Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Departamento de Física de Baixas Energias
Université Paul Sabatier, LAAS-CNRS
Equipe Matériaux et Procédés pour la Nanoélectronique

Nanofios Magnéticos e Semicondutores: Alinhamento, Caracterizações Elétricas e Magnéticas e Aplicações.

Nanofils Magnétiques et Semiconducteurs: Adressage, Caractérisation Electriques et Magnétiques et Applications.

Naiara Yohanna Klein
Orientadores: Luiz Carlos Sampaio Lima e Guilhem Larrieu

Rio de Janeiro
Julho 2015

Naiara Yohanna Klein

Nanofios Magnéticos e Semicondutores: Alinhamento, Caracterizações Elétricas e Magnéticas e Aplicações.

Nanofils Magnétiques et Semiconducteurs: Adressage, Caractérisation Electriques et Magnétiques et Applications.

Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e a Université Paul Sabatier, LAAS-CNRS, como pré-requisito para a obtenção do título de **Doutora em Física** e **Docteur en Science** sob a orientação do Prof. Luiz Carlos Sampaio Lima e Dr. Guilhem Larrieu.

Rio de Janeiro
Julho 2015

À nossa família...

Agradecimentos

Desde o início esta tese foi acompanhada por um enorme carinho e prestatividade dos meus orientadores Luiz Sampaio e Guilhem Larrieu. Agradeço os ensinamentos pacientes.

Agradeço pela minha família que sempre esteve ao lado em dias de Sol e de Chuva.

Aos amigos e colaboradores franceses, Maéva Collet, Yoan, Sonia e Arthur. Também um obrigado carinhoso à toda equipe do LAAS/CNRS de técnicos e pesquisadores que sempre me ajudaram tanto.

Aos colegas e amigos muito queridos do laboratório do CBPF, Carol, Marcão, Alexandre, Jeovani, Paulo, Roberta, Érico, Léo, Rogélio, Tatinha, Diego, Bruno, Thamis, Maury, Edgar, Felipe,...espera, é melhor anexar toda a lista de alunos aqui :D. Obrigado por toda a ajuda e risadas.

Aos meus grandes mestres e amigos que encontrei no CBPF, em especial ao nosso Mestre Helayël, por todo o carinho que tem por todos nós. Uma pessoal ímpar!

A Deus pela benção de poder ter iniciado e terminado esta etapa de um caminho muito bonito.

Aos nossos filhotões amados, Dalí, Akai, N e Marie, Florisbela, Priscila, Mel, Sherlokinho por um amor sem limites e incondicional.

Um obrigada especial, à pessoa que sempre esteve ao meu lado me dando força e amor, desde o começo até o fim: Saulo Machado. Esta vitória também é sua minha vida!!!

Resumo

A nanotecnologia está no centro das tecnologias atuais de forma extremamente crescente e interdisciplinar. Entender a fabricação de nano-dispositivos e caracterizá-los coloca-se junto do conhecimento de como produzir e caracterizar as próprias nano-estruturas como peças chaves no desenvolvimento desta área do conhecimento. Esta tese abordou estudos e dispositivos baseados em nanofios semicondutores (Si, InAs, ZnO) e ferromagnéticos (Co). Foram estudadas técnicas de crescimento dos respectivos nanofios e o seu correto endereçamento, seja para facilitação de medidas e caracterizações, seja para possíveis aplicações em uso industrial de larga escala. As técnicas de crescimento utilizadas foram a de eletrodeposição e CVD. Foram eletrodepositados nanofios de Co com diferentes pHs e conectados por litografia eletrônica. O resultado das medidas permitiu associar o pH da solução com a caracterização da estrutura cristalina. O alinhamento dos nanofios foi feito tanto através da dieletroforese acoplada à montagem capilar, quanto através de nanofios isolados contactados por meio de litografia eletrônica. O contato realizado em nanofios semicondutores foi facilitado pela técnica de silicidação. Para isto foram utilizados dois materiais distintos compatíveis com a tecnologia CMOS, a saber, Pt e Ni. Foi feito um amplo estudo da interface material semicondutor/silicidação, verificando-se uma barreira Schottky para nanofios de Si menor que a presente no caso dos materiais na forma bulk. No caso de nanofios de InAs um valor de barreira imperceptível foi encontrado e foi constatado que o fio de ZnO era do tipo p.

Os dispositivos fabricados consistiram em transistores em ambas configurações: top-gate e back-gate, válvulas de spin laterais (locais e não-locais) e válvulas confeccionadas a partir de nanofios multicamadas (locais). Foram também fabricados e testados sensores de gás, humidade e luminosidade, todos a base de nanofios semicondutores. Dentro do contexto de válvulas de spin foi estudada a caracterização da interface semicondutor/ferromagnético de forma a associar o valor da altura da barreira Schottky à espessura de SiO_2, o qual age como barreira túnel. Através das medidas de transistor de efeito de campo (FETs) a base de nanofios semicondures foi possível verificar o tipo de portadores de carga para cada material, extrair sua mobilidade, voltagem de threshold, entre outros. Os sensores fabricados foram feitos de nanofios de Si, InAs e ZnO, com o intuito de serem usados como sensores de luminosidade, humidade e gases. Foi verificada a sensibilidade do nanofio de ZnO para intensidade luminosa, nanofios de Si e InAs tanto à humidade quanto à detecção de gases poluentes, a exemplo, NO_2.

Esta tese desenvolveu-se em regime de co-tutela entre o Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e a Université Paul Sabatier Toulouse III. Dentre os artigos que estão sendo preparados um foi publicado na revista Advanced Materials [1]. Tópicos do presente trabalho foram também apresentados em congressos internacionais (MRS San-Fransciso 2014, EMRS Strasburgo 2013, IMC17 Rio de Janeiro 2010).

Palavras-chave: nanofios semicondutores e ferromagnéticos, fabricação, alinhamento, medidas de transporte eletrônico, dispositivos a base de nanofios.

Abstract

Nanotechnology is at the center of nowadays technologies in an increasing and very interdisciplinary manner. Sticking together the manufacturing and characterization of the nano-devices and their constituent nanostructures are keys for the development of the field. This thesis covered studies of ferromagnetic (Co) and semiconductors nanowires (Si, InAs and ZnO) based nanodevices. Nanowires growing and correct addressing techniques were studied for measurements and characterizations set ups and for large-scale industrial applications possibilities. The growing techniques were electrodeposition and CVD. Different pHs were used for the solutions in the case of the Co nanowires growing that were, than, connected by means of electronic lithography. The resulting measurements enabled us to associate the pH to the crystalline structure characterization. The nanowires addressing was made using the dieletrophoresis technique coupled to capillary assembly and also by contacting the isolated nanowire by means of electronic lithography. The contact made in the nanowire was favored by the silicidation technique. For this two different materials, Pt and Ni, compatible with the CMOS technology. A deep study of the interface semiconductor/silicidation was performed and the Schottky Barrier of Si nanowires was verified to be smaller than the barrier in the bulk form of Si. In the InAs nanowires case an imperceptible barrier was found. The ZnO nanowires were found to be of p-type.

The following devices were manufactured: top/back-gate transistors, lateral spin valves (local and non-local valves) and multilayer-nanowires based spin valves (local valves). The semiconductor nanowires sensors (gas, humidity and luminosity) were also manufactured and tested. In the spin valves context the interface semiconductor/ferromagnetic material was studied in order to associate the Schottky Barrier height to the SiO_2 width that acts as a tunnel barrier. From the semiconductors nanowires based field effect transistors (FETs) measurements it was possible to verify the charge carriers type for each different material, to extract its mobility, threshold voltage and others. The manufactured sensors were made of Si, InAs and ZnO nanowires and the main aim was to use them as gas, humidity and luminosity sensors. The ZnO nanowires have been seen to be light sensitive whereas the Si and InAs nanowires responded to the presence of humidity and of pollutant gases, e.g. the NO_2.

