

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

**Nanofios Semicondutores para Nano-Sensoriamento
Ultra-Sensível**

André Luís Fernandes Cauduro

Trabalho de Conclusão do curso de
Bacharelado em Física sob orientação do
Professor Dr. Daniel L. Baptista
apresentado ao Instituto de Física da
UFRGS.

Resumo

Nanofios semicondutores de óxido metálico apresentam enorme potencial em aplicações de nano-sensoriamento ultra-sensível, rápido e seletivo de diferentes gases e substâncias químicas e biológicas. Nano-sensores de estado sólido à base de nanofios semicondutores podem detectar de forma rápida quantidades ínfimas (p.p.m. e p.p.b.) de substâncias, tornando-se, portanto, ferramentas poderosas no controle de exposição a substâncias nocivas, por exemplo. Neste trabalho, desenvolvemos as etapas necessárias para a fabricação de sensores de gás à base de nanofios de ZnO. Os processos estudados contemplam a síntese, bem como a caracterização de nanofios de ZnO crescidos em substratos de Safira e Silício através do mecanismo Vapor-líquido-sólido (VLS). Além disso, o desenvolvimento de litografia por microfeixe iônico para a fabricação de microcontatos para análise das propriedades elétricas (curvas IxV) dos fios em ambientes gasosos controlados é apresentado.

Palavras-chave: nanofios de óxido de zinco, nano-sensor, litografia por micro-feixe de íons, mecanismo vapor-líquido-sólido.

Abstract

Metal oxide nanowires semiconductors have enormous potential in high-sensitive, fast and selective sensing applications. It may be used to selectively detect different gases, chemical and biological substances. Semiconducting ZnO nanowires can improve a nano-sensor device which quickly detects small quantities (p.p.m. and p.p.b.) of a certain substance, becoming a powerful device to control the environment of a presence of harmful substances, for instance. We report on the development of crucial steps in the fabrication of a ZnO based gas sensor. The described processes involve the synthesis as well as the characterization of ZnO nanowires grown on sapphire and silicon substrates by the Vapor-liquid-solid mechanism. Moreover, the development of a lithography technique using ion micro-beam with the purpose of fabricating metallic micro-contacts in order to perform electrical measurements (I×V curves) on the ZnO nanowires in controlled gaseous environment is presented.

Keywords: zinc oxide nanowires, nano-sensor, micro-beam lithography, vapor-liquid-solid mechanism.

Agradecimentos

Primeiro, gostaria de agradecer a minha família por me disponibilizar todas as condições para me dedicar ao estudo durante todo o curso de Bacharelado de Física. Gostaria de agradecer a Caroline pela sua paciência, companheirismo e carinho durante todo o semestre em que escrevi este trabalho.

Agradeço a todos os colegas do Laboratório de Microeletrônica, no qual me ajudaram em muitas coisas durante o período em que fui bolsista. Em especial, gostaria de agradecer ao meu orientador Dr. Daniel L. Baptista e ao coordenador do laboratório o Professor Dr. Henri I. Boudinov.

Por último, gostaria de agradecer aos Professores Dr. Fernando C. Zawislak, por me disponibilizar uma bolsa de estudos durante o curso, e o Professor Dr. Johnny F. Dias pelos ensinamentos da linha de micro-feixe do Laboratório de Implantação Iônica.

Sumário

1. Introdução	7
2. Propriedades gerais do ZnO.....	11
2.1 Estrutura Cristalina	11
2.2 Estrutura das bandas eletrônicas.....	14
2.3 Mecanismo de detecção dos nanofios de óxidos metálicos.....	17
3. Crescimento de nanofios semicondutores de ZnO	23
3.1 O método de transporte Vapor- Líquido- Sólido (VLS).....	23
4. Técnicas da física experimental utilizadas	28
4.1 Microscopia eletrônica de varredura	28
4.1.1 Interação elétron-amostra.....	30
4.1.2 Princípio de funcionamento MEV	31
4.2 Litografia por feixe de íons.....	34
4.3 Deposição de filmes de Au por evaporação térmica	37
5. Resultados e Discussões	39
5.1 Morfologia das nanoestrutura sintetizadas através do mecanismo VLS..	39
5.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).....	44
5.3 Processo de Microfabricação.....	47
6 Conclusões e Perspectivas.....	52
Referências	54

1. Introdução

A progressiva evolução das tecnologias da indústria de microeletrônica e as barreiras tecnológicas apresentadas por tal evolução tem favorecido a crescente pesquisa em nanomateriais aplicados a micro/nanodispositivos. O óxido de zinco, por exemplo, apresenta inúmeras características físicas interessantes para a integração em dispositivos, podendo ser aplicado no desenvolvimento de transistores não planares, bem como em dispositivos optoeletrônicos e sensores de luz e gás, tema deste trabalho.

A microeletrônica, campo de estudo deste trabalho, migrou para nanoeletrônica nos últimos 10 anos. As indústrias de microeletrônica sempre estão em busca de aumentar o escalonamento industrial, ou seja, aumentar a tecnologia empregada nos processos, com o objetivo de dar um salto tecnológico frente à concorrência estabelecida no mercado.

Esse salto tecnológico baseia-se principalmente em quatro fatores [1]: (1) maior densidade de integração, gerando um aumento econômico para a empresa; (2) menor consumo de energia e (3) maior velocidade de operação, ambas com o intuito de aumentar o desempenho (diminuir o tempo de processamento de dados); e, finalmente, (4) diminuir o número de chips por sistema, gerando economia. Com a evolução tecnológica das indústrias, é desenvolvida uma nova tecnologia a cada três anos [2], razão pela qual apresentaremos algumas informações sobre o mercado de microeletrônica nos últimos anos.

Essa nova tecnologia lançada no mercado, em média apresenta uma densidade duas vezes maior de circuitos no chip, um aumento de 40 % de desempenho e uma capacidade quatro vezes maior nas memórias. Abaixo, apresentamos um gráfico da ITRS¹ apresentando as tendências tecnológicas a partir de 1995.

¹ *International Roadmap for Semiconductors*

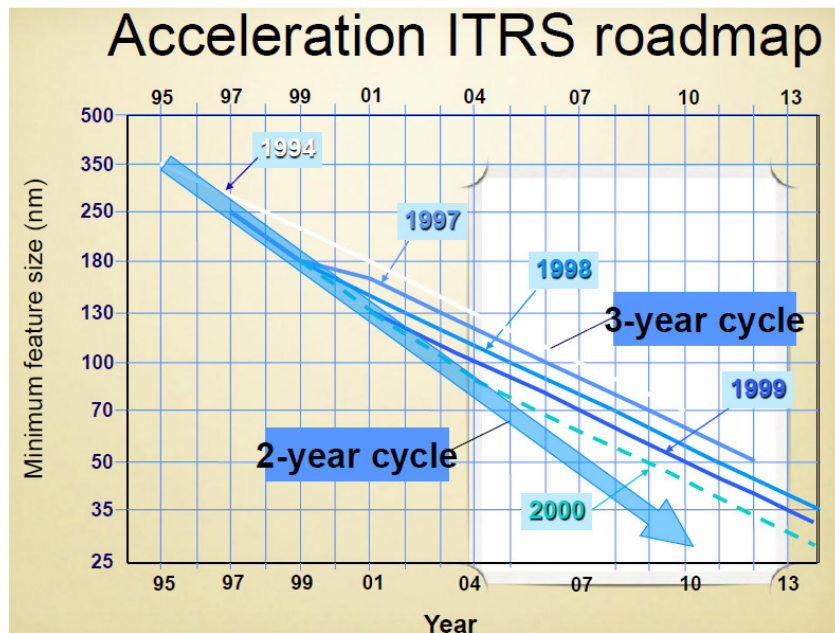


Figura 1- "roadmap" da indústria de semicondutores.

Sabemos que a indústria de eletrônicos é a que necessita de mais investimentos, sendo responsável por mais de US\$ 1 trilhão. Deste valor, segundo o ITRS, aproximadamente US\$ 350 bilhões de dólares serão investidos na indústria de semicondutores em 2010. Analisando o gráfico da figura 1 podemos perceber que uma tecnologia tem um ciclo de 2-3 anos. Acharmos conveniente mostrar os ciclos tecnológicos atuais e os que ainda estão por vir, mas não entraremos em detalhes de cada tecnologia empregada ultimamente, como: Silício tensionado por Germânio, tecnologia SOI, etc.

A seguir, mostramos na figura 2 algumas das tecnologias de transistores MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) que é o elemento chave no funcionamento dos circuitos modernos. Como mostra a figura, a ênfase se dá no comprimento do canal desses dispositivos, em que é a parte ativa responsável por transmitir a corrente através do circuito. A figura 2 se propõe a ilustrar algumas das diferentes tecnologias associadas atualmente para a diminuição do canal do transistor, bem como, principalmente, em aumentar a mobilidade dos portadores na região do canal, tensionando a rede cristalina do silício com germânio (Ge)- imagem do meio da figura 2- e também usando outros substratos com o SIMOX (*Separated by IMplanted OXigen*)- última imagem da figura 2.

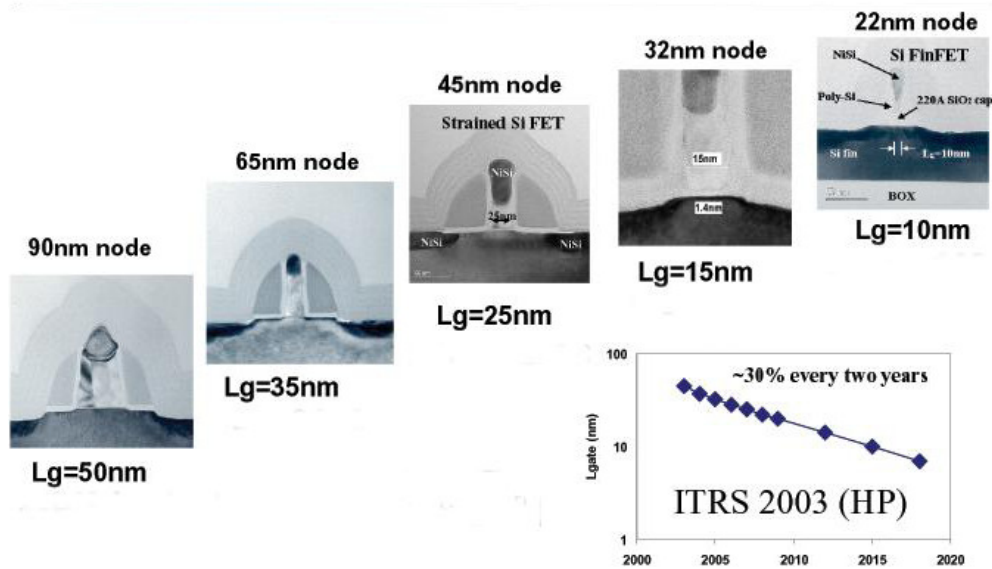


Figura 2- tecnologias até 2005 (90–65 nm), atuais (45-32 nm) e futura (22 nm).

Sendo assim, a evolução das tecnologias na indústria microeletrônica mostra claramente a necessidade da pesquisa em diferentes nanomateriais, visando suprir limites físicos atingidos pelas tecnologias atuais, a partir de novas abordagens, desde o uso de materiais com propriedades físico-químicas peculiares até novos métodos de integração e arquitetura de dispositivos.

Neste trabalho, iremos apresentar o desenvolvimento de nanodispositivos à base de nanofios de ZnO para aplicações em nanosensoriamento rápido e seletivo de diferentes gases. O trabalho é desenvolvido através de todas as etapas de configuração do dispositivo, iniciando pela síntese e caracterização dos nanofios e passando pelas etapas de litografia e fabricação dos dispositivos em si. Iremos apresentar, especificamente aos nossos nanofios de ZnO, uma abordagem que explique a interação entre as substâncias químicas, mais precisamente entre gases, pois é o objetivo principal deste trabalho que irá culminar com as medidas elétricas I-V (corrente por tensão) em ambiente gasoso.

Apesar de estarmos estudando um mecanismo sensível a substâncias químicas usando nanofios de ZnO, cabe salientar que ele também pode ser manipulado tecnologicamente e usado como transistor devido as suas interessantes características. Uma das mais interessantes são as vacâncias de oxigênio (Vo) na superfície do fio, que deixam o fio com níveis de dopagens alto do tipo n (nível de Fermi se encontra próximo

a banda de condução). Este tipo de característica é fundamental para monitorar atmosferas, mas se conseguirmos passivar esses defeitos de superfícies (vacâncias) [19] com oxidações e nitretações podemos ter mobilidade alcançando $4000\text{cm}^2/Vs$, representando mais que o dobro da mobilidade dos elétrons em silício (Si).

2. Propriedades gerais do ZnO

Conforme a literatura especializada, nas últimas décadas há um interesse maior em síntese de materiais nano métricos, indo ao encontro das necessidades atuais da indústria de semicondutores. Como é do conhecimento de todos, estamos na “era do silício” e, portanto, praticamente a indústria esgotou as possibilidades de uso deste material partindo para outros tipos de substratos como o SOI (*Silicon On Insulator*) [2].

Com isto, está cada vez mais necessário o estudo de diferentes materiais para suprir e/ ou inovar as necessidades na indústria de microeletrônica, conforme já referimos. No presente capítulo, portanto, temos como objetivo apresentar as principais características físicas do óxido de zinco focando na aplicação para o dispositivo ultrasensível, rápido e seletivo a diversas substâncias químicas, biológicas e gasosas [3, 4, 5, 14].

Segundo *Heo et al* [15], as pesquisas realizadas até o momento não permitem a integração de dispositivos “nano” usando a tecnologia planar – adotadas pela indústria e responsável pelo desenvolvimento dos CI's. Porém, nano-dispositivos unidimensionais (1-D) a base de ZnO têm sido sintetizados, tais como: chave controlada por efeito de campo, transistor de único elétron e sensor químico e biológico e de luz.

2.1 Estrutura Cristalina

O óxido de zinco é um semicondutor binário do grupo II-VI que pode cristalizar tanto na forma cúbica (*zinc blende* e *rocksalt*) quanto na forma hexagonal (*wurtzite*). Cada ânion do cristal é ligado a um cátion nos cantos de um tetraedro. A estrutura cristalina do tetraedro possui ligações covalentes sp^3 , mas esses semicondutores também apresentam um caráter iônico em suas ligações, tendendo a aumentar a energia da banda proibida (*gap*) em se tratando das formas cúbicas do mesmo [6].

O presente autor [6] menciona que o caráter iônico do óxido de zinco (II-VI) está no limite entre os semicondutores iônico e covalente, ou seja, sob condições de pressões hidrostáticas, por exemplo, os semicondutores II-VI podem ter sua estrutura alterada para *rocksalt* (por exemplo, NaCl). A explicação física para este fato deve-se à diminuição das distâncias da rede cristalina, causando um aumento das interações

Coulombianas entre os íons significando, então, um favorecimento no caráter iônico em relação ao covalente.

