (b) mostra que os dois nanotubos foram desconectados em dois eventos separados. A principal diferença entre os dois casos de queima é o caráter de crescimento da corrente antes da ruptura. O caso da Fig. 6.18(a) (que pode ser denominado como *ruptura tipo I*), o crescimento é gradual, enquanto para o caso da Fig. 6. 18 (b), que pode ser chamado *ruptura tipo II* (este comportamento também foi observado para o nanotubo MWLC-1, Fig. 6.17), o crescimento da corrente pouco antes da ruptura é abrupto. A ruptura tipo II foi reportada em Refs. 29-31. A possível explicação deste fenômeno pode ser a irreversível modificação do contato nanotubo/metal em tensões/correntes altas, que resulta em diminuição significativa da resistência do contato, e posterior ruptura do tubo por causa de aquecimento e oxidação elevada do material gráfico das paredes do nanotubo. Outras possíveis causas do fenômeno estão discutidas nas Refs [31 e 32].

Interessante observar que existe certa correlação entre a potência dissipada no ponto de ruptura tipo II e a resistência para baixa tensão R_0 de cada MWNT: quanto maior o valor R_0 menor é a potência dissipada (Fig. 6.19). Pode ser considerada R_0 uma alternativa da resistência dos contatos a qual não pode ser medida com técnica de duas pontas. Entretanto, para a ruptura tipo I a correlação é menos evidente. A potência dissipada no ponto de ruptura (em outras palavras, a potência necessária para induzir a ruptura) é calculada usando a fórmula $P_b = I_p * V_p$, onde V_p é a tensão de ruptura (*breakdown*) e I_p é a corrente máxima de pico. Por outro lado, se a ruptura aconteceu no próprio contato (que neste caso apresenta a maior componente da resistência total medida), a potência seria dissipada no contato podendo ser estimada usando a formula $P_b = V_p^2/R_c \sim V_p^2/R_0$. A correlação entre P_b e R_0 reforça a hipótese que alguma modificação do contato sob aquecimento Joule determina a passagem irreversível e abrupta para o regime de ruptura. Já o caso da ruptura tipo I provavelmente, corresponde à situação com bons contatos (menor potência dissipada nestes).

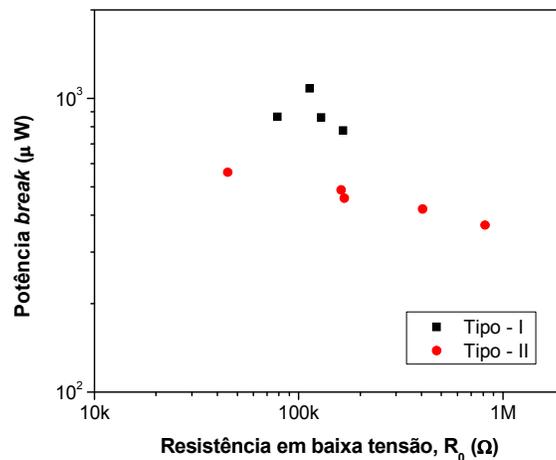


Figura 6.19 Correlação log-log entre a potência de *breakdown* e a resistência de R_0 para baixa tensão dos MWNTs mostrando *breakdown* de tipo I e tipo II.

6.6 Efeito da irradiação de íons Ga usando FIB

Os efeitos induzidos pela irradiação dos NTCs têm chamado grande atenção devido às recentes observações de fenômenos fascinantes tais como coalescência [33, 34] e fusão [35] de NTCs, formação de barreiras de tunelamento pelos íons de Ar [36], criação de *links* entre nanotubos [37], etc. Recentemente, vários estudos têm sido reportados a respeito dos diversos efeitos da irradiação por íons focalizados (FIB) nas propriedades dos NTCs. Dentro de certas condições, a irradiação com FIB tem mostrado induzir fortes mudanças estruturais (*straightening*, alinhamento ou *twisting*) em nanotubos provavelmente devido ao *annealing* intenso de defeitos [38-39]. Este fato é possível devido à secção transversal da transferência de momento dos íons de Ga para os átomos de carbono ser bastante alta [40]. Estes estudos mostram que a densidade de defeitos pode ser reduzida e alta cristalinidade é alcançada com a irradiação por íons, enquanto que outros estudos reportaram amorfização ou introdução de defeitos durante a irradiação [41-42]. Estas diferenças podem ser atribuídas às diferentes condições experimentais empregadas, tais como densidade de defeitos antes da irradiação, a dose de irradiação aplicada, etc. Em

poucos estudos, mudanças das propriedades elétricas com a irradiação por íons foram reportadas [43]. Para o melhor entendimento do mecanismo que acontece durante a irradiação, estudos sistemáticos das propriedades do nanotubo em diferentes condições de processamento são necessários.

Neste trabalho usamos a configuração de 4 terminais “Pt-on-NTC” para estudar o efeito da irradiação de feixe de íons de Ga^+ sobre a resistência do MWNT. A Fig. 6.20(a) mostra um esquema do dispositivo utilizado com um nanotubo através da configuração de micro-nanocontatos para medidas de 4 terminais. Uma imagem MEV do nanotubo com a estrutura de eletrodos é exibida na Fig. 6.20(b). Duas trilhas finas feitas com feixe de elétrons focado (FEB) passam por cima do nanotubo e são usadas como eletrodos internos. Aqui, o diâmetro do MWNT e o comprimento foram de 30 nm e 2,5 μm . A separação entre as duas trilhas é de 1 μm . Para proceder com a irradiação, varreduras repetidas no modo íons foram aplicadas, com uma área de $\sim 20 \times 16 \mu\text{m}$, *dwell time* 300ns,

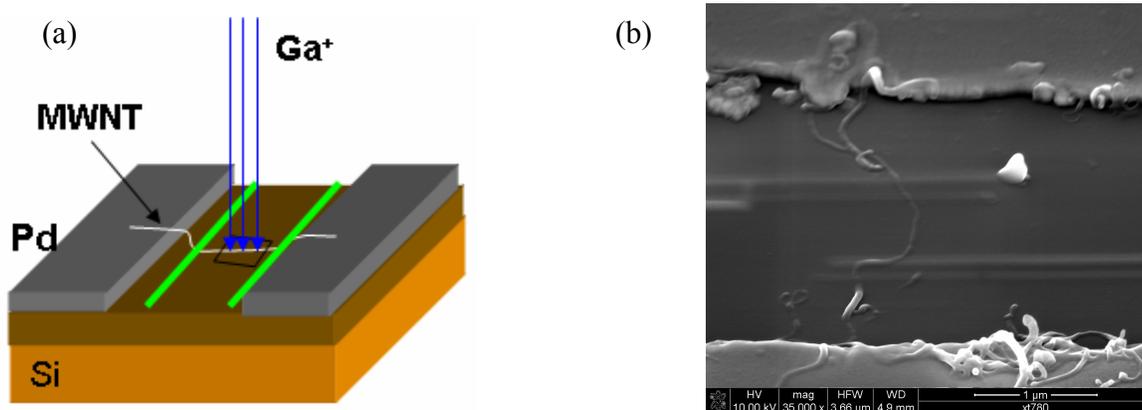


Figura 6.20 (a) Esquema do dispositivo usado para a irradiação com FIB, (b) Imagem MEV de um NTC através de uma estrutura “Pt acima NTC” para medidas de 4 pontas.

resolução da imagem 512x442 *pixels*, tensão de aceleração de 30KV, corrente do feixe de íons de 30pA e uma dose de imagem única estimada de $\sim 5 \times 10^{15}$ ions/cm². Após cada ciclo de irradiação, medidas da resistência elétrica de 4 terminais foram realizadas. A dose da irradiação acumulada ao final do experimento foi de 9×10^{16} ions/cm². Os resultados são

mostrados no gráfico da Fig.6.21. Observou-se que a resistência intrínseca do nanotubo aumentou monotonicamente com a dose de $130\text{K}\Omega/\mu\text{m}$ até $520\text{K}\Omega/\mu\text{m}$. O aumento da resistência pode ser interpretado como resultado de possível amorfização da rede gráfica do nanotubo.

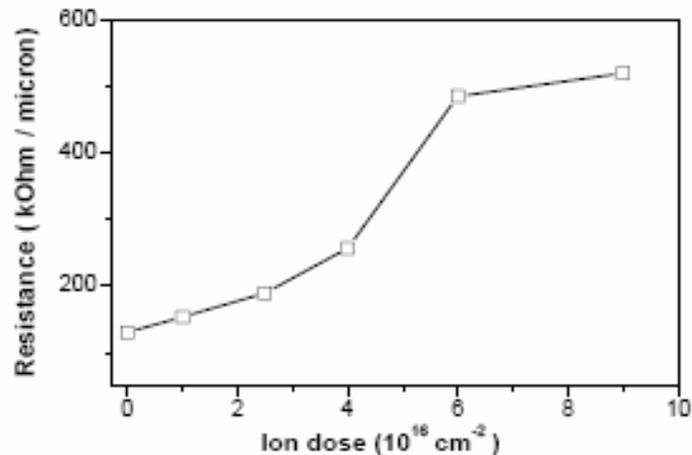


Figura 6.21 Resistência de 4 terminais versus dose de irradiação com feixe de íons de Ga usando FIB.

Mudanças estruturais visíveis não foram observadas, ainda que as medidas I - V de dois terminais permaneceram lineares após de cada exposição, indicando comportamento metálico.

6.7 Discussões e Conclusões

Na curva G - V típica mostrada na Fig. 6.3(b) observa-se que a condutância ao redor da tensão próxima a zero ($\pm 0.3\text{V}$) permanece quase constante. Este fato pode ser interpretado como evidência experimental de que, para baixa tensão, a corrente flui principalmente através de uma camada (a camada externa que está em contato ôhmico com os eletrodos) e a condutância desta camada é do tipo metálico. O transporte dos elétrons ao longo das camadas do MWNT é difusivo.

Com aumento da tensão observa-se um aumento gradual da condutância: (i) primeiramente, quase linear (na faixa de $0,2\text{V}$ até $\sim 1\text{V}$) e (ii) depois, para tensões ainda maiores, as características dI/dV - V começam a mostrar um comportamento super-linear

(Fig.6.3(b)). Podemos interpretar este comportamento das curvas $dI/dV-V$ como resultado do aumento gradual de tunelamento na área de contato. O processo *electroless* forma uma camada de metal não uniforme e a área total do contato NTC/metal pode ser dividida em duas sub-áreas: (i) com contato ôhmico e (ii) com contato por tunelamento. No caso de Pd *electroless*, o processo gera filme mais uniforme e a parte da área onde é formado o contato ôhmico fica maior comparando com o caso de níquel. Com o aumento da tensão aumenta a contribuição das áreas onde o contato inicialmente não é ôhmico e a corrente pode passar para o nanotubo somente por tunelamento. Neste caso, a corrente total deve crescer gradativamente com aumento da tensão.

Este fenômeno (aumento da condutância com a tensão) poderia ser atribuído parcialmente à crescente contribuição das camadas internas do nanotubo, em um processo de condutância entre as camadas, que é mais provável nos defeitos estruturais nas paredes gráficas. Este efeito deveria ser mais pronunciado para os nanotubos mais longos (maior número de defeitos disponíveis). Neste caso, poderíamos esperar uma correlação entre o comprimento do nanotubo (entre os eletrodos) e o incremento da condutância com a tensão, o que geralmente não é observado (Fig. 6.4). Portanto, este efeito tem contribuição menor comparado com o tunelamento entre o NTC e o metal de eletrodo. Em alguns casos, a modificação do contato metal/NTC pode ser irreversível devido ao *annealing* do metal na área do contato induzido pelo aquecimento por efeito Joule local (Fig. 6.18(b)).

Acreditamos que nosso enfoque experimental na determinação da resistência intrínseca e na resistividade elétrica abrirá um caminho para o entendimento do transporte elétrico do nanotubo e com isso poderia ser possível testar predições teóricas, ainda que se requeiram mais estudos como a dependência da temperatura, diâmetro e as variações estruturais da resistividade.

Em nossos resultados experimentais de queima controlada de camadas sucessivas com alta tensão foi possível observar uma gradual diminuição da corrente inicial e aumento da corrente máxima quando fizemos varreduras seguidas. Os resultados com queimas sucessivas de camadas permitem avaliar a contribuição de diferentes camadas para a condução de corrente nos nanotubos de paredes múltiplas, bem como a contribuição do

tunelamento entre as camadas adjacentes. As resistências altas entre as camadas levam as camadas a se comportarem como condutores paralelos.

Uma explicação do aumento transitório observado na Fig.6.18(b) seguido de uma mudança irreversível da corrente pode ser à modificação do contato em tensões/correntes altas e a conseqüente ablação parcial da camada mais externa que está em contato com os dois eletrodos, e que envolveria uma condução inter-camadas.

A eletro migração dos átomos de metal do eletrodo é inferida com freqüência como possível mecanismo da ruptura no regime de alta tensão, mais provavelmente envolvida na modificação do contato durante o aumento irreversível observado no *breakdown* tipo-II. No entanto estudos detalhados estão sendo ainda investigados.