Keywords: semiconductor and ferromagnetic nanowires, fabrication, addressing, electronic transport measurements, nanowire based devices

Lista de Figuras

1.1 Crescimento do número de componentes ao longo dos anos. 2
1.2 Processos de crescimento de um nanofio. 4
1.3 Sensor de gás a base de nanofios. 6

2.1 Célula eletroquímica, composta dos três eletrodos e o eletrólito, conectados ao potenciostato. 3
2.2 Figura esquemática do processo de crescimento de um nanofio por CVD. . 4
2.3 Dieletroforese associada à montagem capilar. a) Esquema mostrando o processo de alinhamento dos nanofios entre os eletrodos, e b) mostra a linha triplice onde os nanofios são mais facilmente capturados entre os eletrodos e permanecem na posição desejada [1]. 6
2.4 a) Esquema de funcionamento do equipamento de litografia óptica. Os raios ultravioleta são colimados por lentes ópticas, atravessam a máscara e são projetados no substrato recoberto por resina. b) Processo esquemático de fabricação de amostra por meio do processo de fotolitografia. 8
2.5 Processo esquemático de fabricação de amostra por meio do processo de litografia por feixe de elétrons. 9
2.6 Figura esquemática de um microscópio de duplo feixe. As duas colunas, de íons (FIB) e elétrons (SEM), estão representadas: o primeiro na transversal e o segundo na vertical. 11
2.7 a) Ilustração do funcionamento de uma evaporadora. b) Esquema detalhando todo o processo. 12
2.8 Figura esquemática do processo de deposição por puverização catódica. . . 13
2.9 Esquema de funcionamento do elipsômetro. 14
2.10 Esquema de funcionamento de um perfilômetro mecânico. 14
2.11 Esquema mostrando um feixe de raio X de baixo ângulo incidindo sobre a amostra e sendo refletido, e logo após, sendo capturado pelo detector. . . . 15
2.12 Esquema de funcionamento de um forno RTA. 16

2.13 Esquema de funcionamento de um SEM. O feixe de elétrons é gerado no canhão, depois percorre toda coluna do microscópio antes de atingir a amostra, sendo focalizado pelas lentes magnéticas (bobinas magnéticas). 17
2.14 O feixe interage com a amostra. Dependendo da inclinação é possível gerar maior quantidade de sinal e melhorar o contraste topográfico. 18
2.15 Efeito de borda. As bordas apresentam maior quantidade de sinal gerado. . 18
2.16 Esquema de funcionamento de um TEM. Os elétrons emitidos são acelerados a uma alta voltagem, passam por várias lentes magnéticas e são focalizados na amostra, atravessando-a. Logo após, incidem em uma tela de fósforo permitindo a observação. 21
2.17 Estação Cascade de medidas elétricas. Equipamento para medição a quatro pontas, com a amostra podendo ser medida em diferentes tipos de atmosfera. 23
2.18 Equipamento SUSS Microtec para medição de transporte eletrônico. 24
2.19 a) Visão geral da montagem experimental do sistema de medição de transporte elétrico, criostato + bubinas magnéticas. b) Visão superior da amostra localizada no centro das bubinas magnéticoas. c) Equipamento KEPCO, fonte de corrente para aplicação de cmapo magnético. d) Equipamentos de controle de temperatura, aplicação de corrente e medição de voltagem. . . 25
2.20 Equipamento utilizado para caracterização de materiais sob atmosfera gasosa. 26

3.1 À esquerda: membrana de policarbonato com poros de 30 nm de diâmetro e espessura de 6 μm. À direita: deposição de um camada de ouro com espessura de $\sim$ 200 nm [2]. 28
3.2 (a) visão mais ampla da membrana, mostrando os poros situados em posições aleatórias. (b) imagem mostrando a não uniformidade do diâmetro dos poros. 29
3.3 A membrana fixa ao suporte e envolta pela fita Kapton, a qual permite a exposição à solução apenas a região de interesse da membrana. 29
3.4 Esquema da eletrodeposição dos nanofios de cobalto. À esquerda, uma ilustração, os íons Co^{+2} sofrem redução na superfície do eletrodo de trabalho, ocorrendo assim, o processo de crescimento dos nanofios [3]. À direita a montagem do experimento. 30
3.5 Voltamograma realizado em solução composta de 120 g/l $CoSO_4$. 7 H_2O + 30 g/l H_3BO_3 com pH = 2,65, utilizando contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano. 31

3.6 Voltamograma realizado em solução composta de 120 g/l $CoSO_4$. 7 H_2O + 30 g/l H_3BO_3 com pH = 2,65, utilizando contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de prata/cloreto de prata. 32
3.7 Gráfico de eletrodeposição de nanofios de cobalto em um pH de 2,6. Potencial fixo em -1 V com o eletrôdo de referência Ag/AgCl. 33
3.8 Membrana após eletrodeposição de nanofios de Co. Os pontos prateados indicam início de formação de filme sobre a superfície da membrana 34
3.9 À esquerda, nanofios de Co após serem dissolvidos e colocados em substrato de Si. À direita, um nanofio de Co individual. 35
3.10 Floresta de nanofios de Si crescidos no LAAS. 36
3.11 Esboço dos eletrodos de DEP. Os dois quadrados nas diagonais são os pads que tornarão possível a aplicação de corrente alternada nos eletrodos de forma a polarizar os nanofios, atraindo-os para as posições desejadas. . . . 37
3.12 À esquerda, substrato de silício com 24 células para alinhamento de nanofios por DEP acoplada à montagem capilar. À direita, imagem feita com microscópio de varredura dos eletrodos e também dos contatos. 38
3.13 Visão lateral do processo, esquemático, de fabricação dos eletrodos. 39
3.14 Esquema do processo de planarização utilizando HSQ. 40
3.15 Montagem experimental do equipamento utilizado para a relização da dieletroforese acoplada à montagem capilar para alinhamento dos nanofios no substrato de HSQ/SiO_2/Si. 41
3.16 À esquerda, esquema do corte transversal do substrato no momento da DEP acoplada à montagem capilar. À direita, representação dos nanofios capturados entre os eletrodos após o alinhamento. 42
3.17 Figura esquemática de um nanofio alinhado sobre os eletrodos da dieletroforese isolados pelo HSQ. 43
3.18 Gráfico da frequência dos nanofios de Si, ZnO e InAs em função da porcentagem de fios alinhados. 43
3.19 À esquerda, layout de eletrodos para o pós-processamento e; à direita para obter alta densidade e diferentes ângulos de alinhamento. 44
3.20 Parâmetros utilizados para alinhar os nanofios de Si, InAs e ZnO por meio da DEP associada à montagem capilar 44
3.21 À esquerda, nanofio de Si. À direita, nanofio de InAs. 45
3.22 Fios de Si e InAs alinhados em uma mesma célula. Nas laterais, o espectro de EDS confirmando a composição química dos determinados fios. A cor dos fios na imagem de varredura é meramente ilustrativa. 46

