

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
GRADUAÇÃO EM FÍSICA - BACHARELADO

EFEITOS DA IRRADIAÇÃO DE ÍONS SOBRE AS
PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE NANOTUBOS DE CARBONO E
NANOCAMADAS DE GRAFENO

ANTÔNIO EUDÓCIO POZO DE MATTOS

PORTO ALEGRE - RS

2010

ANTÔNIO EUDÓCIO POZO DE MATTOS

EFEITOS DA IRRADIAÇÃO DE ÍONS SOBRE AS
PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS NANOTUBOS DE CARBONO E
NANOCAMADAS DE GRAFENO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Bacharelado em Física,
do Instituto de Física da Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, como um dos pré-requisitos
para a obtenção do grau de Bacharel em Física.

Orientador do Trabalho: Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov

PORTO ALEGRE - RS

2010

Agradecimentos

Primeiro, agradeço ao professor Luis Carlos Gomes, o grande incentivador para que eu estudasse física. Segundo aos meus colegas da turma da /06, sem eles eu teria desistido. E em especial ao meu orientador, Henri Boudinov, sem o qual eu não teria terminado a graduação.

Agradeço aos meus pais pela presença constante, mesmo sem entender muito bem o que seu filho tanto estuda.

Uma lembrança em especial para os amigos do laboratório de microeletrônica, à Mariana, ao Filipe e à minha namorada, que sempre agüentaram o meu mau humor nas horas difíceis.

“None of us can know what the world is in the way that we used to know it. Einstein says that the time is not the same for all of us, but different for each one of us. It’s very hard to conceive of such separate views, of such relative ways of seeing. Today is the first day of new world that is much harder to live in, less certain, more lonely. But which has, at the heart, human endeavor. One man has shown us how. Look at what one man can do. In this man’s work, in the beautiful complexity, of the new universe he has shown us. I for one have no doubt. I can hear God thinking”

(Personagem Arthur Eddington, do filme Einstein & Eddington (2008), logo após comprovar a teoria da relatividade geral de Einstein)

Resumo

Analizamos o efeito da irradiação de íons sobre a resistência elétrica de amostras de nanotubos de carbono e nanocamadas de grafeno depositadas sobre contatos elétricos de tungstênio depositados sobre uma lâmina de silício oxidado. A caracterização inicial da resistência das amostras foi feita com medidas da corrente, através das estruturas, como função da tensão aplicada (I-V). Para isolação das amostras foi usado um feixe de íons de neônio com 100 keV de energia até doses de $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$. O acompanhamento da variação da resistência em função da dose foi realizado *in-situ*. Foi observado um aumento de até duas ordens de grandeza da resistência e logo após o pico de máxima resistência, um decréscimo significativo da mesma, caracterizando a contribuição da condução *hopping*. Medidas de resistência em função da temperatura foram feitas em um intervalo de 22K a 300K para comprovar a contribuição da condução *hopping* na condutividade elétrica. As especificidades das condições de medida elétrica destas estruturas foram discutidas.

Abstract

We have analyzed the effects of ion irradiation on the electrical resistance of Carbon Nanotubes and Graphene Nanolayers. The samples were deposited on Silicon wafers with a top Silicon oxide layer with a thickness of 300nm, and the contacts were made of tungsten. The initial characterization was done by I-V measurements. The electrical isolation of the structures was done by using 100keV Ne⁺ ions with doses up to $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$. The measurement of resistance as a function of the implanted dose was made *in-situ*. We report a resistance increasing of two orders of magnitude and after reaching the maximum value, the samples show a fast decrease of the resistance. That behavior is a characteristic of hopping conduction. We also show measurements of the resistance as a function of the temperature, in a range of 22K to 300K to confirm the hopping conduction. Finally, some specific conditions of the electrical measurements of these structures have been discussed.

Sumário:

1. Introdução.....	8
2. Propriedades Eletrônicas de Nanotubos de Carbono.....	13
2.1 Propriedades Eletrônicas.....	13
2.2 Fenômenos de Transporte Elétrico.....	15
3. Efeitos da Irradiação Sobre os Nanotubos de Carbono.....	17
4. Técnicas Experimentais e Métodos Usados.....	21
5. Resultados e Discussões.....	24
5.1 Medidas I-V.....	24
5.2 Irradiação com Feixe de Íons.....	27
6. Conclusões e Perspectivas.....	34
7. Referências.....	35

1. Introdução

Os nanotubos de carbono descobertos em 1991 por Sumio Iijima [1] despertam o interesse da comunidade científica como um todo, da biologia até a física, passando pela engenharia e a química. Com uma alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro $>10^3$), os nanotubos são excelentes emissores de campo [2] e também possuem uma razão superfície/volume, normalizado pela densidade, da ordem de $1.600 \text{ m}^2/\text{g}$, o que pode ser usado para fabricação de bio-sensores [3]. Quanto às propriedades elétricas, destaca-se a alta mobilidade de portadores ($\mu \sim 10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) e que alguns tipos de nanotubos possuem banda proibida, como um semicondutor, já outros tipos possuem estrutura de banda do tipo metálica, sem banda proibida [4]. Falaremos mais sobre as propriedades elétricas e de transporte no capítulo 2. Os Nanotubos de Carbono abriram portas para a física de baixa dimensionalidade, tanto do ponto experimental como do ponto de vista teórico.

O carbono, elemento que forma os Nanotubos de Carbono (NTC), possui diferentes formas alotrópicas, como o grafite e o diamante. No grafite, o carbono forma planos em forma de favo de mel devido à hibridização sp^2 , que gera ângulos de 120° entre as ligações químicas no plano. Tais planos isolados ganham o nome de grafenos.

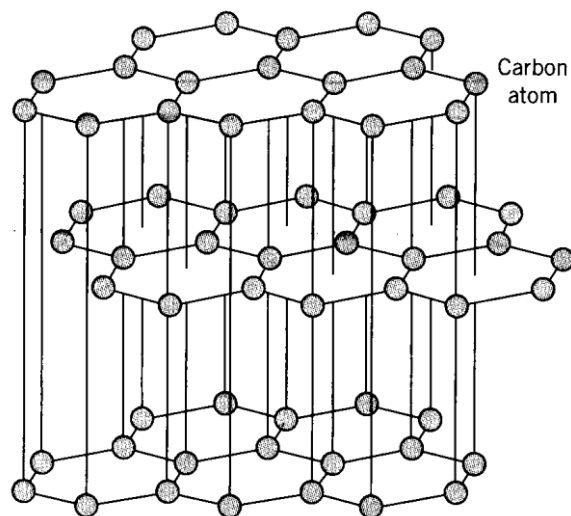


Fig 1. Representação da estrutura do grafite. Formado por planos de grafeno empilhados sucessivamente.

Os nanotubos de carbono podem ser vistos como um plano de grafeno enrolado sobre si mesmo em forma cilíndrica, da mesma maneira que pegamos uma folha de papel e fazemos um tubo cilíndrico. Primeiro podemos separar os nanotubos em dois grandes grupos. Os que são formados por uma única camada, os de parede simples, SWCNT (single-wall carbon nanotube), e os de múltiplas camadas, os MWCNT (multi-wall carbon nanotube).

Porém, há diferentes maneiras de se fazer tal enrolamento. A direção em que o plano de grafeno se desdobra é chamada de quiralidade. Essa quiralidade é denotada por dois números inteiros (n,m) que identificam a orientação de enrolamento que origina o NTC (Fig.2 e Fig.3), de maneira análoga aos índices de Miller para estruturas cristalinas. Pode-se também identificar o tipo de nanotubo através do módulo do vetor quiral, \vec{C}_h , e do ângulo quiral θ , onde $0 \leq \theta \leq 30^\circ$. Ângulos maiores ou menores não são relevantes por causa da simetria do plano de grafeno [6].

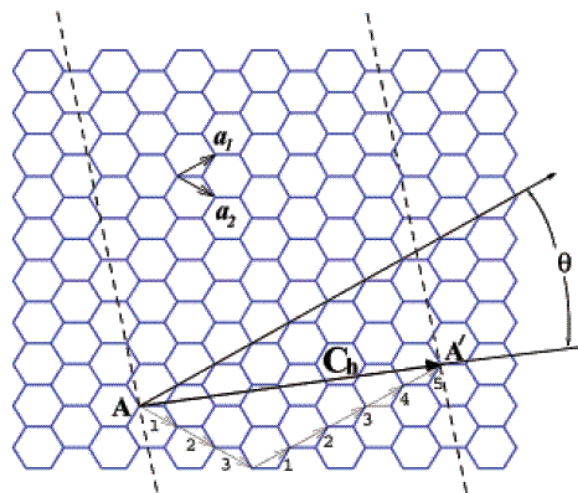


Fig.2 Exemplo de quiralidade de um NTC (5,3). O Vetor quiral será uma combinação linear de números inteiros dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ [5].