Diferente do caso anterior, para o *breakdown* de tipo I, a falta de correlação P_b-R_0 sugere que a ruptura elétrica não está relacionada com as propriedades do contato. Provavelmente, este fenômeno é causado pela geração homogênea de calor devido aos eventos de espalhamento elétron-fônons no tubo mesmo.

O caráter difusivo do transporte dos elétrons em tensões altas através do MWNT gera altas temperaturas ao longo do nanotubo alcançando a mais alta próxima à metade do nanotubo de modo que a ruptura aconteceria nesse ponto, como foi observado pela imagem MEV da Fig. 6.15.

Referências

- [1] S. Frank et al. , Science 280, 1744 (1998)
- [2] A. Bachtold et al., Nature (London) 397, 673 (1999)
- [3] B. Q. Wei, R. Vajtai, and P.M. Ajayan, Applied Physics Letters 79, 1172 (2001)
- [4] F. Kreupl, A.P. Graham, G.S. Duesberg, W. Steinhogel, M Liebau, E. Unger, W. Honlein, Microelectronic Engineering 64, 399 (2002)
- [5] C. Shönenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J.P. Salvetat, and L. Forró, Applied Physics A: Materials Science Process 69, 283 (1999)

- [6] B. Bourlon, D.C. Glattli, B. Placais, J.M. Berroior, C. Miko, L. Forró and A. Bachtold, *Physical Review Letters* 92, 026804 (2003)
- [7] P. Poncharal, C. Berger, Y. Yi, z. L. Wang, and W.A. de Heer, *Journal Physical Chemistry B* 106, 12104 (2002)
- [8] P.G. Collins and Ph. Avouris, *Applied Physics A* 74, 329 (2002)
- [9] Y.X. Liang, Q.H. Li, and H. Wang, *Applied Physics Letters* 84, 3379 (2004)
- [10] C. Berger, Y. Yi, J. Gezo, P. Poncharal and W. A. de Heer, *New Journal of Physics*, 5, 158 (2003)
- [11] M.M. Yazdanpanah, S. Chakraborty, S.A. Harfenist, R.W. Cohn, and B.W. Alphenaar, *Appl. Phys. Lett.* 85, 3564 (2004)
- [12] A. Bachtold, M.S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E.H. Anderson, A. Zettl, and, P.L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* 84, 6082 (2000)
- [13] M. Buttiker, *Phys. Rev. Lett.* 57, 1761 (1986)
- [14] P.G. Collins, M.S. Arnold, and Ph. Avouris, *Science* 292, 706 (2001)
- [15] H. Dai, E. Wong and C. M. Lieber: *Science* 272, 523 (1996)
- [16] C. Lan, P.B. Amama, Y.S. Fisher, R.G. Reifengerger, *Appl. Phys. Lett.* 91, 093105 (2007).
- [17] S. Agrawal, M. S. Raghuvier, R. Ramprasad, and G. Ramanath, *IEEE Trans. On Nanotech.*, vol.6, N°6, 722 (2007).
- [18] D.L. Carrol, Ph. Redlich, X. Balse, J.C. Charlier, S. Curran, P.M. Ajayan, S. Roth, M. Ruhle, *Phys. Rev. Lett.* 81, 2332 (1998).
- [19] B. Wei, R. Sponelak, P. Kohler-Redlich, M. Ruhle, E. Arzt, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 3149 (1999)
- [20] S.N. Song, X.K. Wang, R.P.H. Chang, and J.B. Ketterson, *Phys. Rev. Lett.* 72, 697 (1994)
- [21] W.A. de Heer, W.S. Basca, A. Chatelin, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forró, and D. Ugarte, *Science* 268, 845 (1995)
- [22] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, and T. Thio, *Nature (London)* 382, 54 (1996).

- [23] A. Yu, Kasumov, H. Bouchiat, B. Reulet, O. Stephan, I.I. Khodos, Yu B. Gorbatov, and C. Colliex, *Europhys. Lett.* 43, 89 (1998)
- [24] R.Z. Ma, C.L. Xu, B.Q. Wei, J. Liang, D.H. Wu, and D.J. Li, *Carbon* (in press)
- [25] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R.P.H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* 70, 3308 (1997)
- [26] H.Y. Chiu, V.V. Desphande, H.W.Ch. Postma, C.N. Lau, C. Mikó, L. Forró, and M. Bockrath *Phys. Rev Lett.* 95, 226101 (2005).
- [27] P.G. Collins, M Hersam, M. Arnold, R. Martel and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* 86, 3128 (2001)
- [28] S. Dohn, K. Molhave and P. Boggild, *Sensor Letters*, 3, p. 1-4, (2005)
- [29] J. Chung, K.H. Lee, J. Lee, D. Troya, and G.C. Schatz, *Nanotechnology* 15, 1596 (2004)
- [30] M. Tsutsui, Yu-Ki Taninouchi, S. Kurokawa, and A. Sakai, *Journal of Appl. Phys.* 100, 094302 (2006)
- [31] A. Fujii, M. Tsutsui, S. Kurokawa, and A. Sakai, *Phys. Rev. B* 72, 045407 (2005)
- [32] M. Terrones, H. terrones, F. Banhart, J.C. Charlier, P.M. Ajayan, *Science* 288, 1226 (2000)
- [33] M. Terrones et. Al. *Appl. Phys. A (Mater,-Sci.-Process)* 65, 355 (2002)
- [34] M. Terrones, F. Banhart, N. Grobert, J.C. Charlier, H. Terrones, P. ajayan, *Phys. Rev. Lett.* 89, 075505 (2002)
- [35] M. Suzuki, K. Ishibashi, K. Toratani, D. Tsua, Y. Aoyagi, *Appl. Phys Lett.* 81, 2273 (2002)
- [36] H. Stahl, J. Appenzeller, R. Martel, Ph. Avouris, B. Lengeler, *Phys. Rev. Lett.* 85, 5186 (2003)
- [37] B.C. Park, K.Y. Jing, W.Y. Song, B.H. O and S.J. Ahn, *Adv. Mater.* 18, 95 (2006)
- [38] Z. Deng, E. Yenilmez, A. Reilein, J. Leu, H. Dai and K.A. Moler, *Appl. Phys. Lett.* 88, 023119 (2006)
- [39] C.S. Han, J.K. Park, Y.H. Yoon and Y.H. Shin, *Carbon* 44, 3375 (2006)
- [40] M.S. Raghuveer, P.G. Ganesan, J.D´Arcy-Gall, G. Ramanath, M. Marshall and I. Petrov, *Appl. Phys. Lett.* 84, 4484 (2004)

- [41] Z. Ziroff, G. Angello, J. Rullan and K. Dovidenko, in Nanotube-Based Devices, Material Research Society, P. Bernier, D. Carrol, G.T. Kim, S. Roth, Eds. San Francisco, CA (2003), Vol.772, p. 159.
- [42] B.Q. Wei, J.D´Arcy-Gall, P.M. Ajayan and G. Ramanath, Appl. Phys. Lett. 83, 3581 (2003)
- [43] B. Xiang, Y. Zhang, T.H. Wang, J. Xu and D.P. Yu, Mater. Lett. 66, 754 (2006)

Propriedades de transporte elétrico em feixes individuais de SWNTs

7.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos os resultados do estudo das propriedades elétricas de feixes (*ropes* ou *bundles*) de SWNTs depositados em um par de eletrodos pré definidos (Au ou Pd) usando dieletroforese de campo alternante (AC).

Na seção 7.1 apresentamos o procedimento para deposição (DEF) de feixes de SWNTs sobre microeletrodos de Au e Pd com posterior revestimento pela técnica Pd *electroless*. Na seção 7.2 as medidas das características corrente de dreno versus tensão dreno-fonte variando a tensão de porta (*gate*) em temperatura ambiente foram realizadas. Um estudo do comportamento da corrente em campo elétrico alto é apresentado na seção 7.3. Na seção 7.4 é descrito um método para reduzir a resistência dos contatos através do aquecimento Joule local. Finalmente as discussões e conclusões serão apresentadas na Seção 7.5.

7.2 Preparação dos dispositivos de SWNTs

A preparação do dispositivo metal/SWNT/metal envolve a micro-fabricação de eletrodos de Au para contatos elétricos e a deposição do SWNTs usando dieletroforese de campo alternante. A frequência DEF usada foi de 1Mhz e a tensão pico a pico (V_{p-p}) estava entre 5 e 7 V. A distância entre os eletrodos estava na faixa de 1-3 μ m. A maioria dos feixes de SWNTs apresentam diâmetros de 10 – 20nm, de acordo com as imagens MEV (Seção 4.3). A Fig. 7.1(a) mostra um desenho esquemático da estrutura dos dispositivos preparados. Laminas de silício (100) tipo p, altamente dopado e com baixa resistividade (0,02m Ω -cm), foram usadas como porta (*back gate*) e um filme de óxido crescido termicamente (200nm) serviu como dielétrico de porta. Algumas amostras (grupo 1, 20 amostras no total) foram

preparadas depositando nanotubos por DEF em eletrodos de Au, sem posterior revestimento pelo processo *electroless*.

Para outro grupo de amostras (grupo 2, 25 amostras no total), foi utilizado Pd como metal do eletrodo. As espessuras dos revestimentos de Pd *electroless* variaram entre 20 – 50nm e depois do *electroless* processos de *annealing* a 150 °C foram realizados. Com este procedimento, os dois extremos do *bundle* de SWNTs foram cobertos por Pd formando uma geometria de contato “*all –around*”, como se mostra na Fig.7.1(b).

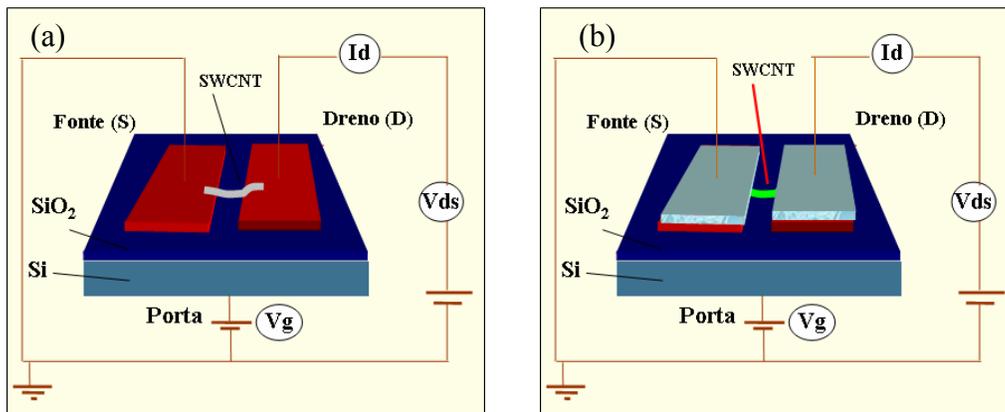


Figura 7.1 . Esquemas do arranjo dos dispositivos com SWNT para medidas elétricas de 3 terminais, em (a) o SWNT é assim fixado (DEF), em (b) os contatos são revestidos com Pd *electroless*.

7.3 Efeito da tensão de porta nas características $I_d - V_{ds}$

As características $I_d - V_{ds}$ (corrente do dreno em função da tensão dreno-fonte) em temperatura ambiente foram medidas para vários valores de tensão de porta (V_G). Os dispositivos de SWNTs podem ser divididos em dois grupos dependendo se o contato nanotubo/eletrodo foi revestido ou não com Pd no processo de *electroless*.

A maioria dos feixes de SWNTs (isolados ou poucos) do grupo 1 (eletrodo de Au, sem revestimento por Pd) mostraram pouca dependência da tensão de porta nas curvas $I_d - V_{ds}$ ($V_G = -20, +20V$), como se mostra na Fig. 7.2(a). Para o caso da Fig.7.2(a), a resistência de duas pontas, em tensão baixa (com $V_G = 0$) medida após a fixação DEF, foi bastante alta

(9,97M Ω). Vale notar também uma não linearidade (uma evidência de um contato não ôhmico) e certa assimetria na curva $I_d - V_{ds}$, mais pronunciada para alta tensão (provavelmente, uma camada interfacial de moléculas de surfactante formou-se na região dos contatos e as condições de tunelamento dos portadores através dos contatos dependem da tensão aplicada).

Para o grupo 2 (contatos revestidos por Pd *electroless*), uma pequena variação da corrente I_d com a tensão de porta foi geralmente observada (no caso demonstrado na Fig. 7.2 b), 20 % de variação para $V_{ds} = -3$ V com V_G variando de -10 a 10 V). Aparentemente, bom contato foi estabelecido com nanotubos semicondutores presentes no feixe depois do *electroless*. Mais ainda, este resultado indica alta porcentagem dos nanotubos semicondutores no feixe, uma vez que a condutância destes nanotubos deve ser menor comparando com a dos tubos metálicos. Maior corrente foi medida para V_G negativos, indicando que os nanotubos semicondutores são do tipo *p*. Após a formação do contato *all-around* pelo processo *electroless* e a etapa de *annealing*, a resistência de duas pontas foi diminuída de 8,6M Ω para 510 K Ω (no caso da Fig.7.2b) para os dispositivos com poucos nanotubos ou individuais. Geralmente, maior simetria das curvas foi observada para o grupo 2, comparando com o grupo 1.

