

## 4

### Metodologia de preparação das amostras

Neste capítulo será descrito o projeto e a montagem dos equipamentos de erosão catódica, usado na preparação dos contatos elétricos (Ti) e do catalisador (Ni) dos dispositivos sensores e a câmara de PE-CVD, onde se faz o crescimento dos nanotubos de carbono. Também são apresentados os procedimentos de preparação dos filmes de Ni (catalisador) ou Ti/Ni (terminais elétricos/catalisador) e os parâmetros de crescimento dos nanotubos de carbono.

#### 4.1

##### Deposição dos Filmes de Ti e Ni

Usa-se a técnicas de erosão catódica para deposição de Ni e Ti para preparar as trilhas condutoras e os filmes catalisadores (Ni).

O sistema de deposição por erosão catódica foi montado a partir da adaptação de uma câmara já existente no Laboratório de Filmes Finos. Este sistema é formado por um canhão US Gun-6VN com campo magnético, fonte de RF da Dressler, modelo Cesar Power Generator, sistema de bombas mecânicas e difusora Edwards. O sistema de injeção de gás é formado por válvulas e controladores eletrônicos da marca MKS. A figura 4.1 mostra um diagrama esquemático deste sistema. Em destaque o canhão, o obturador e o porta-substrato. Este tipo de canhão, contendo campo magnético permanente, concentra o plasma em uma região em forma de anel, aumentando a taxa de erosão. Discos de 5mm espessura e 76,3mm (3pol) de diâmetro, de Ni ou Ti sólidos com pureza de 99,999%, fixado em um suporte de cobre de 2mm de espessura foram utilizados como alvo.

Na calibração do sistema de crescimentos de filmes finos de Ni utilizou-se os seguintes parâmetros fixos:

- pressão de base:  $4 \cdot 10^{-4}$  Pa;
- pressão da câmara de deposição: 5 Pa;
- fluxo de argônio: 20 sccm.

Os parâmetros variáveis foram a potência de plasma-RF (20 a 120W) e o tempos de crescimento (10 e 120min). A geometria especial da câmara, torna o acoplamento de impedâncias possível em uma faixa estreita do sintonizador, não sendo possível utilizar potências superiores a 120W, Nestas potências maiores a onda refletida torna-se relevante, aumentando a tensão de polarização até ao limite da fonte.

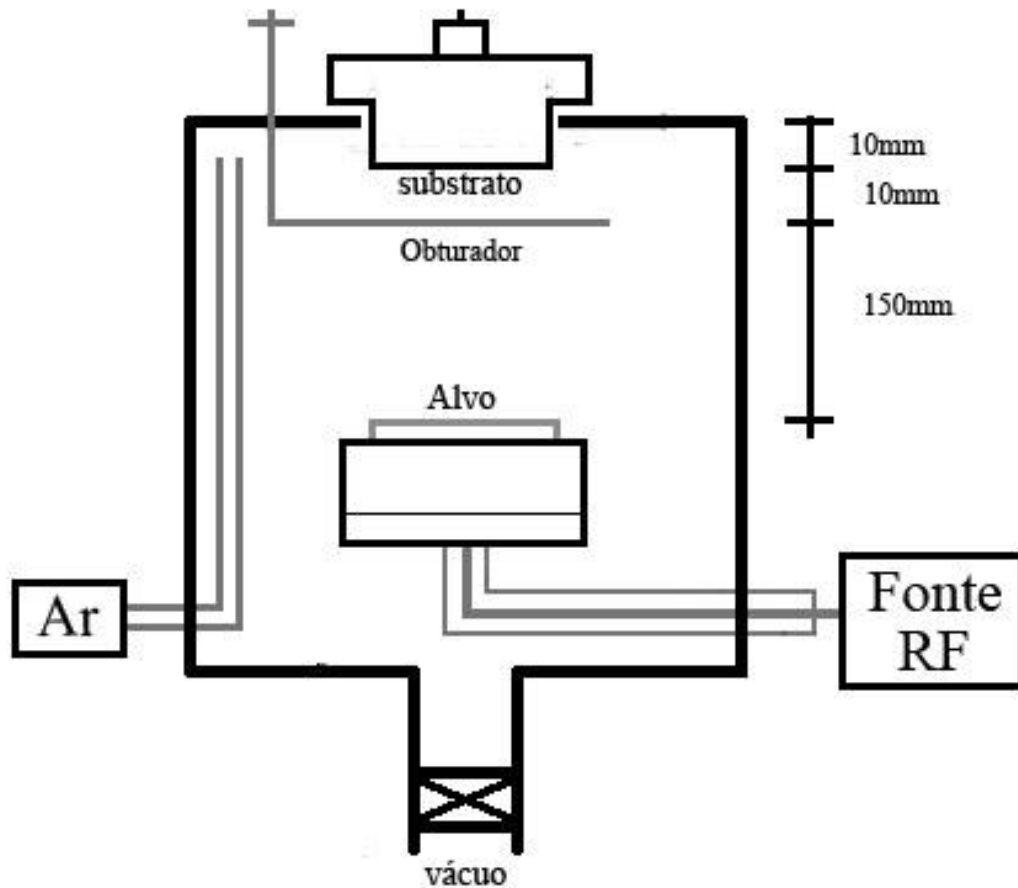


Figura 4.1. Diagrama esquemático da câmara de erosão catódica com canhão magnético US Gun. Em destaque o alvo de Ni sobre o canhão magnético, o substrato no porta substrato na parte superior e o obturador. Pelo ducto de acesso ao canhão, conecta-se a fonte de rf e o sistema de refrigeração à água.

Quando as primeiras deposições de Ni sobre substrato de silício oxidado, medidas com Espectrometria de Fóton-elétron excitado por Raios-X (XPS), verificou-se que não houve deposição de material na superfície de silício oxidado, mesmo na condição de maior potência e tempo. A taxa de erosão de Ni revelou-se extremamente baixa ou nula, com esta configuração de sistema, portanto inadequada. A presença do campo magnético criava problemas para a deposição de

um material magnético como o níquel. Optou-se então por fazer um novo canhão. Para simplificar o experimento, os crescimentos de filmes de Ti também foram feitos com este novo canhão.

O novo canhão foi construído na oficina mecânica do Laboratório Van De Graaff. A figura 4.2 mostra o diagrama esquemático deste canhão. O seu corpo é feito em cobre, com uma cavidade interna para refrigeração à água. Ele é isolado do resto da câmara por uma capa de teflon na parte superior e por anéis de neoprene na parte inferior. Externamente o canhão possui uma carcaça em alumínio que envolve a luva isolante de teflon, protegendo-a. Os parafusos de fixação do conjunto na câmara e o conector de energia também estão nesta parte externa.

O alvos de Ti e Ni são discos de 5mm espessura e 76,3mm de diâmetro, preso em um suporte de cobre de 2mm de espessura. Fixa-se o alvo ao canhão através de um parafuso fixado no alvo.