3.23 a) Nanofios alinhados na direção de varredura na montagem capilar. b) Deformação do menisco gerando um torque sobre o nanofio. 46
3.24 À esquerda, nanofio de Si alinhado perpendicularmente ao eletrodos de DEP. À direita, nanofio de Si dopado com P alinhado com rotação de 45° em relação ao eletrodo da DEP. 47
3.25 Nanofios de Si alinhados em duas etapas com rotações de 45° e 135° em relação ao eletrodo da DEP 47
3.26 Esquema do processo de fabricação dos pads de contato para silicidação. . 49
3.27 À esquerda, esquema de silicidação, difusão do metal dentro do nanofio. À direita, imagem de um nanofio de Si onde foi realizada a silicidação de Ni. 49
3.28 Esquema do processo de fabricação dos grandes pads de contato. 50
3.29 Figuras esquemáticas a) da visão lateral de um transistor top gate Ω e b) da visão da sua seção transversal. 50
3.30 À esquerda, esquema da visão frontal do transistor top gate Ω. À direita, imagem do transistor top gate Ω baseado em nanofio de Si. 51
3.31 Válvula de spin não local. Fio de Si com duas fitas de contatos magnéticos na parte central, e nas extremidades, silicidação feita por Pt e pads de Al. Na figura inferior à esquerda, pode-se ver as marcas de alinhamento do lado esquerdo. Na figura inferior à direita, pode-se ver o desenho das fitas magnéticas sobre a imagem do nanofio. 52
3.32 Marcas de alinhamento fabricadas para identificar a posição dos nanofios. À direita, fios dispostos de forma aleatória. 53
3.33 Dispositivo de válvula de spin não-local. À esquerda, visão ampla do dispositivo. À direita, pode-se observar, o nanofio de Si dopado com P, as fitas de Co/Au e os contatos de acesso eletrônico. 54
3.34 Nanofios de Si alinhados em 45° no formato de cruz. Contatos de Pt fabricados por litografia eletrônica. 55
3.35 Imagem dos contatos após a revelação e após o lift-off. Os contatos foram arrancados devido a baixa aderência ao substrato. 56
3.36 Contatos 4 pontas em nanofio de Co. 57

4.1 Diagrama de bandas de energia na interface metal/semicondutor tipo n (à esquerda) e metal/semicondutor tipo p (à direita) sob diferentes voltagens. a) Em equilíbrio térmico, b) forward bias e c) reverse bias. 59
4.2 Diagrama de bandas para a junção metal/semicondutor. a) Ni/Si e b) Ni/InAs. 60

4.3 Acima, esquema das resistências presentes no sistema nanofio-contatos. Abaixo, circuito formado por dois diodos Schottky na configuração back-to-back separados por resistências em série de Si. 61
4.4 Diagrama de energia de banda mostrando qualitativamente os mecanismos de transporte de corrente em diodo Schottky para semicondutores tipo n. a) sob forward bias e b) reverse bias. TE = emissão termiônica; TFE = emissão por campo termiônico FE = emissão por campo. 62
4.5 Tabela de valores, teóricos e experimentais para materiais bulk, da barreira Schottky. 63
4.6 Gráfico I×V em diferentes temperaturas, de 300 a 100 K. 64
4.7 Gráfico Arrhenius plot de uma nanofio de Si com silicidação de Ni, com $1mu$m de canal. 65
4.8 À esquerda, imagem de um nanofio de Si contactado com silicidação de Ni. À direita, curva IxV. 65
4.9 Gráfico IxV em diferentes temperaturas, para fio de Si não-dopado com silicidação de Ni. 66
4.10 Gráfico de Arrhenius plot de um fio de Si com silicidação de Ni contendo os valores das alturas de barreira para cada valor de voltagem. 67
4.11 Gráfico de $R_{Schottky}$×T de um fio de Si com silicidação de Ni. 67
4.12 Gráfico IxV à temperatura ambiente para fio de Si silicidado com Pt. . . . 68
4.13 Gráfico IxV em diferentes temperaturas, para fio de Si não-dopado com silicidação de Pt. 69
4.14 Gráfico Arrhenius plot para fio de Si com silicidação de Pt contendo os valores das alturas de barreira para cada valor de voltagem. 69
4.15 Gráfico de $R_{Schottky}$×T de um fio de Si com silicidação de Pt. 70
4.16 Gráfico IxV em diferentes temperaturas, para fios de Si dopados com P e silicidação de Ni. 71
4.17 Gráfico Arrhenius plot para fio de Si dopado com P e com silicidação de Ni, onde em 200 K é o estado off. 72
4.18 Gráfico Arrhenius plot de 300 a 200 K para fio de Si dopado com P e com silicidação de Ni, contendo os valores das alturas de barreira para cada valor de voltagem. 73
4.19 Gráfico de $R_{Schottky}$×T de um fio de Si dopado com P e com silicidação de Ni. 73
4.20 Imagem de um nanofio de InAs contactado com silicidação de Ni. 75

4.21 À esquerda, gráfico IxV à temperatura ambiente de nanofio de InAs com resistência aparente de 1,3 MΩ. À direita, gráfico IxV em diferentes temperaturas. 75
4.22 Gráfico IxV de nanofio de ZnO com silicidação de Ni à temperatura ambiente. 76
4.23 Configuração de bandas para semicondutores tipo p no estado off e on, respectivamente. 77
4.24 Esquema ilustrativo de um transistor na configuração de back gate. 79
4.25 a) Imagem do dispositivo nanofio FET de Si. b) Gráfico $I_{ds} \times V_{bg}$ com V_{ds} = -2 V. 80
4.26 a) Imagem do dispositivo nanofio FET de InAs. b) Gráfico $I_{ds} \times V_{bg}$ com V_{ds} = 0,1 V.. 80
4.27 Gráfico de $I_{ds} \times V_{bg}$ para diferentes valores de V_{ds} para nanofios de InAs. . . 81
4.28 Ilustração do sistema de um transistor na configuração de top gate. 82
4.29 À esquerda, gráfico $I_{ds} \times V_{tg}$ com V_{ds} = -0,1V. À direita, imagem de um nanofio de Si com contatos top gate. 82
4.30 Amostra montada em dispositivo próprio para utilização na estação de medidas sobre atmosfera gasosa. 84
4.31 Gráfico $I_{ds} \times t$ com V_{ds} = 2,5 V sob aplicação de diferentes intensidades de luz, para nanofios de ZnO. 85
4.32 Gráfico R×t com corrente fixa de 10 μA e injeção de ar de diferente humidade, para nanofios de InAs. 86
4.33 Curva de $I_{ds} \times V_{bg}$ com polarização de V_{ds} = 0,1 V em atmosfera ambiente (HR 35%) e com ar seco para nanofios de InAs. 87
4.34 Gráfico R×t com voltagem fixa de 1 V e injeção de ar de diferentes humidades, para nanofios de Si. 87
4.35 Gráfico (Rxt) de fios de Si, ambos com V= 1V, sob aplicação de diferentes gases, tais como: À esquerda) CO (1500 ppm) e, À direita) NH_3 (10 ppm) 88
4.36 Gráfico Rxt, com V= 1V, sob aplicação de NO_2 (100 ppm), para fios de Si. 89
4.37 Gráficos (Rxt) de fios de InAs, ambos como I_{ds} = 10 μA, sob aplicação de diferentes concentrações do gás NO_2, tais como: À esquerda, NO2 (100 ppm) e; À direita, NO2 (50 e 100 ppm). 89
4.38 a) Adsorção do gás na superfície do nanofio. Ilustração do corte transversal de um nanofio na presença de atmosfera gasosa. b) Para nanofios do tipo p (Si) a diminuição da camada de depleção gera uma diminuição da resistência e c) para nanofios do tipo n (InAs) o aumento da camada de depleção gera um aumento na resitência. 90