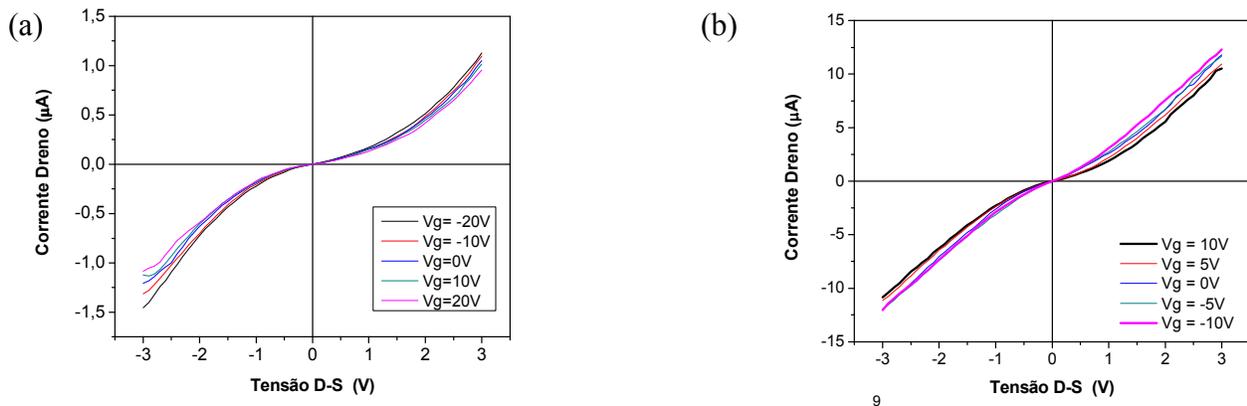


Figura 7.2 Curvas I_d como função de V_{ds} para vários V_G da porta. Em (a) feixes de SWNTs são assim fixados por DEF sobre eletrodos de Au (vácuo). Em (b) contatos SWNTs/Pd (vácuo) foram revestidos com Pd *electroless* e *annealing* a 150°C .

Do ponto de vista prático, o método de ruptura (*breakdown*) dos nanotubos pela passagem da corrente elétrica alta pode ser usado na separação de SWNTs semicondutores dos metálicos que compõem o feixe [1]. A ruptura seletiva dos nanotubos metálicos pode ser realizada aplicando a tensão de porta positiva que depletaria os portadores de carga tipo p nos SWNTs semicondutores. Os feixes podem ser modelados como condutores independentes paralelos, com condutância total

$$G(V_g)=G_m + G_s(V_g), \quad (7.1)$$

onde G_m é a contribuição dos nanotubos metálicos e G_s é a condutância dependente da porta dos nanotubos semicondutores [2]. Uma vez depletados, os SWNT semicondutores são protegidos de possíveis danos induzidos pela passagem de corrente (da mesma maneira que as camadas internas em um MWNT), e altas densidades de corrente podem ser usadas para iniciar a oxidação e ruptura nos SWNTs metálicos [3].

Mantendo um $V_G=+10V$ para fins de bloquear a corrente através dos SWNTs semicondutores, uma tensão V_{ds} suficientemente alta foi aplicada aos feixes de SWNTs em experimentos de ruptura controlada. As Figs. 7.3(a) e (b) mostram as curvas típicas $I_d - V_{ds}$ durante o processo de *breakdown*, obtidas para amostras dos grupos 1 e 2, respectivamente. As quedas abruptas nas correntes indicam queimas (rupturas) de SWNTs metálicos. Vale ressaltar uma semelhança com as curvas de ruptura obtidas para nanotubos de paredes múltiplas (vide Fig. 6.17, Cap. 6). Para o nanotubo de grupo 1 (contato com maior resistência), um aumento abrupto de I_d pode ser visto antes da ruptura (Fig. 7.3.a, curva 1), enquanto o grupo 2 é caracterizado pelo aumento gradual da corrente antes das rupturas.

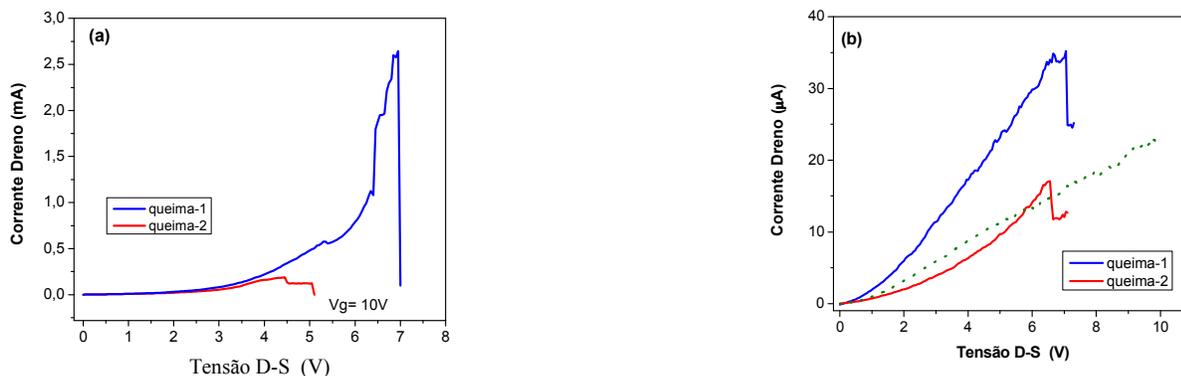


Figura 7.3 I_D como função de V_{DS} durante o processo de queima para amostras do grupo 1 (a) e 2 (b); a separação entre os eletrodos é $\sim 1,5\mu\text{m}$ (a) e $\sim 3,5\mu\text{m}$ (b).

A Fig. 7.4 mostra a imagem MEV de um feixe de SWNT depois do *breakdown* elétrico. A localização da quebra pode ser identificada na imagem onde ocorre um afinamento e uma descontinuidade do nanotubo (circulo). Na maioria dos nanotubos, a ruptura acontece aproximadamente no centro da abertura entre os eletrodos indicando que o *breakdown* é o resultado do aquecimento no corpo do nanotubo e não dos contatos.

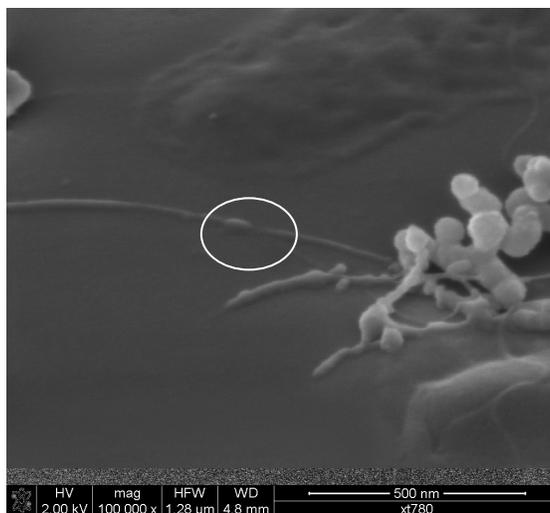


Figura 7.4 Imagens MEV de um feixe individual de SWNT que faz contato entre os eletrodos. A ruptura do NTC aconteceu na região dentro do círculo.

Após os processos de queima induzida dos tubos metálicos, as curvas $I_d - V_{ds}$ mostraram maior modulação pela tensão de porta, como mostram as Figs. 7.5(a) e (b). A diminuição da

corrente de dreno com o aumento da tensão de porta é bem maior que antes da ruptura e confirma que o transporte através dos SWNTs semicondutores é dominado pelos portadores positivos (lacunas). As Figs. 7.5(c) e (d) mostram a corrente de dreno em função de V_G com fatores de modulação obtidos entre 3 e 4 em $V_{ds} = -3V$ e $-1,5V$, respectivamente. As curvas $I_d - V_G$ mostraram saturação na corrente e aparente estado “ON” para $V_G < 0$ indicando que o transporte é dominado pelas lacunas e uma corrente finita para $V_G > 0$ na qual o estado “OFF” não foi observado. Não foi possível bloquear completamente a corrente de dreno devido, provavelmente, à queima incompleta dos nanotubos metálicos que conectam os dois eletrodos. Vale ressaltar ainda que o controle do processo de ruptura induzida se mostrou bastante difícil, sendo que boa parte das amostras foi queimada completamente neste processo.

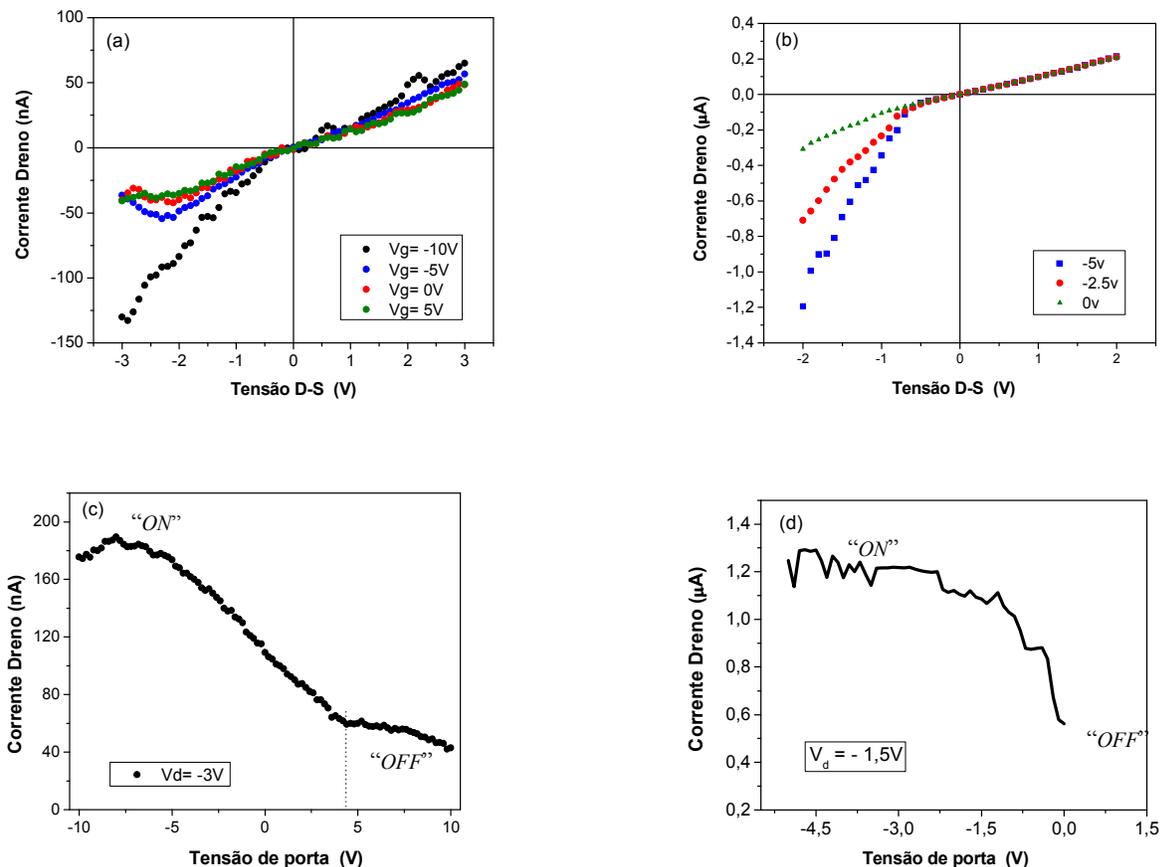


Figura 7.5 Curvas I_d versus V_{ds} : (a) feixe de SWNTs fixado sobre eletrodos de Au, (b) feixe de SWNTs com contatos melhorados com Pd *electroless*. (c) e (d) mostram a dependência I_d com a tensão de porta nos casos (a) e (b).

A partir das curvas $I_d - V_{ds}$ e $I_d - V_G$ foi possível determinar as características dos dispositivos, tais como, I_{ON} , I_{OFF} , a razão I_{ON}/I_{OFF} , e a resistência no estado “ON”. Os cálculos foram feitos em três dispositivos com feixes de SWNTs individuais típicos deste trabalho. O primeiro dispositivo corresponde às curvas da Fig. 7.5 (a) e (c) com contatos SWNT/Au sem revestimento. O segundo dispositivo (não mostrado) faz contato com eletrodos Au também e sem revestimento, e o terceiro dispositivo corresponde às curvas das Figs. 7.5 (b) e (d), com contatos revestidos com Pd *electroless*.

A Tabela 7.1 resume os parâmetros elétricos dos três SWNTs mencionados anteriormente.

Tabela 7.1 Características elétricas de feixes de SWNTs típicos deste trabalho.