Morkoç [6] relata que, em temperatura ambiente, apenas a fase termodinamicamente estável é a *wurtzite*. Já a fase cúbica *zinc blende* só é estável se o crescimento for realizado em substratos cúbicos e, a fase *rocksalt* somente é possível sob altas pressões. A figura-2.1 apresenta os tipos de cristais citados acima e a figura-2.2 mostra a estrutura *wurtzite* mostrando os planos “a” e “c” os ângulos do cristal, bem como a orientação do mesmo.

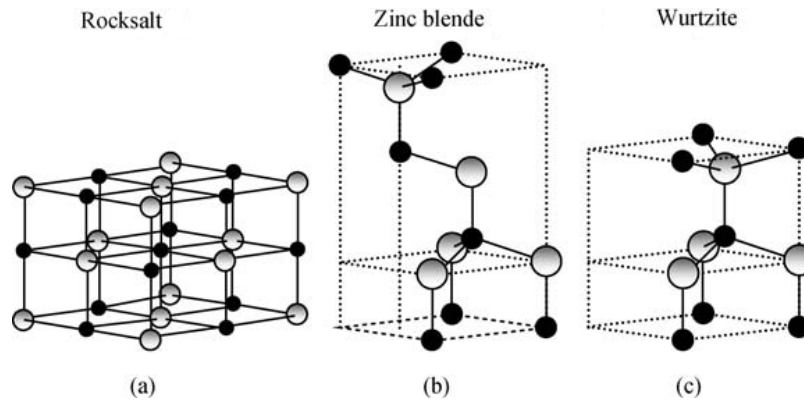


Figura 2.1- Tipos de cristais que ZnO pode formar. (a) cúbico *zinc blende*, (b) cúbico *rocksalt* e (c) hexagonal *wurtzite*. Retirado de [6].

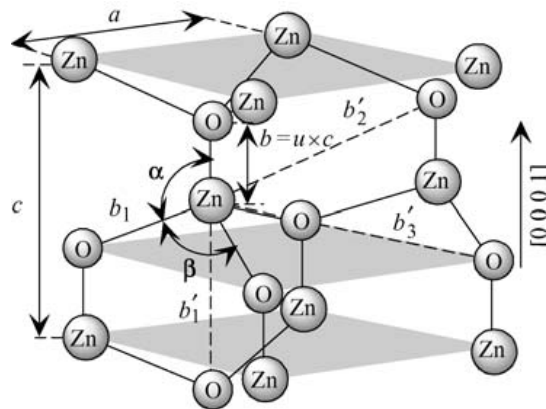


Figura 2.2- Representação da estrutura hexagonal de ZnO com o plano fundamental (a) e o plano na direção fundamental (c), bem como o parâmetro u (divisão do comprimento de ligação b pelo parâmetro de rede c). Os ângulos α e β valem 109.47° para o sólido acima. Retirado de [6].

A seguir, mostramos as células *wurtzite* e *zinc blende* nas direções [0001] e [111], respectivamente:

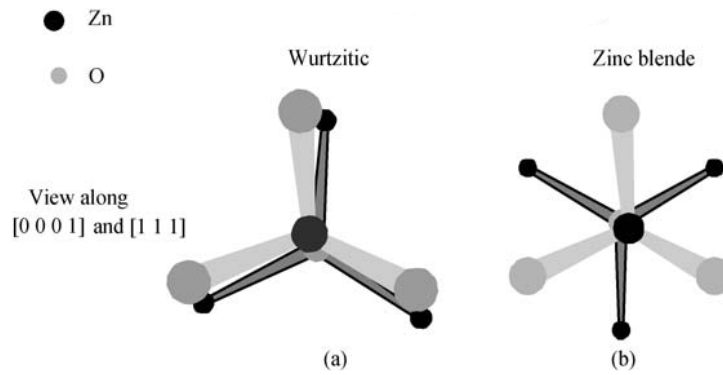


Figura 2.3- Estrutura hexagonal (a) vista na direção [0001] e estrutura cúbica (b) vista na direção [111]. Retirado de [6].

Conforme a metodologia proposta neste trabalho, usaremos o ZnO na sua forma cristalina hexagonal, justificando no capítulo referente ao crescimento de nanofios. Sendo assim, a tabela 2.1 apresenta os parâmetros de rede cristalina do semiconductor em estudo, sendo que os valores relevantes para o trabalho atual estão apresentados nas três primeiras colunas da tabela para o cristal *wurtzite*

Tabela 2.1- parâmetros de rede da estrutura hexagonal do ZnO. Retirado de [6].

Wurtzite			
a (Å)	c (Å)	c/a	u
		1.633	0.375
3.2496	5.2042	1.6018	0.3819
3.2501	5.2071	1.6021	0.3817
3.286	5.241	1.595	0.383
3.2498	5.2066	1.6021	
3.2475	5.2075	1.6035	
3.2497	5.206	1.602	
		1.593	0.3856
		1.600	0.383

2.2 Estrutura das bandas eletrônicas

Determinadas as características cristalinas do ZnO, abordaremos a estrutura de bandas de energia do sólido, que são de fundamental importância para as propriedades exploradas até hoje do material. Conforme determinado por cálculos teóricos e diversas outras técnicas da física aplicada, que não serão tratadas neste trabalho, o óxido de zinco é um semicondutor de banda direta com uma energia de banda proibida de 3.4 eV, sendo um emissor na faixa do UV/azul do espectro eletromagnético. Abaixo, mostramos as bandas de energia do óxido de zinco:

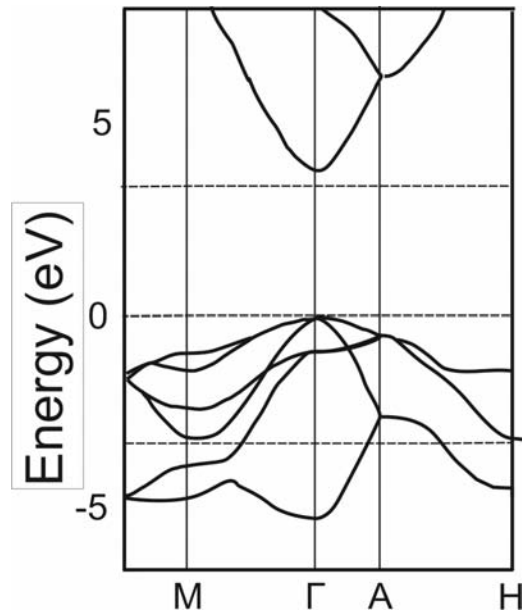


Figura 2.4 Bandas de energia calculadas pelo método SIC-PP realizadas em um *bulk* tipo *wurtzite* [7]

Uma grande vantagem do ZnO está nos éxcitons formados pelo material. Sabemos que éxcitons são ligações entre pares elétron-lacuna (uma interação coulombiana) que podem se locomover livremente pelo cristal carregando energia E_x , mas carga nula, sendo similares ao modelo do átomo de Hidrogênio [8],

$$E_x = \frac{m_r^* q^4}{2h^2 \epsilon^2 n^2} \quad (2.2.1)$$

em que n, q, m_r^* , e h são, respectivamente, inteiro com $n=1$ representando o estado fundamental (*ground state*), carga, massa efetiva, constante de permeabilidade e constante de Planck.

O mais interessante neste tipo de ligação elétron-lacuna está no processo de recombinação desses pares, ou seja, quando ocorre uma transição do fundo da banda de condução para o topo da banda de valência e, neste caso, há emissão de um fóton para conservação de energia. Esse tipo de transição é muito mais provável quando se tratam de semicondutores de banda direta, conforme mostrado na figura 2.4 para o ZnO. Portanto, o fóton emitido tem a energia dada por,

$$\hbar \omega = E_g - E_x \quad (2.2.2)$$

onde E_x é a energia do par de éxciton. Para o ZnO, $E_x \approx 60 \text{ meV}$ maior que a energia térmica $kT \approx 26 \text{ meV}$, resultando em um aumento da emissão de luz. Do ponto de vista das bandas de energia, os éxcitons formam estados de energia abaixo do fundo da banda de condução [9], conforme mostra a figura abaixo:

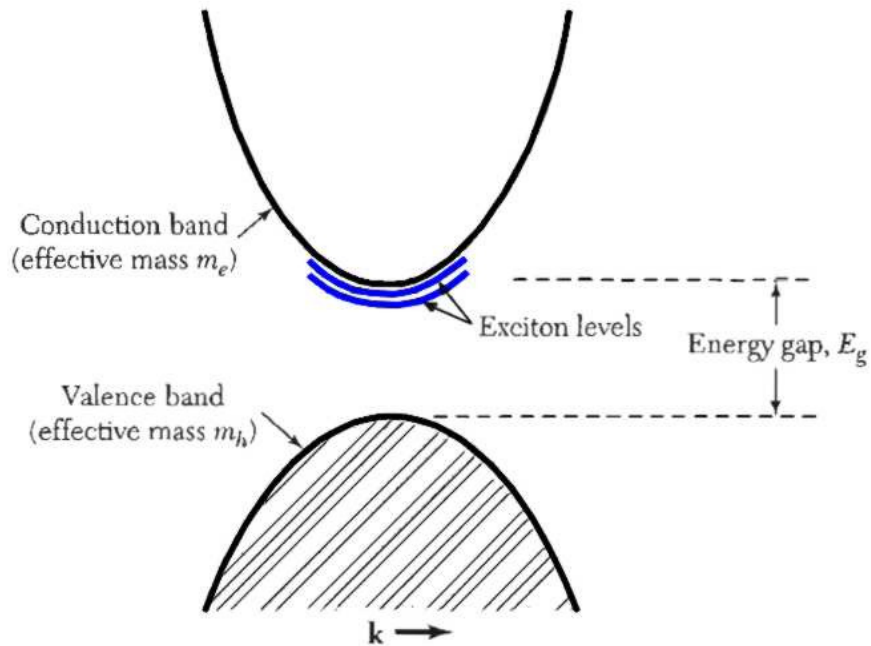


Figura 2.5- Níveis de energias introduzidos pelos éxcitons. Retirado de [9].

Na tabela abaixo, mostramos algumas energias de ligação formadas pelos pares elétron-lacuna de alguns materiais [9]:

Tabela 2.2- Energias em meV de éxcitons de outros materiais semicondutores.

Energias éxcitons (meV)					
Si	14.7	BaO	56.0	RbCl	440
Ge	4.15	InP	4.0	LiF	1000
GaAs	4.2	InSb	0.4	AgBr	20.0
GaP	3.5	KI	480.0	AgCl	30.0
CdS	29.0	KCl	480.0	TlCl	11.0
CdSe	15.0	KBr	480.0	BrTl	6.0

Fazendo uma comparação com os éxcitons formados pelo nitreto de gálio (aproximadamente 25 meV - que também é um semicondutor de banda larga ($3,4\text{ eV}$) e direta), por exemplo, em que se trata de um material estudado há mais de vinte anos para aplicações em optoeletrônica juntamente com outros semicondutores III-V, II-VI e SiC (Carbeto de Silício) [20], é de se esperar que o ZnO também possua grande potencial nesta área. Além de algumas características semelhantes dos dois materiais como o *gap* largo (emitindo luz no UV/azul) e direto, vemos que os éxcitons formados pelo ZnO possuem mais do que o dobro de energia do que os do GaN (ilustrado na tabela acima). Podemos inferir, com isso, que o ZnO possui um grande potencial em aplicações optoeletrônicas, eletrônica transparente, dispositivos spintrônicos e sensores [6]. Particularmente, neste trabalho, nos interessamos mais pelas propriedades do ZnO aplicadas ao processo de nanosensoriamento, usando nanofios para o controle de um determinado ambiente.

2.3 Mecanismo de detecção dos nanofios de óxidos metálicos

O mecanismo de detecção de estruturas consideradas quase unidimensionais (*Quasi-one-dimensional structures- Q1D*) foi sintetizado por [10, 19] para explicar a interação entre substâncias químicas e as estruturas unidimensionais de ZnO. Kolmakov *et al* [10] define que estruturas quase unidimensionais (Q1D) são estruturas que apresentam diâmetro inferior a 100 nm.

Segundo [10], as estruturas quase unidimensionais apresentam uma série de características, tais como:

- (a) Possuem uma razão de aspecto muito elevada, isto é, a razão comprimento dividido pelo diâmetro e , portanto, uma grande razão superfície-volume, apresentando uma alta sensibilidade aos processos de interação com a superfície.
- (b) O comprimento de Debye, λ_D , (medida de penetração do campo no *bulk*) é, para a maioria dos semicondutores de óxidos metálicos, comparável ao seu raio sob condições de alta temperatura e dopagem, proporcionando uma forte influência nas propriedades eletrônicas do fio. Como resultado, a condutividade de um nanofio, por exemplo, pode variar de um regime altamente condutivo para um regime pouco condutivo ou até não condutivo baseado em processos químicos na superfície do semicondutor. Isto, em princípio, pode gerar uma alta sensibilidade e seletividade a diferentes tipos químicos. Por exemplo, sensibilidades maiores que 10^5 foram obtidas usando nanofios individuais de In_2O_3 em comparação a dispositivos sensores fabricados com filmes de óxidos metálicos [11].
- (c) O tempo médio que os portadores gerados por fótons demoram para difundir do interior de um nanofio até sua superfície (aproximadamente $10^{-12} - 10^{-10} \text{ s}$) é bem menor do que o tempo levado pela recombinação elétron-lacuna (aproximadamente $10^{-9} - 10^{-8} \text{ s}$).
- (d) Semicondutores de óxidos metálicos possuem uma boa estequiometria, bem como uma alta cristalinidade em relação aos filmes policristalinos usados em sensores, apresentando, portanto, uma considerável vantagem em relação a estabilidade estrutural do material.
- (e) Nanofios de óxidos metálicos são facilmente configuráveis como transistores de efeito de campo (FET) e potencialmente integráveis em um processo industrial.

(f) Dependendo do diâmetro e do material, nanofios semicondutores podem apresentar efeitos de confinamento quântico, tais como descritos em [12].

A seguir, exemplificamos com duas figuras (2.5 e 2.6) o processo de detecção de substâncias gasosas e o consequente efeito sobre a condutividade do fio através da adsorção e desorção química de espécies pela superfície de um nanofio de SnO₂ em temperatura ambiente. Segundo estudos [19], o mecanismo de detecção é governado por vacâncias de oxigênio (V_O) na superfície do fio, desta forma, pode-se fazer o semiconductor ter uma grande variação na sua resistividade dependendo da espécie que se liga em sua superfície. Caso a espécie adsorvida nas vacâncias seja aceitadora de cargas como NO₂ e O₂, então, os elétrons do óxido metálico serão “capturados” pelos gases, sendo depletados da banda de condução e formando íons do tipo NO⁻ e O⁻ respectivamente. Por outro lado, em um ambiente rico em oxigênio, moléculas como CO e H₂, por exemplo, podem reagir com o O⁻ adsorvido na superfície do fio e, conseqüentemente, liberar os elétrons capturados pelo oxigênio de volta para o canal (regime de acumulação), tal como apresentado nas figuras 2.5, 2.6 e 2.7, resultando num aumento da condutância. O mesmo autor, ainda, faz estudos para outras espécies químicas como: O₃, NO₂, NH₃, H₂S e C₂H₅OH.