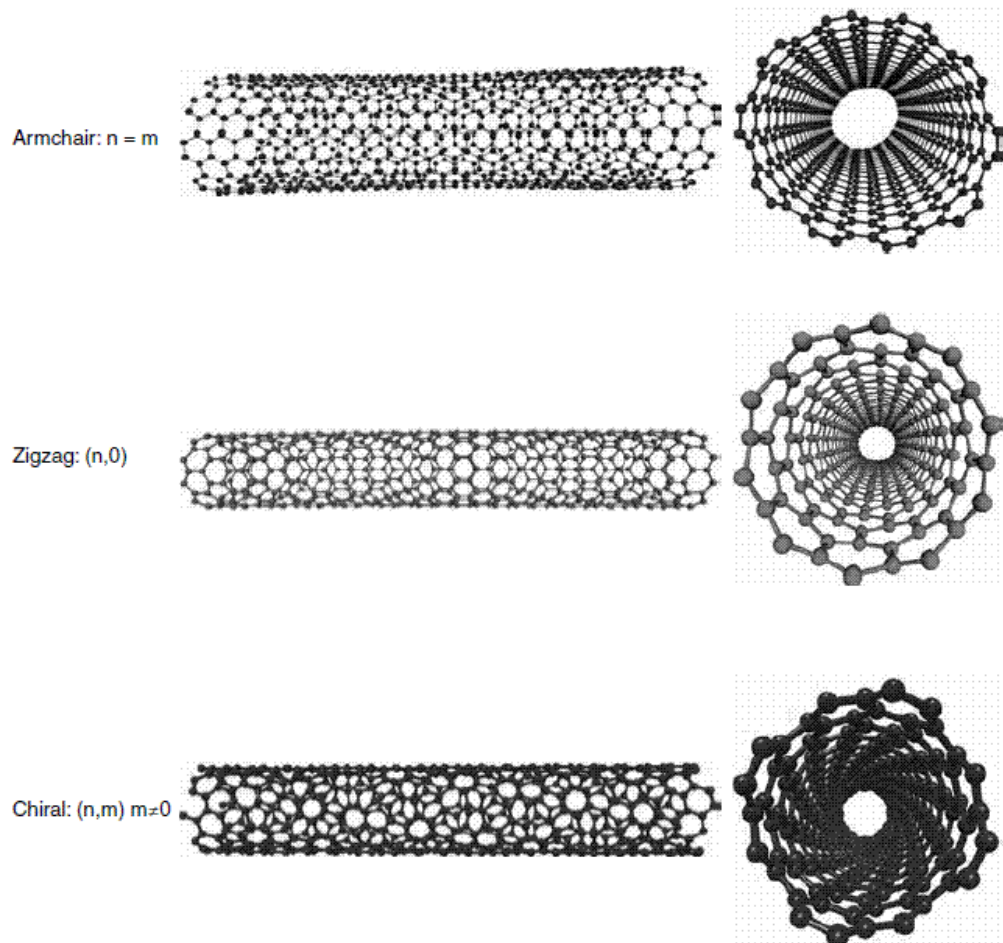


Fig. 3. Diferentes quiralidades dos nanotubos de carbono crescidos [6].

O vetor quiral é aquele que conecta dois átomos de carbono na folha de grafeno que são equivalentes quando se forma o nanotubo de carbono. Os índices (n,m) são as coordenadas do vetor quiral. Como mostrado na figura 2, os átomos A e A' são equivalentes e o vetor quiral é formado pela soma de 5 vetores na direção de uma diagonal do hexágono (\vec{a}_1) e de 3 na diagonal do hexágono vizinho (\vec{a}_2). Os nanotubos que possuem índices $n=m$ são os chamados “armchair”, pela forma em que o vetor quiral é representado no plano de grafeno. Já os NTC que possuem $m=0$, são os chamados “zigzag” pelo mesmo motivo. Os índices (n,m) também dão a dimensão do diâmetro do NTC, uma vez que quanto maior for o vetor quiral, maior será o diâmetro do tubo. O diâmetro do nanotubo pode ser calculado, através da relação dada a baixo em nanômetros, onde n e m são os índices de quiralidade do nanotubo:

$$d = \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{12,82} \text{ [nm]} \quad (1)$$

O processo mais comum de crescimento de nanotubos de carbono hoje em dia é via CVD (chemical vapor deposition). NTCs são produzidos as toneladas dessa maneira em indústrias dedicadas a isso e são vendidos comercialmente. Na foto abaixo, retirada do artigo [7], é mostrado uma floresta de nanotubos de paredes simples, SWCNT, crescidos sobre um substrato de silício via CVD em apenas 10 minutos.

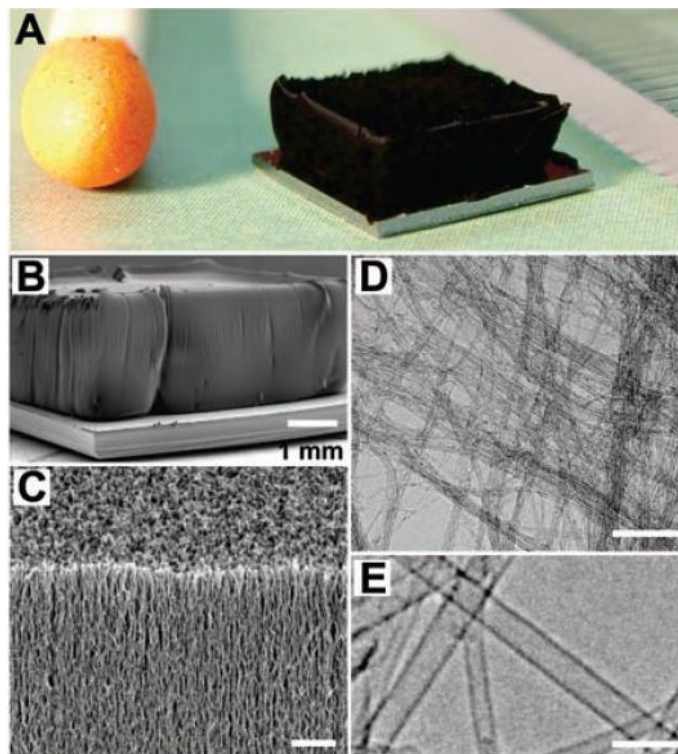


Fig. 4. Floresta de SWCNT crescida sobre silício via CVD. (A) Foto de SWCNT com 2,5mm de altura sobre um wafer de silício com 7mm por 7mm de lado, em comparação a uma cabeça de fósforo. (B) Imagem de MEV da mesma floresta, onde a barra de escala é de 1mm. (C) mesma imagem de MEV, só que com uma escala em 1 μ m. (D) Imagem de TEM de baixa resolução. A barra de escala em 100nm. (E) TEM de alta definição, onde a barra de escala está em 5nm. Retirado de [7].

O objeto de pesquisa neste Trabalho de Conclusão de Curso é fazer um estudo sobre as propriedades elétricas de nanotubos de carbono e os efeitos da irradiação com íons nessas estruturas. Primeiro é feito uma revisão sobre as propriedades eletrônicas dos nanotubos, discutimos os tipos de defeitos que existem em tais estruturas e como a irradiação pode gerar defeitos. São apresentadas e

analisadas medidas de resistência versus dose de irradiação, realizadas *in-situ* no implantador de íons do IF-UFRGS. Por fim, discutimos os resultados até agora obtidos e possíveis perspectivas dentro da pesquisa desse tipo de nanoestrutura.

2. Propriedades Elétricas dos Nanotubos de Carbono

2.1 Propriedades Eletrônicas

A estrutura eletrônica e as propriedades elétricas dos nanotubos de carbono podem ser deduzidas a partir das propriedades elétricas do grafeno. Conhecendo essas propriedades podemos então tentar achar uma forma de manipulá-las e assim transformar conhecimento acadêmico em tecnologia.

A figura 5 mostra a forma da primeira zona de Brillouin do grafeno. Com forma hexagonal, as bandas de valência e de condução se tocam em seis pontos, os pontos de Fermi ou pontos-K. Na maioria das direções dentro do espaço $E vs. k$ o elétron encontra descontinuidades nos níveis de energia entre a banda de valência e de condução, porém nos seis pontos-K, diferidos em direção por um ângulo de 60° , o elétron é livre para transitar entre uma banda e outra e o grafeno acaba por se comportar como um metal. No espaço real essas direções correspondem às direções em zig-zag na estrutura do grafeno [8].

Para chegarmos à configuração eletrônica do nanotubo, devemos impor a seguinte quantização para o vetor de onda do elétron na direção perpendicular ao sentido do movimento do elétron:

$$\vec{C}_h \cdot \vec{k}_\perp = 2\pi j, \quad (2)$$

onde na equação (2) \vec{k}_\perp é a componente perpendicular do vetor de onda em relação ao sentido de propagação do elétron e \vec{C}_h é o vetor quiral do nanotubo em questão. Assim a banda do grafeno é dividida em possíveis canais de condução em função do número inteiro j . Na figura 5 esses canais são representados pelas linhas mais escuras.