Conf. eletrodo	I_{ON}	I_{OFF}	I_{ON}/I_{OFF}	R_{ON} (M Ω)	D (nm)	L (μ m)
NT/Au	189,5nA	59,3nA	3	15,8	15	3,8
NT/Au	108,5nA	61nA	2	27	16	3,8
Pd/NT	1,2 μ A	0,42 μ A	2,6	1,23	15	3,6

7.4 Características do transporte elétrico em campo alto de feixes de SWNTs

Apresentamos alguns resultados sobre o transporte em campo elétrico alto para feixes de SWNTs. Começamos comparando as características dI/dV com a tensão alta em temperatura ambiente de duas amostras de SWNT típicas, uma com contatos de Au (nanotubo do grupo 1), e outra com contatos revestidos com Pd *electroless* (nanotubo do grupo 2), ambas as amostras medidas com $V_G=0$, como se mostra na Fig. 7.6.

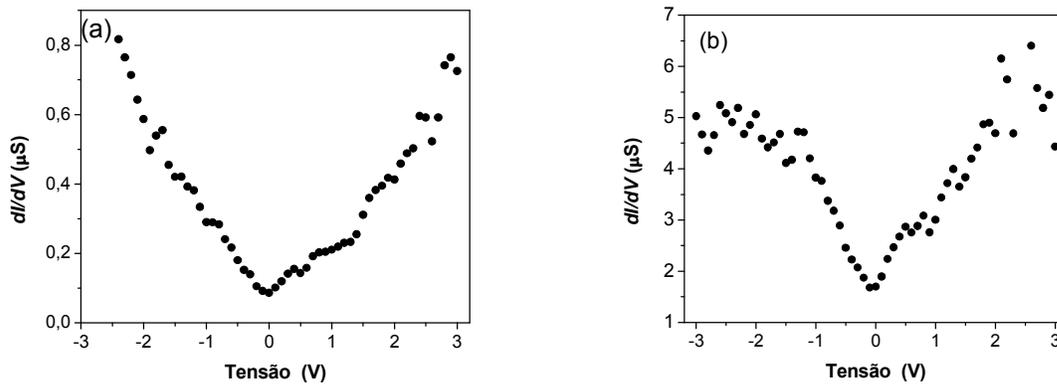


Figura 7.6 Características dI/dV vs V típicas das amostras do grupo 1 (a) e do grupo 2 (b).

As características dI/dV para feixes de SWNTs dos grupos 1 e 2 (Figs. 7.6 a e b, respectivamente) mostram uma certa assimetria, o que pode ser interpretado como resultado de diferença em qualidade de contatos, em dois eletrodos, com os nanotubos que formam o feixe.

Apresentamos mais alguns resultados sobre o transporte em campo alto para feixes de SWNTs. Os experimentos foram realizados aplicando uma tensão (V_{ds}) entre a fonte e o dreno e mantendo uma tensão de porta de +10V entre a fonte e porta para bloquear a passagem de corrente através dos nanotubos semicondutores. Dois casos típicos são apresentados nas Figs. 7.7(a) e (b). Na Fig. 7.7(a), uma tendência de saturação da corrente (crescimento sub-linear) com aumento da voltagem V_{ds} pode ser observada para valores V_{ds} superiores a 1.5-2 V, antes de rupturas que acontecem para V_{ds} de 8 e 9 V. A saturação de corrente nos feixes de SWNT deste tipo foi observada em outros estudos [4] sendo um fenômeno intrínseco aos feixes de nanotubos de parede única, com a origem ainda não totalmente clara. Uma das possíveis causas deste fenômeno pode ser retro-espalhamento dos elétrons por fônons ópticos [4].

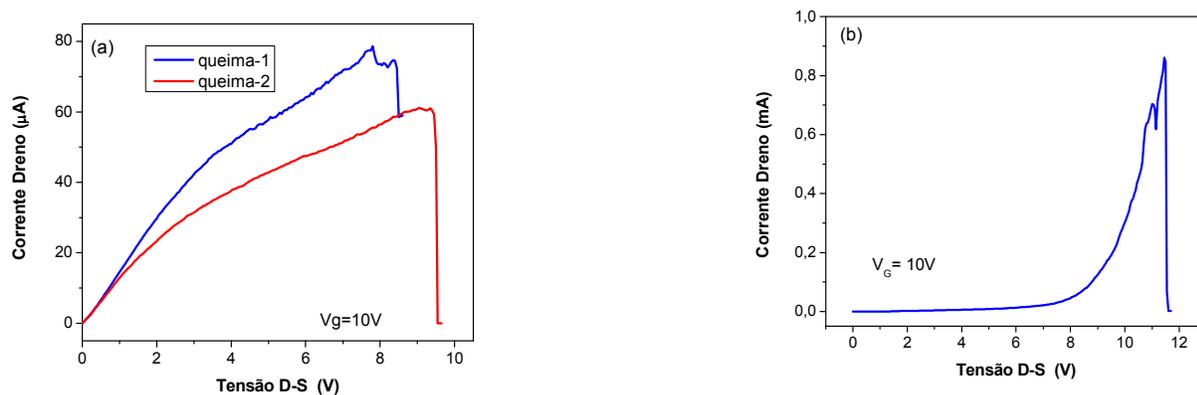


Figura 7.7 Curvas $I_d - V_{ds}$ em campo alto do feixe de SWNTs. (a) I_d apresenta uma leve saturação, (b) I_d mostra aumento abrupto seguido de queima total.

Um outro tipo de característica $I_d - V_{ds}$ em alta tensão é mostrado na Fig. 7.7(b) (ver também a Fig.7.3(a)). A corrente aumenta linearmente até aproximadamente 8V, seguida pelo aumento transitório abrupto justo antes do *breakdown* que subsequentemente cai para zero quase instantaneamente. O fenômeno provavelmente é semelhante ao observado para MWNTs (seção 6, Capítulo 6). Em outras palavras, o aumento rápido da corrente (diminuição da condutância de dois terminais) pode ser atribuído ao *annealing* e modificação estrutural do metal em contato com nanotubos [5]. Este aumento da corrente sugere que o número de nanotubos (canais adicionais metálicos dentro do *bundle*) em contato com o metal dos eletrodos de fonte e dreno aumenta no processo de *annealing*.

A Fig. 7.8 mostra a corrente em tensão D-S alta de um feixe de SWNT com comportamento semicondutor aplicando uma tensão de porta positiva (+20 V). Em tensão V_{ds} baixa a corrente é bloqueada e somente para tensão superior a 7,5V a influência da tensão de porta é diminuída e a condução começa a crescer.

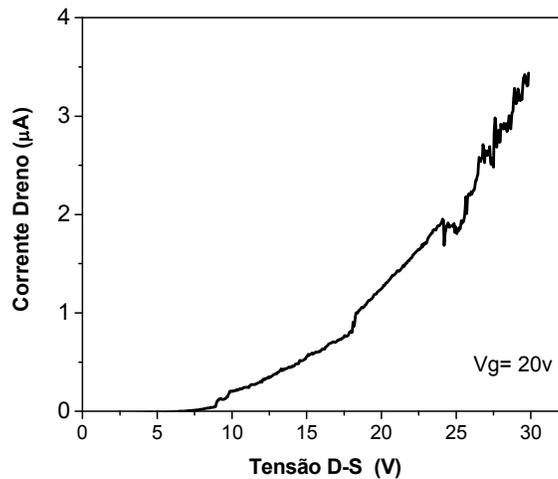


Figura 7.8 Em tensão V_{DS} alta ($> \sim 7V$) o efeito de porta é suprimido e a condução é restaurada.

7.5 Efeito do *annealing* devido ao efeito Joule local na resistência de contato do feixe de SWNT e o eletrodo metálico

Apresentamos uma aplicação prática do conhecido processo de aquecimento pelo efeito Joule local para ser usado na redução da resistência dos contatos entre feixes de SWNTs e os eletrodos metálicos. Os resultados foram obtidas de uma série de 10 amostras de SWNTs. A configuração do dispositivo usado neste estudo é a mesma apresentada na Seção 7.1(a) com contatos de fonte/dreno (Au) no fundo e o nanotubo fazendo ponte entre eles, com um substrato de Si(100) dopado usado como *back-gate*. A resistência de dois terminais dos SWNTs variou entre 10^5 e $10^7 \Omega$ sendo a resistência medida resultante principalmente da resistência dos contatos entre os nanotubos e os eletrodos metálicos. Considerando que a resistência do contato é muito maior que a resistência intrínseca dos nanotubos alinhados, pode-se esperar que um aquecimento Joule significativo possa acontecer na região da interface entre o nanotubo e a superfície do eletrodo quando uma alta corrente passa através do nanotubo. Como um exemplo, para uma corrente elétrica I de 1uA, a potência P aplicada na interface deve variar entre 0,01 e $100\mu W$ para uma resistência de contato de $10^4 - 10^8 \Omega$. Esta potência seria suficientemente alta para fundir o metal na interface e, possivelmente, ainda queimar os nanotubos. [6].

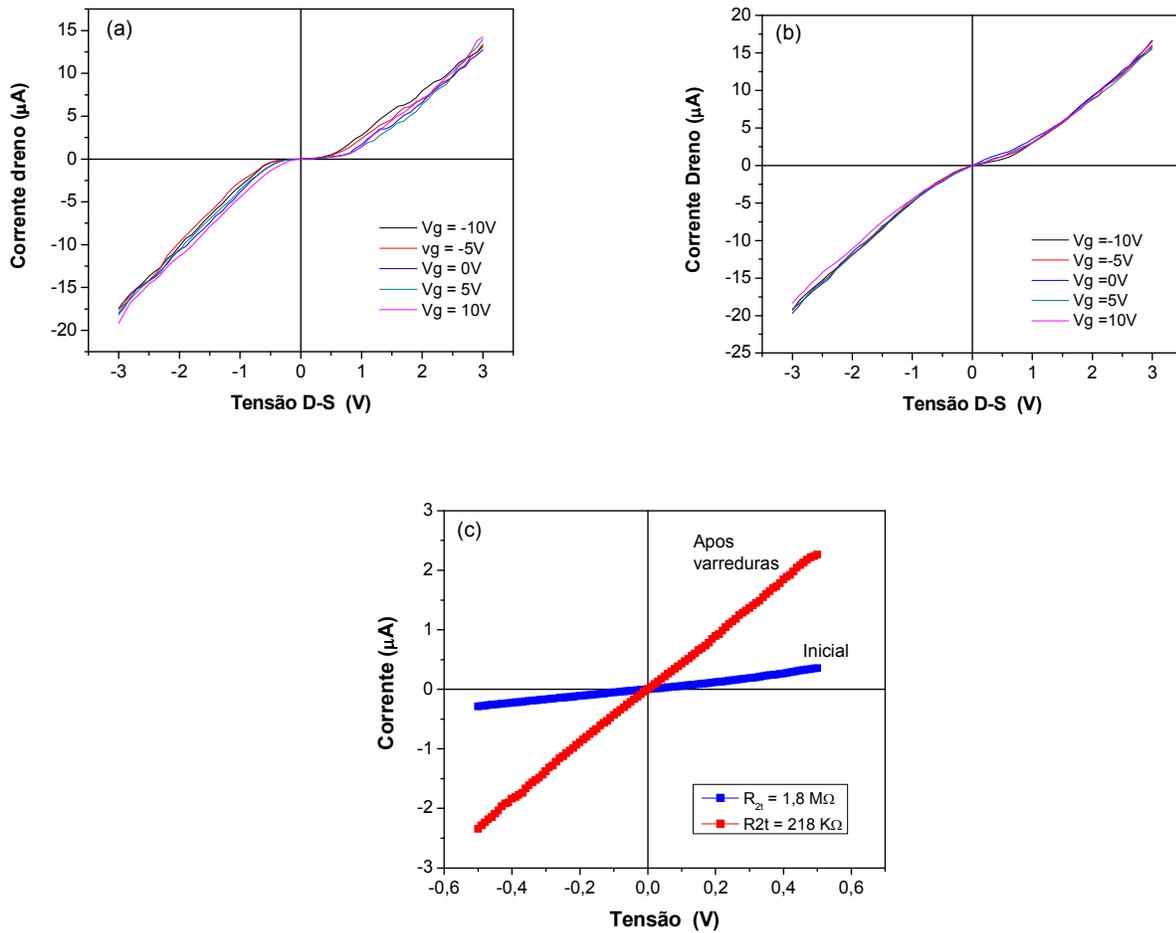


Figura 7.9 Curvas $I_d - V_{ds}$ de um feixe de SWNT. (a) Estado inicial $I_d - V_{ds}$ após a aplicação de V_G , (b) Após 10 repetições de $I_d - V_{ds}$, (c) Comparações I_d vs V_d (em $V_G=0\text{V}$) antes e depois do aquecimento Joule.

