

APLICAÇÃO DE AFM CONDUTIVO EM DISPOSITIVOS DE NANOTUBOS DE CARBONO MULTICAMADAS

Rodrigo Queiros de Almeida¹; José Valdenir da Silveira²; Eduardo Bedê Barros³;

¹Universidade Federal do Ceará – UFC, rodrigo@fisica.ufc.br

²Universidade Federal do Ceará – UFC, jvaldenirs@fisica.ufc.br

³Universidade Federal do Ceará – UFC, ebarros@fisica.ufc.br

Resumo do artigo: Os Nanotubos de Carbono (CNTs), uma das formas alotrópicas do carbono, assim como o grafeno e os fulerenos, possuem propriedades físicas e estruturais singulares que as tornam únicas, despertando grande interesse na comunidade científica. Pode-se definir um nanotubo de carbono como sendo uma porção de uma folha de grafeno enrolada em forma cilíndrica, com uma simetria axial em torno do seu eixo. Desde as primeiras observações dos CNTs em 1991 até hoje, amostras desse material foram submetidas a uma infinidade de medidas relacionadas às suas propriedades eletrônicas, onde se buscou controlar e analisar a influência do ambiente, do substrato, da temperatura, da síntese, entre outros aspectos, no transporte eletrônico. A alta mobilidade dos portadores de carga nos CNTs foi um dos fatores, dentre vários outros, que empolgaram cientistas do mundo todo a realizarem experimentos que elucidassem suas propriedades de transporte. Nesse aspecto, o AFM condutivo, ou CAFM, torna-se uma ferramenta viável no estudo das propriedades de transporte eletrônico em dispositivos baseados em nanotubos de carbono. Portanto, nesse trabalho teve o objetivo de analisar a resposta eletrônica em dispositivos de CNT multicamadas com o uso da técnica de microscopia de força atômica no modo condutivo. Os resultados das medidas elétricas feitas nos dispositivos de CNTs, realizadas em uma estação de ponta de prova construída no próprio laboratório, onde foram aplicadas tensões de porta (gate) na base do dispositivo, mostram uma potencial aplicação dos CNTs em Transistores de Efeito de Campo (FET), uma vez que as amostras medidas apresentaram um comportamento semicondutor com simetria de corrente para tensão direta e reversa, além de uma alta condutividade elétrica.

Palavras-chave: Microscopia, CAFM, Nanotubos de Carbono, Estação de Ponta, Nanodipositivos.

- Introdução

Existe um consenso na comunidade científica e industrial de dispositivos eletrônicos, de que o aumento da performance de dispositivos baseados no silício e em semicondutores do grupo III-V, como o arseneto de gálio (GaAs), nitreto de gálio (GaN), entre outros, estão se aproximando dos limites de atuação. Dessa forma, a inserção de novos materiais em dispositivos eletrônicos tem sido intensamente investigada como uma forma de se obter alternativas aos semicondutores convencionais, abrindo margem para pesquisas de materiais bidimensionados, como grafeno e MoS₂, e em novas áreas de transporte de dados, como a fotônica e a spintrônica.

Desde sua descoberta em 2004, o grafeno tem sido extremamente explorado e submetido a aplicações em dispositivos eletrônicos, principalmente em transistores de efeito de campo (FET). Toda essa “*gold rush*” do grafeno surgiu devido suas propriedades eletrônicas e estruturais singulares, dentre as quais se destacam a sua excelente mobilidade de portadores de cargas, flexibilidade, transparência e estabilidade química (Geim, 2007).

Os Nanotubos de Carbono (CNTs - *Carbon Nanotubes*), junto com o grafeno e os fullerenos, são uma das formas alotrópicas do carbono que possuem hibridização sp². Pode-se definir um nanotubo de carbono como sendo uma porção de uma folha de grafeno enrolada em forma cilíndrica, com uma simetria axial (Saito, 2007). Dessa forma, os CNTs foram observados e estudados (de forma detalhada), pela primeira vez, nos Laboratórios NEC em Tsukuba, no Japão, por S. Iijima em 1991 usando um Microscópio Eletrônico de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) (Iijima, 1991).