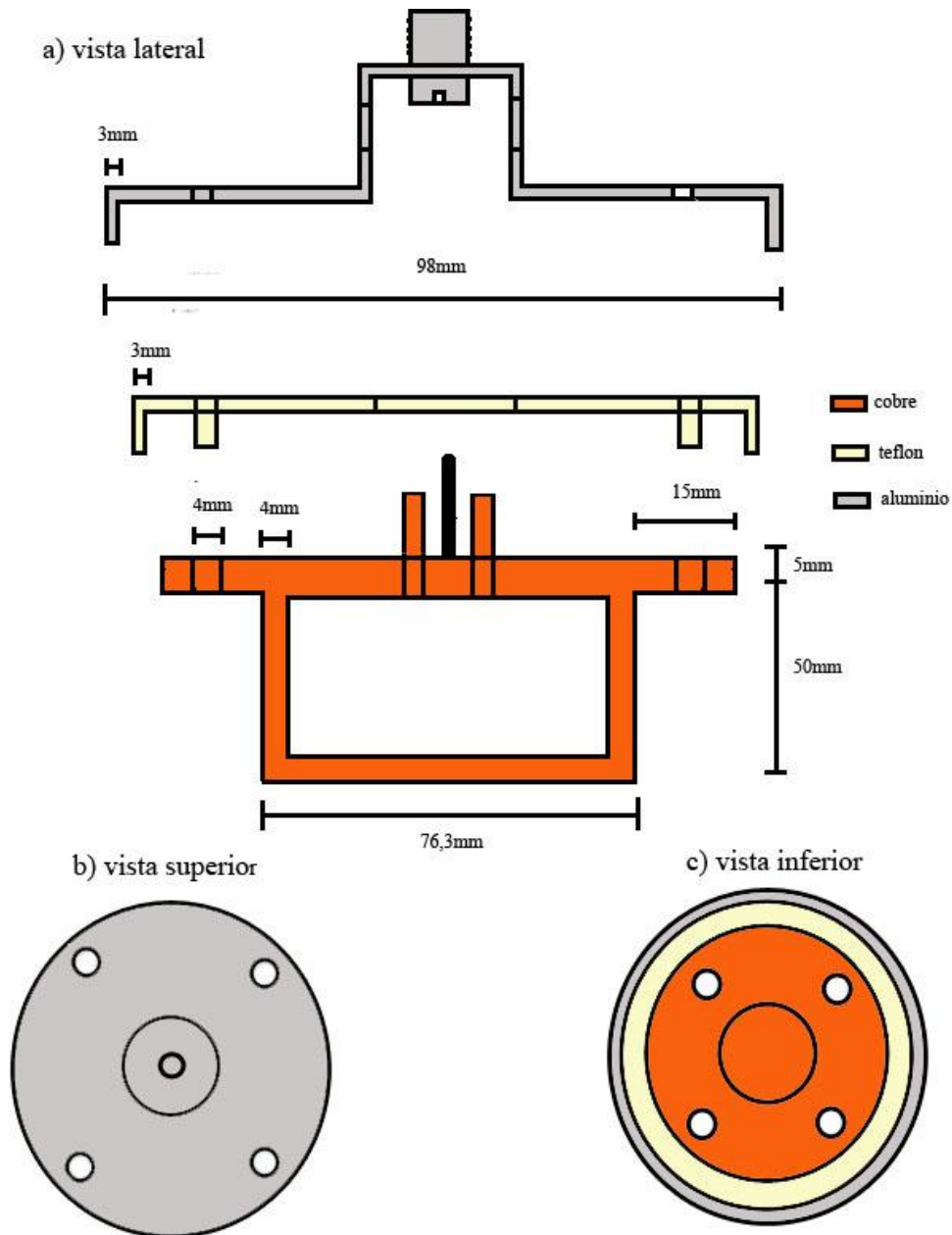


Figura 4.2. Diagrama esquemático do canhão de erosão catódica fabricado no Laboratório Van de Graaff: a) corte lateral, mostrando as dimensões relevantes da peça de cobre, luva isolante e capa externa. b) vista superior com a disposição dos parafusos de fixação e conector. c) vista inferior. Figura fora de escala.

A figura 4.3 mostra a fotografia do novo canhão montado e com alvo e sistema de refrigeração fixados.

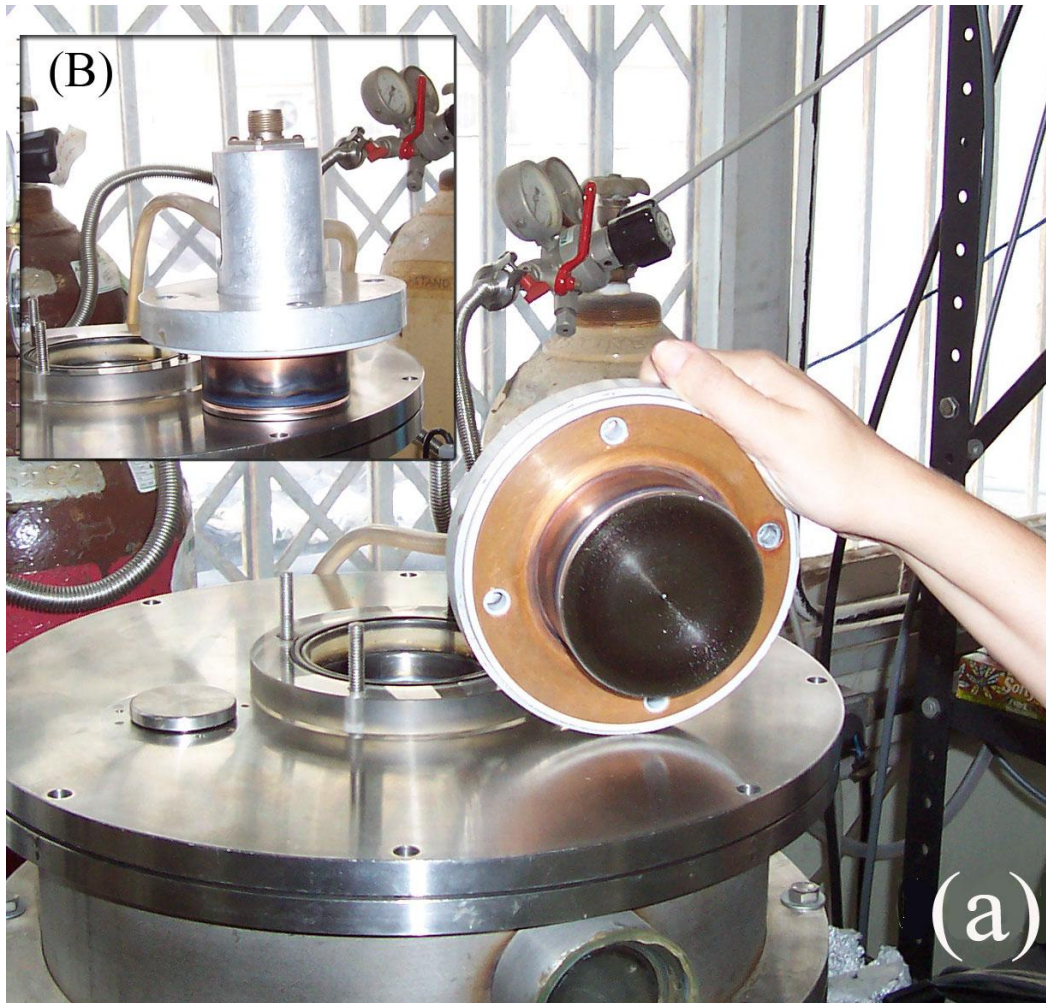


Figura 4.3. Na fotografia maior o catodo usado na técnica de erosão catódica com o alvo fixado. No detalhe em (b) a vista lateral com o sistema de refrigeração fixado.

A figura 4.4 mostra um diagrama esquemático do novo arranjo da câmara de erosão catódica com o novo canhão. Neste arranjo, utilizamos os mesmos equipamentos de injeção de gás e fonte RF.