4.39 Configuração de válvula de spin lateral. 92
4.40 Gráfico IxV em diferentes temperaturas para o sistema $Co/SiO_2/Si/SiO_2/Co$, em amostra que foi feita limpeza com HF. 93
4.41 Gráfico Arrhenius plot da amostra que foi feita limpeza com HF. 94
4.42 À esquerda, gráfico Arrhenius plot com as alturas de barreira Schottky. À direita, gráfico de $R_{sch}\times t$ da amostra que foi feita limpeza com HF. 94
4.43 Gráfico IxV em diferentes temperaturas para dispositivos nos quais os fios de Si que não passaram pelo procedimento de limpeza com HF. 95
4.44 Gráfico Arrhenius plot da amostra que não foi feita limpeza com HF. . . . 96
4.45 À esquerda, gráfico Arrhenius plot com as alturas de barreira Schottky. À direita, gráfico de $R_{sch}\times t$ da amostra que não foi feita limpeza com HF. . . 96
4.46 À esquerda, fio com limpeza de HF, medido a temperatura ambiente, aplicando 1 nA. À direita, fio sem limpeza de HF, medido a 6 K, aplicando 0,1 nA. 97
4.47 À esquerda, fio de Si dopado, medido a temperatura ambiente, aplicando 0,1 μA. À direita, fio de InAs, medido a 6 K, aplicando 5 nA. 98
4.48 À esquerda, medida IxV fio Si. À direita, medida IxV do outro fio em formato de cruz. 100

5.1 Nanofios de Co de pH 3,32, à esquerda, dois fios em paralelo selecionados para serem contactados; à direita, após a medição. 102
5.2 Gráfico IxV do nanofio de Co de pH 3,32 onde mostra um comportamento ohmico com resistência total de 450 Ω. 103
5.3 Imagem de um fio de Co de pH 6 com esquema dos quatro contatos fabricados. 104
5.4 Gráfico IxV duas pontas de 2-4 (R = 2,33 MΩ) e de 3-1 :(R = 2,17 MΩ) do fio de Co de pH 6. 104
5.5 Fio de Co de pH 2,65 conectado duas pontas. 105
5.6 Gráfico da medida IxV do fio de Co de pH 2,65. 105
5.7 a) Gráfico da voltagem em função da corrente aplicada. b) Imagem do nanofio de Co com contatos de Pt. 106
5.8 À esquerda, gráfico da resistência em função da temperatura para nanofios de cobalto crescidos com solução de pH 2,65. À direita, gráfico da resistência em função da temperatura para nanofios de cobalto crescidos com solução de pH 6,0. 107
5.9 À esquerda, curva RxH a temperatura ambiente, aplicando 80 nA para nanofio de Co crescido em pH 2,65, À direita, curva RxH a 6 K, aplicando 10 nA para nanofio de Co crescido em pH 6. 109

5.10 À esquerda, imagem de alta resolução. Figura superior à direita, FFT de toda a imagem, onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado, nos quais, 1: (104) Co-hcp; 2: (112) Co-hcp; 3: (222) CoO-cúbico; 4: (311) CoO-cúbico; 5: (311) CoO-cúbico; 6: (104) Co-hcp; 7: (200) CoO-cúbico. Figura inferior à direita, FFT do quadrado em destaque, nos quais, 1: (104) Co-hcp; 2: (112) Co-hcp. 110
5.11 A obtenção do padrão de difração a cada ponto da amostra proporcionou esta análise. Todas as indexações foram feitas considerando a ficha de Co Hexagonal 194 p63/mmc com a = 2,507 A e c = 4,070 A. 111
5.12 Figura de Pólo mostrando a posição do plano cristalino em pontos específicos da varredura efetuada. 112
5.13 À esquerda: imagem de alta resolução. O círculo vermelho mostra o aparecimento de um outro padrão de difração, sugerindo a presença de um plano cristalino diferente sendo difratado. À direita: FFT da imagem em destaque no quadrado branco, onde 1 representa o plano cristalino (201) Co-hcp de acordo com a ICSD. 113
5.14 A imagem em escala de cinza é uma imagem em bright field virtual e a imagem colorida mostra os diferentes planos cristalinos presentes na amostra. Ao lado, o mapa de orientação. 113

Sumário

Lista de Figuras **vi**

1 Introdução **1**

2 Métodos experimentais **1**

2.1 Crescimentos dos Nanofios 1

2.1.1 Eletrodeposição 1

2.1.2 CVD 4

2.2 Automontagem: dieletroforese associada à montagem capilar 5

2.3 Fabricação dos eletrodos da DEP e dos contatos 6

2.3.1 Litografia óptica 7

2.3.2 Litografia eletrônica 8

2.3.3 Feixe de íons focalizados 10

2.4 Deposição de Materiais 11

2.4.1 Evaporadora - PVD (physical vapor deposition) 11

2.4.2 Sputtering 12

2.5 Medida da Espessura dos Filmes 13

2.5.1 Elipsômetro 13

2.5.2 Perfilômetro 14

2.5.3 Refletividade de raio X - XRR 14

2.6 Tratamento Térmico - RTA 15

2.7 Caracterização Estrutural e Morfológica 16

2.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura − SEM 16

2.7.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução − HRTEM 20

2.8 Caracterização de Transporte Eletrônico 22

2.8.1 Cascade 22

2.8.2 SUSS Microtec 23

2.8.3 Criostato + Campo Magnético Aplicado 24

2.9 Caracterização de Sensores de Gás 25

3 Resultados: Fabricação e endereçamento de nanofios 27
3.1 Crescimento de nanofios de cobalto 27
3.1.1 Preparação da amostra para deposição 28
3.1.2 Eletrodeposição dos nanofios 30
3.1.3 Remoção da membrana 33
3.2 Crescimento de nanofios semicondutores 35
3.3 Automontagem dos nanofios em substrato de Si 36
3.3.1 Preparação do substrato 37
3.3.2 Preparação da solução de nanofios 40
3.3.3 DEP acoplada à montagem capilar 41
3.4 Contactando nanofios 48
3.4.1 Litografia óptica 48
3.4.2 Litografia eletrônica 51

4 Resultados: Dispositivos à base de nanofios semicondutores 58
4.1 Caracterização elétrica dos contatos 58
4.1.1 Nanofios de Si com silicidação de Pt e Ni 63
4.1.2 Nanofios de InAs 74
4.1.3 Nanofios de ZnO 76
4.2 Transistores 77
4.2.1 Transistores na configuração back gate 79
4.2.2 Transistores na configuração top gate 81
4.3 Sensores 82
4.3.1 Sensores de luminosidade e humidade 85
4.3.2 Sensores de gás 88
4.4 Válvulas de spin 90
4.4.1 Caracterização elétrica da interface Si/Co e análises 91
4.4.2 Medidas magnéticas de válvulas de spin em nanofio tipo tri-camada 98
4.5 Medidas em formato Kelvin Cross 99

5 Resultados: Caracterização de nanofios magnéticos 101
5.1 Caracterização elétrica dos nanofios de Co 101
5.2 Caracterização magnética 108
5.3 Caracterização estrutural 109