Em outro estudo [10], *Kolmakov* apresenta um modelo (fig. 2.5) no qual gás oxigênio é adsorvido na superfície de nanofios de SnO₂, resultando em uma camada de depleção da ordem do comprimento de Debye do semiconductor. Embora os processos estejam descritos para SnO₂, o mecanismo pode ser estendido para todos os nanofios semicondutores de óxidos metálicos. Indo ao encontro de *Lu et al.* [19], *Kolmakov* descreve o comportamento das vacâncias de oxigênio (V_O) como determinantes para as características elétricas do semiconductor, ou seja, determinando que o material estudado é do tipo n e, com isso, apresenta curvatura das bandas para baixo (figura 2.7 (c)) caracterizando o regime de acumulação. A figura 2.7 (d) representa o regime de depleção, quando espécies gasosas capturam os elétrons da banda de condução e se tornam íons com excesso de elétrons. Isto resulta em um potencial negativo que é responsável pela curvatura das bandas para cima (indicando que o semiconductor está com menos elétrons na banda de condução) e, se afastando do nível de Fermi (diminuindo a condutividade do fio).

As vacâncias de oxigênio resultam na formação de estados doadores logo abaixo do fundo da banda de condução (indicado na figura 2.7 (c)) e, como a diferença de energia entre esses estados doadores e o fundo da banda de condução é pequeno, então, contribuem com uma grande quantidade de elétrons. É importante lembrar que os estados doadores (V_o) estão ionizados mesmo em temperatura ambiente logo, existem portadores na banda de condução. O semiconductor é do tipo n e, conforme explicado, podemos escrever a condutância como:

$$G = \frac{R^2 e \mu_n n}{L} \quad (2.3.1)$$

onde,

R:raio do nanofio

L:comprimento do nanofio

e:carga do elétron

μ_n :mobilidade elétron

Podemos, ainda, descrever a condutância para os casos em que (1) ocorre a adsorção de espécies doadoras de elétrons (redutoras) e (2) espécies que capturam elétrons do material (oxidantes).

(1) Redutoras:

$$\Delta G = \frac{R^2 e}{L} \cdot \frac{2N_s}{R} \quad (2.3.2)$$

em que,

R :raio do nanofio

L:comprimento do nanofio

e:carga do elétron

μ_n :mobilidade elétron

N_s : vacâncias desocupadas

θ :Superfície recoberta pela espécie adsorvida

(2) Oxidantes:

$$\Delta G \approx e (T) \Delta n_{ads}(T) \quad (2.3.3)$$

em que,

e : carga do elétron

μ_e : mobilidade elétron

$\Delta n_{ads}(T)$: concentração de elétrons depende

da pressão parcial da espécie responsável pela captura de elétrons

$$\Delta n_{ads}(T) = p_{ads}^{1/(c+1)}$$

Segundo [13] os parâmetros (α , β) são relacionados com as espécies adsorvidas nas vacâncias de oxigênio:

$\alpha = 1$ para espécies ionizadas uma vez.

$\alpha = 2$ para espécies ionizadas duas vezes.

$\beta = 1$ para espécies atômicas.

$\beta = 2$ para espécies moleculares.

Esses valores não são bem conhecidos na literatura e, a partir das medidas elétricas, achamos importante verificar tais valores.

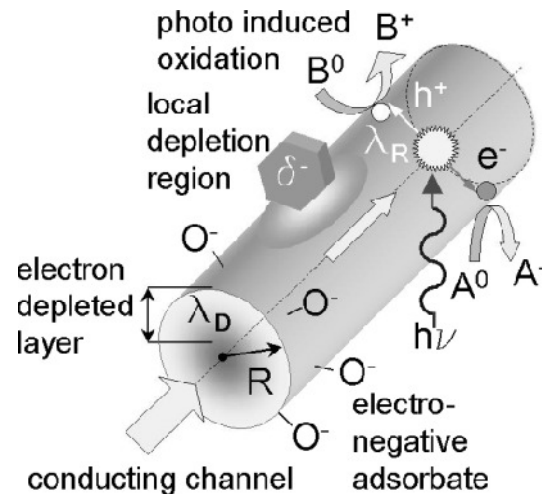


Figura 2.5- Um resumo dos processos químicos, eletrônicos e ópticos que ocorrem em um óxido metálico. Figura mostra o nanofio entrando em regime de depleção quando oxigênio é adsorvido em sua superfície. Retirado de [10].

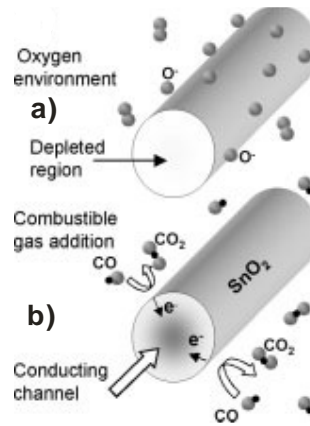


Figura 2.6- (a) caso em que a resistividade do fio é muito baixa e (b) caso do fio em que a resistividade é alta. Figura mostra quando o fio entra em depleção (a) e acumulação (b). Retirado de [14].

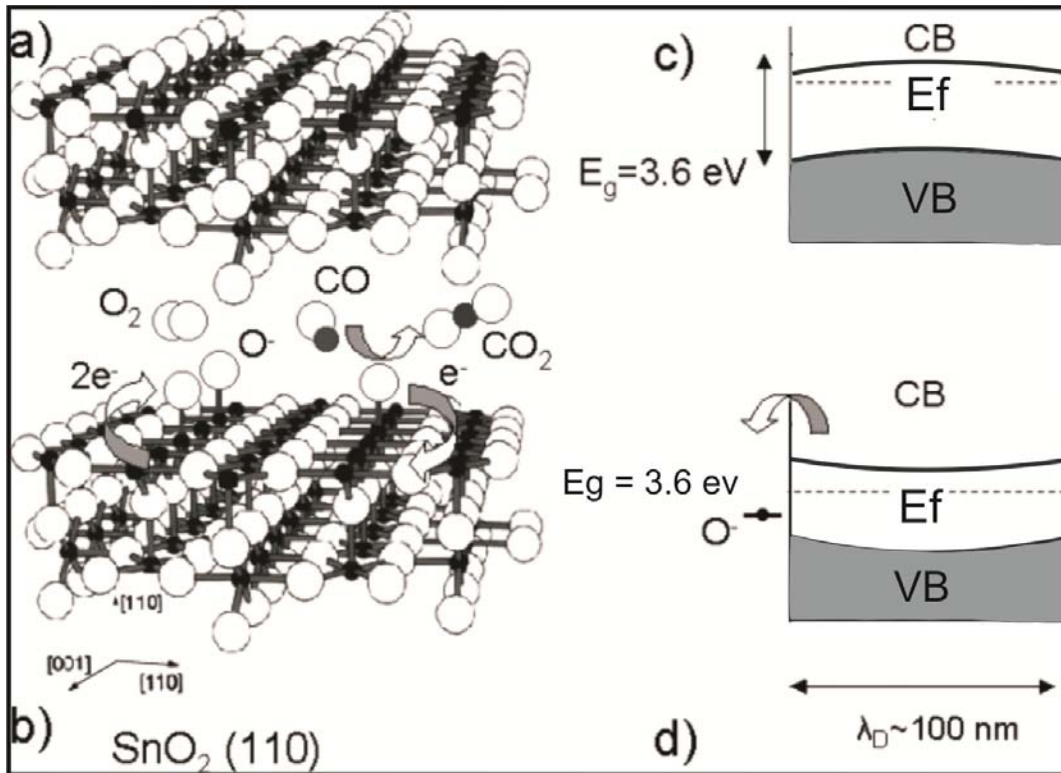


Figura 2.7- Complemento para explicar o modo condutivo e o não condutivo para nanofios de SnO₂, mostrando o caso condutivo- bandas curvadas para cima, pois é tipo n (c) e condutividade baixa- com bandas curvadas para baixo no regime de depleção (d). Adaptado de [10].

Kolmakov *et al* propôs em [10] um sistema que chamou de “nariz eletrônico” usando diferentes tipos de nanofios semicondutores. Usando a propriedade de seletividade de diferentes tipos de ligações com diferentes espécies ele propôs um

dispositivo abrangente, capaz de identificar, de forma seletiva, diferentes constituintes químicos, tal como apresentado pictoricamente na figura 2.8.

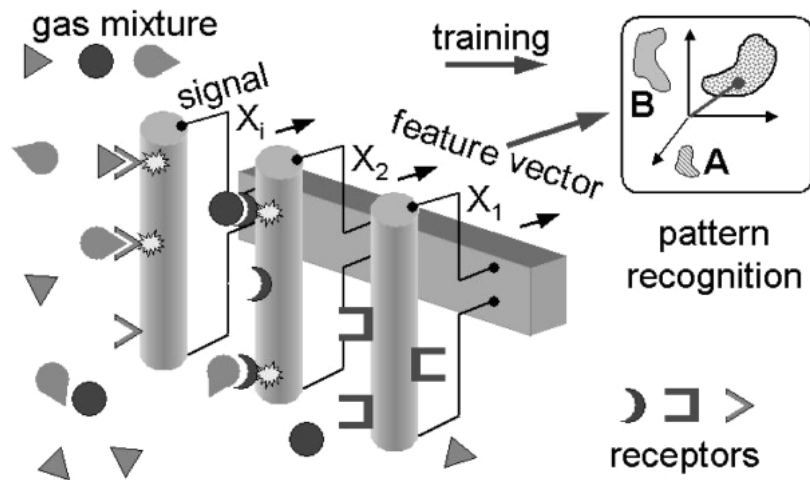


Figura 2.8- Nariz eletrônico retirado de [10]. A figura mostra como seria um dispositivo funcionando com ligação molecular seletiva, ou seja, conforme o mecanismo de detecção descrito nessa seção.

3. Crescimento de nanofios semicondutores de ZnO

3.1 O método de transporte Vapor- Líquido- Sólido (VLS)

A síntese de nanofios de ZnO pode ser obtida através do transporte via vapor-líquido-sólido (VLS) [1, 15, 18]. O processo, descoberto por Wagner *et al* [16] há 40 anos atrás, pode ser descrito tal como ilustrado na figura 3.1 para nanofio de silício.

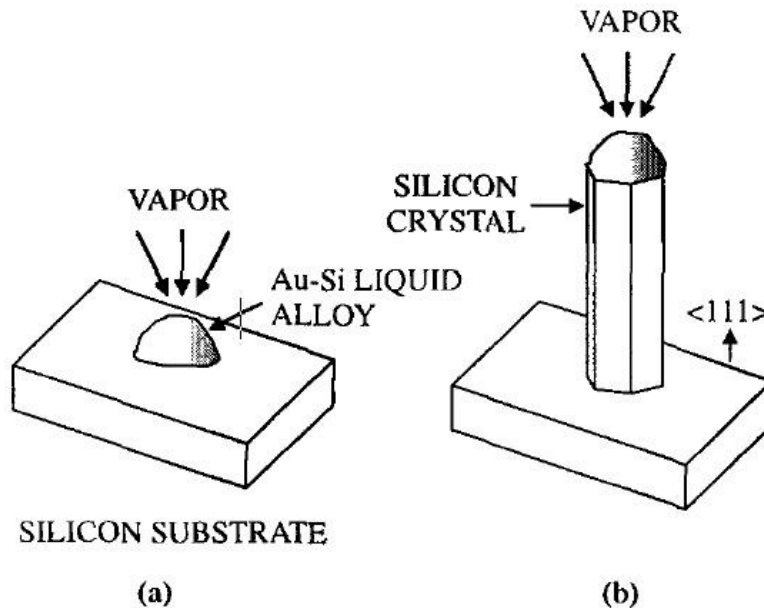


Figura 3.1- Mecanismo VLS. Retirado de [17].

Para realizarmos o processo VLS precisamos de um catalisador, tal como Au (utilizado neste trabalho) e um reator para que possamos aquecer o substrato e os reagentes de forma a realizarmos o processo físico-químico estudado. O catalisador pode ser depositado via evaporação térmica em vácuo de 10^{-6} torr, formando um filme fino com uma espessura de aproximadamente 3 nm (podendo variar até 10 nm) sobre o substrato.

A fonte de vapor do material constituinte do nanofio desejado é obtida através da evaporação física do material em questão a uma dada temperatura. Os substratos recobertos com o filme metálico são colocados a uma temperatura mais baixa dentro do reator e um fluxo de gás conduz o vapor até a posição dos substratos. Ao aquecer os substratos, o filme de metal catalisador coalesce, formando gotículas metálicas com determinado diâmetro. No momento em que o vapor atinge o substrato, o metal

catalisador absorve o material em questão, formando uma liga eutética. O material absorvido difunde através da gotícula até a interface com o substrato. Nesse momento, quando a liga supersatura, o material absorvido precipita na interface e inicia-se o processo de crescimento do nanofio em questão. No caso de nanofios de silício, pode-se utilizar pó de Si como material fonte para a evaporação. No mecanismo VLS, o diâmetro do fio crescido segue o diâmetro da gotícula catalisadora [17].

Esse processo é responsável por obtermos estruturas altamente cristalinas, mas também por algumas nanoestruturas (folhas, espaguetes, nanoparedes, etc) sintetizadas provavelmente por defeitos que ocorrem entre a interface que usamos como base para o crescimento e a nanoestrutura. Esses defeitos só podem ser determinados com a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão, mas acreditamos que algumas das variáveis envolvidas no crescimento (pressão, temperatura, fluxo e espessura do catalisador) favorecem ou não determinados tipos de defeitos. Um estudo mais detalhado desses defeitos será realizado futuramente em trabalho de Mestrado junto ao curso de Pós-graduação em Física desta instituição.