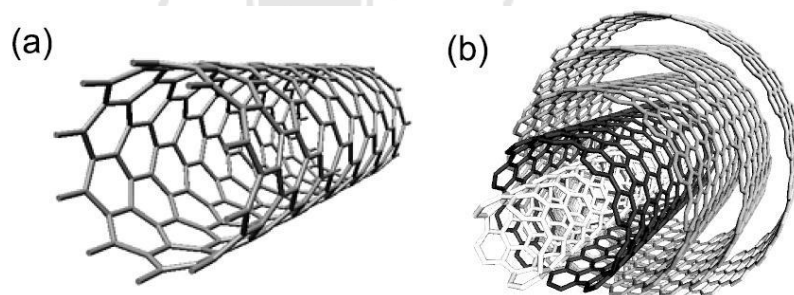


Figura 1 - Os nanotubos de carbono podem ser do tipo (a) parede simples (SWCNT) ou (b) paredes múltiplas (MWCNT) (Dresselhaus, 2001).

Os CNTs são considerados como estruturas quase unidimensionais (1D) por possuir um diâmetro muito menor do que seu comprimento, daí eles serem classificados como fios quânticos. Em geral, os CNTs podem ser classificados

quanto a espessura das paredes em duas classes: os constituídos por apenas uma camada de grafeno, os quais são denominados Nanotubos de Carbono de Parede Simples (SWCNTs - *Single Wall Carbon Nanotubes*) e os compostos por várias camadas concêntricas, chamados de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNTs - *Multi Wall Carbon Nanotubes*), como se pode observar na Figura 1. As propriedades dos CNTs dependem diretamente da forma como a folha de grafeno se enrola levando a diferentes simetrias e, quanto a sua estrutura eletrônica, são classificados em metálicos ou semicondutores (Dresselhaus, 2001).

A realização de experimentos e o uso de técnicas de microscopia, em especial a Microscopia de Força Atômica (AFM - do inglês *Atomic Force Microscope*), são essenciais para a obtenção das propriedades mecânicas e eletrônicas das estruturas de carbono, tendo como destaque os CNTs e os grafenos. A microscopia de força atômica em modo condutivo (CAFM, do inglês *Conducting Atomic Force Microscopy*) é uma técnica de detecção de corrente elétrica para caracterização da variação de condutividade na superfície de materiais. Essa técnica permite o mapeamento simultâneo da topografia e da distribuição de corrente na superfície de uma amostra. É uma medida útil numa vasta variedade de aplicações, incluindo a caracterização de materiais dielétricos, filmes finos, filmes ferroelétricos, nanotubos, polímeros condutores, entre outros.

Nesse contexto, esse trabalho propõe o estudo das propriedades de transporte eletrônico, em dispositivos fabricados à base de nanotubos de carbono, a partir da técnica de CAFM, tendo como objetivo, uma melhor compreensão da condução elétrica desses materiais, possibilitando a sua aplicação na área da nanoeletrônica. Essa técnica foi utilizada por ser amplamente aplicada na determinação da morfologia, condutividade e distribuição de dopantes moleculares nanoestruturas, por exemplo. Por fim, o trabalho propõe, também, a apresentação e utilização de uma estação de ponta de prova portátil fabricada no próprio laboratório, como ferramenta de pré-teste nas medidas elétricas dos nanodispositivos.

- Metodologia

Os dispositivos adquiridos foram produzidos por litografia ótica, tendo os nanotubos multicamadas sido depositados por dieletroforese (DEF), no Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da Universidade de Campinas, como pode ser observado na Figura 2.