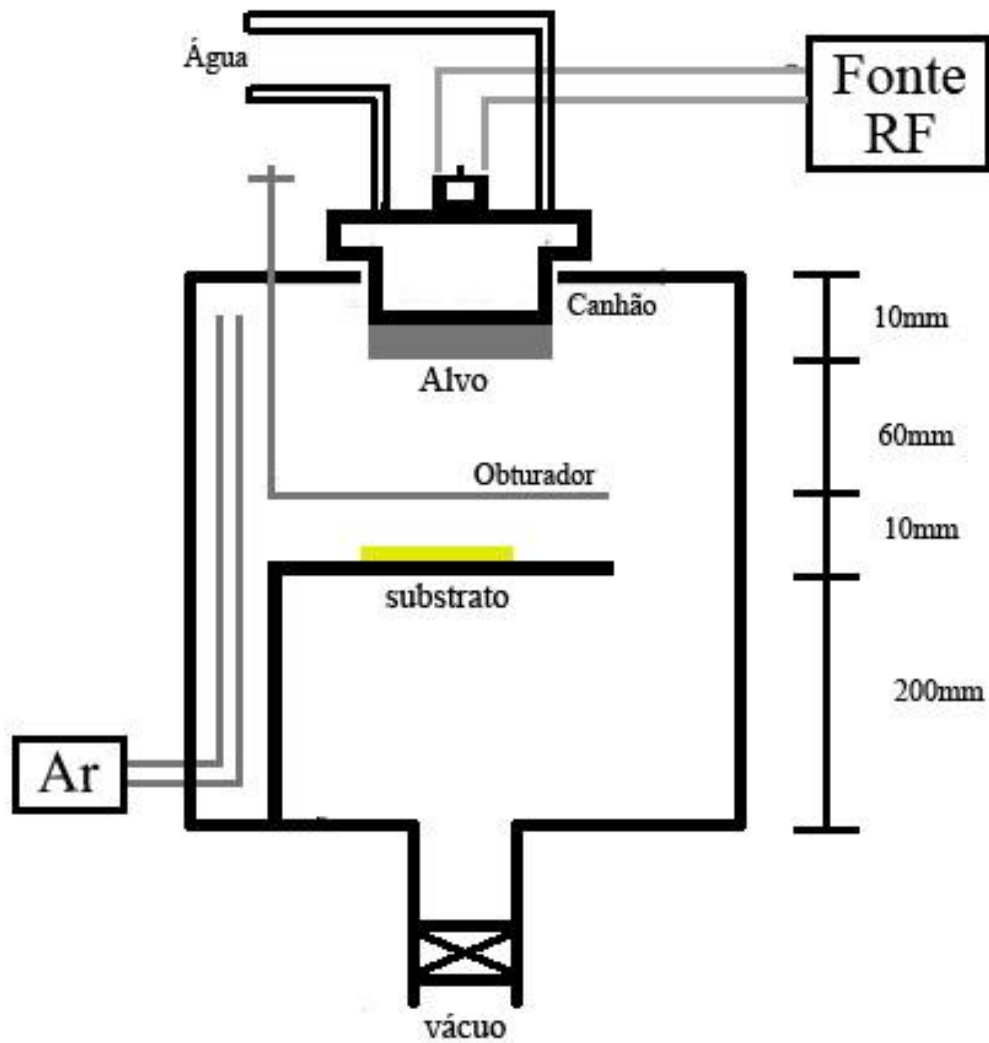


Figura 4.4. Diagrama esquemático da câmara de erosão catódica com o canhão feito no Laboratório Van De Graaff. Em destaque o canhão com o alvo, o obturador e substrato. Também estão mostradas as medidas relevantes.

As deposições realizadas neste novo aparato, de modo a calibrá-lo, foram feitas com os seguintes parâmetros:

- Pressão de base:  $4 \cdot 10^{-4}$  Pa;
- Pressão de deposição: 5 Pa;
- Fluxo de argônio: 20 sccm;
- Potência: 20 W
- Tensão de polarização: -660 V.
- 

Utilizou-se o tempo como parâmetro variável. Utilizou-se 20, 30, 40 e 60

minutos nos nestas deposições de calibração.

A análise estas amostras de calibração foram feitas com a técnica de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) no acelerador eletrostático do Laboratório Van de Graaff, na PUC-Rio.

A figura 4.6-A mostra o espectro completo de RBS das amostras crescidas com o novo canhão. O destaque B da mesma figura mostra a região onde está o sinal de níquel, indicando que com o uso do novo canhão, obtém-se uma camada de filme fino sobre a superfície oxidada do silício.

Calculando as áreas das curvas do sinal de Ni, e utilizando a equação (4.3), obtemos a tabela abaixo:

Tempo (min)	Espessura (nm)
20	1,4
30	2,6
40	3,2
60	5,5

Tabela 4.1. Espessuras dos filmes crescidos em relação ao tempo de deposição.

O gráfico principal da figura 4.5, mostra o ajuste de uma curva linear aos pontos da tabela. Obtém-se então a relação entre espessura do filme de Ni e tempo de deposição. Esta equação é:

$$t = 0,17 + 0,6h \text{ (min, nm)}. \quad (4.4)$$

Esta análise considera que temos níquel metálico. Entretanto, é razoável supor que dadas às condições de deposição, este material se encontra ao menos parcialmente oxidado. Assim a espessura acima é uma medida da quantidade de níquel disponível para formar as nanopartículas catalisadoras.

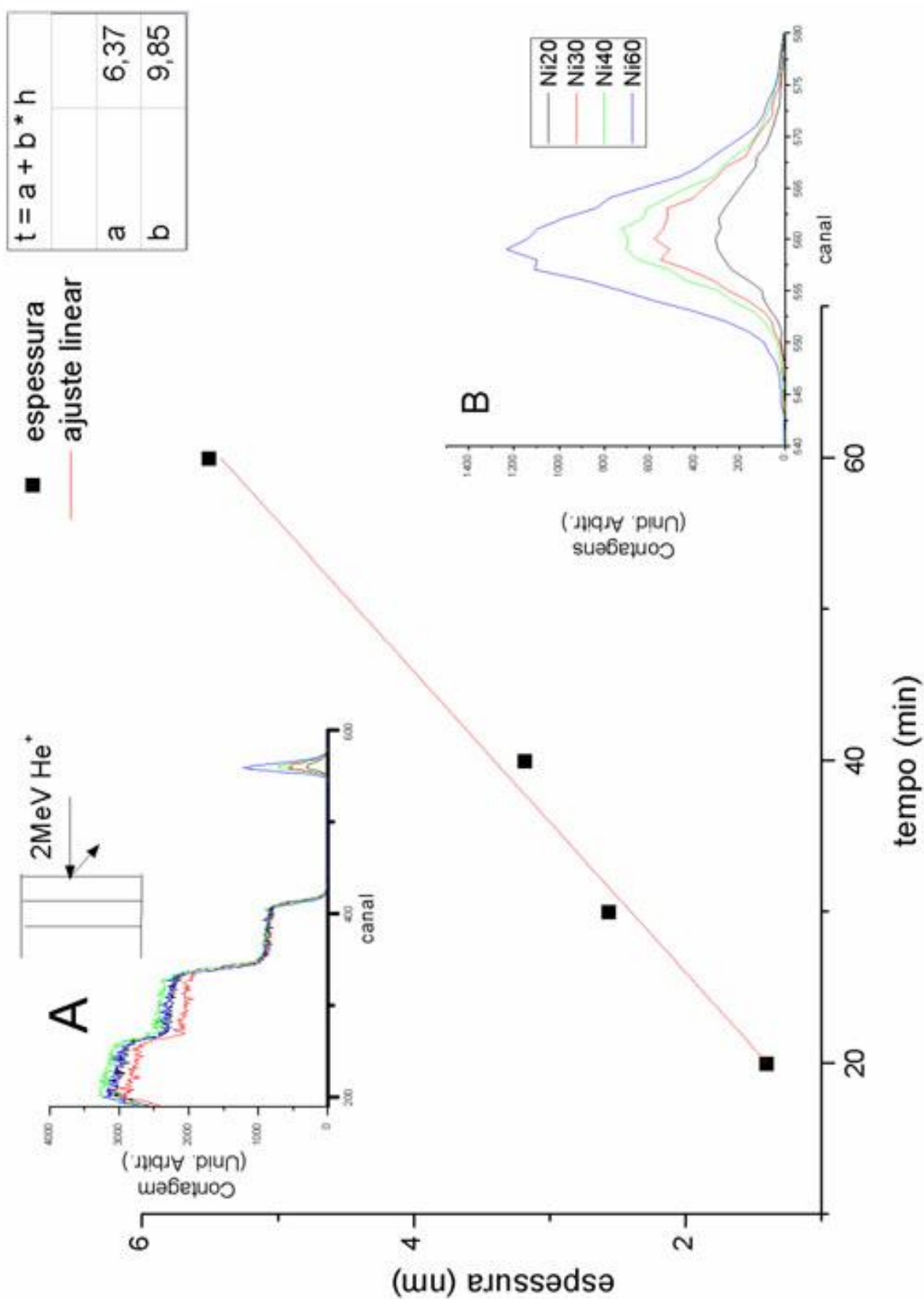


Figura 4.5. Espectro de RBS de filmes finos de Ni sobre silício oxidado. A figura principal mostra a reta ajustada aos valores de espessura referentes aos tempos de deposição. No destaque A está o espectro completo de RBS e no destaque B em evidência o sinal de Ni.