O método VLS descrito acima não se adapta integralmente ao padrão de crescimento utilizado neste trabalho. Primeiro, usamos uma mistura contendo óxido de zinco (ZnO) e carbono (C) na proporção de 1 : 1 (indicado na figura 3.2) como material fonte para a evaporação [18]. Esta mistura fica no centro do forno a uma temperatura de 1000° C aproximadamente. As amostras contendo o catalisador metálico (3 nm) ficam mais para a extremidade do forno como mostra na figura abaixo. O sistema é inicialmente colocado a uma pressão de 10^{-2} mbar e, após estabelecida a pressão de base, injetamos um fluxo de ar puro (N₂ 80% e O₂ 20%). Dependendo do experimento realizado, variamos o fluxo de 20 sccm até 200 sccm. A temperatura dos substratos bem como a pressão de crescimento dos fios pode ser também alterada, proporcionando o crescimento de estruturas distintas. Neste trabalho utilizou-se as seguintes condições:

- temperatura para evaporação do material fonte: 1000° C
- temperatura dos substratos: 600- 850° C
- fluxo de gás: 20-200 sccm
- pressão de crescimento dos fios: 1-20 mbar

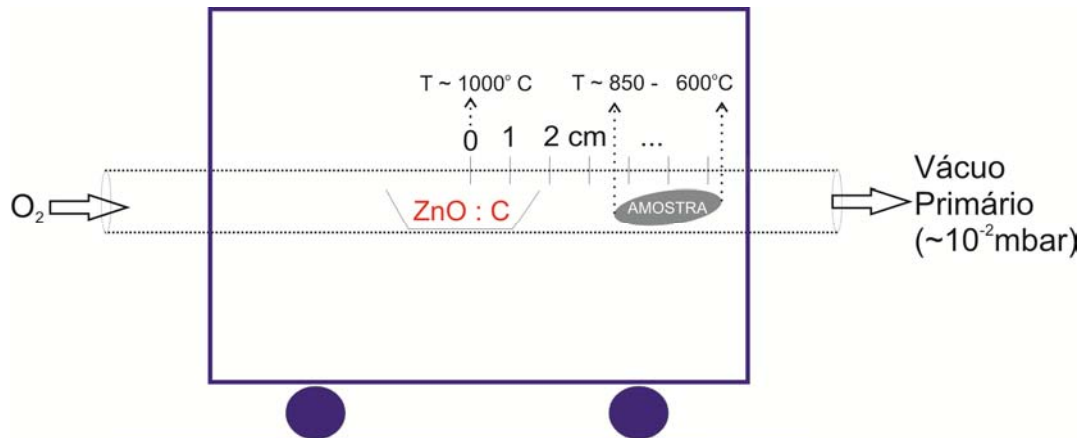


Figura 3.1- Reator usado para a síntese de nanofios e nanoestruturas de ZnO. Compõem o reator: forno (até 1100°C), tubo de quartzo, bomba de vácuo primária, cilindro para gases e medidores de fluxo (os dois últimos não estão indicados na figura acima).

A diferença fundamental do processo proposto por Wagner e o utilizado hoje em dia é a introdução de mais componentes nas equações das reações que regem a síntese dos nanofios. No caso do ZnO e outros óxidos metálicos, pode-se utilizar como material fonte a mistura de pó do óxido metálico e carbono (pó de grafite). A partir de uma dada temperatura, acontece uma reação carbotérmica, provocando a redução do constituinte óxido em vapor metálico. Este vapor metálico é absorvido pela gotícula catalisadora e, ao supersaturar a liga, precipita formando o óxido metálico em questão. Nesse ponto, a síntese do óxido metálico ocorre devido a oxidação do Zn, através da introdução de gás rico em oxigênio. Para o ZnO, a reação carbotérmica inicia-se a partir de temperaturas acima de 970° C [15,18,19] e o gás oxidante mais utilizado é uma mistura de O₂ com N₂ ou com algum gás nobre (Ar, He). As principais equações química que regem a síntese dos nanofios de ZnO estão apresentadas na fig. 3.2.

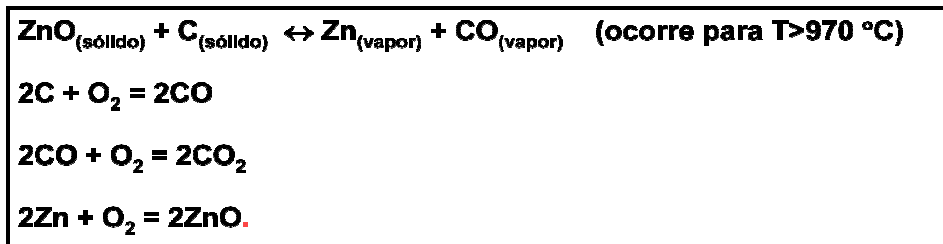


Figura 3.2-. Reação carbotérmica para fonte de vapor de Zn e reações secundárias entre carbono e oxigênio. Por fim, é apresentada a equação de oxidação do Zn ao ser precipitado, dando origem ao crescimento de estruturas de ZnO.

Dependendo do substrato utilizado, pode-se crescer fios ou outras nanoestruturas de maneira epitaxial, de forma que a estrutura siga a orientação cristalina do substrato. Dessa forma, o tipo de orientação cristalina do substrato utilizado influi na orientação do nanofio crescido, ou melhor, quanto mais próximos os parâmetros de rede do ZnO e do substrato, mais bem alinhado será o fio [20]. No presente trabalho, utilizamos três substratos, Safira- c, Si <1,0,0> e Si <1,1,1>. A seguir, apresentamos alguns cálculos de “*lattice mismatch*” levando em conta os parâmetros de rede do ZnO crescido e os diferentes substratos usados.

Epitaxia de ZnO em Safira:

$$\Delta a = \frac{a_{ZnO} - a_{sapphire} / \sqrt{3}}{a_{sapphire} / \sqrt{3}} = \frac{3,245 - 2,747}{2,747} = 18,12\% \quad (3.1.1)$$

Epitaxia de ZnO em Si <1,1,1>:

$$\Delta a = \frac{a_{ZnO} - a_{Si}(111)}{a_{Si}(111)} = \frac{3,245 - 3,839}{3,839} = -15,47\% \quad (3.1.2)$$

Epitaxia de ZnO em Si <1,0,0>:

$$\Delta a = \frac{a_{ZnO} - a_{Si}(100)}{a_{Si}(100)} = \frac{3,245 - 5,429}{5,429} = -40,22\% \quad (3.1.3)$$

Alguns autores [1, 21] mencionam que dependendo do método utilizado para a epitaxia, podemos ter uma melhora significativa no “casamento” entre o substrato e a estrutura. Os métodos mais utilizados são MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), MOCVD (*Metalorganic Chemical Vapor Deposition*) e PLD (*Pulsed Laser Deposition*).

Atualmente, o método VLS foi estendido a praticamente todos os óxidos metálicos segundo [19], tais como: MgO, CdO, TiO₂, SnO₂, In₂O₃, Ga₂O₃, além de ZnO.

Embora já conhecido há bastante tempo, método de transporte VLS foi comprovado na prática recentemente por Wu [22], realizando medidas *in situ* de microscopia de transmissão do crescimento de nanofios de Germânio (Ge) usando catalisador (Au), fig. 3.4. É possível perceber claramente o crescimento em escala

nanométrica a partir do catalisador metálico. Observa-se que o diâmetro do nanofio segue aproximadamente o diâmetro da semente catalisadora.

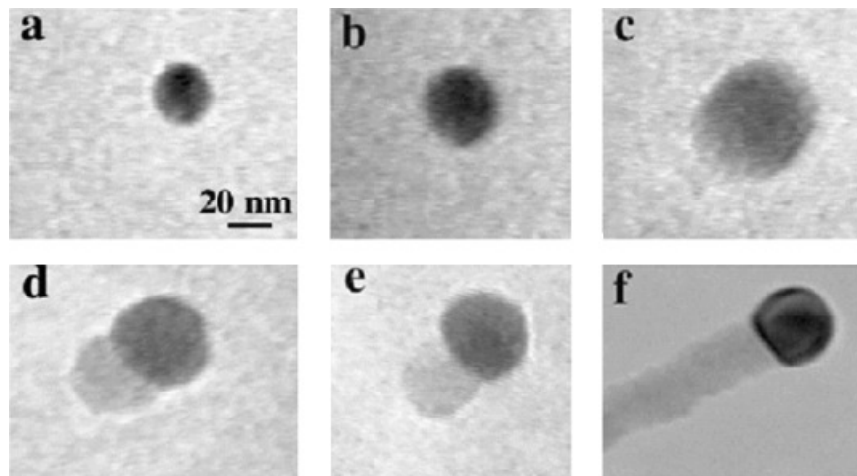


Figura 3.3- Medida de microscopia de transmissão *in situ* de nanofios de Ge comprovando o método de transporte VLS. Retirado de [22].

4. Técnicas da física experimental utilizadas

A seguir, apresentamos uma breve discussão a respeito das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Algumas das técnicas foram utilizadas para caracterização e outras para a microfabricação do sensor. Note que as técnicas utilizadas para a microfabricação estão em um capítulo separado (5), pois são técnicas específicas usadas para o dispositivo.

4.1 Microscopia eletrônica de varredura

Devido às dimensões das estruturas nanométricas (nanofios de ZnO) serem da ordem de $0,1 \text{ m} \times 2 \text{ m}$, ou seja, chamadas estruturas praticamente unidimensionais (*Quasi one dimensional structures- Q1D*), não se consegue observar as características morfológicas com microscopia ótica. Com isso, usamos a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a caracterização morfológica dos nanofios, pois o comprimento de onda dos elétrons é muito menor do que a da luz visível ($400 - 800 \text{ nm}$) e, portanto, possuindo uma resolução muito maior em comparação com a microscopia ótica. Os elétrons, portanto, são acelerados através de uma diferença de potencial e interagem com a amostra de modo que possamos obter informações sobre a superfície da amostra, além de informações químicas e estruturais [23].

Uma diferença básica, por exemplo, entre esse tipo de microscopia utilizada no trabalho e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é o espalhamento eletrônico associado a cada uma das duas técnicas de caracterização. Abaixo na figura 4.1, fizemos uma simulação para demonstrar o espalhamento associado a cada uma das microscopias [24]. Em (a) simulamos uma microscopia eletrônica de transmissão usando uma tensão típica de 200 kV e uma espessura de amostra (Carbono) de 50 m . Com isso, observamos uma grande quantidade do feixe eletrônico transmitido na amostra. Já em (b), observamos um espalhamento muito maior dado pela superfície da amostra já que a aceleração do feixe é muito menor em comparação com a realizada em (a) e é dado por uma diferença de potencial de 20 kV .

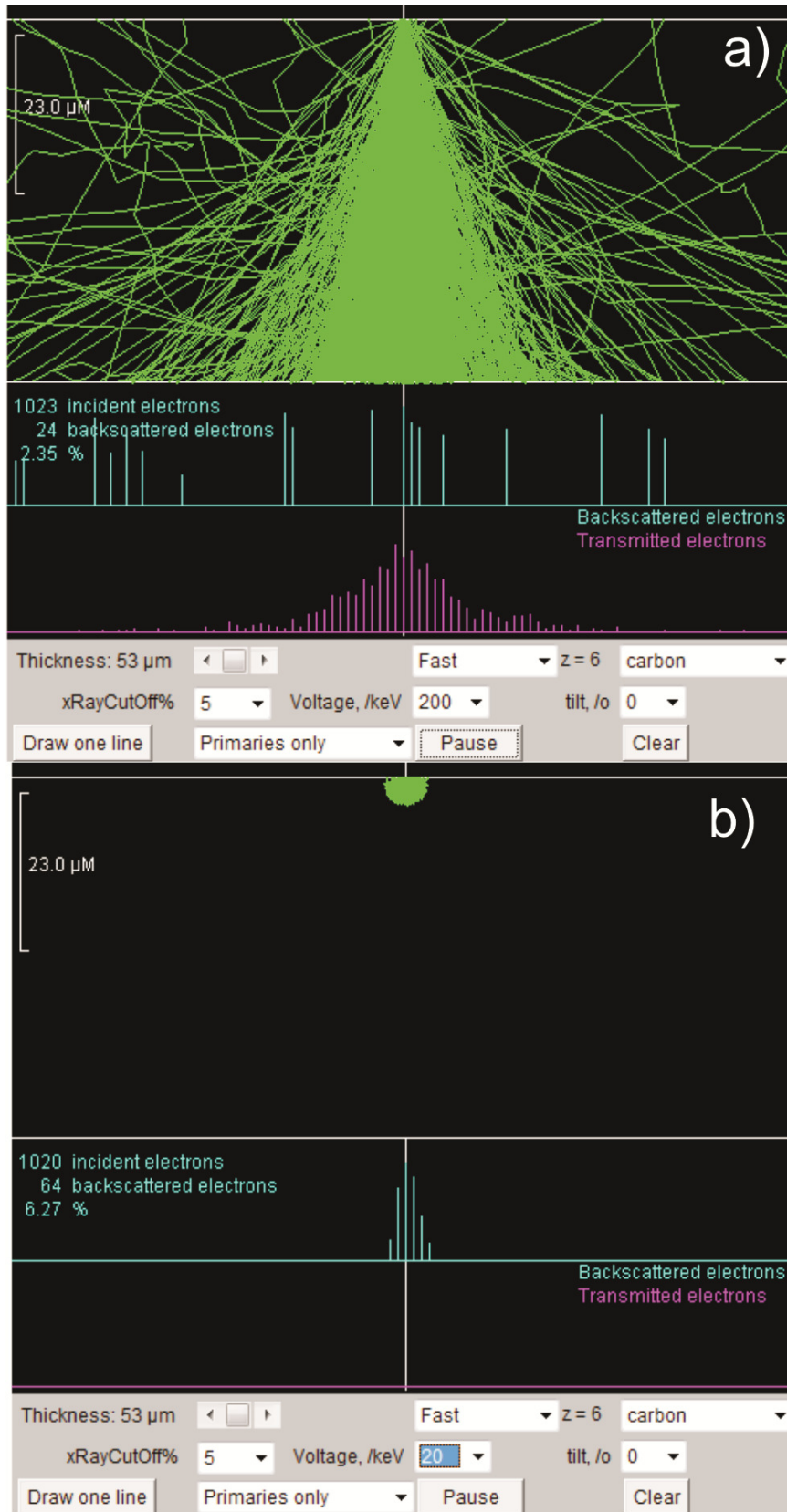


Figura 4.1- (a) Microscopia Eletrônica de Transmissão e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura

4.1.1 Interação elétron-amostra

A partir da incidência de um feixe de elétrons em uma amostra, ocorrem diversas interações que a princípio podem-se classificar como espalhamento elástico e inelástico dos elétrons com os átomos que compõem o material (figura 4.2). O tipo de análise que iremos realizar depende do tipo de radiação resultante da interação com o nosso alvo que queremos analisar e, com isso, depende do mecanismo de detecção envolvido. O sistema de detecção não será objeto de estudo profundo deste trabalho.

Em um espalhamento elástico resultante da colisão de um elétron com o átomo, ocorre uma variação na direção e sentido da trajetória dos elétrons e a perda de energia pode ser considerada quase desprezível, ou seja, há conservação de energia do sistema. Os elétrons espalhados elasticamente contêm informações sobre a ordem cristalográfica do material e sua composição química, pois elétrons são espalhados de formas diferentes em cada tipo de átomo, sendo dependente do número atômico do átomo espalhador.

O espalhamento inelástico abrange todos os outros processos em que ocorre a perda de energia, ou melhor, há a transferência de energia para outros modos (vibrações da rede, por exemplo). Este tipo de colisão tem basicamente como resultado elétrons com menor energia, provenientes da superfície, fornecendo informação de morfologia da amostra. Também ocorrem os processos de ionização dos átomos, resultando em um espectro contínuo de fótons, elétrons Auger e fótons característicos responsáveis por informação da composição química e estrutura das ligações atômicas dos materiais.