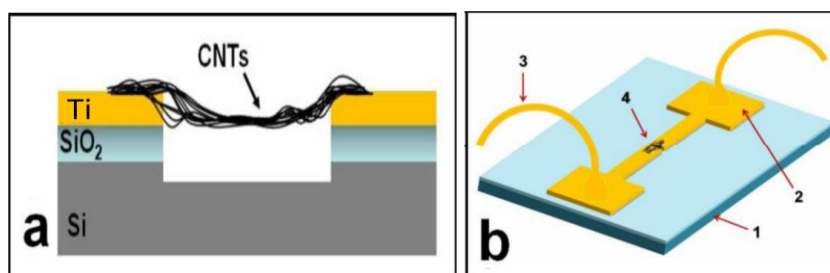


Figura 2- (a) Desenho esquemático do dispositivo baseado em nanoestruturas de carbono (CNT). (a) Visão geral do dispositivo, mostrando o substrato de silício oxidado (1), os eletrodos padronizados de titânio (2), as conexões elétricas (3), e nanotubos de carbono depositados por DEP sobre o *gap* (4).

No intuito de dar celeridade à caracterização elétrica das amostras, foi desenvolvida no Laboratório de Microscopia Avançada (LMA) do departamento de Física da UFC, uma Estação de Ponta de Prova (EPP). A EPP é um equipamento auxiliar utilizado na caracterização de dispositivos eletrônicos, que possibilita a medição de grandezas como: corrente, tensão, potência e resistência. As ponteiros ou pontas de prova são montadas em micromanipuladores, que permitem que as pontas se movimentem nos eixos X,Y e Z. O posicionamento das pontas é realizado com o auxílio de um microscópio óptico. Pela Figura 3, vemos uma EPP de duas pontas de tungstênio conectadas sobre os contatos metálicos de um dos dispositivos eletrônicos (Figura 3(a)). O gerador de tensão utilizado foi o da marca Keithley, modelo 2612B com dois canais (A e B) independentes, o que possibilita futuras medidas elétricas de quatro pontas.

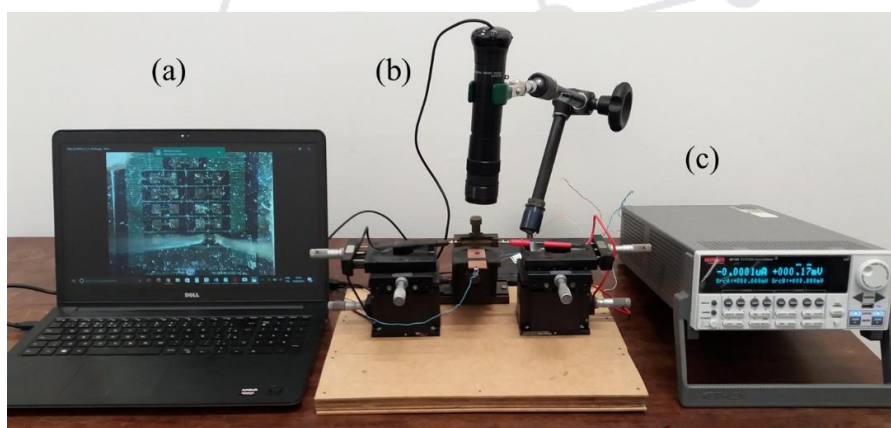


Figura 3 - Imagem do conjunto de instrumentos para medidas elétricas. (a) A superfície do dispositivo pode ser acompanhada pelo monitor em tempo real. (b) Uma estação de ponta de prova, operando com duas pontas de tungstênio conectadas aos microposicionadores (X,Y e Z). (c) As voltagens são aplicadas a partir de um gerador de tensão conectado à estação.

Este equipamento foi montado para se fazer medições preliminares nos dispositivos eletrônicos, antes que esses fossem analisados por CAFM, pois tal medida requer um aparato instrumental bem mais rebuscado, o que acarretaria em um desperdício desnecessário de tempo, de material e dos instrumentos.

Após os testes nos dispositivos na estação de ponta, seguiu-se para as medidas no AFM. Assim, a Microscopia de Força Atômica faz parte de um conjunto de técnicas chamadas Microscopia de Varredura por Sonda, ou SPM (do inglês *Scanning Probe Microscopy*). A imagem gerada, a partir do uso do Microscópio de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscope*), é resultado da interação das forças entre a superfície da amostra e uma ponta presa na extremidade livre de um braço (*cantilever*). A sonda é movida lentamente através da superfície ao mesmo tempo em que a força resultante, entre a ponta e a superfície, é monitorada pelo sistema de realimentação (*feedback*), que pode elevar ou baixar a sonda, de modo a manter esta força sempre constante, e assim, um perfil da superfície é produzido na forma de um mapa de superfície gerado pelo software (Daintith, 2009).