Utilizando o mesmo aparato, foram feitos filmes de titânio utilizando os parâmetros:

- Pressão de base:  $4 \cdot 10^{-4}$  Pa;
- Pressão de deposição: 5 Pa;
- Fluxo de argônio: 20 sccm;
- Potência: 60 W
- Tensão de polarização: -780 V.

Empregou-se novamente o tempo como parâmetro variável. Os valores foram de 20, 30, 40 e 60 minutos. Utilizando novamente a técnica de RBS, a relação entre espessura e tempo de Ti é:

$$t = 2,4 + 5,8 h \text{ (min, nm)}. \quad (4.5)$$

Com os valores de tempo por espessura, prepararam-se amostras de dois tipos. Aquelas que servirão para análise da microestrutura somente recebem o filme de Ni (catalisador) e as que servirão para medidas elétricas (sensores) que recebem o filme de Ti que servirá como contato elétrico e depositado sobre ele o filme de Ni (catalisador).

As amostras para análise de microestrutura são formadas pelo filme de Ni depositado sobre a camada de SiO<sub>2</sub>. A espessura é de 1~2 nm, conforme as características desejadas nos nanotubos de carbono posteriormente crescidos a partir deste catalisador.

O diagrama esquemático da figura 4.6 mostra a seqüência de deposição na confecção dos dispositivos sensores. Em primeiro lugar, deposita-se uma camada de filme fino de Ti diretamente sobre o SiO<sub>2</sub>, como mostrado em (a), através de uma máscara para formar os contatos elétricos. A máscara dos contatos é mostrada na figura 4.7 (a, c). A espessura deste filme é de aproximadamente 300 nm.

Sobre os contatos de Ti, deposita-se o filme fino de Ni de acordo com a espessura previamente definida. Desta espessura dependem as características estruturais dos nanotubos. Esta segunda camada é feita utilizando a máscara mostrada na figura 4.8-(b), Assim obtendo-se o crescimento de nanotubos somente

na região onde há os contatos. A figura 4.9 mostra os sensores após os passos de deposição dos filmes por erosão catódica. Nota-se a região onde foi depositado Ti e Ni e a região onde somente há filme de Ti.

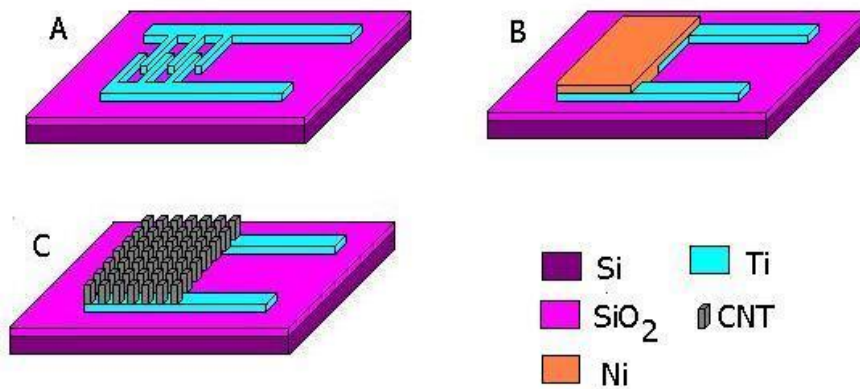


Figura 4.6. Diagrama esquemático da deposição de filmes para os sensores de gás com NTC. (a) trilhas de Ti sobre SiO<sub>2</sub>. (b) Filme de Ni sobre as trilhas de Ni e SiO<sub>2</sub>. (c) NTC crescidos após processo de PE-CVD.

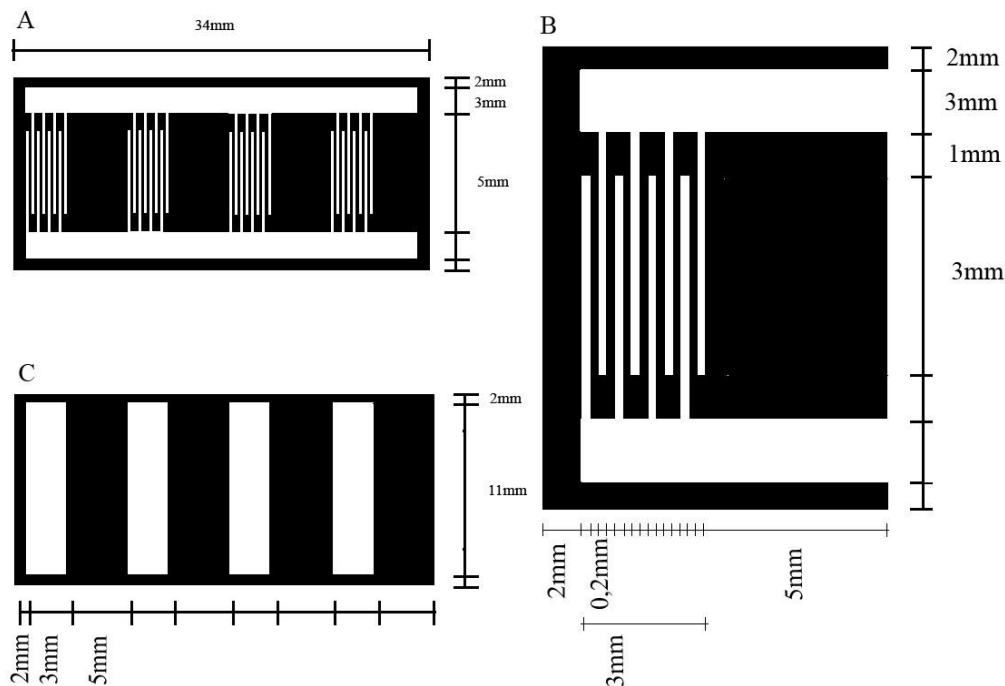


Figura 4.7. Máscaras metálicas utilizadas nos passos de erosão catódica na produção dos sensores. Em (a) máscaras mecânicas com o padrão dos contatos elétricos, (b) detalhes das trilhas e, (c) máscara para deposição do filme catalisador de Ni

## 4.2

### Construção da câmara para crescimento de nanotubos de carbono alinhados

Os nanotubos de carbono alinhados (NTCA) são crescidos empregando a técnica de deposição química na fase vapor assistida por plasma (PE-CVD). A deposição foi realizada em uma câmara adaptada especificamente para esse fim no Laboratório de Filmes finos do departamento de Física da PUC Rio. A atmosfera empregada foi uma mistura de amônia e acetileno.

A câmara de PE-CVD foi montada a partir da estrutura de uma antiga câmara de evaporação térmica da Edwards. Utilizou-se apenas a estrutura externa e o sistema de vácuo, composto por uma bomba rotativa e uma bomba difusora. Para a nova câmara foi necessária a construção do sistema de aquecimento do substrato e o sistema de injeção de gás.

Inicialmente o elemento aquecedor consistia de uma barra de grafite de 30X40X20mm e fios de tungstênio com diâmetros de 0,7mm. Foram feitos dois furos na peça de grafite e passados três fios em cada. A alimentação do conjunto era feita pelos eletrodos do sistema antigo. Estes eletrodos eram de aço e isolados com porcelana com diâmetro de 5mm. Utilizou-se também o sistema elétrico da antiga câmara, transformador e *variac*. O sistema de medição de temperatura é composto por um termopar Minipa tipo K de alta Temperatura modelo MTK-16. O termopar é sustentado por um cavalete, feito na oficina mecânica, e sua parte ativa está introduzida 1,5mm na peça de grafite. Ele é ligado ao exterior através de contatos elétricos através de um dos tampões. Esta peça contém um furo vedado por teflon e fios de aço atravessando-o.

Nos primeiros testes detectou-se que o transformador/isolador original não fornecia a energia necessária para aquecer o elemento. Seus valores nominais eram 50A em 30V em seu secundário. Não foram conseguidas temperaturas acima de 350°C. Um possível fator para isso é o fato da resistência interna do transformador ser maior que a resistência externa, não havendo transferência total da energia.