Desenvolvemos dois procedimentos para melhorar os contatos pelo aquecimento Joule. No primeiro procedimento (o exemplo é apresentado na Fig.7.9(a)), a curva $I_d - V_{ds}$ de um feixe de SWNT indica comportamento quase metálico, com fraca dependência da tensão de porta V_G . A varredura V_{ds} entre - 3 e +3V (dentro dos limites baixos para evitar a queima dos nanotubos) foi repetida 10 vezes. Durante este processo foi observada uma gradual linearização das curvas $I_d - V_{ds}$, com diminuição dramática da resistência de dois terminais para baixa tensão: de $1.8\text{M}\Omega$ para $218\text{K}\Omega$ (Fig. 7.9(c)). Além disso, o efeito da tensão de porta diminuiu (Fig.7.9b) indicando o aumento da contribuição dos nanotubos metálicos à corrente total do feixe, como resultado da melhoria dos contatos com metal, causada

provavelmente pelo aquecimento local e reestruturação do metal na área do contato, e possível remoção dos adsorbatos da superfície dos nanotubos. Vale ressaltar que a melhoria do contato neste caso é irreversível.

No segundo procedimento foram realizadas varreduras da tensão V_{ds} em limites intermediários que proporcionaram, sem causar queimas dos nanotubos, a diminuição da resistência dos contatos, Fig. 7.10. A tensão de porta positiva (+10V) foi também aplicada para garantir o bloqueio da corrente nos tubos semicondutores. A resistência de dois terminais para tensão D-S baixo diminuiu de 650 K Ω para 77 K Ω .

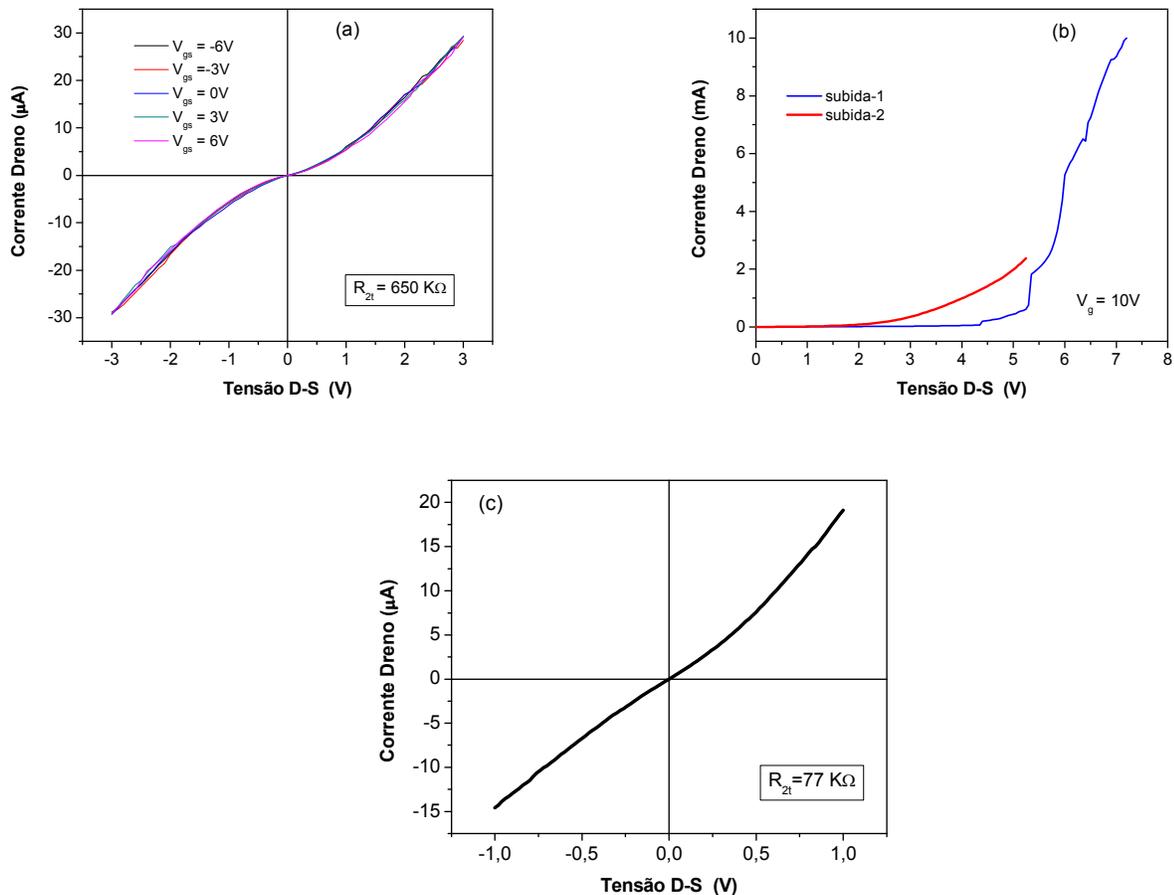


Figura 7.10 Características I_d - V_{ds} de um feixe de SWNTs metálico inicial, (b) Alta tensão D-S induz *annealing* no contato, (c) I_d - V_d após aplicar alta tensão D-S, dramaticamente diminuiu a resistência 2-terminalis

A imagem MEV na Fig. 7.11 confirma que o aquecimento local pelo efeito Joule é suficiente para a fundição e reestruturação do metal (Pd) na área do contato nanotubo-metal.

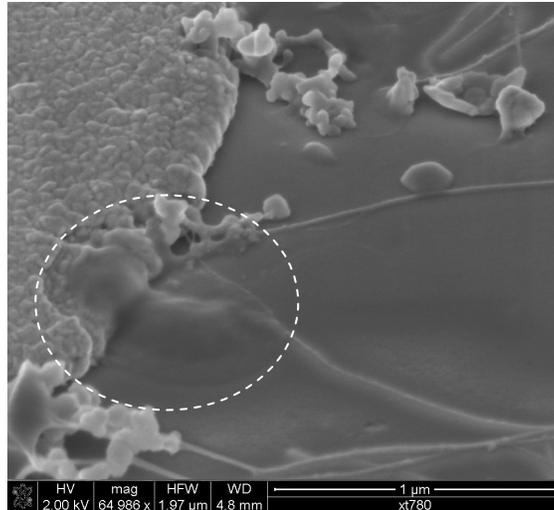


Figura 7.11 Imagem MEV de um feixe de SWNT na região do contato com Pd modificado durante aplicação de corrente.

7.6 Discussões e Conclusões

Os resultados obtidos com feixes de nanotubos de parede única, depositados por dielctroforese, mostram que a corrente entre os eletrodos de fonte e dreno pode ser controlada pela tensão de porta e os portadores de carga dos SWNT semicondutores no feixe são as lacunas.

Desde que a corrente de dreno (I_d) do SWNT semicondutor dependa da tensão de porta, enquanto que para o SWNT metálico é independente da porta [2], a corrente I_d residual observada após a depleção dos s-SWNTs de tipo p (aplicando $V_G > 0$) seria atribuído à presença de tubos metálicos.

O processo de queima induzida pela corrente alta em feixes de SWNT fornece uma técnica alternativa para a montagem de dispositivos de CNT-FET. Usando esta técnica, os SWNTs metálicos podem ser seletivamente queimados deixando somente os SWNTs semicondutores para serem utilizados como o canal do transistor FET. No entanto, nossos

feixes de SWNTs são relativamente grossos (10-15nm de diâmetro, que implica um feixe de mais de ~10 nanotubos) e a destruição completa dos nanotubos metálicos requer altas tensões que geralmente acabam destruindo os tubos semicondutores ou o até mesmo todo o tubo. O enfoque está sendo ainda otimizado para remoção seletiva dos nanotubos metálicos.

A razão I_{ON}/I_{OFF} , ou a capacidade de modulação da corrente de dreno em nossos feixes isolados de SWNTs foi pequena na ordem de 3, um valor menor comparado com os reportados na literatura [7, 8]. Contudo, os dispositivos se comportam praticamente como FET de nanotubos de carbono com canal semicondutor tipo p.

As curvas $I_d - V_G$ mostram saturação na corrente dreno para $V_G < 0$ indicando que a resistência de contato (R_C) domina a resistência total. O valor dessa resistência é menor (1,2M Ω) para o dispositivo com contatos melhorados com Pd *electroless*, comparado à resistência dos dispositivos sem revestimentos (16M Ω e 27M Ω).

Em experimentos de campo alto, em relação às curvas $dI/dV - V$ para SWNTs do grupo 1, mostra-se uma marcada assimetria devido as moléculas de surfactante na interface formam uma barreira na qual o transporte é dominado pelo tunelamento dos portadores, e a tensão cai quase totalmente através do contato. Para os SWNTs do grupo 2, a condutância diferencial dI/dV aumenta monotonicamente com a tensão de *bias* até ~2V, que é típico de SWNTs individuais ou feixes (*ropes*) de SWNTs [9].

Por outro lado, devido ao aquecimento por efeito Joule na área do contato entre os nanotubos e o metal do eletrodo, uma redução significativa da resistência dos contatos foi observada. No entanto, os parâmetros, tais como o potencial aplicado e o tempo de varredura precisam ser otimizados para garantir a repetibilidade e a eficiência do processo.

Referências

- [1] I.I. Bobrinetskii, V.K. Nevolin, A.A. Stroganov, and Yu. A. Chaplygin, Russian Microelectronics, Vol. 33 No.5, pp.292-297, (2004)
- [2] P. G. Collins, M.S. Arnold, and Ph. Avouris, Science, Vol.292, pp. 706, (2001)

- [3] P. G. Collins, M. Hersam, M. Arnold, R. Martel, and Ph. Avouris, Physical Review Letters, Vol. 86, No.14, pp.3128, (2001)
- [4] M. Radosavljevic, J. Lefebvre, and A. T. Johnson, Physical Review Letters, Vol. 64, 241307(R) (2001)
- [5] J. Y. Huang, S. Chen, S.H. Jo, Z. Wang, D.X. Han, G. Chen, M.S. Dresselhaus, and Z.F. Ren; Physical Review Letters, Vol. 94, pp. 236802 (2005)
- [6] L. Dong, S. Youkey, J. Bush, J. Jiao, V. M. Dubin, and R. Chebiam; Journal Applied Physics, Vol. 101, pp. 024320 (2007)
- [7] Z. B. Zhang, S. L. Zhang, E. E. B. Campbell, J. Vacuum Science and Technology B, 24, 131 (2006).
- [8] J. Li, Q. Zhang, D. Yang, J. Tian, Carbon 42, 2263 (2004).
- [9] Z. Yao, C.L. Kane, and C. Dekker, Phys. Rev. Letters, 84, 2941 (2000).

Conclusões e Perspectivas

8.1 Conclusões

Esta tese aponta para o desenvolvimento de um conjunto de processos para a deposição controlada de nanotubos de carbono, processos para melhorar os contatos, e o estudo das propriedades elétricas de MWNTs individuais ou feixes isolados de SWNTs, com especial atenção dada ao problema de compatibilidade das etapas tecnológicas sucessivas.

Usamos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT) crescidos por CVD e nanotubos de carbono de parede única (SWNT) crescidos pela técnica de arco elétrico para o processamento do dispositivo, incluindo a gravação litográfica dos eletrodos, suspensão de nanotubos em solução aquosa e deposição controlada entre eletrodos de metal pré-fabricados com separação na escala micrométrica.

Para a deposição (ou fixação) de MWNT e SWNT, o método de dielectroforese (DEF) com campo elétrico alternado foi aplicado para depositar/alinhar nanotubos de uma maneira controlada entre os eletrodos de metal pré-fabricados. Altas frequências DEF (>1MHz) resultam em melhor alinhamento e melhor contato do nanotubo com os eletrodos. A densidade dos nanotubos alinhados depende principalmente da amplitude do campo elétrico aplicado e da concentração dos NTCs na suspensão. Condições experimentais deste trabalho sugerem que entre 1 e 2 nanotubos poderiam ser conectados quando a tensão AC pico a pico (V_{p-p}) estava na faixa de 4-6V e a concentração da solução em $\sim 1\mu\text{g/mL}$, usando-se um tempo de até de 30 segundos.

Para melhorar os contatos nos nanotubos foram desenvolvidos dois métodos para a formação de contatos acima ou contato envolvido, em inglês escreve-se como contato “*all around*”: (i) o método da expansão de Ga líquido, e (ii) deposição química (*electroless*) de Ni e Pd. O método para recobrir os contatos com Ga líquido parece interessante devido à facilidade que o Ga tem de molhar o nanotubo e, além disso, permite determinar a influencia que a formação do contato, área de contato, e a transmissão do contato têm sobre a

condutância do nanotubo. Apesar de ter obtido baixo rendimento da melhora dos contatos (20%), acreditamos que esta técnica pode ser otimizada utilizando um micro-manipulador em uma câmara de vácuo de $\sim 10^{-6}$ Torr.