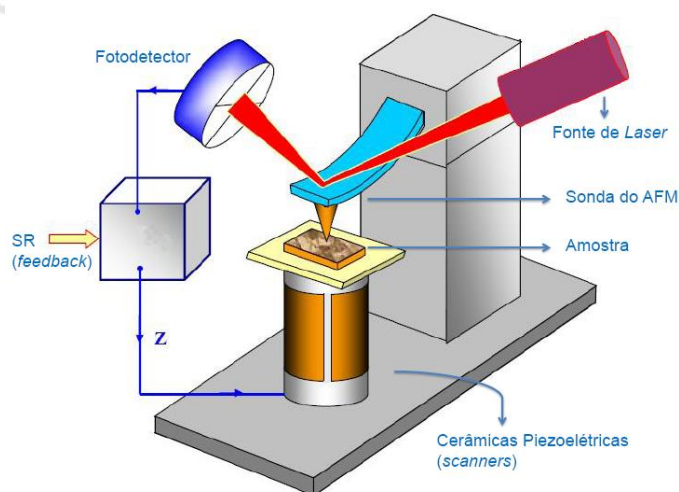


Figura 4 - Ilustração simplificada de um Microscópio de Força Atômica. Adaptado de: (Mironov, 2004).

O funcionamento do AFM é baseado na seguinte configuração: Uma fonte de laser é ligada e direcionada na região do *cantilever* logo acima da ponta. A partir daí, o laser é refletido e atinge o fotodetector (fotodiodo), o qual converte o sinal luminoso em sinal elétrico, fazendo com que o sistema de realimentação mantenha a interação ponta-amostra constante, como mostra a Figura 4. Após ser determinado a região de varredura, a ponta é aproximada em direção à amostra até que haja o contato com a superfície. Devido a topografia irregular da amostra e, a medida que a ponta varre a superfície, o

cantilever vai sofrendo deflexões sucessivas de modo a variar a direção do feixe de laser no fotodetector. A partir daí, os dados elétricos são monitorados pelo sistema de *feedback* que controla os movimentos do *scanner* que, nesse caso, mantém a força constante no ponta-amostra. Dessa forma, os movimentos verticais do *scanner* serão armazenados pelo *software* e convertidos em uma imagem topográfica da superfície do material em estudo.

Contudo, além das propriedades mecânicas e topológicas dos materiais que essa técnica fornece, pode-se ajustar o AFM para que várias outras grandezas físicas possam ser medidas e analisadas, revelando informações fundamentais desses materiais, como as propriedades elétricas e magnéticas na superfície de uma amostra, por exemplo. O CAFM é uma técnica de detecção de corrente elétrica, utilizada na caracterização da variação de condutividade elétrica na superfície dos materiais. De modo geral, essa técnica permite medir a corrente I que passa através de uma ponta e uma amostra em um microscópio de força atômica, a partir de uma voltagem V aplicada na amostra. Além do mais, essa técnica possibilita o mapeamento simultâneo da topografia e da distribuição de corrente na superfície de uma amostra. Assim, é possível obter um mapa de corrente elétrica de uma superfície para uma dada tensão, fornecendo a informação da condutividade da amostra nessa região, ou, então, medir o espectro de corrente-voltagem de pontos pré-definidos pelo usuário, sendo possível gerar uma matriz de $n \times n$ pontos sobre a amostra.