6 Conclusão e perspectivas 114

Referências Bibliográficas **118**

Capítulo 1

Introdução

Computadores mais rápidos, estruturas mais resistentes e tratamentos médicos mais eficientes. Enquanto na década de 50 a microeletrônica começou a tomar enorme corpo na sociedade moderna, nos tempos atuais a microeletrônica começou a se apresentar apenas como um dos braços e reflexos da nanociência e nanotecnologia. Nos últimos anos de pesquisas e de aplicações inúmeras, detectores de proteínas do tamanho das próprias proteínas individuais, nanocápsulas carregando nanopartículas magnéticas ao lado de nanofármacos para o tratamento do câncer, bio-sensores, estruturas industriais mais resistentes como compósitos de cimento associados à nanotubos de carbono, dentre tantos outros avanços, começaram a fazer parte das nossas vidas. Na corrente iniciada desde a época de ouro da microeletrônica, processadores mais econômicos, rápidos e menores vêm sendo construídos com as ferramentas e conhecimentos produzidos pela nanociência. Em 2008 pesquisadores do MIT foram capazes de manufaturar chips de 25 nm, sobrepujando, inclusive, as previsões teóricas de atingir processadores de 32 nm apenas um ano depois (previsões estas feitas pela Intel). A diminuição das estruturas de processamento, seguida da compactificação dos elementos manufaturados, vem descrevendo um excepcional aumento da densidade do número dos componentes (figura 1.1) (analogamente pode-se analisar o número de transistores do circuito), como fora inicialmente apontado pela lei de Moore [4].

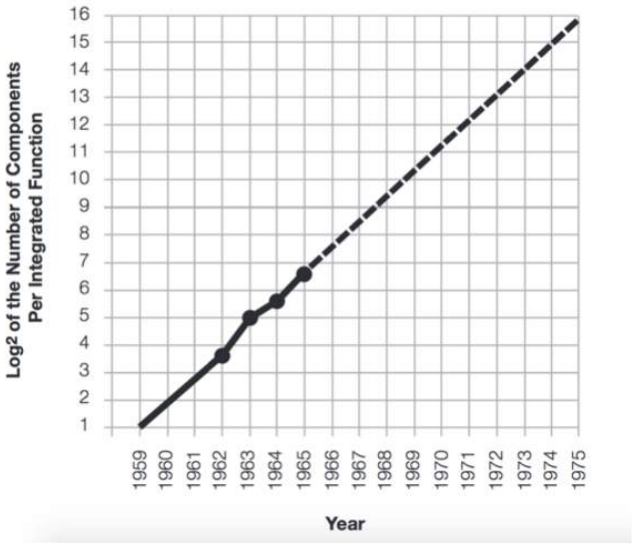

Figura 1.1: Crescimento do número de componentes ao longo dos anos.

Já no próprio artigo onde descreve as relações entre miniaturização, decréscimo do tamanho, custos e densidade de elementos, Moore aponta os elementos semicondutores como largamente predominantes no desenvolvimento da frente tecnológica. Entretanto, em linhas atuais é possível perceber o comando dos semicondutores não só na integração de componentes microeletrônicos, mas em todas as correntes tecnológicas atuais, caminhando com as pernas futuristas da nanotecnologia [5]

As propriedades físicas dos materiais mudam, em geral, de acordo com a dimensionalidade e alguns fenômenos só se manifestam em escala nano. Tomando como exemplo o semicondutor mais amplamente utilizado, o silício, este é conhecido por ter um gap de banda indireto [6]. Entretanto, quando na escala nano, o nanocristal de silício pode ser construído de forma a ser inteiramente livre de defeitos e armadilhas, o que acabaria por aumentar a probabilidade de uma transição por luminescência. Outra propriedade extremamente útil e interessante, freqüentemente encontrada em nanoestruturas, é o confinamento quântico, não apresentado em sistemas bulk.

Dentre sistemas de baixas dimensões, nanofios vêm se apresentando como peças fundamentais para a construção de dispositivos nano. No caso de nanofios a dimensão em escala nano corresponderia ao diâmetro do fio. Em diversas situações, em confronto ao comprimento do fio, nanofios podem ser, até mesmo, tratados como estruturas unidimensionais.

De qualquer forma, a dimensão radial do nanofio se equipara às escalas de comprimento típicas de diversos fenômenos físicos, como o exiton Bohr radius, comprimento de onda da luz, livre caminho médio fonônico, etc. Nesta tese o trabalho foi voltado para dois tipos de nanofios: metálicos, onde foram estudados nanofios de Cobalto, e semicondutores, abordando-se nanofios de Silício, InAs e ZnO.

Ao lado das tão promissoras propriedades dos semicondutores, nanofios metálicos vêm se apresentando como ótimos candidatos para filtros de microondas, diversos tipos de sensores e, muito fortemente, para aplicações em armazenagem de dados. Nanofios magnéticos, com uma especial atenção para nanofios de Cobalto, podem ser até mesmo, utilizados em aplicações de bioengenharia como na separação de células [7]. Formas de fabricação de nanofios magnéticos que têm sido usadas de maneira usual são, por exemplo, montagem assistida por campo magnético [8, 9] e eletrodeposição [10, 11, 12, 13, 14]. Uma das grandes chamarizes para a utilização do cobalto é a alta anisotropia da fase hcp, a qual é bastante interessante para aplicações em dispositivos de memórias. Conjuntos de nanofios de cobalto com alta coercividade se mostram muito promissores para a utilização em dispositivos de memoria de alta densidade.

Dentro da grande explosão de importância da nanociência e da nanotecnologia, certamente os nanofios tomam grande papel e responsabilidade. Nanofios tendem a preservar (e otimizar) as propriedades já encontradas na versão bulk do material, ou até mesmo apresentar novas propriedades e fenômenos. Nanofios são, em geral, crescidos por técnicas usualmente utilizadas, como por exemplo:

- o método de Vapor-Liquid-Solid (VLS), no qual nanocristais de ouro são utilizados para a nucleação dos nanofios [15],

- técnicas Molecular Beam Epitaxy (MBE), a qual permite não só uma altíssima pureza, como também a incorporação de diferentes materiais no nanofio [16], dentre outras técnicas.

Em resumo, podemos usar as seguintes estratégias para atingir o desejado crescimento unidimensional (figura 1.2):

- o uso de uma estrutura de rede cristalina intrinsecamente anisotrópica para guiar o crescimento,

- o uso de uma interface líquido-sólido para amortecer a simetria da semente de crescimento,

- o uso de moldes feitos de estruturas unidimensionais nas quais os fios crescerão,

- controlar a supersaturação para modificar a direção de crescimento da semente,

- balancear os reagentes para controlar cinematicamente a velocidade de crescimento nas direções das diferentes faces da semente,

- auto-organização de estruturas 0 dimensionais,

- redução do tamanho de estruturas já unidimensionais.