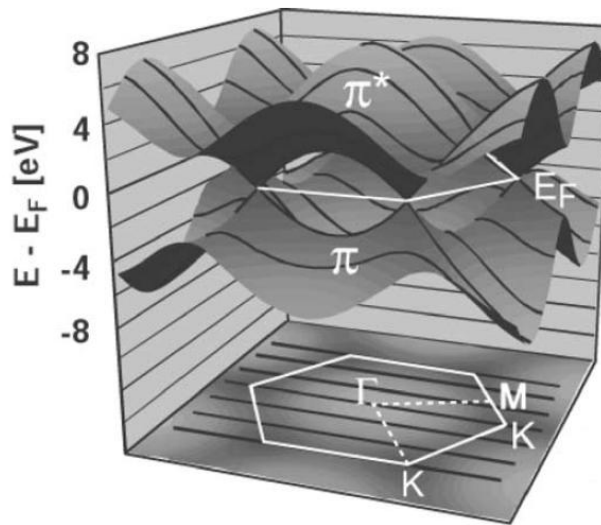


Fig 5. A primeira zona de Brillouin de um anel hexagonal de grafeno. A banda de valência e a banda de condução se encontram em seis pontos (pontos-K) determinando o nível de Fermi. As linhas pretas, no plano e na estrutura de bandas, representam os estados possíveis para um NTC (3,3). Tais estados são aqueles que obedecem à regra de quantização $\vec{c}_n \cdot \vec{k} = 2\pi j$. Neste caso, as linhas pretas encontram os pontos-K e o nanotubo é metálico [8].

Quando essas linhas escuras interceptam os pontos-K, o nanotubo será do tipo metálico, já que o elétron não terá nenhum tipo de impedimento para transitar de uma banda para outra. Porém, se as linhas não cruzarem os pontos de Fermi, surgirá um gap de energia e o nanotubo será do tipo semiconductor.

Essa diferenciação entre os nanotubos é devido às possíveis quiralidades entre eles. Assim sendo, acaba surgindo uma regra para a determinação do comportamento eletrônico:

$$n - m = 3i, i \text{ inteiro} \rightarrow \text{metálico}$$

$$n - m \neq 3i, i \text{ inteiro} \rightarrow \text{semicondutor} \quad (3)$$

Outro fato importante é que a largura da banda proibida também depende da quiralidade do nanotubo. A largura da banda proibida é função da distância entre as linhas escuras [9]. Dresselhaus [10] e Mintmire [11] desenvolveram uma teoria sobre a estrutura de bandas dos nanotubos onde a largura da banda proibida é dada pela equação (4). Já Wildor et al. [12] e Odom et al. [13] mediram experimentalmente o gap correspondente a diferentes quiralidades.

$$E_g = \frac{4\hbar v_F}{3d_{NTC}}, \quad (4)$$

onde v_F é a velocidade de Fermi do elétron no nanotubo de carbono e d_{NTC} é o diâmetro do nanotubo dado pela equação (1). Essa equação contempla os SWCNT que caem dentro da regra de seleção dado pela equação (3), porém não leva em conta efeitos da curvatura para quando o diâmetro do nanotubo for muito pequena, menor que 1nm de diâmetro.

Também é de se esperar que pela equação (3) um terço dos nanotubos de paredes simples seja do tipo metálico e que os outros dois terços sejam semicondutores, isso se o processo de crescimento for aleatório. O crescimento dos nanotubos não está completamente compreendido e não se possui um controle eficiente sobre a quiralidade crescida. O que se consegue hoje em dia é fazer regimes diferentes de crescimento, de maneira a se obter apenas SWCNT ou MWCNT.

Experimentos mediram oscilações na resistência de NTC do tipo MWCNT devido ao efeito Aharonov-Bohm [14]. A partir desse tipo de experimento, concluiu-se que somente a camada mais externa do nanotubo é a responsável pela condução elétrica. Sendo só a camada mais externa responsável pela condução, devemos, então, levar em conta somente a quiralidade desta camada. Porém como o diâmetro de um MWCNT é muito maior do que um SWCNT, mesmo que a quiralidade dessa camada implique em um nanotubo semicondutor, ele terá comportamento metálico, já que a largura da banda proibida tenderá a zero com o aumento significativo do tamanho do nanotubo. Esse gape de energia não será suficiente para impedir a transição eletrônica dos elétrons entre as bandas do nanotubo.

2.2 Fenômenos de Transporte Elétrico

Seja um condutor elétrico, que tenha um comprimento menor ou comparável ao livre caminho médio do elétron dentro do mesmo, o transporte eletrônico não será mais do tipo ôhmico, mas sim o que chamamos de transporte balístico.

Poder-se-ia esperar que, por não sofrer espalhamentos, o condutor teria resistência nula, porém não é o que se observa. A condutância de um condutor balístico é dada pela equação de Landauer [15]:

$$G = (2e^2/h) MT \quad (4)$$

onde o termo $(2e^2/h)$ é a condutância quântica, T é a probabilidade média do elétron injetado ser transmitido até o final do condutor sem espalhamentos e M é o número de modos transversais responsáveis pela condução elétrica. Assim sendo, aparecerá uma resistência $R=1/G$. Essa resistência, também conhecida como resistência de contato, é oriunda do desencontro do número de canais de condução que existe no metal que faz o contato elétrico e o número de canais disponível no condutor balístico, no nosso caso um NTC ou grafeno [6].

No fenômeno de transporte precisamos levar em conta também os efeitos de espalhamento que ocorrem durante a condução elétrica. A interação elétron-fônon nos NTC possui probabilidades reduzidas de espalhamento. Como os átomos de carbono estão ligados devido a hibridização sp^2 , que é forte e altamente localizada, os modos óticos da estrutura só são atingidos a elevadas temperaturas. Já processos de espalhamento intrabandas são dificilmente permitidos, tendo em vista que os estados abaixo do nível de Fermi geralmente estão ocupados. Em todo caso, a transmissão eletrônica inter-banda é possível em qualquer temperatura, devido a baixa troca de momentum linear no processo. Regras de seleção podem diminuir os possíveis casos de espalhamento. Ao contrário do que acontece com um metal 3D onde as colisões elétron-elétron não alteram o momentum total, em um sistema 1D tais colisões geram um aumento na resistência do nanotubo. A colisão entre elétrons gera uma transição de nível e nessa transição existe uma probabilidade de que ocorra uma troca na direção de propagação [8].

Defeitos estruturais nos NTC também contribuem para um aumento no número de processos de espalhamento. Alguns tipos de defeitos e suas conseqüências são discutidos no próximo capítulo.

3. Efeitos da Irradiação Sobre os Nanotubos de Carbono

O interesse pelos efeitos da irradiação em nanoestruturas nasce do uso tecnológico que o domínio dessa ferramenta sobre tais materiais pode gerar. Devido as suas propriedades únicas, os nanotubos de carbono se encaixam perfeitamente nesse nicho. Os NTC possuem propriedades mecânicas, elétricas e químicas, que podem ser manipuladas via irradiação [16]. Nosso trabalho está focado em observar os efeitos da irradiação de íons sobre as propriedades elétricas dos nanotubos de carbono.

Um dos possíveis mecanismos de isolação elétrica de materiais é através da irradiação por íons. No caso dos semicondutores III-V a irradiação por íons é uma alternativa que diminui o número de passos de processamento e mantêm uma melhor planaridade pra se separar dispositivos vizinhos. O aumento da resistividade do material irradiado é oriundo da introdução de níveis dentro da banda proibida do semicondutor. Cada um desses níveis corresponde a um tipo de defeito, químico ou estrutural presente no material, assim sendo, a medida que a dose de irradiação aumenta, o número de centro espalhadores aumenta e por conseqüência a resistividade também cresce. Porém a partir de uma dada dose, o material começa a diminuir a sua resistividade. Quando o número de defeitos é grande o elétron acaba sendo conduzido através dos níveis dentro da banda proibida que cada defeito introduziu [17-18]. Tal efeito é conhecido como condução *hopping*. O nosso objetivo nesse trabalho é analisar como os defeitos gerados através da irradiação de íons em nanotubos de carbono alteram a resistividade elétrica dos mesmos.

Os efeitos da irradiação de íons só podem ser bem entendidos quando entendemos os mecanismos pelos quais os defeitos na estrutura são gerados. Por não ser uma estrutura tridimensional, como um sólido comum, a maneira como o íon entrega a sua energia para o sistema unidimensional do nanotubo de carbono muda e softwares usados normalmente para tais simulações, como o SRIM, não são mais tão satisfatórios. Métodos como “Kinetic Monte Carlo” e de Dinâmica Molecular são mais satisfatórios para analisar geração de defeitos e suas evoluções [19].

Um dos mecanismos de geração de defeitos é a deslocação de átomos de carbono na estrutura do nanotubo. Quando o íon incidente atinge um átomo de

carbono e transfere energia suficiente para quebrar as ligações químicas entre os átomos vizinhos, cria-se uma vacância na estrutura do NTC. Essa vacância única pode evoluir para algum outro tipo de defeito estrutural, onde as ligações entre os carbonos se reagrupam e formam outras formas geométricas além de hexágonos. Por sua vez, o átomo que é retirado da estrutura do nanotubo de carbono pode se tornar um átomo adicional a parede, de maneira análoga a um intersticial. Pode-se até pensar que geometricamente é fácil acomodar mais um átomo na estrutura hexagonal, mas as ligações químicas do carbono estão em equilíbrio na estrutura de favo de abelha e ao adicionarmos mais um átomo a esse hexágono as ligações extras são energeticamente desfavoráveis.