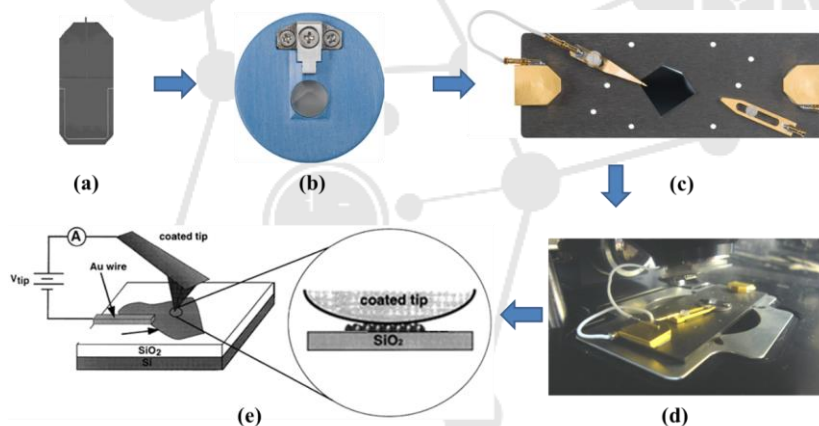


Figura 5 - Configuração de uma medida de CAFM: (a) sonda, (b) suporte da sonda, (c) suporte da amostra (contato elétrico), (d) montagem dos instrumentos, (e) esquema de medida de CAFM.

Na Figura 5, estão apresentados os componentes básicos de uma medida de CAFM em uma amostra. Na medida de CAFM, o suporte da sonda pode aplicar uma voltagem em uma amostra eletricamente isolada. Essa voltagem é

controlada pelo software e o sinal elétrico é transmitido por um fio estreito conectado à amostra (Figura 5 (c)). Assim, o sistema eletrônico (*onboard*) do suporte da sonda mantém a ponta em aterramento virtual e mede a corrente que flui entre a ponta e a amostra através de um amplificador de transimpedância de baixo ruído (conversor de corrente em voltagem) construído dentro do suporte (*cantilever*). O equipamento utilizado na pesquisa foi da marca Asylum Research, modelo MFP – 3D, usando pontas metálica de Pt/Ir.

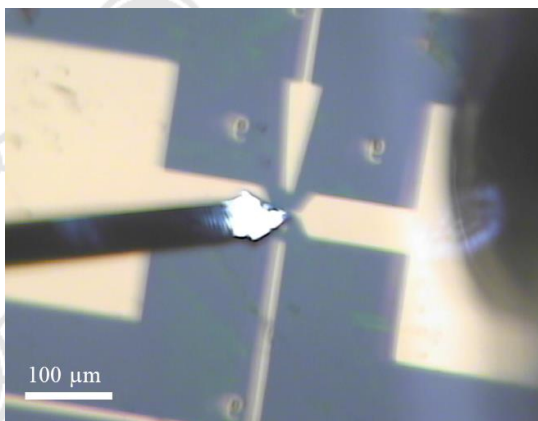


Figura 6 - Imagem de microscopia ótica obtida durante uma medida de CAFM. Pela imagem é possível observar o contato fixo sobre um dos *pads* do dispositivo (lado direito) e a sonda posicionada sobre uma região determinada da amostra (lado esquerdo).

Nessa configuração usual, a ponta assume o papel de fonte (S) e o contato fixo de dreno (D). Para isso, é necessário conectar-se um contato metálico fixo em um dos *pads* metálicos do dispositivo e posicionar a sonda na região onde se quer analisar, como se vê na Figura (6). Assim, se a ponta estiver em contato com o dispositivo, uma corrente elétrica poderá ser estabelecida ao longo dos CNTs, caso uma tensão elétrica seja aplicada entre a ponta e o contato fixo. Dessa forma, é possível analisar a imagem de corrente que flui na superfície dos CNT e correlacionar a possíveis defeitos estruturais observadas na imagem de topografia, que eventualmente possam causar mudanças na intensidade do sinal de corrente.

- Resultados e Discussão

Por microscopia eletrônica é possível ver os nanotubos de carbono cruzando os contatos metálicos constituídos de titânio, como vemos na Figura (7). Pela imagem, vemos *bundles* suspensos sobre uma trincheira, conectando os terminais (S) e (D).