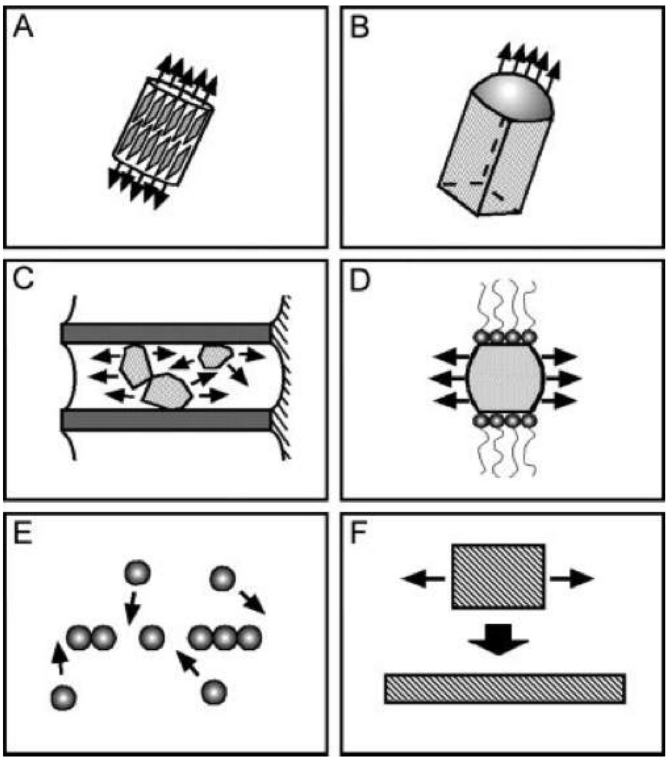

Figura 1.2: Processos de crescimento de um nanofio.

unidimensionais. Dentre as técnicas de alinhamento de nanofios podemos citar algumas baseadas em processos de nanofabrição:

- suporte poroso de alumina / membrana porosa de policarbonato para eletrodeposição guiada de nanofios [17, 18]

- técnica de Langmuir-Blodgett [19],

- técnica por micro-fluídos [20],

- Dieletroforese assistida por montagem capilar [1].

Certamente as pedras fundamentais da nanociência baseada em nanofios são a sua produção e endereçamento eficientes. Uma vez capazes de tais controles, passa a ser possível a manufatura de diversos dispositivos nanoestruturados. Entre estes podemos destacar:

Sensores de gás:

As estruturas quase unidimensionais dos nanofios se mostram particularmente interessantes para a utilização como sensores de gás. A atratividade vem em virtude da altíssima razão área de superfície/volume [21, 22], o que faz com que as propriedades elétricas dos nanofios sejam extremamente sensíveis à adsorção de moléculas na superfície [21]. Isso pode ser entendido, por exemplo, percebendo-se que a condutividade será reduzida devido a um espalhamento dos elétrons de condução pelas moléculas do material adsorvido [21].

Nanofios semicondutores têm sido amplamente estudados para o sensoriamento químico e biológico. Lieber e colaboradores, por exemplo, ao modificarem a estrutura cristalina de nanofios semicondutores, foram capazes de implementá-los como sensores a tempo real para pH e moléculas biológicas [23]. Além da enorme sensibilidade como sensores, destaca-se também uma velocidade de resposta extremamente veloz dos sensores a base de nanofios, cuja ordem de grandeza atinge cifras como 75 ms [22]. O tempo de resposta, a altíssima sensibilidade de sensoriamento e as minúsculas dimensões fazem com que sensores a base de nanofios sejam, inclusive, ótimos candidatos para diagnósticos in-vivo.

Além da resposta à moléculas adsorvidas, nanofios podem ter uma ótima natureza foto-

condutiva. A título de exemplificação, Yang e colaboradores mostraram serem capazes de igualmente favorecer seja a adsorção de moléculas pela superfície do nanofio, seja a dessorção das mesmas [24]. Todo o processo acontece a temperatura ambiente. No caso foram testados nanofios de SnO_2 sensoriando um ambiente gasoso de NO_2, e suas propriedades optoeletrônicas foram estudadas para uma incidência luminosa no espectro do ultra-violeta próximo do gap de banda do SnO_2. A figura 1.3 mostra a resposta típica desse nanosensor varrendo desde ar puro a uma concentração de 3 ppm de gás.

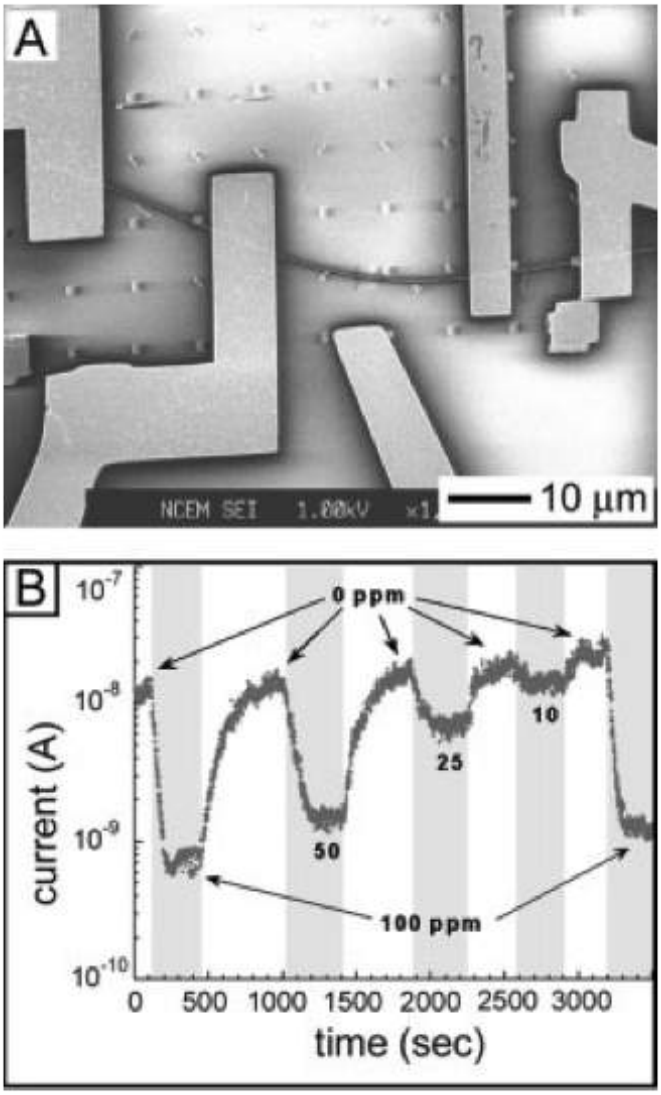

Figura 1.3: Sensor de gás a base de nanofios.

Seguindo a idéia de um dispositivo a base de nanofios que responda eletricamente a uma mudança de algum fenômeno específico de interesse, podemos colocar ao lado de sensores

de gás nanofios sendo estudados como sensores de luz e humidade [25, 26, 27, 28, 29].

No caso de sensores de luminosidade, quando um material semicondutor é exposto à luz, mais elétrons serão capazes de sobrepujar o gap de energia. A maior concentração de portadores de carga livres resulta em uma subsequente redução da resistência total do material. Essa propriedade não se encontra presente só na forma bulk, como também é fundamental na física de mais baixa dimensionalidade dos nanofios.

Válvulas de Spin

Cunhado em 91 por Dieny et al. [30] no contexto da magnetorresistência gigante, o nome válvula de spin invocava uma analogia com a física da magnetorresistência de tunelamento quântico. O conceito se baseia, em termos gerais, na junção de três materiais, onde nas extremidades encontramos dois materiais ferromagnéticos, F1 e F2. A resistência do dispositivo pode ser modificada através do controle da orientação relativa entre as magnetizações M1 e M2. Uma das utilizações para válvulas de spin é a construção de memórias não voláteis [31, 32], uma vez que, em configurações específicas, a direção relativa entre M1 e M2 pode ser mantida até mesmo sem a presença de uma fonte de potência externa. Utilizando-se semicondutores na junção foi mostrado ser possível utilizar-se controle ótico para controlar as magnetizações ou controle elétrico, aplicando-se uma voltagem [33, 34, 35, 36, 37] no gate para realizar a troca entre estados magnéticos e paramagnéticos. Atualmente dois grandes desafios são a manutenção da correntes spin-polarizadas geradas e transmitidas ao longo do dispositivo à temperatura ambiente e sermos capazes de gerar as mesmas através de junções feitas a partir de diferentes materiais, uma vez que as propriedades magnéticas da superfície da junção podem diferir bastante das dos materiais na forma bulk.