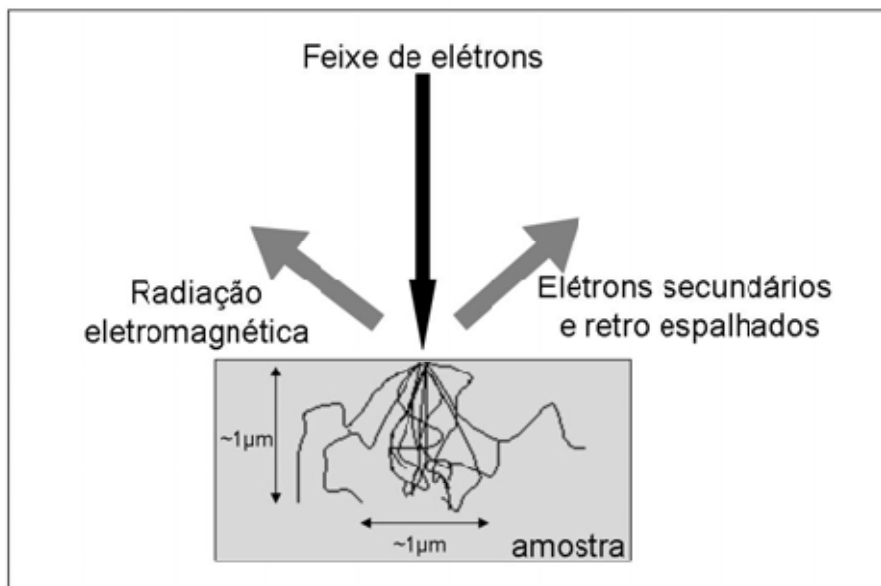


Figura 4.2 – Esquema apresentando a interação elétron-amostra e os diversos tipos de resultados dessa interação que podem fornecer os mais variados tipos de informação sobre a amostra. Retirado de [25].

4.1.2 Princípio de funcionamento MEV

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é constituído basicamente de um sistema óptico-eletrônico (canhão de elétrons mais sistema de lentes eletromagnéticas), a unidade de varredura, câmara de amostra, sistema de detecção e um sistema para a visualização de imagens, como mostra a figura 4.3.

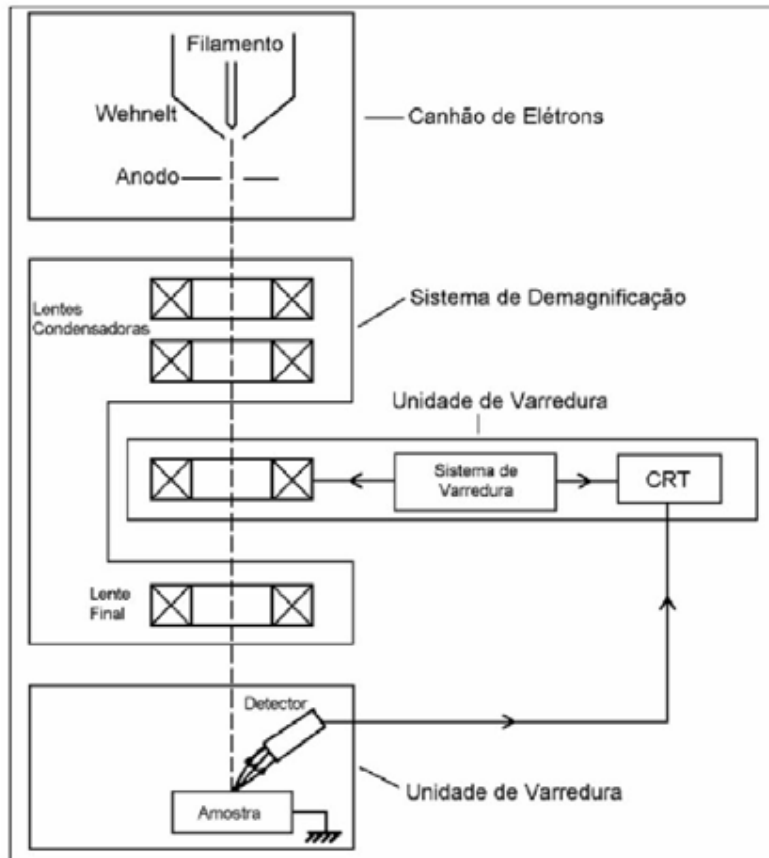


Fig. 4.3 – Esquema de um microscópio eletrônico de varredura [26].

A função do canhão de elétrons consiste na emissão de elétrons através de uma fonte de alta tensão aplicado em um filamento de tungstênio. O filamento é aquecido por uma corrente elétrica emitindo elétrons por emissão termiônica. Mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 50 kV, essa fonte controla a aceleração do feixe de elétrons.

Ao sair do canhão, o feixe de elétrons passa por um conjunto de lentes eletromagnéticas (lentes condensadoras) que tem por objetivo diminuir o diâmetro do feixe. Antes que os elétrons atinjam a amostra analisada, existe outro conjunto de lentes eletromagnéticas (lentes objetivas) que tem por finalidade, ajustar o foco do feixe de elétrons na amostra. Depois das correções promovidas pelas lentes eletromagnéticas, o feixe incide na amostra. A imagem de microscopia é obtida fazendo com que esse feixe percorra uma área da amostra de modo que são coletadas as informações devido à interação elétron-amostra em cada ponto incidente.

A varredura é realizada com um conjunto de bobinas localizadas entre as lentes condensadoras e a objetiva. O sistema é composto ainda por uma câmara onde fica o porta-amostras e os detectores de elétrons, responsáveis por enviar a informação ao sistema de visualização (imagem de elétrons retro espalhados, elétrons secundários). Detectores de raios-X podem ser acoplados para a análise de composição química.

Neste trabalho utilizamos as instalações do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. O microscópio utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL JSM 6060, sendo operado a 10-20 kV.

4.2 Litografia por feixe de íons

Nesta seção iremos abordar a técnica de litografia por feixe de prótons (H^+) realizada no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS. Achemos importante realçar a importância desta técnica frente à indústria de microeletrônica e situar o contexto da técnica utilizada frente às pesquisas realizadas atualmente.

A litografia consiste a etapa mais cara de um processo na indústria de microeletrônica pelo fato de envolver os equipamentos mais caros e de mais alta tecnologia. Também precisamos levar em conta que as escalas envolvidas hoje de dia são da ordem de alguns nanômetros, ou seja, chegamos em um ponto em que o escalonamento somente é atingido com foto alinhadoras que usam EUV (*Extreme Ultra Violet*) que custam na faixa de U\$ 50-90 milhões de dólares [27].

Outro grande desafio da indústria de microeletrônica são as máscaras necessárias para realizar a litografia. Em geral, também é um processo caro, pois envolve uma etapa de nanolitografia por feixe de elétrons em um polímero que está sob um metal (Cromo) sustentado por um substrato de quartzo. Esse processo também é muito crítico, pois nele serão gravados as informações sobre como serão as camadas do CI. Em um processo industrial, existem dezenas dessas máscaras configurando inúmeras camadas diferentes em um único circuito.

A produção dos circuitos integrados (CIs) depende muito da técnica de litografia empregada nos projetos, consistindo a etapa mais crítica em um processo industrial. A etapa de litografia consiste em 3 passos principais: o primeiro é a deposição de uma resina na superfície do semicondutor; segundo é a transferência de uma imagem feita em bitmap para o filme polimérico (resina) através de algumas formas de radiação, como por exemplo: micro-feixe de íons, FIB (feixe de íons focalizados), luz no visível, luz ultra violeta (UV), feixe de elétrons, raios- X e EUV; terceiro é o processo de revelação (retirada do polímero irradiado ou não irradiado) por uma solução química ou por processos de ataque úmido ou seco (plasma). Mostramos um esquema da técnica de litografia e uma conseqüente deposição de um material na figura 4.6 para ilustrar o procedimento.

A fig. 4.6 apresenta as etapas de litografia utilizando o micro-feixe iônico. Inicialmente é depositado um filme fino de PMMA (a). A amostra, então, é levada ao

micro-feixe onde o feixe de prótons, através de um padrão em bitmap, varre a amostra, desenhando o padrão no PMMA (b). Nesse momento, ligações químicas do polímero são desfeitas através dos processos de transferência de energia do feixe de prótons para os átomos da cadeia polimérica do PMMA. Assim, o peso molecular do polímero, nas regiões irradiadas, diminuiu devido a quebras na cadeia, tornando essas regiões solúveis a um determinado revelador químico. Tal etapa de revelação (c) expõe áreas do substrato formando o padrão desejado. A deposição de um material é realizada a seguir (d) e depois o restante do PMMA é removido via banho em acetona e ultra-som (e). As etapas de (c) até (d) são denominadas por *lift off*.

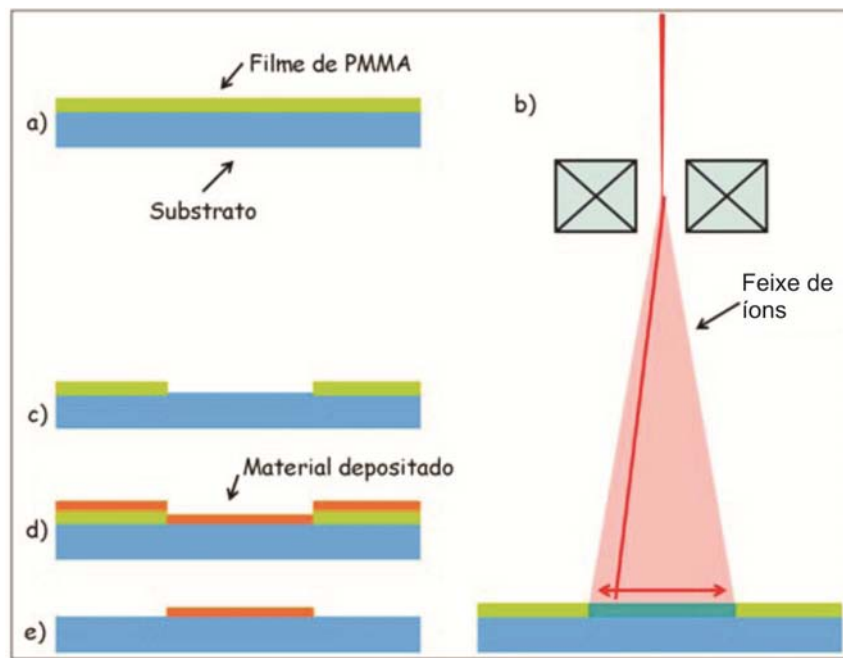


Figura 4.6- Esquema do processo de litografia por feixe de íons. Inicialmente é depositado um filme de PMMA (a), a amostra é levada ao micro-feixe onde o feixe de prótons, em um padrão em bitmap é desenhado no PMMA pelo feixe de prótons (b), o PMMA é revelado (c) expondo áreas do substrato. É feita a deposição de um material (d) e depois o PMMA é removido (*lift off*) (e). Adaptado de [25].

O micro-feixe de íons que utilizamos apresenta um diâmetro na faixa de $2 \mu m$. Abaixo, mostramos a linha do acelerador de íons Tandetrom na qual se localiza o micro-feixe que usamos para a litografia. O equipamento de micro-feixe adquirido da *Oxford Microbeam* (UK).

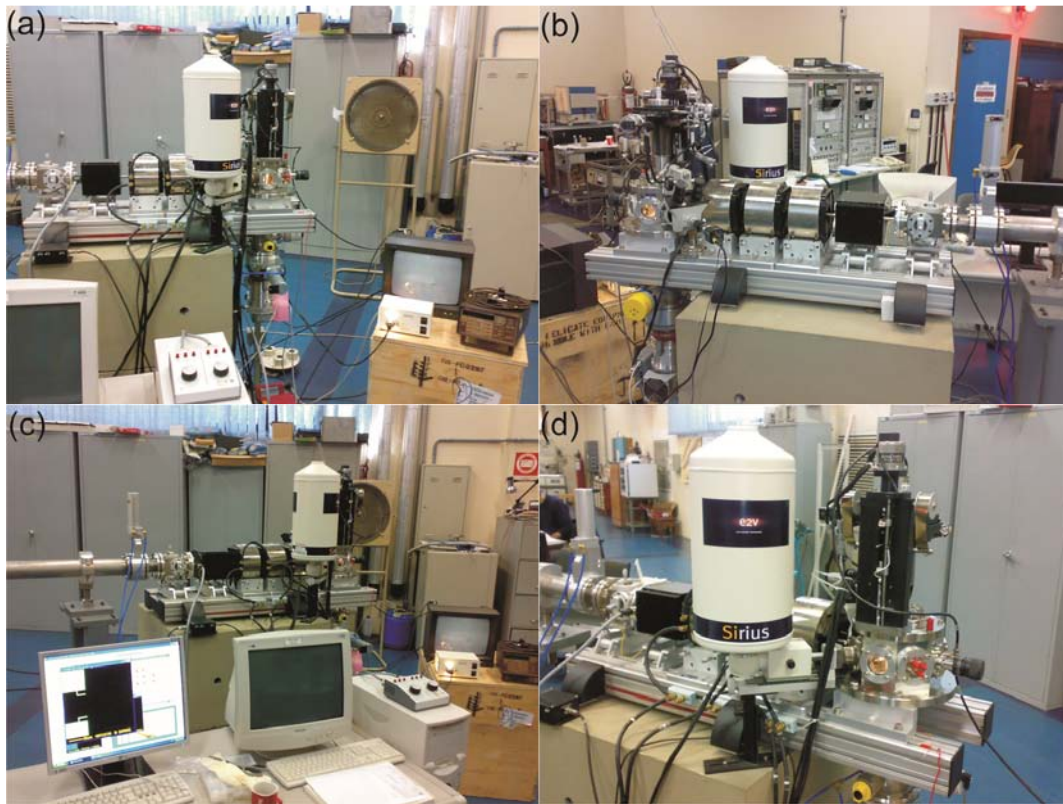


Figura 4.7- Foto tirada do laboratório de Implantação Iônica da linha que usamos para o micro-feixe. (a) visão geral do detector e das lentes magnéticas (ao fundo), bem como da TV usada para se movimentar sobre as amostras. (b) visão de trás: detector e três lentes magnéticas utilizadas para focar o feixe. (c) visão do computador que controla o equipamento. (d) vista mais de perto onde podemos observar a câmara onde ficam as amostras (alto vácuo) e o detector.

4.3 Deposição de filmes de Au por evaporação térmica

A deposição de filmes finos foi muito utilizada nesse trabalho, tanto para a deposição de um filme metálico para ser usado como catalisador na síntese dos nanofios de ZnO (capítulo 3), bem como na metalização dos contatos para as futuras medidas I-V do sensor.