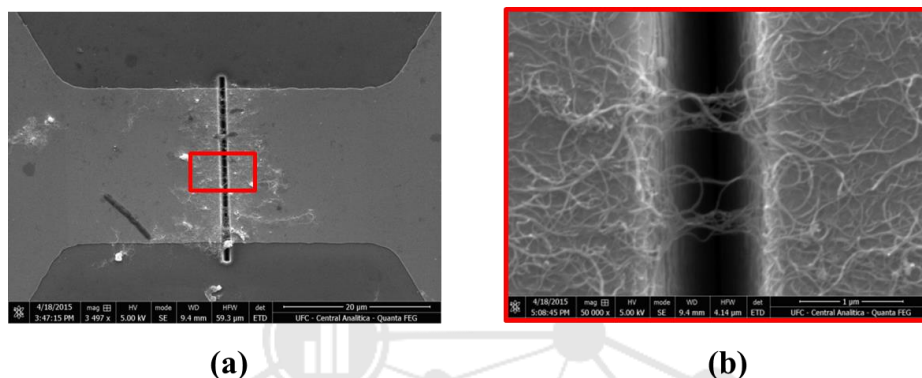


Figura 7 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura em dispositivos de nanotubos de carbono. Na imagem é possível visualizar os nanotubos suspensos conectando os contatos de titânio.

As medidas de $I \times V$ foram realizadas nos dispositivos de nanotubos de multicamada (MWCNT), os quais mostraram, de modo geral, um caráter elétrico de uma mistura entre nanotubos metálicos e semicondutores. Para pequenos valores de tensão, a corrente segue somente pelos metálicos, tendo uma resistência grande, porém finita. Quando a tensão aumenta, os nanotubos semicondutores passam a poder conduzir também, aumentando a corrente de forma não linear. Todas as medidas foram realizadas em atmosfera ambiente. No dispositivo da Figura 8, foram aplicadas tensões de -2 V até 2 V , e adquiridas correntes da ordem de $-40 \mu\text{A}$ até $40 \mu\text{A}$, respectivamente

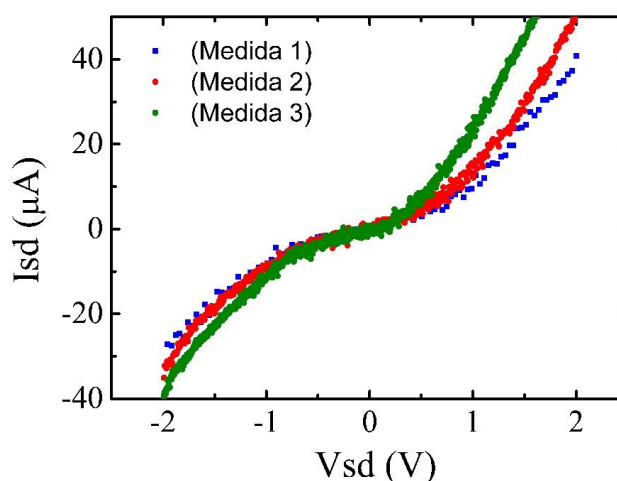


Figura 8 - Gráfico da corrente em função da tensão para um dispositivo de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Pela curva $I \times V$, percebe-se uma sobreposição do efeito semicondutor e metálico dos *bundles* de nanotubos.

Nas medidas de $I \times V$ com aplicação de uma voltagem de *gate* na base do dispositivo, é possível observar o aumento da condução do canal devido ao efeito de campo (ver Figura 9). O campo elétrico transversal na região do óxido de silício aumenta a concentração de portadores de cargas, de modo que a resistência no canal do dispositivo seja modulada e resulte no aumento da corrente elétrica, bem como é visto nos transistores de efeito de campo (FET).