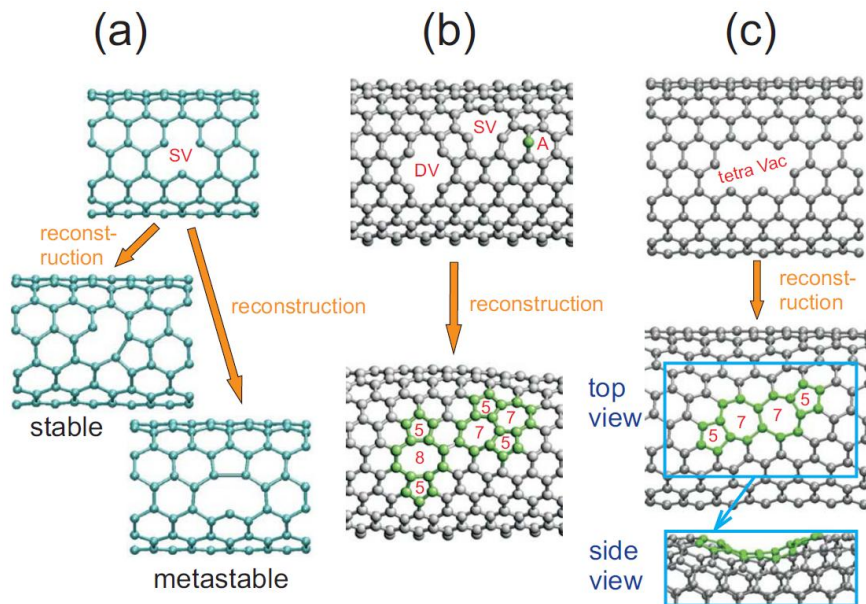


Fig. 6. Reconstrução da estrutura atômica de um nanotubo de Carbono. Em (a) um NTC (6,6) onde uma única vacância se reorganiza para um estado estável ou metaestável, que dependerá da orientação do pentágono formado na estrutura. Em (b) um nanotubo armchair (10,10). Na figura é mostrado uma vacância dupla (DV), uma vacância única (SV) e um átomo adicionado a rede (A). Na seqüência mostra reconstrução, onde Formam vários polígonos com 5,7 e 8 lados. Por último, (c) mostra a ausência de quatro átomos de carbono na estrutura do nanotubo. Da mesma maneira ele se reconstrói e acaba formando pares de polígonos com 5 e 7 lados. No detalhe, mostr-se também como tal defeito altera a estrutura cilíndrica do nanotubo. Retirado da referência [20].

Outra forma de defeitos serem gerados na estrutura que pode aparecer em um nanotubo de parede simples é quando uma ligação entre dois carbonos sofre uma rotação. Os hexágonos dos quais os dois átomos fazem parte, se transformam em um par de polígonos com 5 e 7 lados. Como mostra a figura 7.

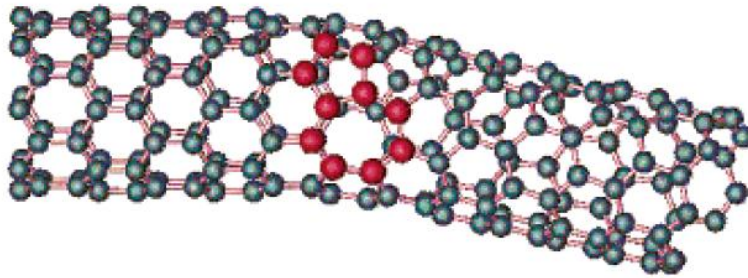


Fig.7. Um nanotubo de parede simples de quiralidade (8,0). Em vermelho os átomos que formam o defeito 5-7. Retirado de [21].

Esse tipo de defeito não é dominante na irradiação, mas ele é importante do ponto de vista tecnológico. Quando um defeito desse tipo é gerado, cria-se uma heterojunção entre as duas partes do nanotubo que o defeito separa [21]. A heterojunção se cria devido ao fato que o defeito muda a quiralidade do nanotubo. No exemplo da figura 7, antes do defeito o nanotubo possui uma quiralidade (8,0) e a partir do defeito uma quiralidade (7,1). Pela equação 2 temos a formação de uma junção metal-semicondutor.

Os defeitos que são gerados na irradiação em MWCNT são mais complexos, devido ao fato que as múltiplas camadas fazem com que ocorram mais colisões entre os íons e os átomos de carbono. Outra diferença é a criação de ligações covalentes entre as camadas do MWCNT. Outro fato relevante que só acontece com os MWCNT é a amorfização do nanotubo em altas doses de irradiação [22].

Para termos uma idéia inicial dos defeitos gerados nas nanoestruturas, calculamos com SRIM [23] o número das vacâncias criadas vs. profundidade. Usamos para o cálculo um feixe de Neônio com 50keV, 100keV e 150keV sobre uma camada de grafite amorfo com 25nm de espessura e densidade de 2,25 g/cm³ (veja Fig.8).

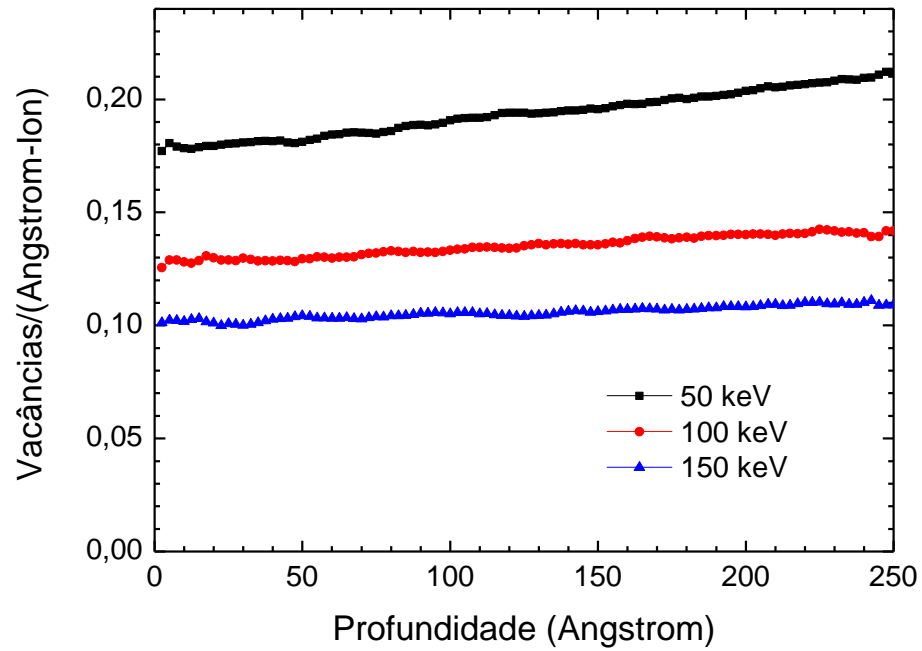


Fig. 8. Gráfico da simulação (SRIM) da irradiação de uma nanocamada de grafite (grafeno) com 25nm de espessura. Estão representados as vacâncias criadas nesta camada durante o bombardeamento com íons de Neônio a 50, 100 e 150keV.

4. Técnicas Experimentais e métodos usados

Através de uma cooperação com o Centro de Componentes Semicondutores da UNICAMP (CCS - UNICAMP, Campinas, SP), foram preparadas as amostras a serem irradiadas no implantador do IF- UFRGS. As amostras constituem-se basicamente em dois eletrodos espaçados a $1\mu\text{m}$, onde entre eles foram depositados nanotubos de carbono de múltiplas paredes, MWCNT, com diâmetro de 10nm a 50nm, e também foram preparadas amostras de nanocamadas de grafeno, cujas espessuras variam de 20nm a 50nm.

Usando a técnica de lift-off, fabricaram-se trilhas e contatos de tungstênio sobre uma lâmina de Silício oxidado. Essa lâmina é cortada em quadrados, chamados de chips. Cada chip contém 8 trilhas com seus respectivos pads, como representado na figura 9. Os chips são levados para o equipamento de FIB, pertencente ao CCS-UNICAMP, com o objetivo de se “desenhar” os eletrodos que irão fazer o contato elétrico com os nanotubos e o grafeno. Os eletrodos foram “desenhados” na trilha cavando-se através do tungstênio e do óxido usando-se o feixe de íons focalizado (FIB).