Um novo sistema de aquecimento foi projetado e construído totalmente no Laboratório Van de Graaff. Em primeiro lugar, um transformador de tensão de secundário de 15V e corrente máxima de 350A, com isolamento elétrico entre os

enrolamentos primário e secundário de 1.000V. Também foi montado no transformador um sistema de refrigeração a ar forçado e a água, no entanto o sistema a água não necessitou ser utilizado. Este transformador além de fornecer energia ao elemento aquecedor também desacopla a alta tensão nos terminais internos do restante do equipamento. Cabos Pirelli de bitola 500MCM, o que equivale a um diâmetro de 17,5mm foram utilizados na ligação entre o transformador e os eletrodos.

Nos testes com a nova fonte de aquecimento, outro inconveniente surgiu, com corrente de filamento em torno de 300A, os eletrodos antigos incandesciam, sem, todavia atingir a temperatura necessária no grafite. Foram feitos então novos eletrodos em cobre e sem isolamento de porcelana. Luvas de teflon foram feitas com este propósito. Na figura 4.8 mostramos as medidas dos eletrodos novos usinados na oficina mecânica e as luvas de teflon.

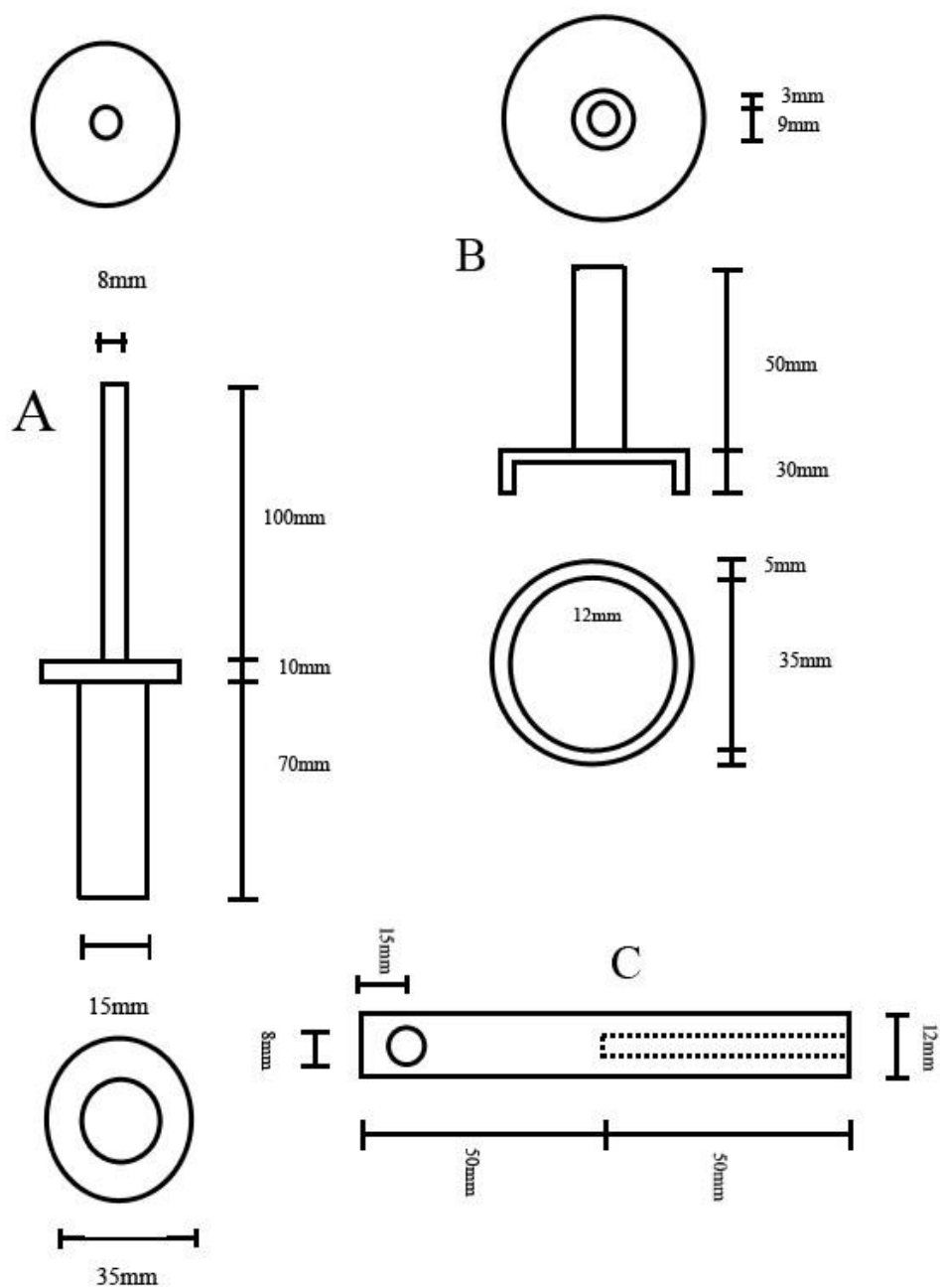


Figura 4.8. Medidas dos eletrodos de cobre usinados na oficina mecânica do Laboratório Van De Graaff. (A) e (C) eletrodos de cobre e (b) capa de teflon.

Com este novo sistema de alimentação, atingiu-se a temperatura esperada, mas a fragilidade que os fios de tungstênio exibiam após serem aquecidos tornava o conjunto aquecedor muito frágil do ponto de vista mecânico. O conjunto de fios tinha que ser trocados com alta frequência. Deste modo, o elemento aquecedor foi substituído por contatos de cobre que alimentavam o bloco de grafite diretamente. O bloco de grafite de elemento passivo se transformou em elemento ativo. Nestas condições a corrente necessária para aquecer o conjunto a 750°C foi de 250A.

O sistema de gás é composto por controladores de fluxo da MKS Instruments, modelo 1179A, para  $C_2H_2$  e modelo 1179B, para  $NH_3$ , além da unidade eletrônica modelo 247C, da MKS, um pulverizador de gás confeccionado na oficina mecânica do Laboratório Van de Graaff e tubos de aço flexíveis para as conexões entre os controladores e o pulverizador.

Inicialmente projetou-se um sistema de mistura prévia de gás composto por um cilindro onde eram injetados os gases. Após serem misturados, eles eram injetados através do pulverizador na câmara. As amostras produzidas por este sistema não eram reprodutíveis. Abandonou-se o cilindro de mistura e através de um tubo com diâmetro igual à tubulação flexível utilizada no sistema, injetaram-se os gases diretamente no tubo flexível que alimenta o pulverizador. Na figura 4.9 está mostrado o sistema com o misturador. A pressão no sistema durante o crescimento de nanotubos é medida por instrumento do tipo pirani e a pressão de trabalho foi de 700Pa. Toda a linha de gás está conectada a uma bomba rotativa para evacuação e eliminação dos gases. Esta eliminação tem como objetivo evitar a deterioração dos elementos de vedação, como anéis de viton, das válvulas de fluxo de gás e dos tubos flexíveis de aço. Também é importante para manter a proporção de mistura. Utilizaram-se anéis de vedação de viton, mesmo não havendo aquecimento, porque este material apresentou menor deterioração devido à exposição à amônia. Mesmo assim, troca-se um jogo de anéis a cada três meses. Os anéis de neoprene precisavam ser trocados semanalmente.

Como complemento ao conjunto foi construído tampões em latão para vedar as passagens não usadas na base da câmara.