A capacidade da geração de correntes spin-polarizadas coloca essas hétero-estruturas com papel de destaque no emergente campo da spintrônica [38, 39]. Quando pensamos em dispositivos unidimensionais, novamente salta os olhos a idéia de dispositivos a base de nanofios. No caso de contatos metálicos em nanofios semicondutores vários estudos vêm sendo reportados na literatura sobre dispositivos de válvula de spin locais e não-locais [40][41], ou mesmo no caso de válvulas de spin em nanofios multicamada. As primei-

ras investigações de contatos ferromagnéticos em nanofios semicondutores foi feita por Zwanenburg e colaboradores [42] em nanofios de InP. Pode-se mostrar que em sistemas de nanofios semicondutores III-V a relaxação do spin na corrente spin-polarizada é consideravelmente suprimida [43]. No caso de semicondutores do grupo IV, por sua vez, pode-se mostrar a presença de um tempo de vida do spin e um comprimento de difusão extremamente longos [44].

Transistores:

Dispositivos feitos a partir de nanofios vêm apresentando enorme destaque na área de nanociência e nanotecnologia [45, 46, 47]. Dentre eles, transistores baseados em nanofios semicondutores têm chamado enorme atenção. Com estes dispositivos podem ser construídas portas lógicas e processadores muito mais rápidos e com um consumo de energia muito menor. Além disso, por conta da arquitetura nano, a densidade de elementos lógicos passíveis de serem inseridos em um determinado circuito aumenta extremamente.

Os chamados transistores por efeito de campo (FETs) são constituídos por um dreno, uma fonte, um canal (o nanofio) e o gate, podendo este ser fabricado em duas configurações: top gate e back gate. O caso top gate consiste em um terceiro contato sobre uma camada isolande depositada em cima do nanofio, entre a fonte e o dreno. Na configuração de back gate uma voltagem de gate é aplicada na base do dispositivo.

Apesar de ser maior o desafio de construir-se um transistor do tipo top gate, nesta configuração pode-se controlar os transistores de maneira individual, o que os torna bastante interessantes para processamentos lógicos de informação.

Um grande avanço tecnológico foi atingido atualmente, com a construção de transistores baseados em nanofios semicondutores tridimensionais [48].

Esta tese é dividida da forma que se segue: no capítulo 2 apresentamos os métodos experimentais utilizados ao longo do trabalho. No capítulo 3 são descritas a fabricação e endereçamento dos nanofios a partir de diferentes métodos. No capítulo 4 destacamos os dispositivos a base de semicondutores que foram fabricados e no capítulo 5 são apresentadas as caracterizações de nanofios magnéticos. Finalmente, as conclusões são agrupadas

e apresentadas de forma a resumir os resultados obtidos ao longo da tese.

Esta tese foi elaborada sob a forma de uma co-tutela realizada a partir de uma colaboração Brasil-França entre o Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e a Université Paul Sabatier Toulouse III - LAAS/CNRS. Além das matérias cursadas e dos objetivos de pesquisa perseguidos, ao longo deste doutorado fez-se presente uma experiência didática de co-orientação de um aluno de mestrado da instituição francesa por parte da presente doutoranda.

Capítulo 2

Métodos experimentais

2.1 Crescimentos dos Nanofios

Os nanofios foram crescidos utilizando-se dois métodos de crescimento: eletrodeposição e CVD (chemical vapor deposition), ambos tipo bottom up. As vantagens da utilização do crescimento bottom-up são o crescimento de estruturas que vão de poucos Angstroms a centenas de nanometros de diâmetro e a dezenas de micrometros de comprimento. Após crescidas, essas nanoestruturas podem ser montadas em praticamente qualquer substrato, incluindo aqueles que não são compatíveis com a tecnologia CMOS, como os substratos flexíveis de plástico. Além disso, estes métodos permitem que diferentes tipos de nanoestruturas sejam montadas sobre um mesmo substrato - como será mostrado no capítulo 3 subseção 3.3.3 -, o que os tornam extremamente versáteis e atrativos à indústria tecnológica.

2.1.1 Eletrodeposição

Uma técnica muito versátil e de baixo custo é a eletrodeposição de nanofios em suportes de alumina e policarbonato porosos [49, 50, 51, 52, 53, 54]. A eletrodeposição trata-se de um processo eletroquímico que permite o crescimento de estruturas sólidas em uma base condutora. O depósito ocorre quando é aplicada uma corrente elétrica na célula eletroquímica, sendo esta formada por dois eletrodos - cátodo e ânodo-, imersos em um

eletrólito. O eletrólito é a solução feita a base de um sal metálico dissolvido. Os eletrodos são chamados: eletrodo de trabalho (cátodo, pólo negativo) e contra-eletrodo (ânodo, pólo positivo). É no eletrodo de trabalho onde será realizada a eletrodeposição, redução dos íons metálicos. O contra-eletrodo serve para fechar o circuito.

No eletrólito acontece a movimentação dos íons, motivada pela corrente elétrica aplicada entre os eletrodos. Quando se aplica uma corrente negativa, os íons do metal presente na solução mais próximos à interface do eletrodo de trabalho irão sofrer um processo de redução, de acordo com a equação [55] abaixo:

$$M^{n+} + ne^- \rightarrow M^0 \tag{2.1}$$

onde M^{n+} é o íon do metal de interesse, ne^- o número de elétrons recebido e M^0 é o átomo do metal depois de ter sofrido a redução sendo depositado no eletrodo. Como o eletrodo de trabalho irá ceder elétrons aos íons metálicos, ele deve possuir uma base condutora para o processo de redução acontecer. Para produzir o eletrólito (solução aquosa) é utilizado um sal metálico, o qual é constituído geralmente por um metal de interesse juntamente com o sulfato. No contra-eletrodo ocorre o processo de oxidação, já que a oxidação do radical sulfato é muito energética para acontecer, logo, em uma solução aquosa, se tratando de um eletrodo inerte o processo mais provável é a oxidação da água:

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \tag{2.2}$$

Os dois elétrons presentes são doados ao contra-eletrodo completando o circuito elétrico, deixando as cargas balanceadas.

O aparelho que permite a execução do processo de eletrodeposição é o potenciostato ou o galvanostato. Com a utilização do potenciostato pode-se aplicar uma diferença de potencial constante e com o galvanostato uma corrente constante.

Utilizando o potenciostato (figura 2.1), a célula eletrolítica passa a possuir três eletrodos: o eletrodo de trabalho, o contra-eletrodo e o eletrodo de referência. No eletrodo de

trabalho a redução dos íons ocorre em um potencial específico, assim ele deve se manter constante durante todo o processo. O eletrodo de referência tem a função de servir de referência, garantindo que a diferença de potencial aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo permança constante, utilizando para isto, o constante monitoramento da diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho.

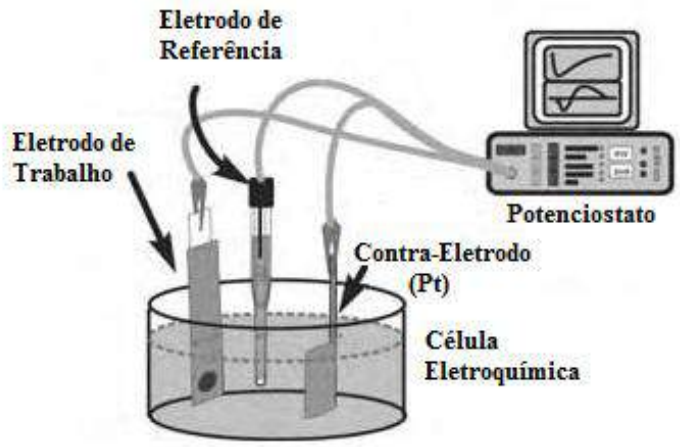

Figura 2.1: Célula eletroquímica, composta dos três eletrodos e o eletrólito, conectados ao potenciostato [55].