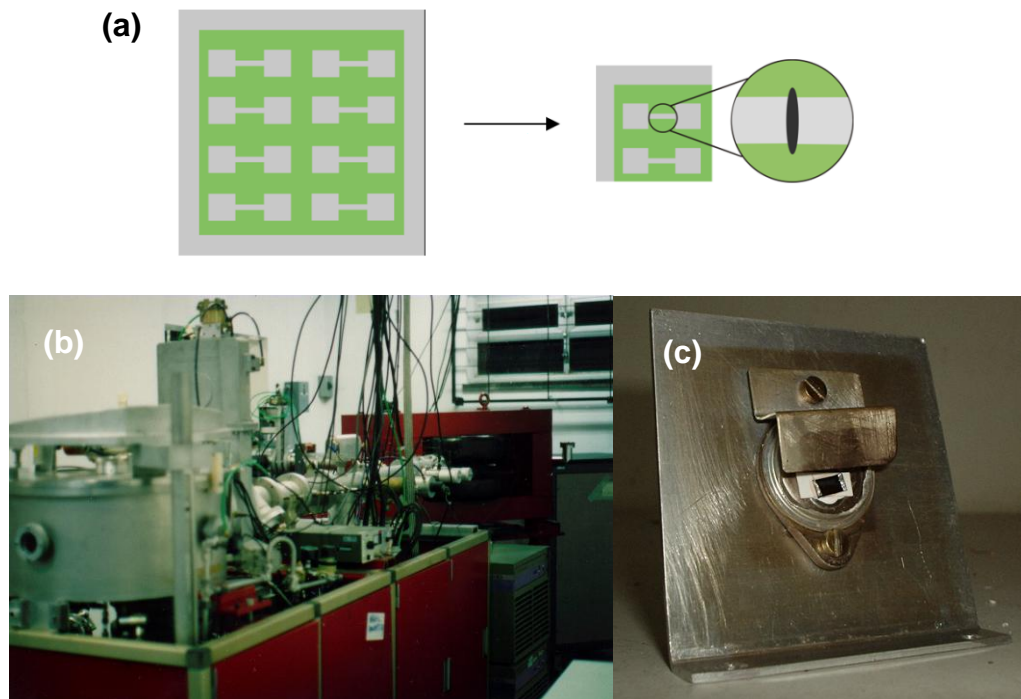


Fig 9. (a) Representação dos chips com suas trilhas. A direita o desenho do chip cortado antes de ser levado para a microsolda dos contatos. Em detalhe, o

cutte feito no FIB com o objetivo de se delimitar os eletrodos aonde serão depositados os nanotubos e o grafeno. Essa geometria possibilita que as nanoestruturas fiquem suspensas sobre a cavidade formada. (b) implantador de íon usado no experimento. (c) montagem da amostra no isolador a ser carregado no implantador.

Basicamente há duas maneiras de se fazer contatos elétricos em nanotubos. A primeira maneira seria dispersar os nanotubos sobre um substrato e, visualizando-os, depositar metal entre as extremidades do NTC e ligá-las a um contato para a ligação externa.

Outra forma é, primeiro conformar os contatos elétricos e após depositar o NTC entre os dois eletrodos. Para fazer com que o nanotubo fique entre os eletrodos, a técnica de dieletroforese foi aplicada. Na dieletroforese aplica-se uma tensão alternada entre os eletrodos aonde se quer depositar o nanotubo. O campo elétrico existente induzi um dipolo elétrico no NTC e gera uma força em direção aos eletrodos. As nanocamadas de grafeno também são depositadas dessa maneira entre dois eletrodos.

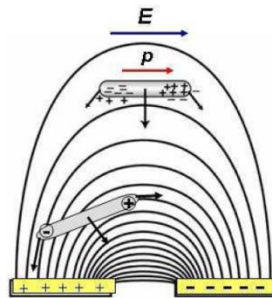


Fig 10. Diagrama do funcionamento da dieletroforese. O campo elétrico induz um dipolo no nanotubo que é atraído em direção aos contatos elétricos. Os nanotubos ficam alinhados com as linhas de campo.

Usando-se uma estação de teste com duas agulhas, aplicou-se uma tensão alternada com 100kHz e 3V pico-a-pico durante 1 minuto. Tanto os nanotubos, como as nanocamadas de grafeno, são dissolvidas em um surfactante DMF (dimetilformamida) e então essa solução é pingada com uma micropipeta sobre a trilha previamente cortada.

A própria dielectroforese resulta em uma boa aderência entre o nanotubo e o eletrodo metálico. Mas visando melhorar o contato, as amostras foram levadas a um forno em alto vácuo a uma temperatura de 800°C por 1 hora. Assim o contato entre o nanotubo e metal é otimizado. A resistência do nanotubo depois do tratamento térmico é significativamente menor do que antes do recozimento. O mesmo processo, usando a dielectroforese e o tratamento térmico, são utilizados para amostras de nanocamadas de grafeno.

As resistências das amostras foram extraídas através de medidas de corrente em função da tensão aplicada (curvas I-V). Utilizando a estação de teste do laboratório de microeletrônica medidas foram feitas durante cada passo de preparação da amostra para ser irradiada.

Os chips foram cortados na máquina de corte do laboratório de microeletrônica da UFRGS, como mostrado na figura 9. Após esse processo, os chips são montados em isoladores para poderem ser irradiados no Implantador do IF-UFRGS e fazermos uma medida *in-situ* da resistência em função da dose de irradiação. O chip é colado sobre um pedaço de circuito impresso feito especialmente para esse fim e o contato elétrico com a amostra é fabricado utilizando-se uma máquina de microsolda, que conecta um fio de alumínio de 50µm de diâmetro em cada um dos contatos para o circuito impresso (*wire bonding*). Do circuito impresso, os contatos externos são feitos com cola prata em um fio de cobre fino. Este dispositivo está montado dentro da câmara do implantador e os contatos são alcançados através de “passador de fios”.

As curvas I-V são adquiridas, utilizando um analisador de parâmetros de dispositivos semicondutores HP4155A. Assim, a variação da resistência em função da dose foi gravada. Usamos feixe de íons de Neônio de 100keV de energia. Por ser um gás nobre, o Neônio não introduz defeitos devido a reações químicas nas amostras.

5. Resultados e Discussões

5.1 Medidas I-V

As medidas das curvas I-V são importantes para o entendimento do comportamento elétrico desses materiais. É através desse tipo de medida que calculamos a resistência elétrica em função da irradiação e também podemos observar se há algum outro efeito na condutividade do material, como por exemplo, o efeito de barreira, que resultaria num comportamento não linear, dependendo do sinal da tensão aplicada.

Nas figuras 11 e 12 estamos mostrando imagens de MEV e de curvas I-V de amostras de nanotubos e nanocamadas, respectivamente, depois do tratamento térmico. A dieletroforese deposita os nanotubos sobre os eletrodos relativamente separados, porém após o tratamento térmico, os nanotubos tendem a se aglutinar em algumas regiões. Tal fenômeno não acontece com as nanocamadas de grafeno, por serem maiores do que os nanotubos.

Pode se observar nas figuras de MEV a cavidade feita por FIB embaixo das nanoestruturas depositadas, cuja profundidade foi de $\sim 5\mu\text{m}$. Aqui precisamos mencionar, que mais da metade desta profundidade é Si.

Nas curvas I-V observamos o comportamento ôhmico das amostras tanto de nanotubos como de grafeno. O tratamento térmico melhora significativamente o contato elétrico com os eletrodos.

As resistências calculadas das inclinações das curvas I-V estão mostradas nas figuras. As resistências dos nanotubos estão em torno de $1\text{k}\Omega$ e das nanocamadas de grafeno são ainda menores.