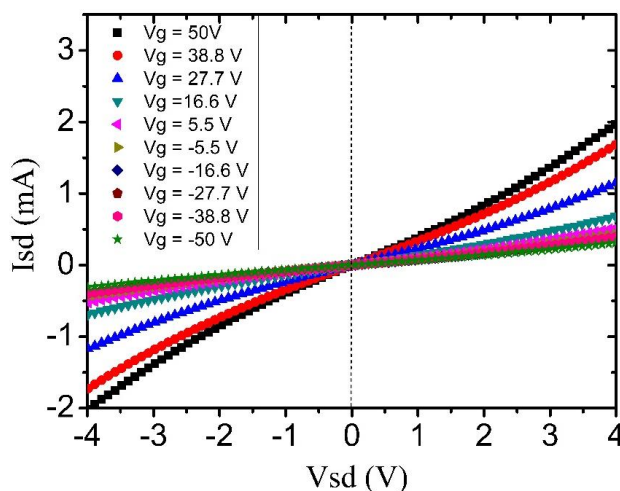


Figura 9 - Gráfico da corrente em função da tensão para um dispositivo de nanotubos de carbono de paredes múltiplas como aplicação de voltagem de *gate* V_g variando de -50 V até 50V. Pela curva $I \times V$, percebe-se a evolução da corrente pelo efeito de campo, como em um transistor.

As medidas de CAFM em dispositivos de MWCNT mostraram resultados inesperados, pois nas imagens de corrente, o sinal elétrico da corrente sofre um aumento de intensidade em regiões onde a ponta do AFM toca os nanotubos de carbono e, de modo oposto, em regiões onde se tem o contato metálico de titânio. Esses resultados são fisicamente contraintuitivo, pois seria dizer que: ao se acrescentar CNT entre a ponta e o titânio, a corrente elétrica aumenta sua intensidade, contradizendo a lei de conservação da energia, pois quando se acrescenta uma resistência em série em um circuito, espera-se que a corrente diminua a sua intensidade. Porém, analisando com mais detalhe, vemos que não há grande contraste de corrente entre o titânio e o silício, levando assim a concluir que o titânio passou por um processo oxidativo fazendo com que sua superfície perdesse o caráter condutor (ver Figura 10 (b)). Dessa forma, podemos entender por que os CNT sobre o titânio têm a corrente elevada, pois a região de contato entre CNT e o titânio ficou isolada da oxidação, fazendo

com que o fluxo de cargas passasse do substrato de titânio para o CNT, como vemos na Figura 11 (b).

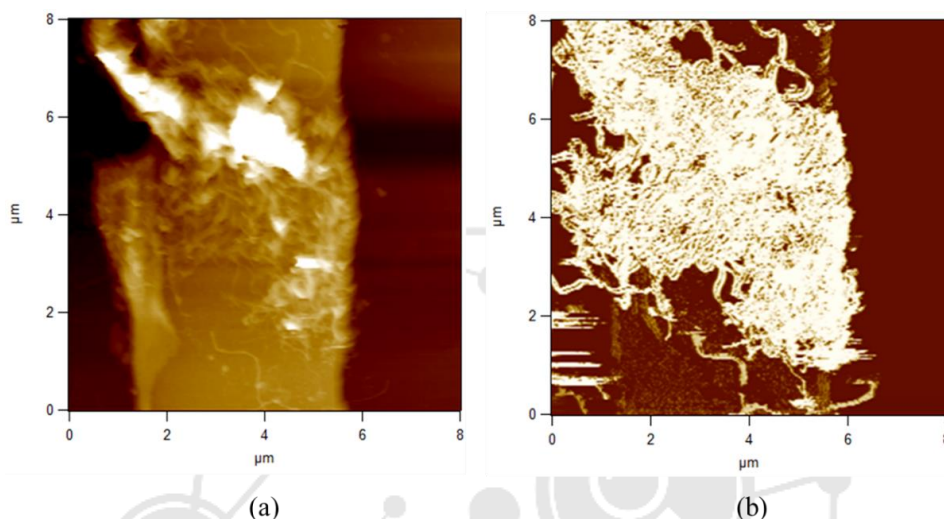


Figura 10 - Imagens (a) topográfica e (b) de corrente, medidas por CAFM em dispositivos de CNT. Foi utilizada uma tensão (bias) de 2 V e a dimensão de varredura foi de 8 μm . As regiões escuras na imagem de corrente estão relacionadas ao efeito de oxidação na superfície do titânio, que ocasiona queda no sinal de corrente elétrica. Nas regiões onde a ponta passa sobre os CNTs, há um aumento no sinal de corrente, resultando em um brilho maior na imagem.