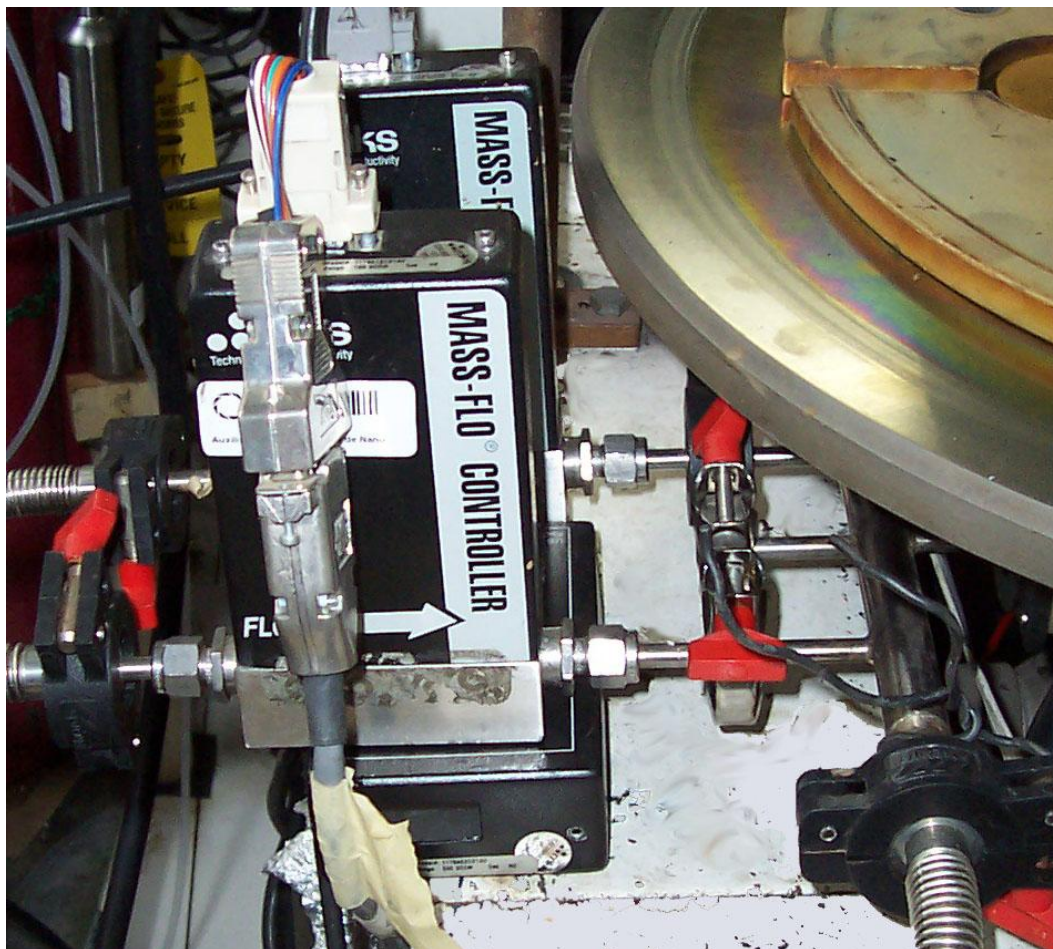


Figura 4.9. Sistema misturador de  $\text{NH}_3$  e  $\text{C}_2\text{H}_2$ , o tubo metálico com conexão para a bomba rotativa de vácuo, medidor de pressão (não visto nesta fotografia), as entradas de gás e a saída para o pulverizador.

Na figura 4.10 é apresentada uma fotografia da montagem do elemento aquecedor. Pode-se ver o termopar em contato com o bloco de grafite na parte inferior e seu contato elétrico; o pulverizador de gás em cobre acima do grafite e seu duto e o bloco de grafite.

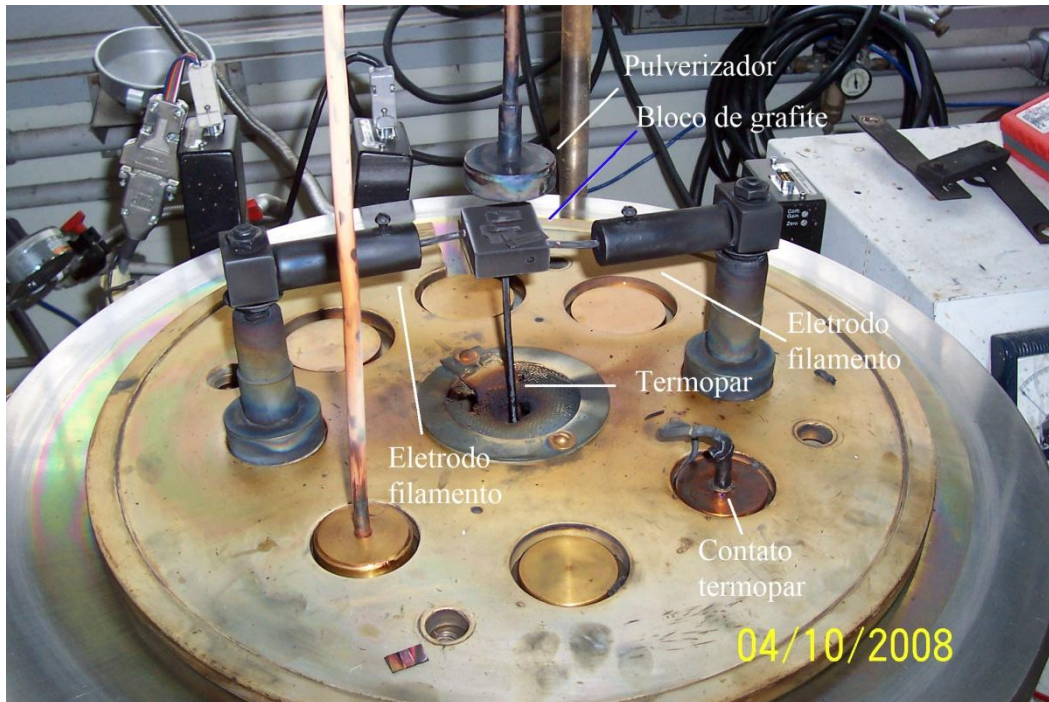


Figura 4.10. Visão das partes internas da câmara de PE-CVD, montada na oficina mecânica do Laboratório Van de Graaff, PUC- Rio.

A figura 4.11 mostra o equipamento fechado junto com a fonte de energia para aquecimento.