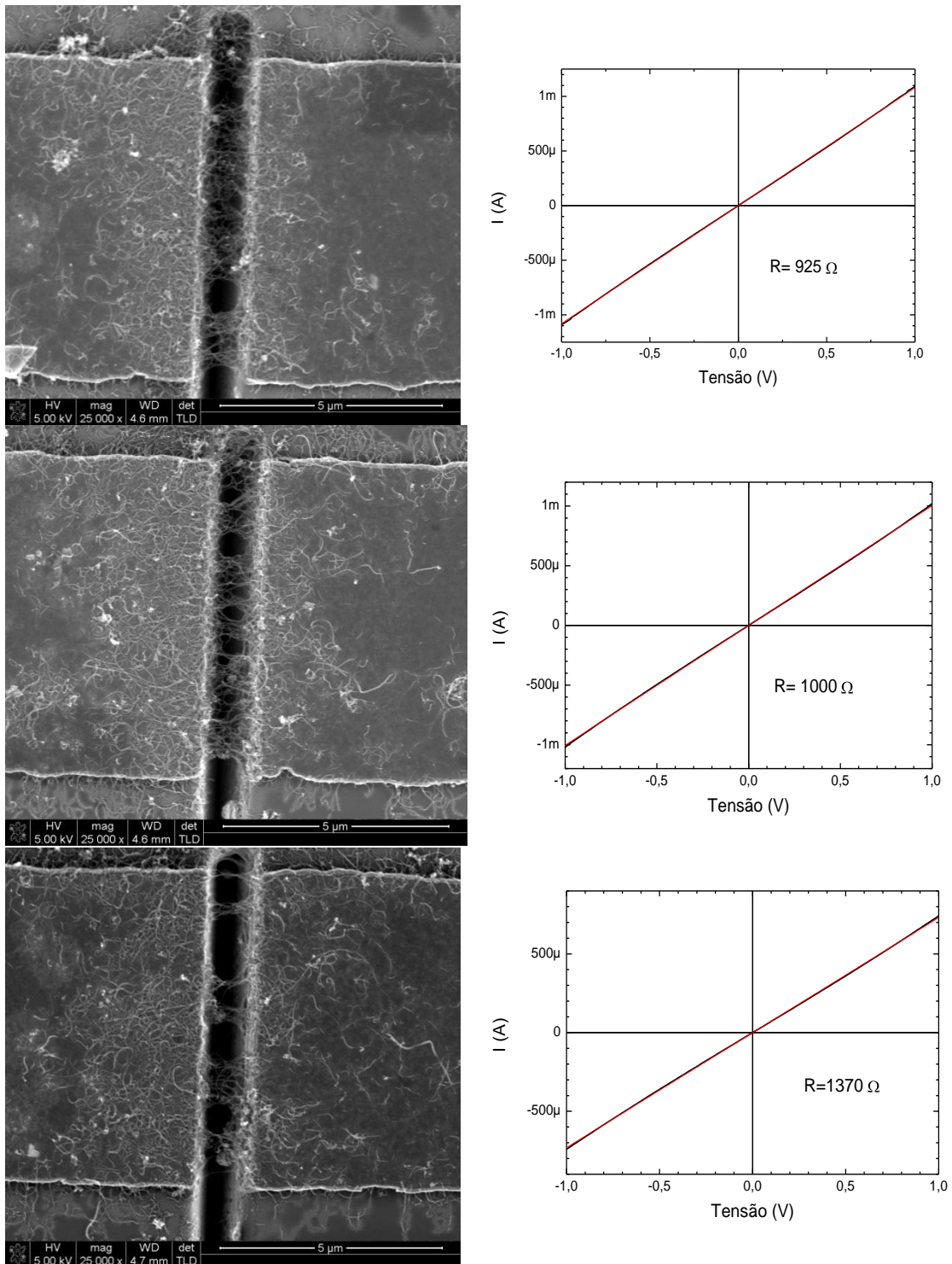


Fig. 11. Imagem de MEV dos eletrodos onde os nanotubos de carbono foram depositados via dieletroforese. Ao lado direito das imagens as respectivas curvas I-V e as resistências calculadas das amostras. Imagens e curvas realizadas após o tratamento térmico a 800°C por 1 hora.

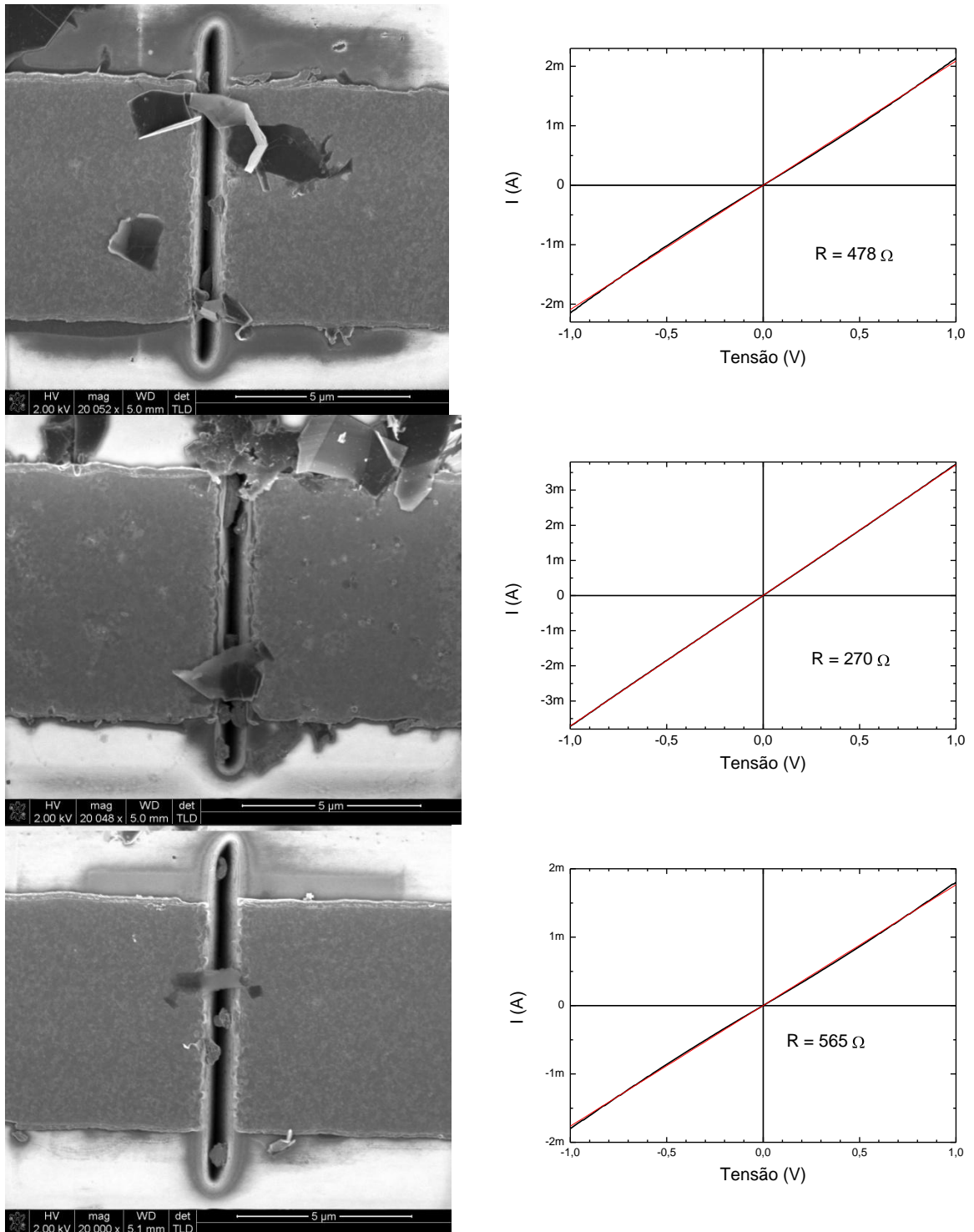


Fig 12. Imagens de MEV das amostras de grafeno depositadas entre os eletrodos da mesma maneira que os NTC. Nota-se que a resistência das amostras de nanocamadas de grafeno é significativamente menor que as de NTC.

5.2 Irradiação com Feixe de Íons

O gráfico da figura 13, de resistência em função da dose, é de uma amostra de MWCNT, irradiada com íons de Ne^+ a 100 keV. Percebe-se a pouca variação na resistência da amostra até certa dose, $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, logo após a resistência cresce rapidamente e logo em seguida decresce. O pico de isolamento fica centrado em torno de $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$. Logo após do valor máximo, a curva de resistência mostra um decaimento até o valor inicial para dose menor do que $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$.

O decréscimo na resistência, eventualmente, é consequência da condução *hopping* que aumenta devido ao grande número de defeitos introduzidos na estrutura que foram gerados pela irradiação de íon.

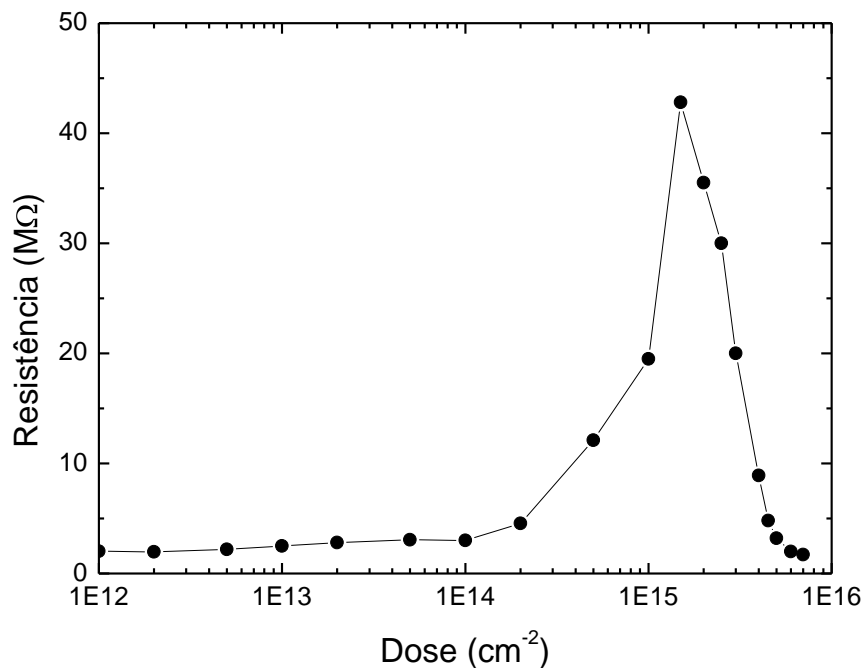


Fig. 13. Gráfico de resistência em função da dose da amostra de nanotubo de carbono do tipo MWCNT que foi irradiada com feixe de íons de Neônio com 100 keV de energia.

Foi feita a irradiação de uma amostra de nanocamada de grafeno também. O gráfico da resistência em função da dose está na figura 14. A montagem e o jeito de

preparar foram os mesmos. Também foi escolhido o feixe de Ne^+ com 100 keV de energia. O pico de isolamento se dá praticamente na mesma dose da que é observada com o MWCNT, perto de $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$. Porém para o grafeno o pico é duas ordens de grandeza maior, enquanto na irradiação do NTC o pico é 10 vezes maior do que a resistência inicial.