Depois de selecionar as regiões dos contatos elétricos para a deposição dos nanofios, através de processos de micro-litografia, fazemos a deposição de filmes finos de metais. Nesta técnica, coloca-se o material a ser evaporado em uma barquinha metálica ou suspenso por um filamento de tungstênio dentro de um sistema de altovácuo (bomba mecânica e bomba difusora). O sistema de vácuo é utilizado com os objetivos de eliminar os gases que possam reagir com o material a ser evaporado, aumentar o livre caminho médio das moléculas, e diminuir a temperatura de ebulição dos materiais que são evaporados. A pressão de trabalho normalmente é da ordem de 10^{-6} Torr, o que garante uma boa limpeza do sistema. A barquinha (ou filamento) é aquecida através da passagem de uma corrente elétrica (efeito Joule) fundindo o metal fonte e fazendo com que ele evapore. O vapor é transportado da fonte até o substrato através da região de baixa pressão, e condensa sobre o substrato para formar o filme fino. Um esquema do sistema de evaporação térmica é apresentado na figura 4.8

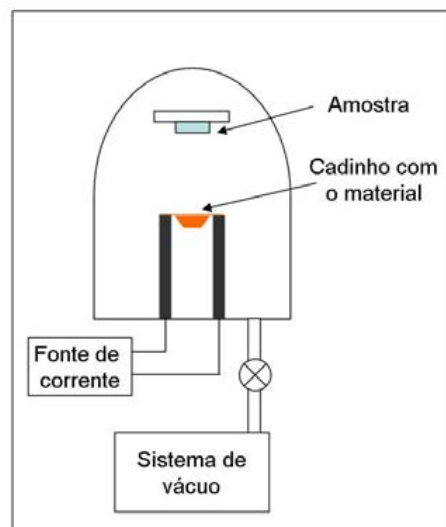


Figura 4.8- Esquema da evaporadora de metais do Laboratório de Microeletrônica da UFRGS.

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

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

5. Resultados e Discussões

Neste capítulo, iremos abordar os resultados obtidos até o momento, bem como as perspectivas de futuros trabalhos com o intuito de melhorar nossos resultados e/ou investigar outras características dos nanofios de ZnO. Até o presente momento, obtivemos a capacitação na síntese e caracterização estrutural de nanofios de ZnO em diferentes substratos, bem como desenvolvemos a técnica de litografia por microfeixe iônico para confecção de microcontatos elétricos (sensor) para posterior análise do comportamento resistivo dos fios em ambiente gasoso controlado.

5.1 Morfologia das nanoestruturas sintetizadas através do mecanismo VLS.

A morfologia dos nanofios e nanoestruturas crescidas utilizando diferentes condições de síntese foi investigada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (capítulo 4.1). Os resultados mostram o surgimento de quatro principais nanoestruturas obtidas pelo processo VLS: floresta de nanofios, espaguetti, folhas e nanoparedes, tal como apresentadas na figura 5.1.

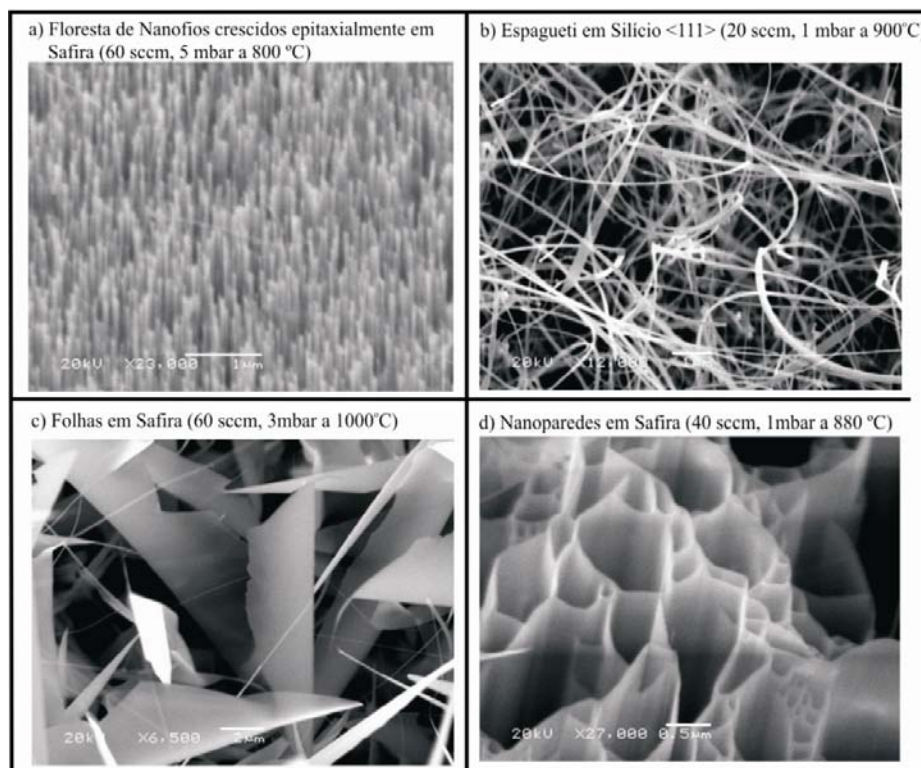


Figura 5.1- Nanoestruturas: (a) Floresta de nanofios de ZnO, (b) espaguetti de ZnO, (c) folhas de ZnO e (d) nanoparedes de ZnO.

Analisando as imagens da figura 5.1 observamos que obtemos 4 principais tipos de estruturas de ZnO: floresta de nanofios, espagueti, folhas e nanoparedes. Pela literatura identificamos algumas das aplicações e propriedades elétricas e ópticas das nanoestruturas sintetizadas.

A morfologia tipo floresta, apresenta uma grande densidade de nanofios sobre toda a área do substrato. O crescimento dos fios é epitaxial ao substrato de safira, favorecendo o crescimento de fios verticalmente alinhados, seguindo a orientação do plano c da safira. Os fios crescidos podem ser removidos do substrato e utilizados posteriormente para a confecção de transistores de efeito de campo e sensores, tal como pretendido por este trabalho. Esse tipo de estrutura com nanofios verticalmente alinhados também é muito útil em aplicações nas áreas de emissão de elétrons por campo, “field emission”. Utilizando técnicas de litografia, tal como por micro-feixe iônico, pode-se crescer fios verticalmente alinhados em regiões específicas, formando padrões úteis para o desenvolvimento de dispositivos emissores de elétrons. Tais estudos vêm sendo desenvolvidos no atual grupo de pesquisa, pelo mestrando João Wagner de Oliveira. Da mesma forma, nanofios individuais ou na forma de floresta podem ser muito bem empregados em dispositivos optoeletrônicos, pois possuem um gap largo e direto (3,37 eV) e uma alta energia de éxciton [15, 28], possibilitando a fabricação de heterojunções e nanolasers verticais.

As nanoparedes são estruturas planares crescidas em substrato de Safira (figura 5.1 (d)). O crescimento dessas estruturas é epitaxial ao substrato, orientando-se pelo plano c do mesmo. A diferença entre o crescimento de fios e paredes ainda não é bem compreendido, mas certamente as diferenças iniciam-se nos primeiros estágios de nucleação. Possíveis aumentos na velocidade inicial de crescimento, possibilitando a nucleação lateral podem explicar a formação de tal estrutura. As nanoparedes podem ser úteis em aplicações tais como conversão ou armazenamento de energia, bem como em dispositivos para armazenar dados (memórias) [29]. Entretanto, um conhecimento mais aprofundado no que se refere à síntese e utilização dessas estruturas ainda não foi devidamente explorado, apresentando somente dois trabalhos na literatura [30, 31]. Além do mais, o presente trabalho, assim como os reportados na literatura, apresentam a síntese dessas nanoparedes de ZnO sempre sobre substrato isolante de safira. Uma investigação mais detalhada do potencial crescimento dessas estruturas em substratos não isolantes, tais como o de Si <1,1,1>, pois sabemos que o Si nessa orientação

cristalina favorece o crescimento epitaxial de estruturas hexagonais como o ZnO, pode representar um avanço para a utilização destas nas aplicações sugeridas.

As morfologias de “folhas” e “spaghetti” são características de crescimentos rápidos em mais alta temperatura. Nessas condições as concentrações de vapor de Zn são maiores e a cinética de reações é acelerada, proporcionando crescimento desordenado, com nucleações secundárias. Nessas condições, o papel do substrato é minimizado, podendo-se obter tais estruturas sobre diferentes superfícies.

Nas duas próximas figuras (5.2 e 5.3) nos preocupamos em analisar as imagens de microscopia de estruturas crescidas em substratos de Si $\langle 1,0,0 \rangle$ e Si $\langle 1,1,1 \rangle$, mas destacando as condições para o crescimento de fios orientados ao substrato.

A figura 5.2 apresenta micrografias de diferentes amostras crescidas ao mesmo tempo, sob as mesmas condições de pressão, mesma quantidade da mistura de ZnO + C, porém sob diferentes temperaturas no reator. Essas amostras foram crescidas sobre Si $\langle 1,0,0 \rangle$ o qual, de acordo com os cálculos mostrados no capítulo 3, apresenta a maior diferença entre o parâmetro de rede do ZnO com relação a esta orientação. Contudo, o que podemos observar é que, mesmo em condições adversas com relação ao “*lattice mismatch*”, para determinadas faixas de temperatura é possível obter o crescimento de fios verticalmente orientados ao substrato. O que talvez seja significativo é que, aparentemente, os nanofios de melhor qualidade crescem em uma faixa mais estreita de temperatura (figura 5.2 (d) e (e)). Nos extremos, conforme mostra a figura 5.2, os nanofios apresentam um tamanho pequeno, bem como não estão bem formados apresentando, aparentemente, na imagem (a), um filme de ZnO.

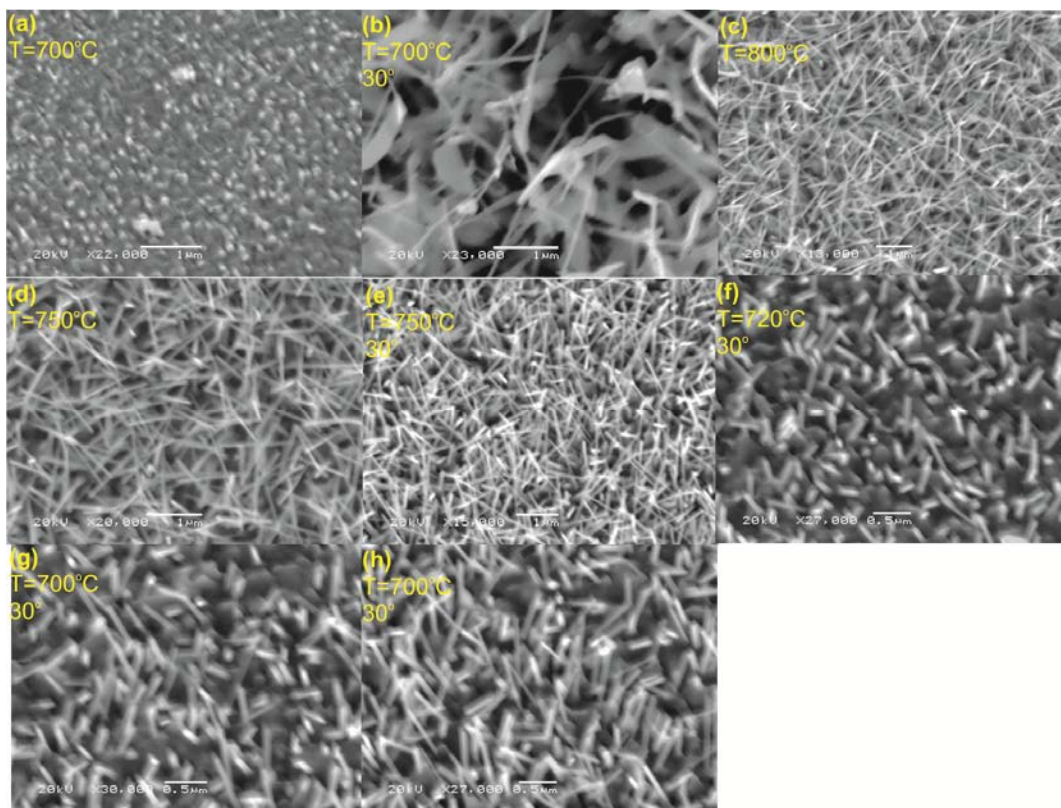


Figura 5.2- Micrografias de estruturas de ZnO crescidas sob as mesmas condições de pressão e quantidade da mistura ZnO + C, mas em temperaturas variadas ao longo do reator.

A figura 5.3 mostra os resultados de um experimento similar ao apresentado na figura anterior, porém, utilizando-se substratos de Si $\langle 1,1,1 \rangle$. Teoricamente, conforme calculado no capítulo 3, a diferença entre os parâmetros de rede entre o ZnO hexagonal e o Si $\langle 1,1,1 \rangle$ é menor, favorecendo o crescimento de cristais hexagonais em sua superfície.

Observando a figura 5.3, notamos que para o Si $\langle 1,1,1 \rangle$ é possível crescer fios com uma certa orientação em uma faixa razoavelmente homogênea de temperatura, fig. 5.3 (a) – (c). A partir de temperaturas mais elevadas, 850° C, observa-se o surgimento de pequenas “folhas” de ZnO no substrato. Embora não se tenha atingido um crescimento verticalmente alinhado como em substratos de safira, os nanofios crescidos nas regiões homogêneas parecem ter boa qualidade e podem ser utilizados para configuração do sensor a ser fabricado. O entendimento aprofundado dos processos que conduzem a um crescimento orientado dos fios ao substrato ainda não é totalmente compreendido. Defeitos originados nos primeiros estágios do crescimento podem ser importantes na evolução do sistema. Basicamente o que pode-se afirmar é que,

dependendo da pressão e fluxo de gás utilizados, existe uma faixa específica de temperatura na qual se obtém o nível correto de vapor de Zn e, portanto, o nível correto de supersaturação para proporcionar o crescimento de fios alinhados a um substrato propício. Fora dessa faixa de temperatura, teremos crescimento de fios semi-orientados ou estruturas tipo “folhas” como mostra em (f).

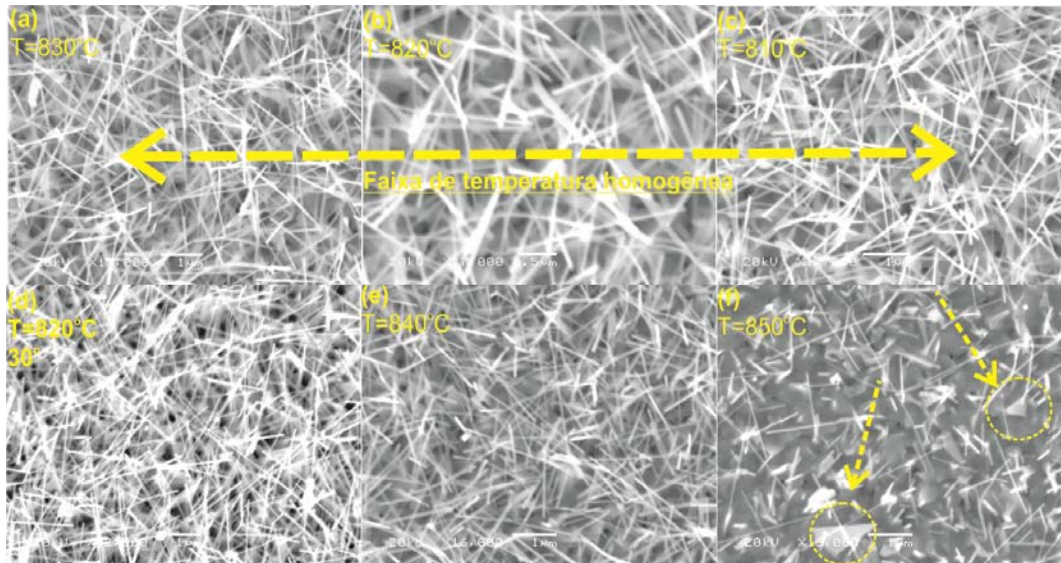


Figura 5.3- Sequência de imagens ordenadas pela temperatura mais baixa até a mais alta. Note que em (f) há a formação de folhas junto aos fios de ZnO.