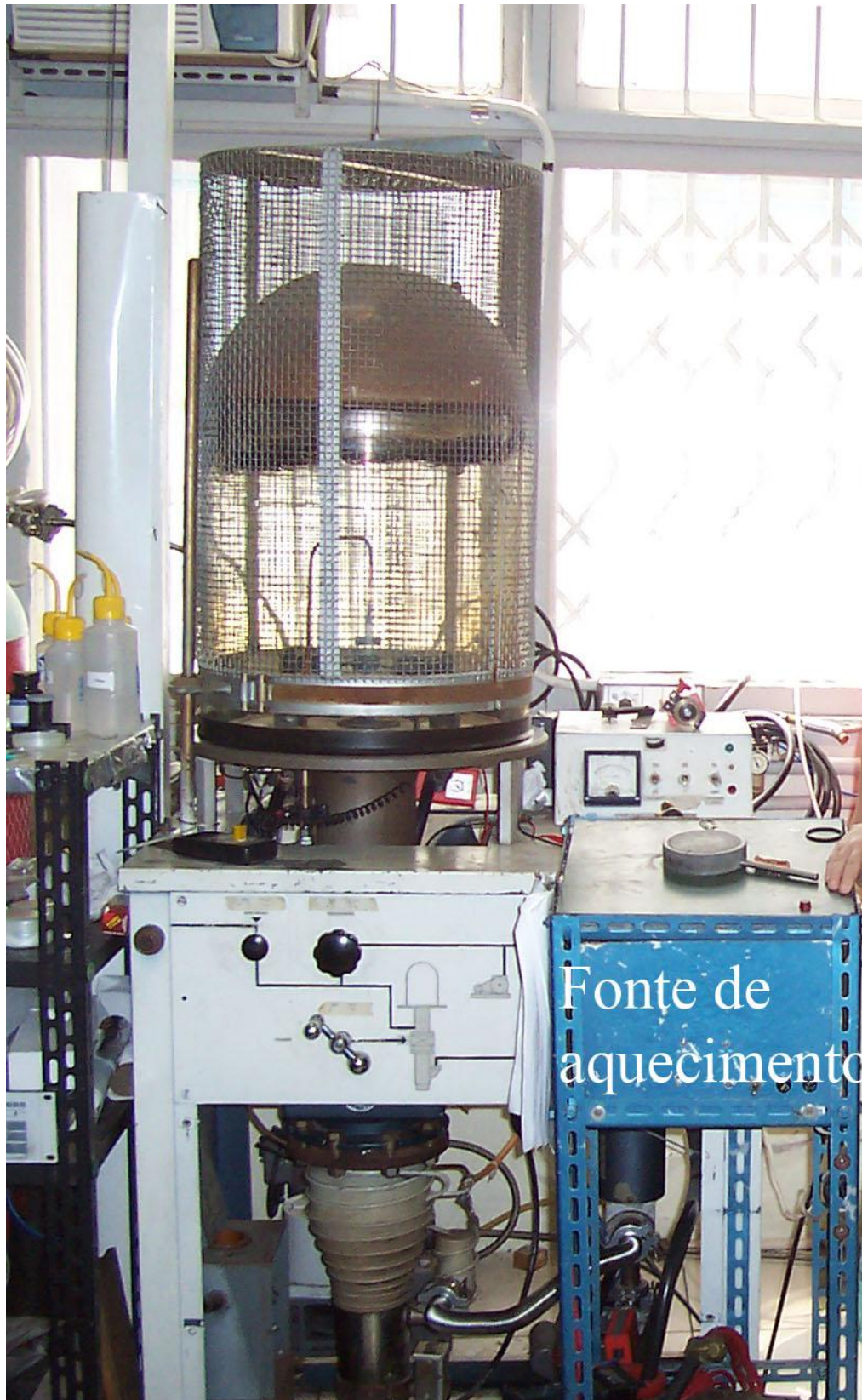


Figura 4.11. Câmara de PE-CVD junto com a fonte de tensão do sistema de aquecimento.

O material produzido na etapa de erosão catódica, ou seja, o substrato de

silício oxidado com o filme fino de Ni e também Ti/Ni no caso dos contatos elétricos, são colocados na câmara de PE-CVD. As amostras que serão utilizadas para análise nas diferentes técnicas descritas no capítulo 3, são expostas ao plasma em sua totalidade e aquelas que possuem as trilhas de Ti e destinam-se a medidas elétricas, tem somente a região onde se cresceu Ni exposta ao plasma, já que utilizamos para a seleção da área, a máscara metálica mostrada na figura 4.7-(c).

Os parâmetros utilizados no crescimento dos nanotubos foram:

- Pressão de base da câmara de deposição: 4~6 $\mu$ Pa;
- Pressão de crescimento: 250~600Pa;
- Fluxo de NH<sub>3</sub>: 200sccm;
- Fluxo de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>: 54sccm;
- Tempo de oxirredução do filme de Ni: 5min;
- Tempo de crescimento dos NTC: 10min;
- Potência de plasma: 200W.

Os demais parâmetros de crescimento como temperatura e espessura do filme catalisador de níquel são variáveis:

- Espessura do filme catalisador de Ni: 1, 2nm;
- Temperatura crescimento: 600, 700°C.

Em primeiro lugar, começa-se a aquecer o sistema em alto-vácuo, até que a temperatura esteja em 550°C. Com a tubulação de gás em também em vácuo, originário da bomba rotativa, abre-se a válvula eletrônica de controle de NH<sub>3</sub> e a válvula manual na entrada de gás da câmara. Regula-se o fluxo da bomba mecânica acoplada a câmara até que a pressão interior se estabilize em 250Pa. Não utilizamos a bomba difusora durante o processo de crescimento. Nestas condições de temperatura e pressão, liga-se a fonte de tensão dc com potência de 25W e inicia-se o processo de oxirredução do filme de Ni. Eleva-se a temperatura, através da fonte de aquecimento e a potência da fonte de tensão dc de modo a que após 5 minutos tenha-se tanto a temperatura como a potência nos valores acima citados.

Quando o sistema atingir as condições de deposição (pressão, potência de plasma e temperatura), abre-se a válvula de  $C_2H_2$ . Neste momento a temperatura tende a aumentar, devido às reações químicas entre os gases. Controla-se a corrente de aquecimento de forma a mantê-la no valor pré-determinado. A pressão inicial de 250Pa, deve subir com a injeção de  $C_2H_2$  até atingir valores entre 500 e 600Pa. Na figura 4.12 esta uma fotografia do plasma ligado durante o crescimento dos nanotubos.

Decorrido o tempo desejado de deposição, desliga-se a tensão de plasma, de aquecimento e o corta-se fluxo dos gases. Espera-se de 30 a 40 minutos o esfriamento do sistema. Abre-se a válvula da bomba rotativa da câmara de modo a retirar os gases no interior desta e também conecta-se a outra bomba a tubulação de gás. A evacuação da tubulação contribui para manter a relação de mistura estável.

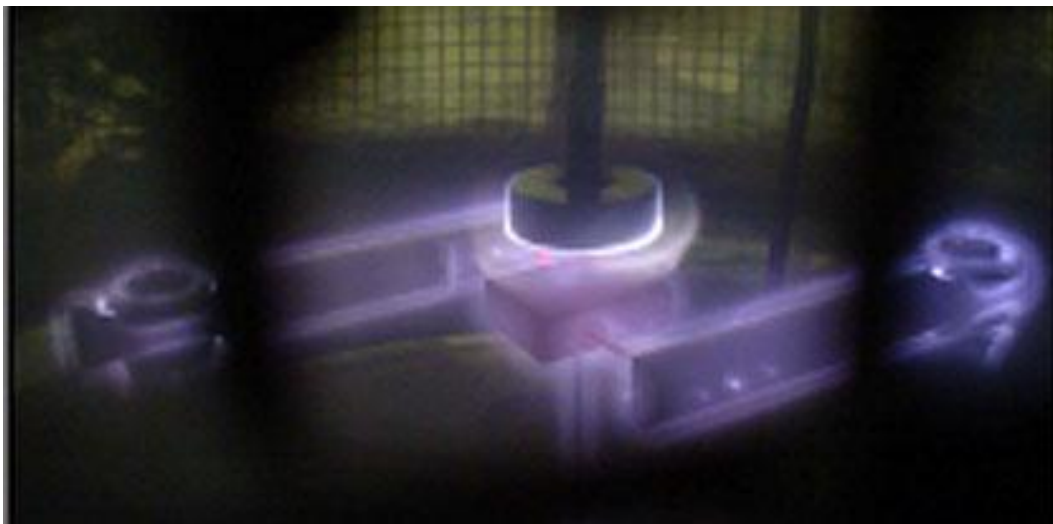


Figura 4.12: Imagem do plasma de  $NH_3 - C_2H_2$  durante o crescimento dos nanotubos.

### 4.3

#### **Sistema de medição de resistência elétrica:**

O sistema de medição de resistência elétrica é constituído por uma câmara em aço inox confeccionada na oficina mecânica do Lab. Van de Graaff. Esta câmara é composta por um sistema de bombeamento feito por uma pequena bomba rotativa E2M8 da Edwards que permite que se atinja uma pressão de base de  $10^{-3}$  torr, um sistema de análise de gás residual e um sistema de injeção de gás. Os

duto de aço e conexões possuem diâmetros internos de 10 mm e se acoplam por conexões do tipo KF25. O sistema de medição de atmosfera residual é composto pelo espectrômetro de massa da SRS, modelo CIS100. Ele possui o seu próprio sistema de vácuo composto por uma bomba turbo-molecular da Balzers. Entre a câmara e o espectrômetro de massa há uma válvula e os dutos deste sistema possuem diâmetro interno de 2mm, permitindo o controle da fração dos gases na câmara que será analisada, de modo a não alterar significativamente as condições no interior da câmara.

A entrada dos gases para a formação da atmosfera gasosa dentro da câmara é feita através de um misturador idêntico ao utilizado na câmara de PE-CVD. Neste misturador são acoplados controladores de fluxo de massa de fabricação da MKS e que controlam a taxa de mistura dentro da câmara, bem como sua pressão. Os dutos do sistema de injeção também possuem diâmetro de 2mm.

O acoplamento elétrico entre o interior e o exterior, é feito por conexões do tipo CF25, possuindo três tomadas do tipo BNC. Estas tomadas elétricas possuem a linha de massa comum em contato elétrico com toda a carcaça metálica da câmara. Os condutores elétricos são cabos de cobre e a solda entre ele e o contato de titânio do sensor é feito através de cola prata, de modo a minimizar as resistências elétricas nos contatos. Os sensores são apoiados em pequenos suportes no interior da câmara.