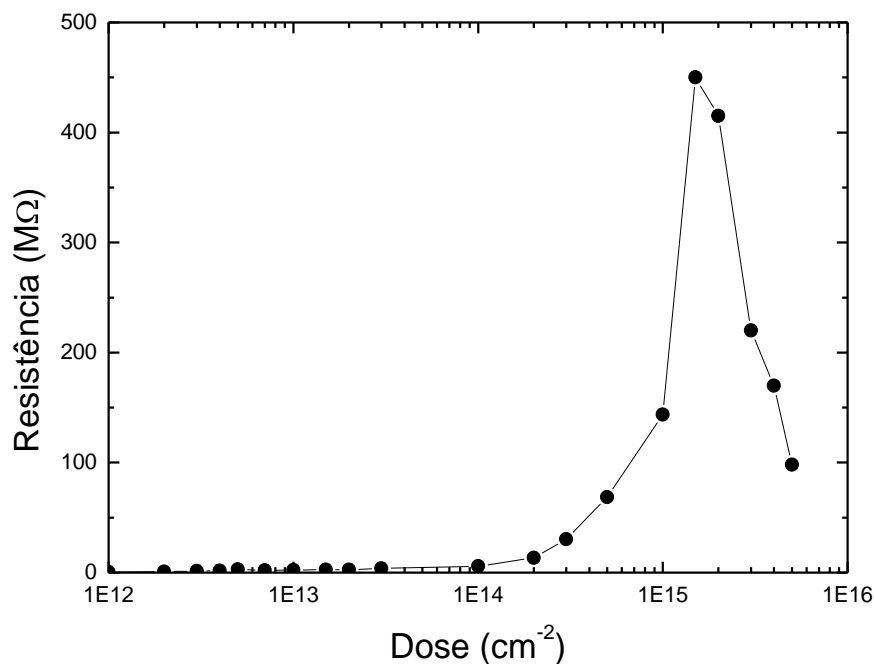


Fig. 14. Irradiação da amostra de Nanocamada de Grafeno com feixe de Neônio com 100 keV de energia. Também ocorre um pico na resistência em uma dose de $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$, e logo em seguida a resistência começa a diminuir.

Após ter sido irradiada, a amostra de grafeno foi desmontada do isolador e montada em outro dispositivo para que fosse possível medir a sua resistência em função da temperatura. A medida a baixa temperatura foi realizada em um criostato de Hélio onde a temperatura mais baixa atingida foi de 20K. A medida mostrada na figura 15 começou em 22K e foi até 300K com um passo de 1K para cada ponto. A temperatura aumenta de maneira controlada através do programa de aquisição de dados do sistema.

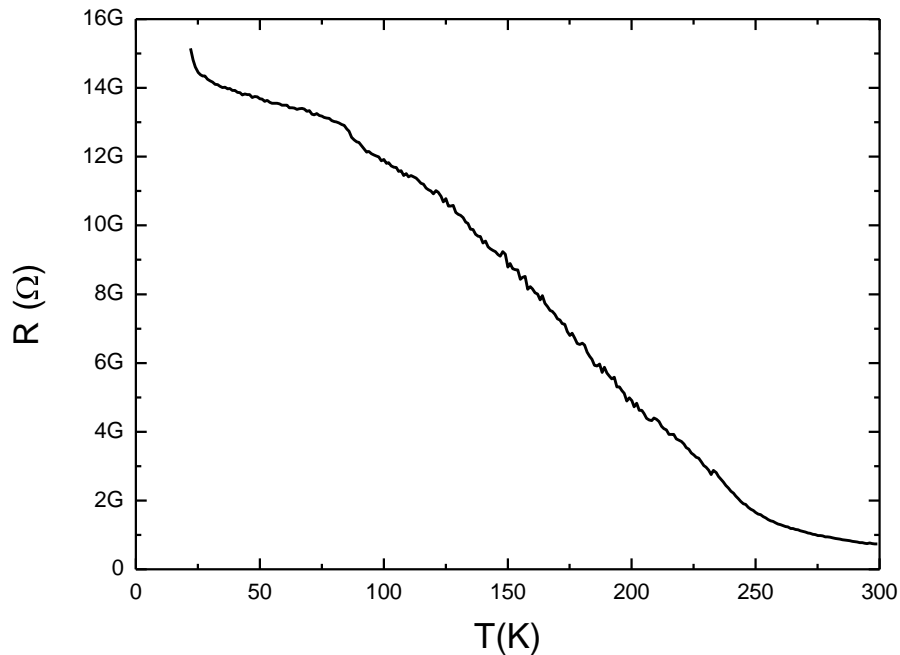


Fig. 15. Gráfico da Resistência versus Temperatura da amostra de Grafeno irradiada. Tal medida foi realizada em um criostato de Hélio e a temperatura variou de 22K a 300K

A condução *hopping* possui um comportamento dado pela lei de Mott [24], onde a resistência do material é função exponencial do inverso da temperatura. Tal comportamento é dado pela equação:

$$R = \frac{T}{\gamma e^2} \exp \left[\left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/(d+1)} \right] \quad (5)$$

Na equação (5) T_M e γ são parâmetros do material, e d é a dimensionalidade do material, $d = 2$ para o caso do grafeno. Figura 16 mostra *fitting* realizado baseando-se na equação (5). Observam-se dois regimes distintos com comportamento de *hopping* bidimensional um em temperaturas mais altas e outro para baixas temperaturas.

A figura 17 mostra o mesmo tipo de medida entre dois contatos sem nanoestruturas e fica evidente o mesmo tipo de comportamento observado no gráfico da figura 16.

Como a cavidade entre os contatos é feita com o FIB e a profundidade é de $5\mu\text{m}$, eventualmente há material de silício depositado em volta dos contatos, cuja condutância está em paralelo com a condutância das amostras. Assim, não podemos ter uma afirmação final sobre a condução *hopping* nas amostras de nanotubos e grafeno, mas o pico de isolamento é satisfatório, pois nos dá uma noção da dose mínima para isolamento em tais nanoestruturas, nas condições utilizadas.

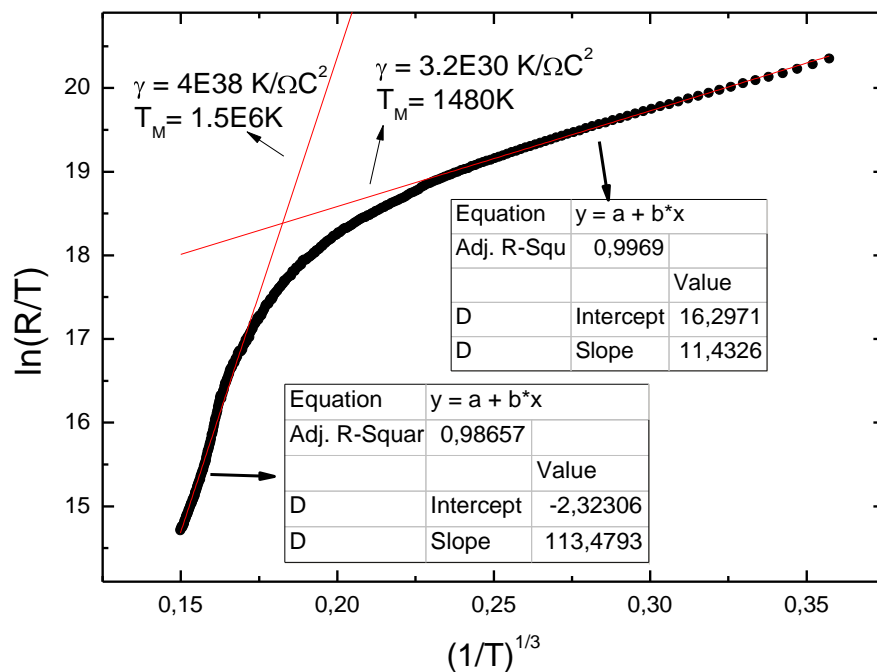


Fig. 16. Gráfico de $\ln(R/T)$ versus $(1/T)^{1/3}$. Se tomarmos o logaritmo natural dos dois lado da equação (5), ficamos com uma dependência linear de $\ln(R/T)$ em função de $T^{1/3}$. Pelo gráfico observamos dois regimes distintos, um a baixas temperaturas e um a altas temperaturas.