A melhora dos contatos nanotubo/eletrodo usando deposição química (*electroless*) de Ni e Pd foi realizada com sucesso. Foram obtidos contatos ôhmicos de baixa resistência e estáveis por longos períodos de tempo diminuindo a resistência de dois terminais de duas ordens de grandeza. A eficiência no melhoramento dos contatos, usando Ni e Pd *electroless*, alcançou porcentagens confiáveis de 64% para o Ni e 75% para o Pd. Dos resultados obtidos foi feita uma estimativa da resistência intrínseca do MWNT produzindo valores de ~ 20 a $40 \text{ K}\Omega/\mu\text{m}$, com contatos de Ni e Pd/MWNT após uma etapa de *annealing* apropriada. O presente método representa também uma técnica alternativa para os revestimentos e melhora dos contatos de um grande número de dispositivos em paralelo.

Para avaliação mais confiável da resistência elétrica dos MWNT foram realizadas medidas de 4 terminais fabricando duas nano-trilhas de Pt para os contatos intermediários usando sistema de feixe de íons e elétrons focalizado (FIB/FEB). Duas configurações para os contatos com aquelas trilhas foram usadas: “NTC sobre Pt” e “Pt sobre NTC”. Valores da resistência intrínseca foram obtidos entre 80 e $130 \text{ K}\Omega/\mu\text{m}$ em nanotubos com diâmetros variando de 20 a 40nm quando foi usada a configuração NTC – Pt. A dependência linear da resistência com o comprimento do tubo indica que o transporte é difusivo.

O método proposto anteriormente para as medidas de 4 terminais foi aplicado para estudar o efeito da irradiação por íons de Ga sobre a resistência intrínseca do MWNT suportado no substrato. Observou-se que apesar das mudanças na resistência intrínseca com a dose de irradiação, aparentemente devido à amorfização do nanotubo, não foram observadas mudanças estruturais visíveis após a exposição. No entanto, análise TEM será necessária em futuros trabalhos.

Medidas usando a configuração de 4 terminais também foram feitas para mostrar que sob curtos tempos de deposição *electroless* de Ni (25-30s.), não ocorreram mudanças notáveis na resistência de 4 terminais. Confirma-se, então, que o processo *electroless*, quando seus parâmetros são cuidadosamente ajustados, não afetou as características do nanotubo.

Medidas de transporte elétrico de MWNTs com contatos melhorados com Ni e Pd (*electroless*) têm sido feitas a temperatura ambiente. Os valores das resistividades elétrica obtidas através de medidas de 4 terminais concordaram bem com os reportados na literatura. A resistência de inter-camadas observada foi bem maior que a resistência da camada próxima, resultando que a contribuição para transportar corrente do nanotubo vem de várias camadas, ainda em tensões baixas. Os experimentos com alta tensão mostram dois tipos de rupturas do MWNT que tem a ver com o revestimento do contato ou não com Ni e Pd (*electroless*).

Neste trabalho também foram estudadas algumas das propriedades elétricas de feixes (*bundles*) de SWNTs tais como a dependência da tensão de porta na corrente de dreno. Usando a queima induzida por corrente foi possível separar os SWNTs metálicos deixando os SWNTs semicondutores que atuam como canais tipo p no dispositivo. O estudo foi feito comparando as características $I_d - V_{ds}$ na configuração de três terminais com contatos revestidos (Pd *electroless*) e sem revestimento. Temos desenvolvido um método para reduzir a resistência dos contatos em SWNTs pelas varreduras sucessivas da I_d baseado no aquecimento Joule local induzido de corrente.

8.2 Perspectivas

Os experimentos descritos nesta tese apresentam os primeiros passos no desenvolvimento das técnicas de microfabricação de dispositivos com nanotubos de carbono realizados no CCS-UNICAMP.

Uma direção interessante é aperfeiçoar a geometria dos eletrodos que permitissem a montagem dirigida e precisa de nanotubos individuais com uma densidade de integração alta, usando um novo aspecto na dielectroforese de nanotubos. Um exemplo de tal montagem dirigido foi recentemente reportado por A. Vijayaraghavan et al. [1].

É necessário também investigar outros surfactantes compatíveis com os NTCs, além de um estudo dos mecanismos de dispersão dos NTCs. Agentes químicos suspensivos e dispersivos têm um papel importante no alinhamento dos NTCs em campos elétricos. Existe uma larga faixa de problemas e fenômenos que precisam ser direcionados antes de alcançar um entendimento prático para este tipo de sistemas.

Outra direção interessante é usar metais de eletrodos como Ag e Co para fixar nanotubos com a etapa seguinte do revestimento com Ni ou Pd pela técnica de *electroless*. Eletrodos Co/Ni são importantes para dispositivos de *spintronica*.

Um possível experimento a ser realizado está relacionado com os nanotubos suspensos. Nesse caso as condições da interação do feixe de íons com o NTC são bastante diferentes, e os possíveis efeitos da contaminação da superfície pela formação da camada indesejada ao redor dos metais depositados (“halo”) são eliminados.

Uma outra sugestão seria a combinação de um método de 4 terminais para a caracterização elétrica com outras técnicas de não contato (por exemplo, espalhamento Raman localizado) para monitorar etapa por etapa as propriedades do nanotubo e desenvolver técnicas confiáveis para a manipulação e a caracterização dos nanotubos, como também a fabricação de dispositivos baseados em SWNTs semicondutores.

[1] A. Vijayaraghavan, S. Blatt, D. Weissenberger, M. Oron-Carl, F. Hennrich, D. Gerthsen, H. Hahn, and R. Krupke, *Nano Letters* 7, 1556 (2007)

Apêndices

A. Contatos metal-metal e metal-semicondutor

Nesta seção consideramos os vários tipos de contatos entre materiais metálicos e semicondutores: o contato ôhmico, o contato por barreira Schottky e contatos por tunelamento. Para mais detalhes as seguintes referências podem ser consultadas [1, 2, 3].

As definições dos parâmetros são esquematizadas na Fig.A1. O nível de vácuo E_0 representa a energia de um elétron em repouso fora do material e é tomado como o nível de referência. A função de trabalho de um material $q\phi$ é a energia requerida para levar um elétron do nível de Fermi para o nível de vácuo. A afinidade eletrônica $q\chi$ de um semicondutor é a diferença da energia entre a borda da banda de condução E_C e o nível de vácuo.

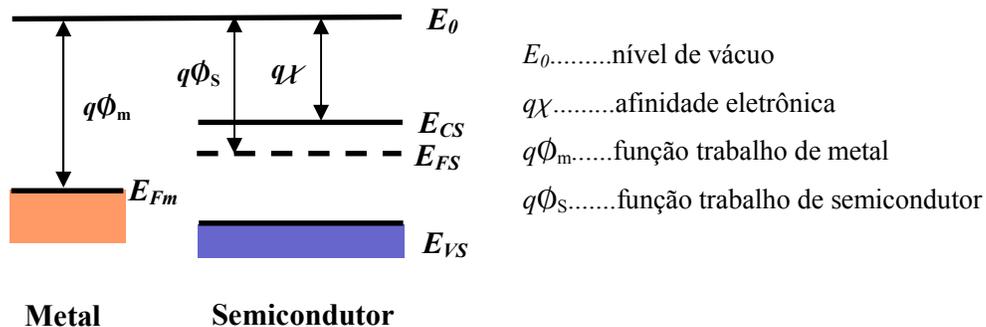


Figura A.1.Diagrama esquemático das bandas de energia de um metal e um semicondutor (tipo-n).

A.1 Contato ôhmico

Em uma definição estrita, contato ôhmico significa que a resistência do contato, R , é independente da voltagem aplicada, V , seguindo a relação linear, $R=V/I$ =constante, onde I é corrente. Os contatos metal-metal e, em alguns casos, os contatos metal-semicondutor, seguem esta relação. Na interface de dois materiais diferentes, no entanto, a resistência para o transporte do elétron através da interface pode ser uma função da tensão aplicada. Como a corrente flui de um metal para a interface e dentro do semicondutor, as

características corrente/tensão (ou I/V) são lineares se a interface é ôhmica ou se a queda de tensão através da interface é desprezível comparada com a queda de tensão de corpo entre o metal e semiconductor. A curva $I-V$ do dispositivo com contato ôhmico é linear e simétrica, como mostra a Fig. A.2.

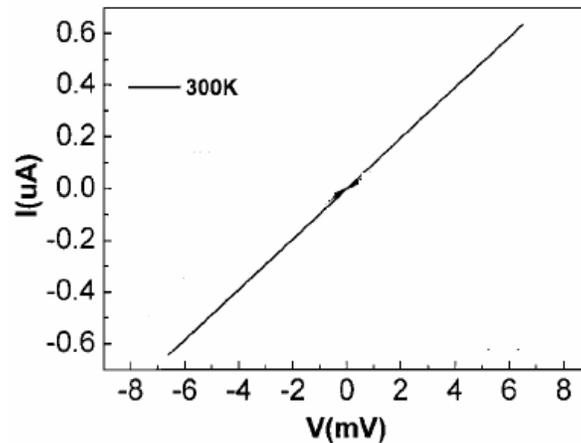


Figura A.2 Relação linear da curva $I-V$ em um contato ôhmico.

A.2 Contato metal-metal

Quando dois metais com diferentes funções de trabalho são colocados de modo a fazerem contato, geralmente através de um contato físico, uma diferença de potencial de contato aparece entre os metais. Inicialmente se espera que os elétrons migrem de uma amostra para outra. Quando os dois metais com funções de trabalho (ϕ_{m1} , ϕ_{m2}) e energias de Fermi diferentes (Fig. B.3(a)) são colocados em contato (Fig. B.3(b)) os elétrons fluem do metal com energia de Fermi mais alto (E_{F1} para o metal com energia de Fermi E_{F2}). Isto dá origem à curvatura das bandas devido à formação de uma dupla camada de carga na interface onde o metal 1 será carregado positivamente e o metal 2 será carregado negativamente. Quando os metais chegam ao equilíbrio, os níveis de Fermi ao longo da interface são alinhados, e a condição para o equilíbrio entre os dois metais resulta numa diferença de potencial de contato V_0 que vem expresso como,

$$qV_0 = -(q\phi_{m1} - q\phi_{m2}) \quad (1)$$

V_0 tem valores diferentes para pares de metais diferentes.

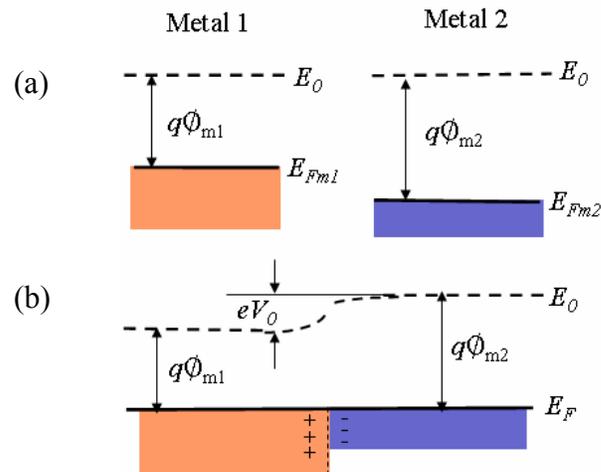


Figura A.3 Desenvolvimento de um potencial de contato quando dois metais diferentes são colocados em contato. (a) metais isolados inicialmente, (b) metais em contato em equilíbrio térmico.

A.3 Contato metal-semicondutor

Uma barreira Schottky é um contato metal-semicondutor que possui propriedades retificadoras.

1. A Fig. A.4 apresenta o processo de formação da barreira de acordo com a teoria de Schottky-Mott. Supomos que o semicondutor seja do tipo N e dopado uniformemente sendo $\phi_m > \phi_s$. A Fig. A.4(a) mostra as duas substâncias isoladas.

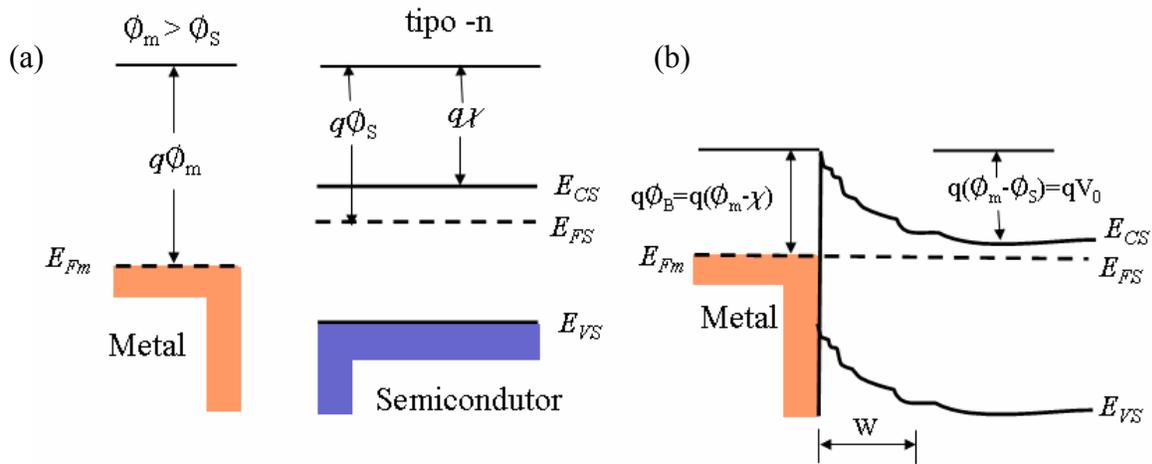


Figura A.4. Diagrama de bandas de energia do contato M-S(n) com $\phi_m > \phi_s$. (a) Os materiais estão isolados e (b) Após o contato em equilíbrio térmico.