As medidas elétricas são feitas por um multímetro digital de alta precisão modelo 45 da Fluck e o *software* fornecido pela própria Fluck. Utiliza-se uma fonte de alimentação de corrente contínua da Icon que tem precisão de 0.1% na faixa de operação.

Na figura 4.13 esta a fotografia da câmara onde podemos ver a câmara com o sistema de evacuação e o sistema de medição de gás residual, bem como o seu interior. No detalhe superior, está a fotografia da tampa e a conexão com as tomadas do tipo BNC.

Na figura 4.14 esta o diagrama esquemático das medidas em meio ambiente e na figura 4.15 o diagrama da câmara de atmosfera controlada.

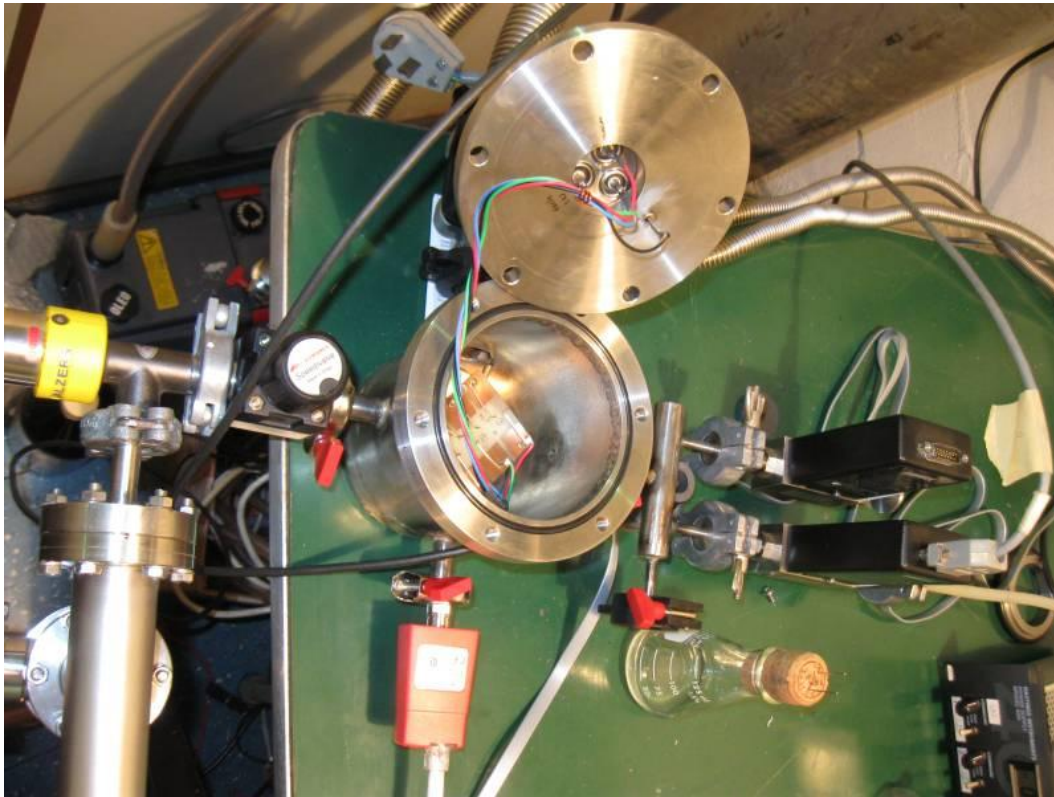


Figura 4.13: Fotografia da câmara de atmosfera controlada construída no Lab. Van De Graaff utilizada para medidas de resistência elétrica em atmosferas controladas.

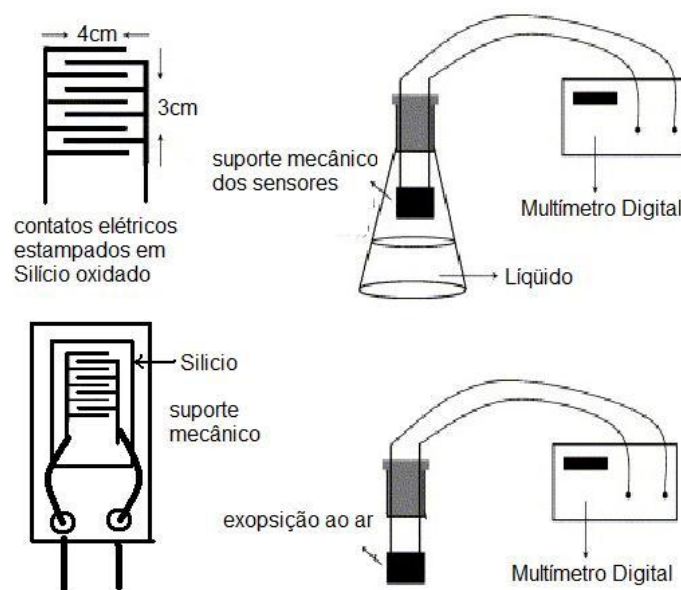


Figura 4.14: Diagrama esquemático do procedimento de medida de resistência elétrica nos sensores de nanotubos em meio ambiente.

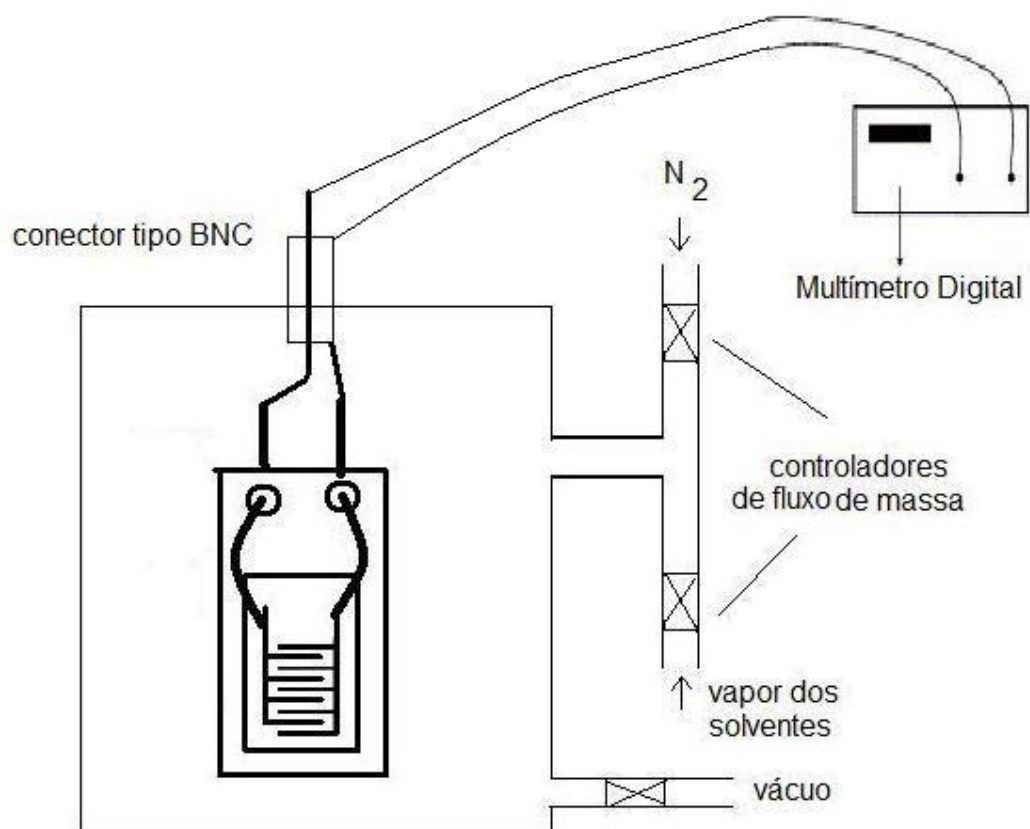


Figura 4.15: Diagrama esquemático do procedimento de medida de resistência elétrica nos sensores de nanotubos em meio ambiente.