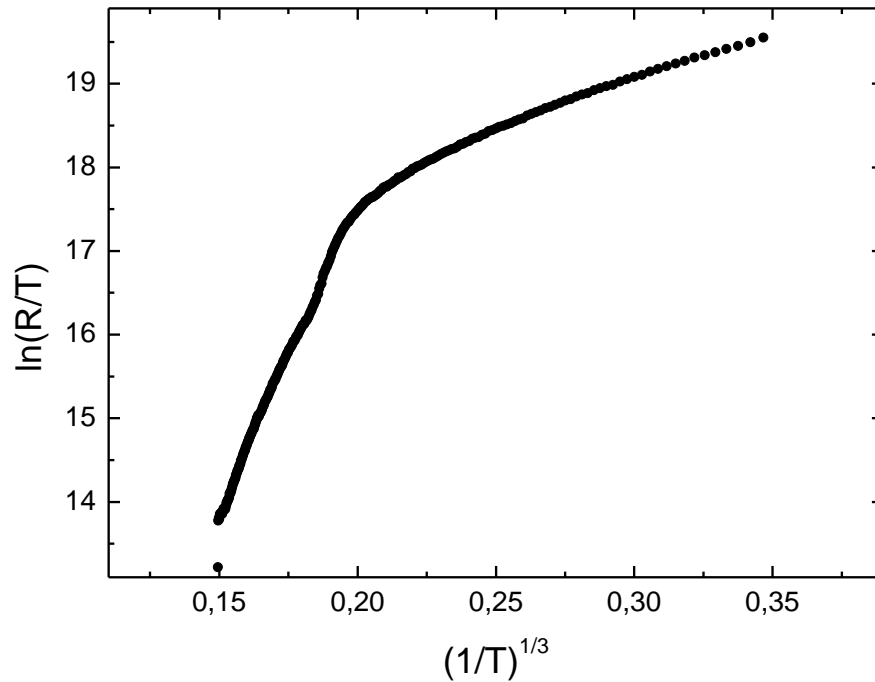


Fig. 17. Gráfico da medida entre dois pads diagonais. Tal medida é da resistência do óxido do chip. Observa-se o mesmo comportamento da medida da figura 16.

Um dos principais problemas durante as experiências é que durante a preparação das amostras elas perdiam condutância mostrada nas figuras 11 e 12. Depois de “queimarmos” várias amostras, apareceu uma possível explicação de que a energia dissipada na amostra pela corrente elétrica é tal que as amostras de NTC e grafeno durante a medida é suficiente para danificá-las.

Na preparação das amostras foram usados três equipamentos de medida de resistência: HP4155A, multímetro KEITHLEY 617 e multímetro comum. Aqui em baixo estamos mostrando um cálculo com estimativa do aumento da temperatura de uma amostra de grafeno durante a medida.

O multímetro KEITHLEY mede resistências aplicando uma corrente e medindo a queda de tensão na amostra. Para resistências da ordem de grandeza das nossas amostras, a corrente típica usada é entre $1\mu\text{A}$ e $100\mu\text{A}$. Consideramos a corrente mínima de $1\mu\text{A}$ e fazemos um cálculo simples, para sustentar a nossa suposição.

Seja um paralelepípedo de grafeno com $1\mu\text{m}$ de largura por $1\mu\text{m}$ de comprimento e 30nm de espessura. Como mostrado na figura 18. Usando os valores da densidade ρ ($2,25\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), calor específico c ($0,71\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e a temperatura de fusão (3800K) do grafite.

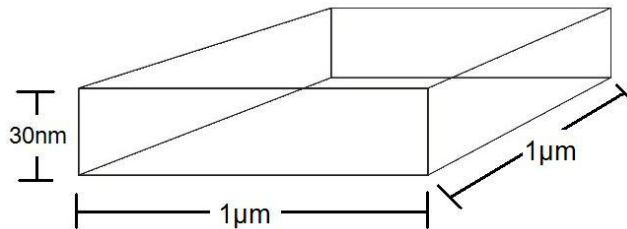


Fig. 18. Esquema de uma folha de grafeno com formato de um paralelepípedo com $1\mu\text{m}$ por $1\mu\text{m}$ de base e 30nm de espessura.

$$m = \rho \cdot V$$

$$V = 0,03\mu\text{m}^3 \text{ e } \rho = 2,25\text{g}/\text{cm}^3 = \frac{2,25 \times 10^{-12}\text{g}}{\mu\text{m}^3} \rightarrow m = 0,07 \times 10^{-12}\text{g}$$

$$\Delta Q = mc\Delta T = (0,07 \times 10^{-12}\text{g}) \cdot (0,71\text{J}/\text{g}\cdot\text{K}) \cdot (3800 - 300)$$

$$\Delta Q \cong 0,174\text{nJ}$$

Calculamos a potência dissipada por uma fonte de corrente de $1\mu\text{A}$ sobre uma amostra de resistência de $1\text{k}\Omega$:

$$P = Ri^2 = 1\text{nW}$$

Considerado que toda essa potência é dissipada sobre a nanoestrutura, podemos estimar que o tempo necessário para que a mesma entre em fusão será de:

$$\Delta t = \frac{\Delta Q}{P} \cong 0,174\text{s}$$

Parece que a maneira como o multímetro KEITHLEY e o multímetro comum danificam as amostras está claro.

A amostra de nanotubos da figura 13 foi medida com multímetro KEITHLEY, mas a resistência inicial dela foi de $1\text{M}\Omega$. A corrente usada nesse caso é de 10nA . Assim, nesse regime conseguimos fazer a medida sem “queimar” a amostra. A

medida da amostra de grafeno da figura 14 foi realizada usando o medidor de parâmetros HP4155A, limitando a corrente na região de nanoamperes.

O cálculo acima e os resultados mostram que não podemos utilizar os métodos comuns em medidas de resistência de nanoestruturas, unidimensionais e bidimensionais. Cuidados especiais de limitação de corrente e potência dissipada devem ser levados em conta.

6. Conclusões e Perspectivas

A dieletroforese seguida de tratamento térmico se mostrou eficiente para a deposição de nanoestruturas entre dois contatos elétricos. Observação das amostras foi feita em MEV com FEG (*Field Emission Gun*). As tentativas de observação em MEV com filamento de tungstênio ou LaB₆ foram insatisfatórias.

Para a variação das condutividades foi usado feixe de Ne⁺ de 100keV de energia. A irradiação por íons do grafeno e dos NTC provocou isolação elétrica dos mesmos, uma vez que a variação da resistência foi de duas ordens de grandeza. Para doses até $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ não se observou variação significativa da resistência, mas aumentando a dose até $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$, a curva de resistência mostrou valor máximo e para doses mais altas decresceu até o valor inicial, devido condução *hopping*.

Medida de condutividade como função da temperatura comprovou comportamento análogo a *hopping* bidimensional. A forma que se dá a condução *hopping* em tais nanoestruturas ainda não está clara. A interferência do substrato na medida após a irradiação ficou evidente. Precisamos achar uma solução para buscar uma nova forma de preparação das amostras.

Um problema encontrado durante as medidas elétricas, tanto dos nanotubos como das nanocamadas de grafeno, foi o fato de que o uso do multímetro KEITHLEY ou multímetro comum para a medida de resistência acaba danificando as amostras.

A continuação natural do trabalho é alterar a energia do feixe de irradiação para vermos como se dá a deslocação do pico da curva da resistência e se a condução *hopping* é mais significativa com outra energia.

Um dos objetivos no futuro é fazer uma análise quantitativa da geração de defeitos via irradiação. A evolução dos defeitos também é um ponto a ser estudado. Ainda não foi realizado nenhum tipo de tratamento térmico após a irradiação das nanoestruturas.

7. Referências:

- [1] Iijima, S.; Lectures to Nature **354** (1991) 56
- [2] Shoushan Fan, et al. Science **283** (1999) 512
- [3] Gustavo A. Rivas, et al. Talanta **74** (2007), 291
- [4] Satio, R. Fujita, M. et al.; Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 18- 2004
- [5] Charlier, J. C.; Acc. Chem. Res. 2002, **35** [1063-1069]
- [6] Connell, M.; Carbon Nanotubes, Properties and Applications; CRC Press, 2006.
- [7] Kenji Hata, Sumio Iijima et al; Science **306** (2004) 1362
- [8] Avouris, P.; Chemical Physics **281** (2002) 429
- [9] Ouyang, Min. et al; Annu. Rev. Phys. Chem. **53** (2002)201
- [10] M.S. Dresselhaus, R. Satio; Phys. Rev. B **45** (1992) 6234.
- [11] J.W. Mintmire et al.; Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 631.
- [12] J.W. Wildor et al. Nature **391** (1998) 59.
- [13] T. W. Odom et al; Nature **391** (1998) 62.
- [14] A. Bachtold et al.; Nature **397** (1999) 673.
- [15] Datta, Supriyo; Electronic Transport in Mesoscopic Systems; Cambridge University Press, 1995.
- [16] Zhichun Ni and Qintao Li; Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 053107.
- [17] de Souza J P, Danilov I and Boudinov H; Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 535.
- [18] Coelho, A. V. P., Adam, M. C., Boudinov, H.; J. Phys. D: Appl. Phys. **43** (2010) 205104.
- [19] J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, and K. Nordlund, J. Comput. Theor. Nanosci. **4** (2007) 1153.
- [20] Krasheninnikov, A.V. ; J. Appl. Phys, **107** (2010) 071301.
- [21] Chico, L., Vincent H.; Phys. Rev. Lett., **76 – 6** (1996) 971.
- [22] Krasheninnikov, A.V. ; Nordlund, K.; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **216** (2004) 355.
- [23] SRIM software: <http://www.srim.org/>
- [24] Lannoo, M. e Bourgoin, J.; Point Defects in Semiconductors II; Springer, 1981.