5.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

As imagens de microscopia eletrônica de alta resolução foram realizadas no INMETRO (Rio de Janeiro) usando o microscópio TITAN[®]. A técnica de microscopia eletrônica de transmissão não foi descrita no capítulo 4 por se tratar de uma análise adicional realizada de forma não rotineira até o estágio atual do trabalho. Nesta etapa do trabalho, utilizou-se os dados de HRTEM afim de comprovar a qualidade cristalina dos nanofios crescidos.

A primeira imagem de alta resolução (figura 5.4) nos fornece algumas informações interessantes, mas primeiro iremos situar sobre a composição das imagens. Note que ela apresenta dois nanofios de ZnO dispostos transversais um ao outro. Ainda, o foco está no fio em que desenhamos a barra de comprimento.

Na região do foco, notamos que conseguimos observar a estrutura cristalina do respectivo nanofio e, consideramos ser um cristal de boa qualidade. Um dado que confirma isto é a imagem de difração de elétrons apresentada no canto inferior direito da imagem. Observa-se que os *spots* de difração estão bem arredondados, indicando que o cristal não possui muitos defeitos. Além disso, os *spots* de difração apresentam-se em configuração típica de uma estrutura hexagonal, conforme ilustrado na seção 2.1.

O diâmetro do fio é de aproximadamente 35 nm, estando em uma faixa bastante favorável a utilização deste em aplicações em nanosensoriamento, tal como explicado no capítulo 2.

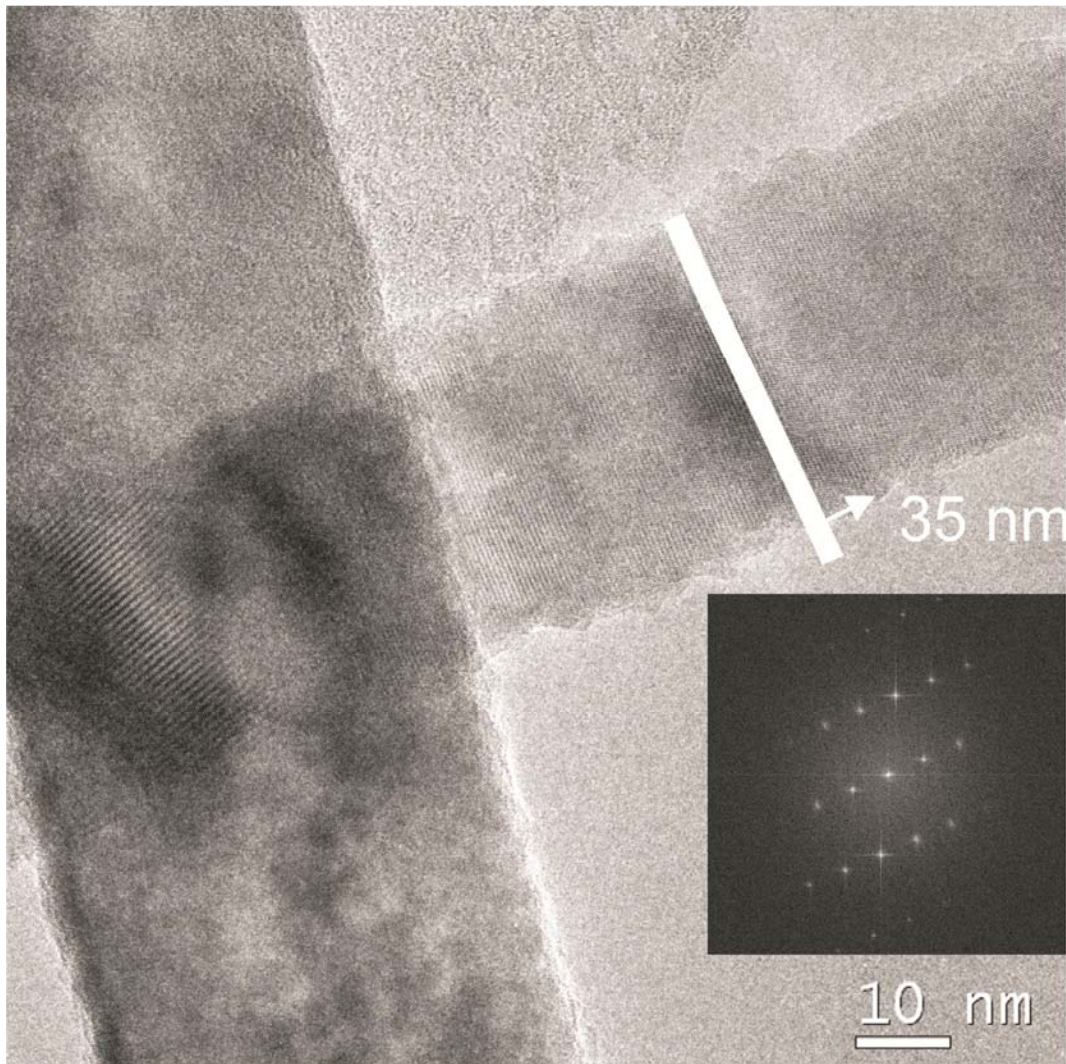


Figura 5.4- HRTEM de um fio individual crescido pelo processo explicado no capítulo 3. A imagem foi feita em um microscópio TITAN de 300 kV do INMETRO.

A figura 5.5 apresenta uma imagem de HRTEM da borda do nanofio em maior magnificação. Observa-se que os *spots* de difração da figura 5.5 coincidem com os da figura 5.4, confirmando a presença de uma rede hexagonal. Observando os planos cristalinos da estrutura, podemos inferir que são típicos de uma rede hexagonal, pois apresentam os planos dispostos em *zig-zag* (indicado no centro na figura).

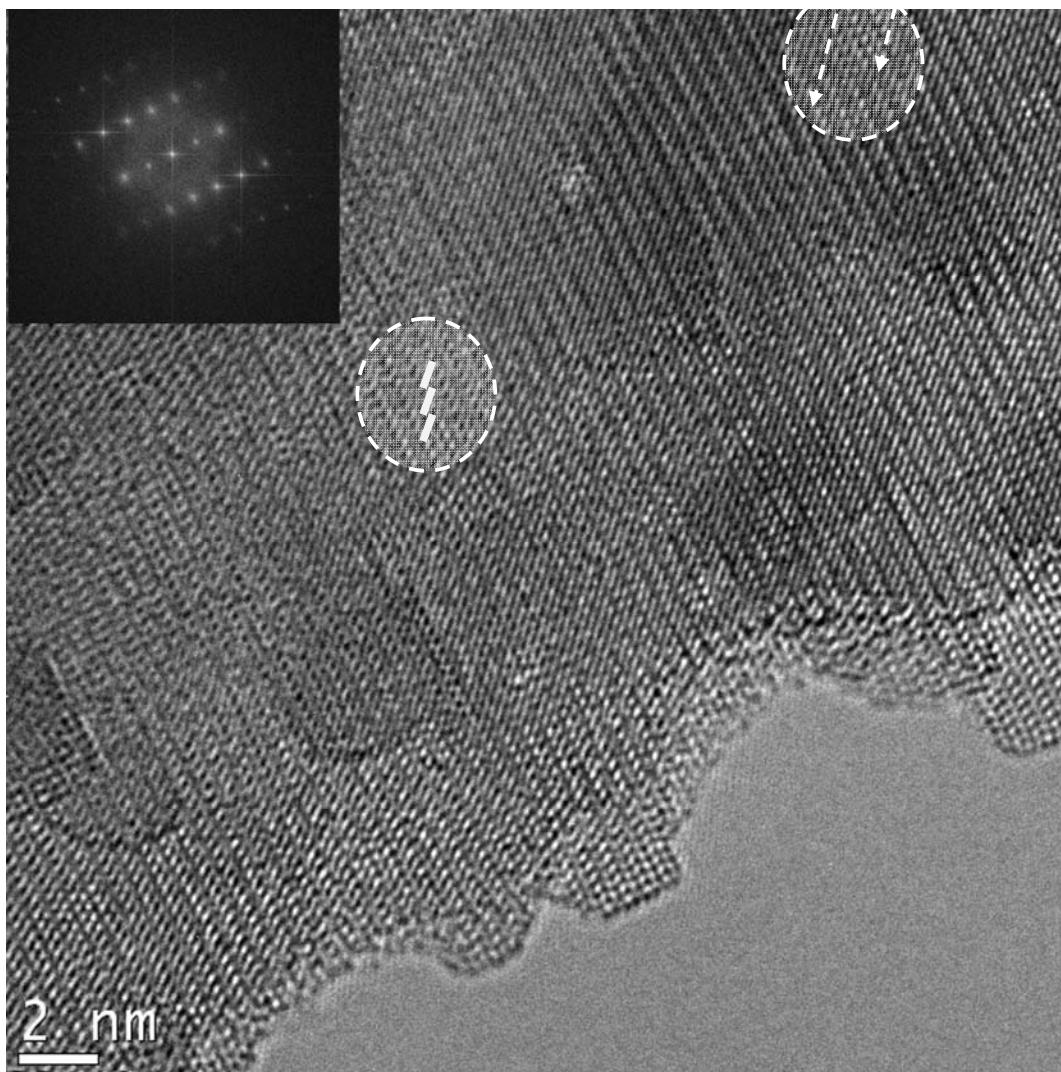


Figura 5.5- HRTEM de um fio individual crescido pelo processo explicado no capítulo 3. A imagem foi feita em um microscópio TITAN de 300 kV do INMETRO.

A partir da imagem em alta resolução, também é possível observarmos alguns defeitos de estruturas a nível atômico, tal como falhas de empilhamento (*stacking faults*), ocasionado por algum átomo ou átomos que não “obedeceram” a ordem da rede (setas acima).

Outra observação fundamental é a rugosidade acentuada na superfície do nanofio, mostrada na figura 5.5. Isto, dependendo das aplicações, pode ser um fator positivo, tal como para o uso dessas estruturas em nanosensoriamento, objetivo final deste trabalho. Um aumento na rugosidade do fio, acarreta em maior superfície de contato e maior sensibilidade e seletividade do material a diferentes substâncias adsorvidas.

5.3 Processo de Microfabricação

A etapa de microfabricação, desenvolvida junto aos Laboratórios de Microeletrônica e Implantação Iônica tem como meta a fabricação de dispositivo sensor à base de nanofios de ZnO. O ponto crucial dessa etapa foi o desenvolvimento e otimização da técnica de litografia por micro-feixe iônico, através do uso de máscaras de PMMA sobre substratos de Si com camada superficial isolante de SiO₂.

De modo geral, o trabalho apresentado propõe o desenvolvimento do sensor a partir do estudo de todas as etapas envolvidas, desde a síntese controlada de nanofios, passando pelo processo de preparação do substrato do sensor, contemplando a fabricação via litografia por micro-feixe iônico, bem como a disposição dos fios sobre os contatos elétricos e a medida em si da resistividade elétrica do sensor em ambientes gasosos controlados. Sendo a última etapa, plano de trabalho para o futuro Mestrado, junto ao curso de Pós-graduação em Física desta instituição.

A seguir, as principais etapas do processo de microfabricação do sensor são apresentadas:

a. Preparação substrato Si <100> para o nanosensor

Esta etapa consiste basicamente em 3 partes: limpeza dos substratos, crescimento de um óxido de silício (SiO₂) e deposição de um polímero, que será sensibilizado por feixe de íons no processo de litografia.

Apesar de usarmos o substrato apenas como base para o nosso nanosensor, a etapa de limpeza é de fundamental importância para retirar contaminantes e outras substâncias que venham a prejudicar a camada de SiO₂ que será crescida em seguida. Usaremos a limpeza padrão RCA e as limpezas 1 e 2 padrões em microeletrônica.

Após a limpeza, oxidamos termicamente de forma controlada o substrato de silício. A oxidação utilizada foi assistida por H₂O, afim de acelerar o processo. Para finalizar a preparação de amostras, depositamos em cima do SiO₂ um filme polimérico de polimetil-metacrilato (PMMA), com peso molecular de 950k u.m.a.e uma espessura de 80 nm. Nesta etapa utiliza-se o processo conhecido como *spin coating* a 4500 rpm, durante 45 s.

b. Litografia por micro-feixe de íons (H⁺)

Usando um padrão (*pattern*) desenhado em um software gráfico, podemos fazer com que o micro-feixe (uma das linhas do Implantador Iônico Tandetrom do Laboratório de Implantação da UFRGS) incida na amostra e sensibilize (altere o peso molecular do PMMA) as regiões do polímero definidas no desenho (fig. 5.4). As dimensões do feixe de prótons utilizadas podem ser variadas. Neste trabalho utilizou-se um feixe de aproximadamente 2 μm e uma dose de irradiação, ou seja, acúmulo de cargas por área dado de $0,1\text{pC}/\text{m}^2$, sendo a dose mais indicada para irradiar o PMMA.

c. *Lift off* 1- revelação da etapa de litografia

Após o micro-feixe incidir na amostra, precisamos certificar-nos se a etapa anterior foi bem sucedida. Para isto, mergulhamos a amostra em um solvente (água e álcool isopropílico) com a finalidade de remover a parte do polímero que foi exposta ao feixe. O revelador irá dissolver as regiões com menor peso molecular, as regiões danificadas pelo feixe incidente de prótons. Conseguimos visualizar esta etapa em um microscópio óptico (fig. 5.5).

Para evitar problemas futuros na retirada da máscara (polímero), é importante realizarmos um ataque químico usando ácido fluorídrico (HF) 1%. Isso ocasiona um *overcut* no óxido de silício, fazendo com que haja um espaço entre a máscara e o SiO_2 que, futuramente, será importante para a sua retirada com acetona, através do processo conhecido como *lift off*.

d. *Lift off* 2- evaporação térmica de Ouro

Esta etapa do processo usa uma evaporadora térmica do Laboratório de Microeletrônica da UFRGS para depositar os contatos de ouro. O processo ocorre em altovácuo de $\sim 10^{-6}$ Torr em uma câmara, dentro da qual aplica-se uma diferença de potencial entre dois eletrodos conectados a um cadinho de Molibidênio. O ouro dentro do cadinho é, então, aquecido e sublimado sobre a amostra. Nesta etapa, deposita-se uma camada de aproximadamente 40 nm de Au, suficiente para obtermos contato ôhmico.

e. *Lift off* 3- retirada da máscara polimérica

O processo de “lift-off” é responsável por retirar a máscara polimérica e, conseqüentemente, retirar o ouro depositado acima da máscara, que é indesejado para o nosso objetivo de fabricar o nanosensor. Tal processo é realizado em banho de acetona, podendo ser assistido por banho em ultra-som. Após essa etapa, o que resta, portanto, é somente o metal acima do óxido de silício nas regiões expostas pela litografia (fig. 5.5).

f. Deposição dos nanofios de ZnO

Para finalizar, os nanofios crescidos são removidos mecanicamente do substrato e dispersos em álcool isopropílico com assistência de ultrassom. Foram utilizados os melhores fios das figuras 5.2 e 5.3. Após, os fios são dispersos em cima da superfície do sensor, elaborado através das etapas descritas anteriormente.