Quando o metal é colocado em contato com o semiconductor, os elétrons da banda de condução do semiconductor (que têm energia maior que os elétrons do metal) fluem para o metal até que os níveis de Fermi das duas substâncias sejam alinhados. As bandas de energia do semiconductor so encurvadas para cima, como se mostra na Fig. A.4(b), e uma região de carga de espessura W_0 no semiconductor é formada. A altura da barreira, $q\phi_B$, vista do metal até o semiconductor é dada por

$$q\phi_B = q(\phi_m - \chi) \quad (2)$$

O procedimento acima é bastante geral e pode ser usado para esquematizar o diagrama de bandas de energia de quaisquer dois materiais em contato.

2. Para o contato do metal com um semiconductor tipo P, com $\phi_m < \phi_s$, o diagrama de bandas de energia do metal e do semiconductor isolados é mostrado na Fig. A.5(a). Quando os dois materiais são colocados em contato, os elétrons fluem do metal para dentro do semiconductor até que E_F se nivele e então, uma região de depleo se forma no semiconductor como mostra a Fig. A.5(b).

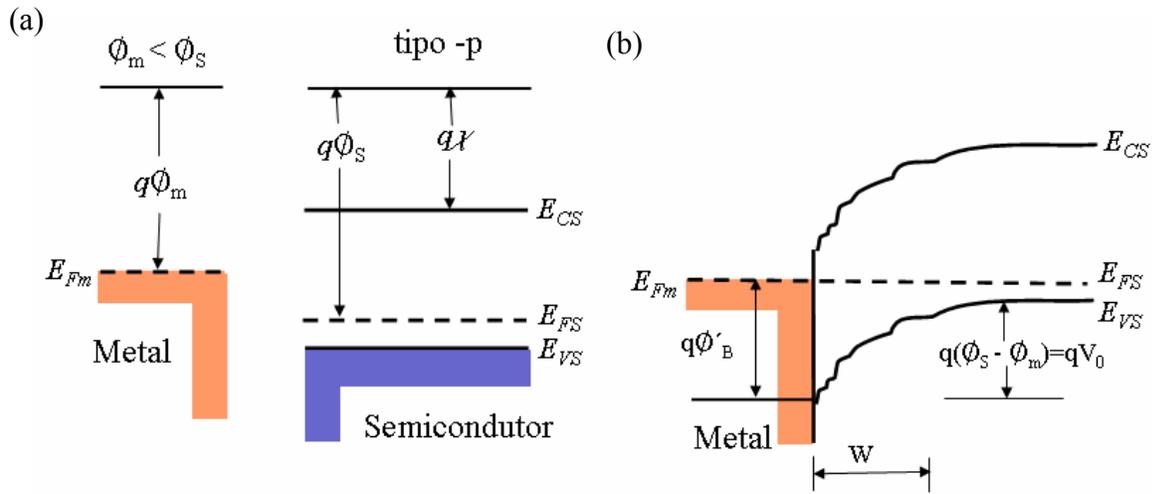


Figura A.5. Diagrama de bandas de energia do contato M-S(p) com $\phi_m < \phi_s$. (a) Materiais quando estão isolados e (b) Após o contato feito, em equilíbrio térmico.

Como a corrente no semiconductor tipo P é transportada pelas lacunas, vemos que o contato é retificador e a altura da barreira $q\phi'_B$ para os buracos fluírem é,

$$q\phi'_B = (q\chi + E_g - q\phi_m) \quad (3)$$

onde E_g é a da banda proibida de energia do semiconductor.

3. Quando for aplicada um tensão direta à junção M-S(n), o potencial de contato V_0 é reduzido em $V_0 - V_R$ e mais elétrons podem fluir do semiconductor para o metal. Se tensão reversa for aplicada, o potencial de contato é aumentado em $V_0 + V_R$ e, então, se reduz o fluxo de elétrons do semiconductor para o metal.

De modo similar, para o caso da junção M-S(p), uma tensão direta faz com que o potencial de contato seja reduzido como antes e permite que mais lacunas sejam difundidos para o metal. E se uma tensão reversa for aplicada, o potencial de contato é aumentado como antes, então as lacunas têm que vencer o potencial independente da barreira para difundirem no metal. Uma curva $I - V$ típica de uma junção M-S é mostrada na Fig. A.6.

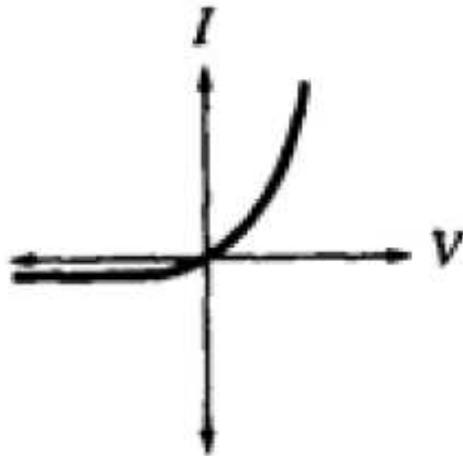


Figura A.6. Curva I - V da junção de barreira Schottky. Para tensão direta, o dispositivo conduz corrente e para a tensão reversa a corrente é impedia.

4. A discussão acima pode ser aplicada ao caso da junção M-S(n) quando $\phi_m < \phi_s$. A Fig. A.7(a) mostra o diagrama de bandas de energia quando os dois materiais estão isolados. Após o contato ser realizado, os elétrons fluem do metal para a banda de condução do semicondutor até que o equilíbrio térmico seja alcançado. Isto causa uma queda de potencial $(\phi_s - \phi_m)$ através do semicondutor (Fig. A.7(b)). O mesmo também acontece para a carga positiva no metal. Como não existe região de depleção no semicondutor, ou seja, não existe barreira para o fluxo dos elétrons do semicondutor para o metal ou na direção oposta, o contato é não retificador também designado como contato ôhmico.

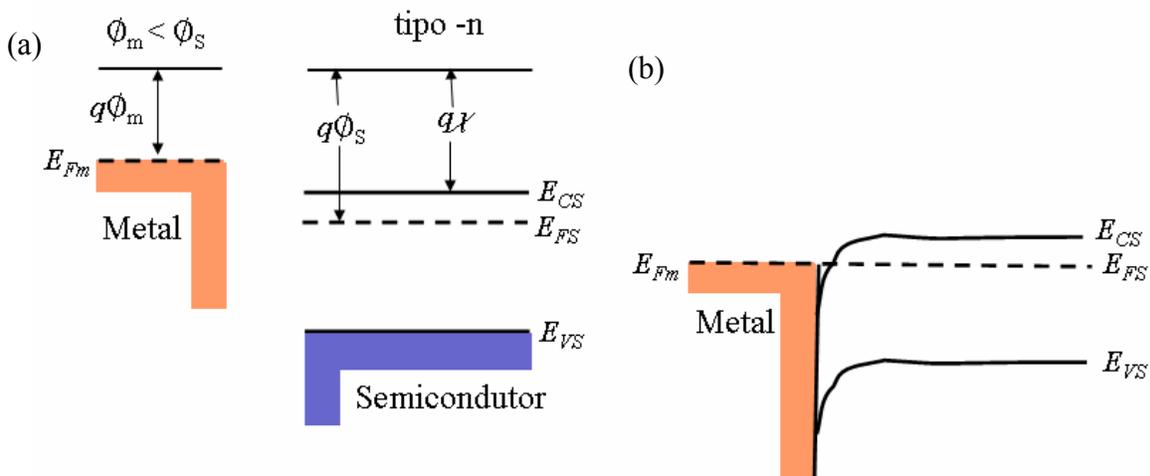


Figura A.7. Diagrama de bandas de energia da junção M-S(n) formando um contato ôhmico, com $\phi_m < \phi_s$. (a) Materiais isolados, e (b) após a junção é formada em equilíbrio térmico.

5. Seguindo a mesma análise para o contato M-S(p) quando $\phi_m > \phi_s$, a Fig. A.8(a) e (b) mostra o diagrama de bandas de energia quando os dois materiais estão isolados e quando estão em contato direto. Após o contato, uma queda de potencial $(\phi_m - \phi_s)$ é criada através do semicondutor.

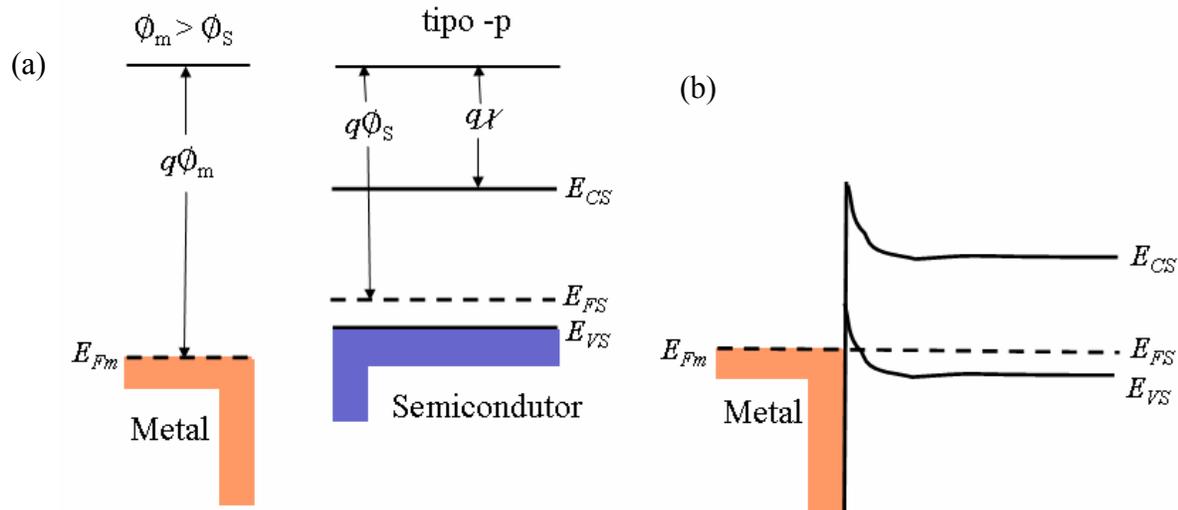


Figura A.8. Diagrama de bandas de energia da junção M-S(p) formando um contato ôhmico, com $\phi_m > \phi_s$. (a) Materiais isolados, e (b) após a junção é formada em equilíbrio térmico.

Não existe região de depleção no semicondutor, ou seja, não tem barreira para o fluxo de lacunas tanto do semicondutor para o metal e vice-versa, e o contato é de tipo não retificador ou também chamado contato ôhmico.

Em ambos os casos, um contato simétrico de baixa resistência para o semicondutor é obtido se a altura da barreira é pequena comparada com KT . Quando este é o caso, os portadores (majoritários) podem fluir em ambas as direções sem nenhum impedimento. Se for possível encontrar uma combinação adequada M-S na qual a altura da barreira é determinada pela diferença de suas funções de trabalho, seria possível criar um contato ôhmico. No entanto, em muitos semicondutores isto não pode ser obtido pela presença de estados de interface.

A.4 Tunelamento através da barreira Schottky

Em certas circunstâncias pode ser possível para os elétrons com energias abaixo do topo da barreira de Schottky penetrar a barreira pelo tunelamento mecânico-quântico (Fig. B.9). No caso de um semiconductor altamente dopado (degenerado) em baixa temperatura, a corrente direta vem do tunelamento dos elétrons com energias próximas ao nível de Fermi do semiconductor. O processo é conhecido como tunelamento “por emissão de campo”.

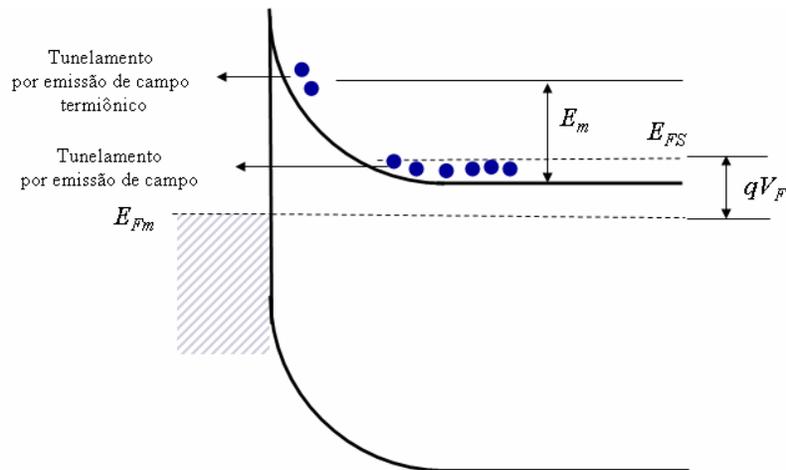


Figura A.9. Diagrama de bandas de energia da junção metal com semiconductor dopado degenerativamente onde acontece tunelamento por emissão de campo e tunelamento por emissão de campo termiônico. No sistema foi aplicada uma tensão direta.