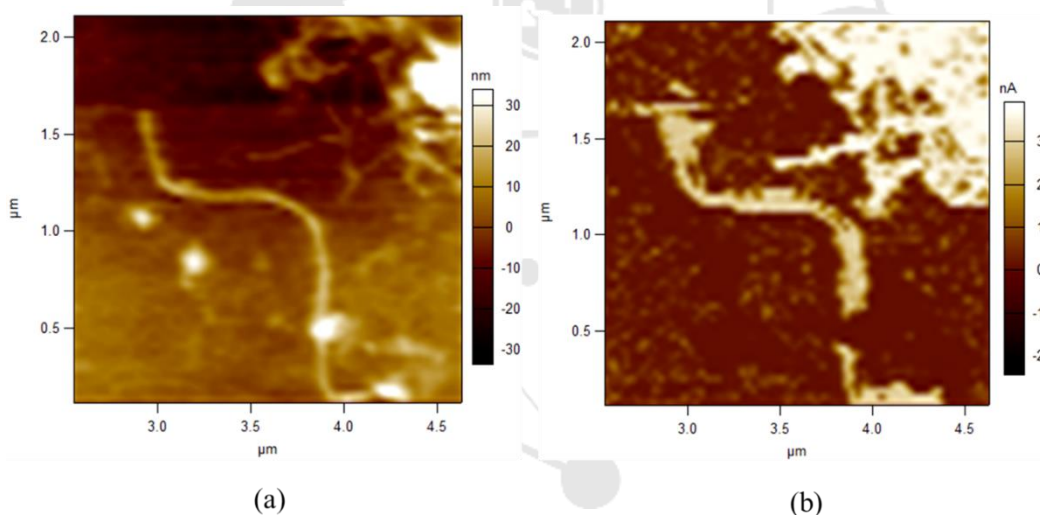


Figura 11 - Imagens (a) topográfica e (b) de corrente, medidas por CAFM em dispositivos de CNT, realizada sobre um *bundle* de CNT isolado sobre o substrato de titânio.

- Conclusões

Nesse trabalho, foi possível mostrar a importância e as possibilidades de uso das técnicas de AFM/CAFM em dispositivos eletrônicos. As medidas de CAFM em nanotubos de carbono mostraram, de forma relevante, o comportamento semicondutor dos CNTs quando sujeitos a uma diferença de potencial de dreno. Além disso, foi possível observar, a partir de imagens de corrente adquiridas por CAFM, o efeito da oxidação em contatos de titânio no transporte eletrônico em dispositivos de nanotubos carbono (CNT). Esse resultado tem grande relevância, pois possibilita a aplicação dos nanotubos no revestimento de contatos elétricos sujeitos a umidade, além de possibilitar o uso dos nanotubos em contatos elétricos intermitentes, de modo a garantir a preservação do transporte eletrônico entre eletrodos metálicos. Por fim, a construção e a implementação de uma estação de ponta de prova (EPP) foi muitíssimo útil, pois possibilitou as medidas com voltagem de *gate*, mostrando a possibilidade de aplicação desses dispositivos na fabricação de transistores, nos quais tem aplicação em todos os ramos da eletrônica.

Referências Bibliográficas

- GEIM, A. K., e NOVOSELOV, K. *The rise of graphene*. Nature Materials, 6 (3), 183-191, 2007.
- SAITO, R., et al. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 2007.
- IJIMA, S. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature.354, 56, 1991.
- DRESSELHAUS, M. S., et al. *Topics in Applied Physics: Introduction to Carbon Materials Research*. Springer, 2001.
- DAINTITH, J. *Dictionary of Physics*. OUP Oxford, Ed.6, 2009.
- MIRONOV, V. L. *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*, 2004.