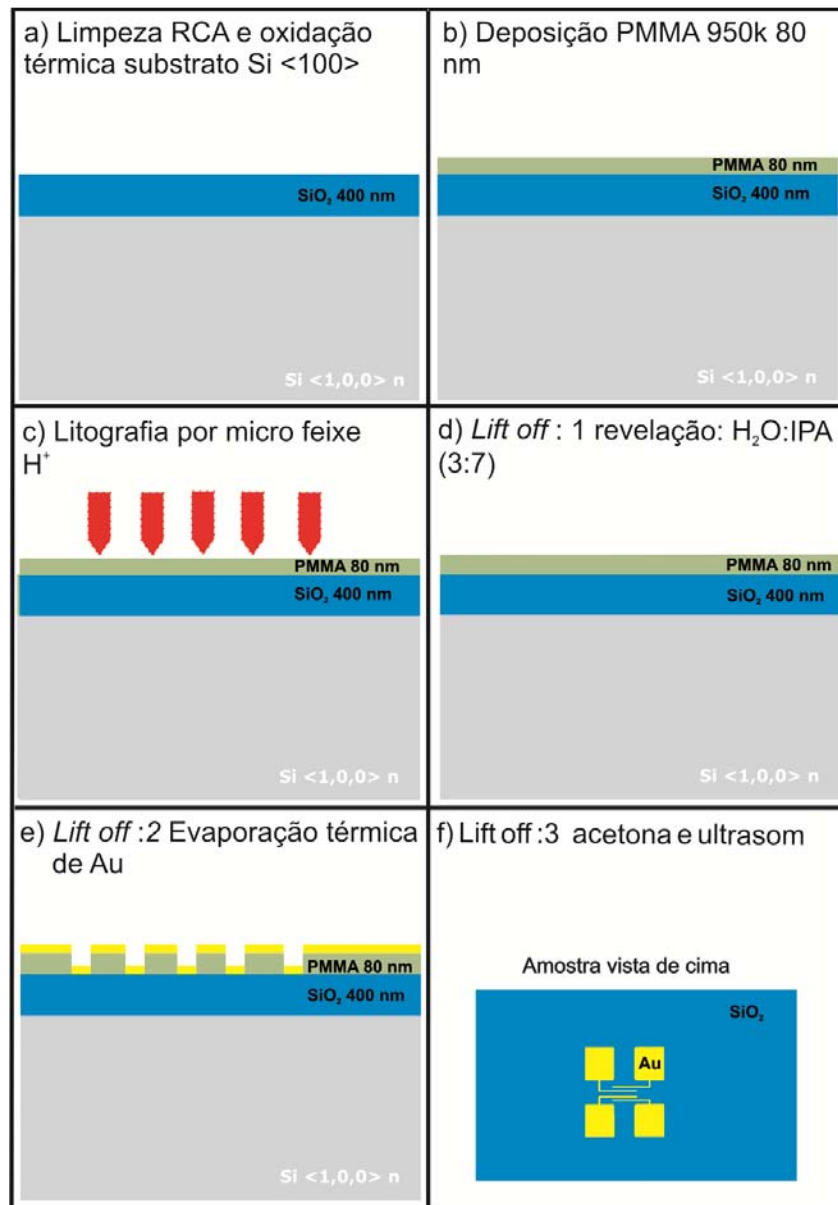


Figura 5.4- Esquema do processo de Microfabricação realizado pelo grupo adaptado da literatura. Passos de (a) até (f) foram realizados no Laboratório de Microeletrônica da UFRGS, menos a etapa (c) que foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

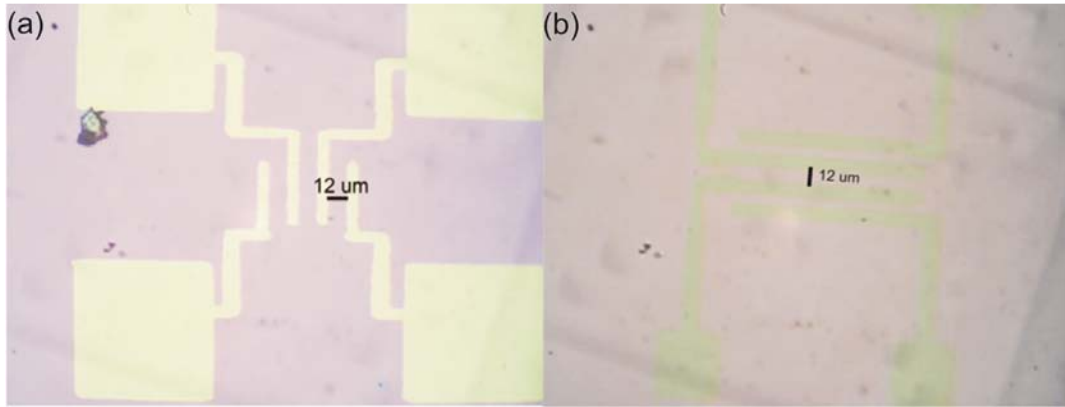


Figura 5.5- *Lift off*: (a) resultado da exposição da amostra ao feixe de prótons seguida de revelação e (b) resultado da evaporação térmica de Au e retirada da máscara ficando apenas os contatos de Au.

6 Conclusões e Perspectivas

Pretendemos, portanto, desenvolver um dispositivo que seja capaz de detectar substâncias ínfimas em um ambiente inerte de Nitrogênio, por exemplo. A nossa proposta é fazer as medidas elétricas I-V e monitorar em tempo real a mudança da resistência do fio com a introdução de gases que possam reagir quimicamente na superfície. Mostramos no apêndice um esquema da câmara que estamos fabricando para a realização dessas medidas.

Embora já existam algumas medidas I-V na literatura, podemos explorar a utilização do sensor em ambiente similar a nossa atmosfera (oxigênio e nitrogênio), introduzindo, quando desejado, o gás a ser monitorado e usando somente um tipo de nanofio de óxido metálico (ZnO). Tal perspectiva é desafiadora, pois acreditamos que teremos uma competição entre moléculas oxidantes e redutoras. Até o presente momento, não existe um estudo com essa abordagem na literatura, podendo ser um diferencial de nosso trabalho.

Em relação as etapas já concluídas, podemos inicialmente concluir que os nanofios sintetizados pelo grupo são de qualidade similar ou superior ao dos apresentados na literatura. Também é importante destacar que o método de crescimento utilizado é simples e de baixo custo, quando comparado com métodos tais como MBE, cuja difusão neste área é bastante elevada. Embora métodos tal como o MBE apresentem deposição por camada atômica, ATL (*Atomic Layer Deposition*), e, portanto estruturas de ótima cristalinidade, o custo associado, na faixa de U\$ 1-2 milhões de dólares, e a freqüente utilização de gases venenosos, torna-o desfavorável quando comparado a síntese de cristais de ZnO de alta cristalinidade obtida através do método VLS em nosso grupo.

As etapas de microfabricação, através do uso de litografia por microfeixe iônico, foram bem sucedidas. As variáveis envolvidas no processo de litografia foram otimizadas e os resultados mostraram a viabilidade da confecção de contatos metálicos através das etapas desenvolvidas neste trabalho.

Além disso, temos como perspectiva futura a análise da interface das nanoestruturas crescidas com o substrato, através da continuidade das análise de

HRTEM. Isso será importante para se entender os defeitos existentes no processo de crescimento e obtermos um maior controle do mesmo.

Com relação à técnica de crescimento, ainda pretendemos realizar experimentos em outros substratos, tal como o SiC, sintetizado no laboratório de Microeletrônica e Implantação Iônica pelos pesquisadores Rogério Maltez e Roberto M. Reis, através da técnica de implantação de carbono em silício e SiMOX.

Por fim, estudos envolvendo a dopagem tipo p dos nanofios de ZnO podem representar avanços importantes na utilização desses em diversas aplicações, inclusive na própria modulação de sensibilidade dos sensores. Neste sentido, a dopagem ainda representa uma grande motivação atual, muito pelo fato da dificuldade em ativar os sítios dopantes.

Referências

- [1] JAGADISH, C., PEARTON, S. J. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications. Amsterdam: *Elsevier*, 2006.
- [2] The International Technology Roadmap for Semiconductors, Semiconductor Industry Assoc., International SEMATECH, Austin, TX (2005).
- [3] CHEN, Z. H., JIE, J. S., LUO, L. B., WANG, H., LEE, C. S., LEE, S. T., Applications of silicon nanowires functionalized with palladium nanoparticles in hydrogen sensors. *Nanotechnology*, v.18, p. 345-502, 2007.
- [4] WAN, Q., LI, Q. H., CHEN, Y. J., WANG, T. H., HE, X. L., LI, J. P., LIN, C. L., Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Appl. Phys. Lett.*, v. 84, p. 3654, 2004.
- [5] HAHM, J., LIEBER, C. M., Direct ultrasensitive electrical detection of dna and dna sequence variations using nanowire nanosensors. *Nano Letters*, v. 4, p. 51, 2004.
- [6] MORKOÇ, H., ÖZGÜR, Ü. Zinc Oxide: Fundamentals Materials and Device Technology. Weinheim: *WILEY-VHC*, 2009.
- [7].VOGEL, D., KRÜGER, P., POLLMANN, J. *Phys. Rev. B*, V. 52, R14316 (1995).
- [8] BRENNAN, K. F. The Physics of Semiconductors: With Applications to Optoelectronic Devices. Cambridge: *Cambridge University Press*, 1999.
- [9] KITTEL, C.. Introduction to Solid State Physics. Hoboken: *John Wiley & Sons*, 2005.
- [10] KOLMAKOV, A., MOSKOVITS, A. Chemical Sensing and Catalyst by One_Dimensional Metal-Oxide Nanostructures, *Ann. Rev. Mater. Res.* v. 34, p.151-180 2004.
- [11] LI, C., ZHANG, D., LIU, X., HAN, S., TANG, T., ZHOU, C. In₂O₃ nanowires as chemical sensors. *Journal of Applied Physics*, v. 82, n. 10, p. 1613-1615, 2003.
- [12] PARK, W., YI, G. C., KIM, M., PENNYCOOK, S. J. Quantum Confinement observed in ZnO/ZnMg nanorod heterostructures. *Advanced Materials.*, V. 15, p. 526-529.

- [13] BARSAN, N., WEIMAR, U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. *Journal of Electroceramics*. V. 7, p. 143-167, 2001.
- [14] KOLMAKOV, A., ZHANG, Y. CHENG, G, MOSKOVITS, M. Detection of CO and O₂ Using Tin Oxide Nanowire Sensors. *Advanced Materials*. V. 15, p. 997-1000, 2003.
- [15] HEO, Y.W., NORTON, D.P., TIEN, L.C., KWON, Y., KANG, B.S., REN, F., PEARTON, S.J., LAROCHE, J.R. ZnO nanowire growth and devices. *Mat. Sci, and Eng. R*, v.47, p.1-47, 2004.
- [16] WAGNER , R.S., ELLIS, W.C. Vapor-Liquid-Solid Mecanism of Single Cristal Growth. *Appl. Phys. Lett.* V. 4, p. 89-90, 1964.
- [17] CAO, G. Nanostructures & Nanomaterials. London, UK: *Imperial College Press*, 2004.
- [18] DALAL, S. H., BAPTISTA, D. L., TEO, K. B. K., LACERDA, R. G., JEFFERSON, D. A., MILNE, W. I., Controllable Growth of Vertically Aligned Zinc Oxide Nanowires Using Vapour Deposition,. *Nanotechnology*, v.17, p.4811, 2006.
- [19] LU, J. G., CHANG, P., FAN, Z. Quasi-one dimensional metal oxides materials- Synthesis, properties and applications. *Mat. Sci, and Eng. R* , v.52, p. 49-91, 2006.
- [20] MORKOÇ, H., STRITE, S., GAO, G. B., LIN, M. E., SVERDLOV, B., BURNS, M.. Large-band-gap SIC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device Technologies. *J. Appl. Phys.*, V. 76, p. 1363-1398, 1994.
- [21] NIKOOBAKHT, B., EUSTIS, S., HERZING, A. Strain-Driven Growth of Zinc Oxide Nanowires on Sapphire: Transition from Horizontal to Standing Growth. *J. Phys. Chem. C* ,v. 113, p. 7031–7037, 2009.
- [22] WU, Y.Y., YANG, P.D. Direct observation of vapor–liquid–solid nanowire growth. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 123, p. 3165, 2001.
- [23] GOLDSTEIN, J. I, NEWBURRY, D. E; ECHLIN, P., JOY, D. C, FIORI, C., LIFSHIN, E. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. New York ; London: *Plenum Press*, 1981.
- [24] Java Applet. Acesso em 02 de Outubro de 2009. Disponível em, http://www.matter.org.uk/tem/electron_scattering.htm.

- [25] GONÇALVES, A. M. B. Síntese de Nanofios de Óxido de Cobre (CuO) e Fabricação de Nanodispositivos. Dissertação (Mestrado em Física)- UFMG, Belo Horizonte. 2008.
- [26] MALISKA, A. M. Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise. Universidade Federal Santa Catarina.
- [27] COSTNER, E. A., LIN, M. W., JEN, W., WILSON, C. G. Nanoimprint Lithography Materials Development for Semiconductor Device Fabrication, *Ann. Rev. Mater. Res.*, v. 39, p.155-180, 2009.
- [28] LIAO, Z., ZHANG, H., ZHOU, Y., XU, J., ZHANG, J., YU, D. Surface effects on photoluminescence of single ZnO nanowires, *Physics Letters A*, v. 372, p. 4505-4509, 2009.
- [29] NG, H. T., LI J., SMITH, M. K., NGUYEN, P., CASSELL, I., HAN, J., MEYYAPPAN, M. Growth of Epitaxial Nanowires at the Junctions of Nanowalls. *Science*, v. 300, p. 1249, 2003
- [30] XU, C., KIM, M., CHUNG, S., KIM, D. The growth and optical properties of ZnO nanowires at the junctions of nanowalls. *Solid State Communications*, v. 132, p. 837-840, 2004.
- [31] LAO, J. Y., HUANG, J. Y., WANG, D. Z., REN, Z. F., STEEVES, D., KIMBALL, B., PORTER, W. ZnO Nanowalls. *Applied Physics A*, v. 78, p. 539-542. 2004.