Se a temperatura é aumentada, os elétrons são excitados para energias mais altas e a probabilidade de tunelamento aumenta rapidamente devido que os elétrons “olham” uma barreira mais fina e mais baixa. Por outro lado, o número de elétrons excitados diminui muito rapidamente com o aumento da energia havendo uma contribuição máxima à corrente de elétrons que tem uma energia E_m acima do fundo da banda de condução. O fenômeno é conhecido como “emissão termiônica de campo”. Se a temperatura é aumentada mais ainda, é alcançado um ponto em que virtualmente todos os elétrons têm suficiente energia para atravessar o topo da barreira; o efeito da barreira é desprezível e acontece uma emissão termiônica pura [3].

As características corrente-tensão de uma junção M-S tipo Schottky no caso de emissão termiônica de campo ou de emissão de campo pode ser calculada avaliando o produto do coeficiente de transmissão de tunelamento e o número de elétrons como função da energia e integrando sobre todos os estados na banda de condução [3]. Tais cálculos produzem

$$J = J_{stf} \exp[qV / E_0] \quad (4)$$

$$E_0 = E_{00} \coth(E_{00} / k_B T) \quad \text{e} \quad E_{00} = \frac{qh}{4\pi} \left(\frac{N_D}{m^* \epsilon_s} \right)^{1/2}$$

onde m^* ($= m_r, m$) é a massa efetiva dos elétrons no semiconductor, ϵ_s ($= \epsilon_{sr}\epsilon_0$) é a permissividade, e N_d é a concentração de doadores em m^{-3} .

B. Métodos de produção de nanotubos de carbono

Nesta seção descrevemos brevemente os três principais métodos de síntese de nanotubos de carbono: deposição química a vapor (CVD), descarga por arco elétrico e ablação por laser.

B.1 Deposição química de vapor

A síntese de NTCs por CVD (do inglês *Chemical Vapor Deposition*) é realizada pela decomposição de um precursor de carbono na fase gasosa (como metano, monóxido de carbono e acetileno). A decomposição pode ser ativada termicamente ou por plasma sobre partículas de catalisador (geralmente metais de transição como Ni, Fe, ou Co). O método CVD permite certo controle sobre a posição, alinhamento e os parâmetros dos nanotubos crescidos [4, 5]. As temperaturas para síntese de NTCs por CVD estão geralmente na faixa de 650-900°C [4, 5]. A principal vantagem do CVD é a sua compatibilidade com a tecnologia de Si planar. Os nanotubos podem ser crescidos diretamente no *chip*. Rendimentos típicos por CVD são aproximadamente 30%. A Fig. B.1 mostra um diagrama esquemático de um sistema CVD para síntese de NTCs.

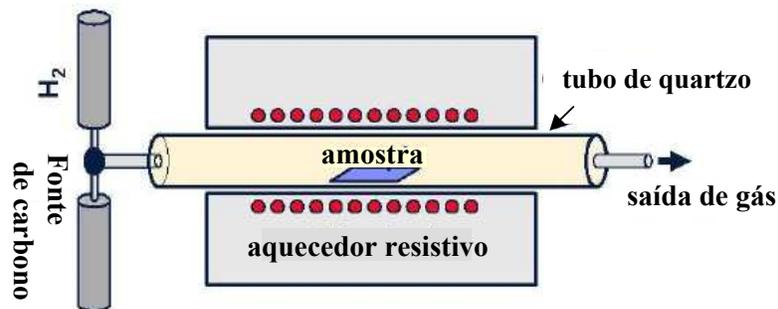


Figura B.1 Esquema da montagem geral de um sistema CCVD para a síntese de NTCs.

Esta técnica de crescimento de NTCs está sendo estudada extensamente em nosso grupo de pesquisa porque acreditamos que CVD é um método mais direto para a integração dos NTCs em dispositivos eletrônicos.

B.2 Descarga por arco elétrico

O método consiste na intensa evaporação dos átomos de carbono através de descarga por arco elétrico entre duas barras de grafite (ver Fig. B.2), geralmente em ambiente de gás He. A temperatura do processo alcança até 4000°C , quando o grafite é evaporado e o eletrodo positivo consumido. Durante a condensação do vapor de carbono acontece a formação de fulerenos e nanotubos de carbono que podem ser coletados após o processo no eletrodo negativo e nas paredes do interior da câmara na forma de uma fuligem negra.

Para a síntese de MWNTs não se requer de adição de catalisadores aos eletrodos de grafite, enquanto que para a síntese de SWNTs é necessário adicionar ao grafite quantidades pequenas de catalisadores (Ni, Co, Fe, Y, Gd, ou ligas Fe/Ni, Ni/Co, ou Co/Pt [6]).

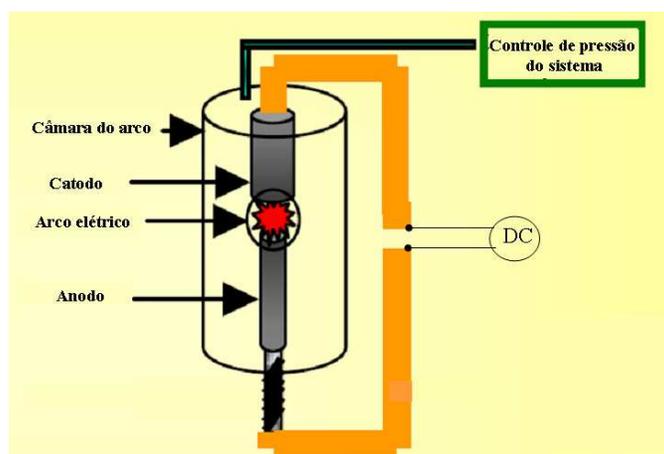


Figura B.2 Esquema de um sistema de arco elétrico para a síntese de NTCs.

B.3 Ablação a laser

O método é baseado na mesma idéia que a técnica de descarga por arco: criação de um vapor de átomos de carbono seguida pela sua condensação. Irradiação por laser em uma atmosfera inerte (He ou Ar) é usada para vaporizar um alvo de grafite. Este alvo é posto dentro de um tubo de quartzo, que por sua vez, fica dentro de um forno cuja temperatura é controlada no nível bastante alto ($\sim 1200^{\circ}\text{C}$) (Fig. B.3). O feixe de laser, focado no alvo, varre uniformemente a superfície vaporizando o grafite. Como exemplo, o primeiro sistema desse tipo usado para produzir NTC [7] utilizava-se um laser de Nd (532nm) emitindo pulsos de 250mJ de energia, com duração de 10ns a uma frequência de 10Hz, sendo a superfície do alvo varrida por um *spot* de 3mm ou 6mm de diâmetro.

Os nanotubos crescidos são arrastados pelo fluxo de gás até o coletor de cobre resfriado, localizado no interior do tubo de quartzo. Uma fuligem que contem NTCs forma-se sobre o coletor e sobre a parede do tubo. Nos primeiros experimentos realizados com esta técnica obtinham-se somente MWNTs quando o alvo utilizado era de grafite puro. Com o alvo contendo partículas catalisadoras de metais de transição misturadas ao grafite foram produzidos também SWNTs. O rendimento pode alcançar 70-90%.

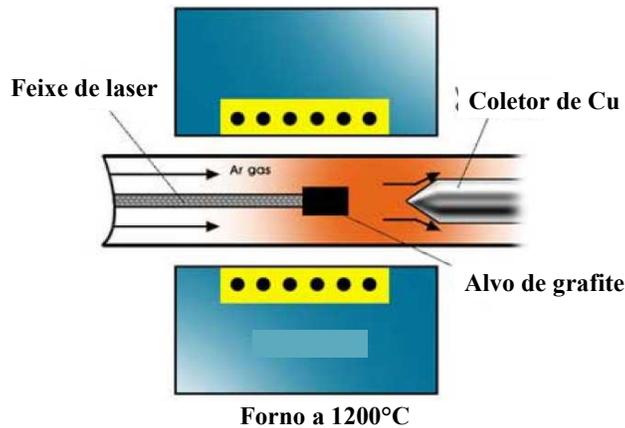


Figura B.3 Esquema de um sistema de ablação a laser para a síntese de NTCs .

Referência do Apêndice

- [1] S. M. Sze, “*Semiconductor devices: physics and technology*”, Wiley, New York, 2002
- [2] L.J. Brillson “*Contacts to Semiconductors*”, Noyes Publications, New York, 1993.
- [3] E.H. Rhoderick, “*Metal-semiconductor contacts*”, Clarendon Press, Oxford, 1978.
- [4] Z.F. Ren, Z.P. Hang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegel, and P.N. Provencio, *Science* 282, 5391 (1998).
- [5] Z.F. Ren, Z.P. Hang, D.Z. Wang, J.G. Wen, J.W. Xu, J.H. Wang, L.E. Calvet, J. Chen, J.F. Klemic, and M.A. Reed. *Appl. Phys. Lett.* 75, 8 (1999).
- [6] R. Saito, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
- [7] T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D. Tomanek, D.T. Colbert, R.E. Smalley. *J. Phys. Chem.* 99, 10694 (1995).

Publicações e Proceedings

Durante o desenvolvimento desta tese, as seguintes publicações têm sido apresentadas em Revistas e *Proceedings* nacionais e internacionais.

Publicações em revistas

“Controlled Deposition of Carbon Nanotubes by Dielectrophoresis”,

S. Moshkalev, J. León, C. Veríssimo, A.R. Vaz, A. Flaker, M.B. de Moraes, J.W. Swart,

Journal of Nanoscience and Nanotechnology

Submetida

“Electrical Characterization of Platinum Thin Films Deposited by Focused Ion Beam”, A.R.

Vaz, M.M. da Silva, J. León, S.A. Moshkalev and J.W. Swart

Journal of the Materials Research

Aceito para publicação

Proceedings

Conferencias Nacionais:

“Medidas das características elétricas de nanotubos de carbono sintetizados por CVD”, J. Leon, M.B. de Moraes, J.L. Gonçalves, C. Veríssimo, S. Moshkalev, J.W. Swart, XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 10 a 14 de Maio de 2005, Santos, SP.

“Deposição controlada de MWNTs usando o método de dieletroforese e suas propriedades elétricas”, J. Leon, M.B. de Moraes, C. Veríssimo, S. Moshkalev, XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 09 a 13 de Maio de 2006, São Lourenço, MG.

“Carbon Nanotubes Growth and Deposition by Dielectrophoresis”, S. Moshkalev, C. Verissimo,

J. Leon, M.R. Aguiar, M. B. de Moraes, J.W. Swart,

Reunião da Rede de Pesquisa em Nanotubos, Novembro de 2006, RJ.

“Propriedades elétricas de nanotubos de carbono de parede única contatados por dielectroforese com contatos melhorados pela técnica de deposição *electroless*”, J. Leon, M.A. Bica de Moraes, A. Flacker, C. Verissimo, S. Moshkalev, 13th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, 1-5 de Abril de 2007, São Paulo.

Conferencia Internacionais:

“Study of carbon nanotubes growth by atmospheric pressure chemical vapor deposition”
C. Verissimo, S. A. Moshkalyov, A. C. S. Ramos, J. L. Gonçalves, J. León, and J. W. Swart.
SBMicro 2004, 7 -11 de Setembro de 2004, Porto de Galinhas, Pernambuco, PE.

“Controlled Deposition of Carbon Nanotubes by Dielectrophoresis for micro and Nanodevices”,

J. Leon, M. B. Moraes, C. Verissimo, S. Moshkalev,

SBMicro 2006, 28 de Agosto a 01 de Setembro de 2006, Ouro Preto, MG.

“Controlled Deposition of Carbon Nanotubes by Dielectrophoresis”,

Meeting on Developments in Materials, Processes and Applications of Nanotechnology,
MPA -2007, Belfast –UK, January 2007

“Effects on ion irradiation on electrical properties of carbon nanotubes”

A.R. Vaz, J. Leon, C. Verissimo, S. Moshkalev, A. Flaker, M. M. da Silva, M. Aguiar, J. Swart,
IVC17/ICSS13 and ICN+T 2007 Congress, Stockholm, Sweden, July 2007

“Improvement of Contacts Formed between Carbon Nanotubes and Metal Electrodes by Dielectrophoresis”, J. Leon, M.B. de Moraes, A. Flaker, A.R. Vaz, S. Moshkalev,
International Conference on Carbon Nanotubes NT07, Ouro Preto, MG -2007

“Contact Improvement for Carbon Nanotubes Deposited by Dielectrophoresis”,
J. Leon, S. Moshkalev, A. Flaker, A. R. Vaz, M.B. de Moraes
SBMicro 2007, Rio de Janeiro, Setembro de 2007