Cada material possui um potencial de deposição específico. Pode-se determinar esse potencial fazendo um voltamograma da solução. Assim, aplica-se um determinado intervalo de potencial no tempo e obtém-se o valor da corrente. Analisando o gráfico é possível determinar o potencial no qual ocorre a redução do material (depósito).

Além de ser uma técnica de baixo custo, a eletrodeposição é muito útil para a fabricação tanto de nanofios metálicos como semicondutores, e também nanofios bicamadas ou multicamadas. A manipulação/medição dos nanofios pode ser feita com os mesmos dentro da própria membrana (policarbonato ou alumina) onde foram crescidos, ou após um processo de montagem em substrato e técnicas de litografia para conectá-los. A vantagem de utilizar a membrana de policarbonato é a sua facilidade de manuseio por ser flexível e resinante ao contrário da membrana de alumina que é muito quebradiça. Para o crescimento dos nanofios de cobalto utilizou-se membranas de policarbonato porosas como suporte.

2.1.2 CVD

Trata-se de uma técnica muito difundida para o crescimento de nanoestruturas, a qual oferece uma alta qualidade e performance [56, 57, 58]. Esta técnica utiliza nanopartículas de ouro como catalizadoras no processo de crescimento de nanofios. Essas partículas imersas em um ambiente gasoso à temperatura e pressão controlada começam a reagir com o gás precursor absorvendo o material desejado até a saturação, passando a ser depositado na parte inferior da partícula (figura 2.2). Esse processo ocorre repetidamente dando origem aos nanofios. Ao controlar o diâmetro das nanopartículas catalisadoras pode-se controlar o diâmetro dos nanofios e, ao controlar o tempo de reação, o seu comprimento. É possível fabricar nanofios de diferentes materiais, entre eles metais e semicondutores, dopados e não-dopados. Para a fabricação de nanofios dopados é preciso que no momento do crescimento seja inserido na câmara, junto ao gás precursor, o gás que carrega o material dopante; como exemplo para dopagem de nanofios de silício: fosfina, arsina ou diborano. Esta é uma técnica muito utilizada na indústria de semicondutores.

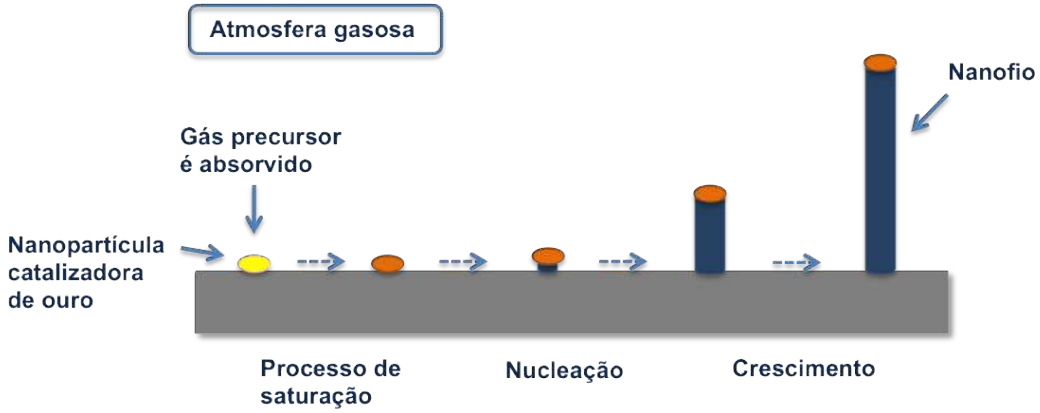

Figura 2.2: Figura esquemática do processo de crescimento de um nanofio por CVD.

Uma derivação da técnica CVD é a MOVPE (Metalorganic vapour phase epitaxy) também conhecida como MOCVD (metalorganic chemical vapour deposition). Com esta técnica é possível crescer filmes finos cristalinos de dimensões nanométricas ou mesmo nanofios cristalinos orientados em relação à orientação cristalina do substrato, utilizando ou não, partículas catalizadoras. Utiliza-se no processo a inserção de um gás organometálico dentro de uma câmada aquecida e de baixa pressão. Para o crescimento de estruturas

mais complexas, como biatômicas, a exemplo os semicondutores III-V, é necessário inserir junto ao gás organometálico que carrega o metal desejado ($(CH_3)_3In$, $(C_2H_5)_3Ga$, ...) o gás contendo o semicondutor desejado (AsH_3, PH_3).

Estas duas técnicas foram utilizadas para a fabricação dos nanofios de Si, dopados e não-dopados, InAs e ZnO.

2.2 Automontagem: dieletroforese associada à montagem capilar

Os nanofios após crescidos passam por um processo de montagem no substrato escolhido. O processo de montagem dos nanofios pode ser feita através da automontagem ou da montagem feita através do gotejamento de nanofios no substrato, posicionados de forma aleatória. A automontagem e o endereçamento dos nanofios em um substrato de maneira a obter milhares de nanofios alinhados foi possível utilizando a técnica da dieletroforese acoplada à montagem capilar [1].

O processo da dieletroforese tem por base a atração de partículas dielétricas ou eletricamente neutras em solução através da aplicação de campo elétrico. Com aplicação de uma tensão alternada nos eletrodos, devido à geometria do nanofio, suas extremidades sentem o campo elétrico alternado com intensidades diferentes e se tornam polarizados eletricamente. Como resultado dessa polarização o nanofio é atraído em direção ao eletrodo, e a força de atração é proporcional a $\nabla|E|^2$. O sucesso desse processo depende das intensidades da tensão elétrica e da frequência. Tipicamente, a tensão varia de 2 a 10 V e a frequência de 1 kHz a 1 MHz. Na agregação, o fio repousa sobre o eletrodo e fica complemente alinhado, e o mais importante; permanece suspenso, não tocando o substrato (geralmente Si/SiO_2). É interessante notar que será necessário encontrar os parâmetros adequados de tensão e frequência em função da geometria dos eletrodos e das características do fio.

Para que seja feita a montagem dos nanofios no substrato é necessário que os fios estejam em solução aquosa. O grande problema da utilização da dieletroforese como única técnica é

que no momento da secagem do líquido, mesmo os nanofios estando nas posições desejadas, a força de arraste vence a força exercida pela dieletroforese, desalinhando os fios. Um meio de alcançar o resultado pretendido - os fios posicionados nos lugares desejados -, foi associar a técnica de dieletroforese à montagem capilar [1], figura 2.3. Com a montagem capilar é possível controlar a quantidade de líquido sobre os eletrodos criando um menisco, controlar sua velocidade e também temperatura, auxiliando assim, na secagem eficiente do líquido. A fina camada de líquido na superfície do substrato com a velocidade controlada e a rápida evaporação auxiliada pela temperatura, faz com que a força de arraste se torne menor, prevalecendo assim a forca de dieletroforese. Além disso, a utilização da montagem capilar faz com que a densidade de nanofios próximos aos eletrodos aumente, aumentando-se a chance de serem atraídos pela força de dieletroforese.

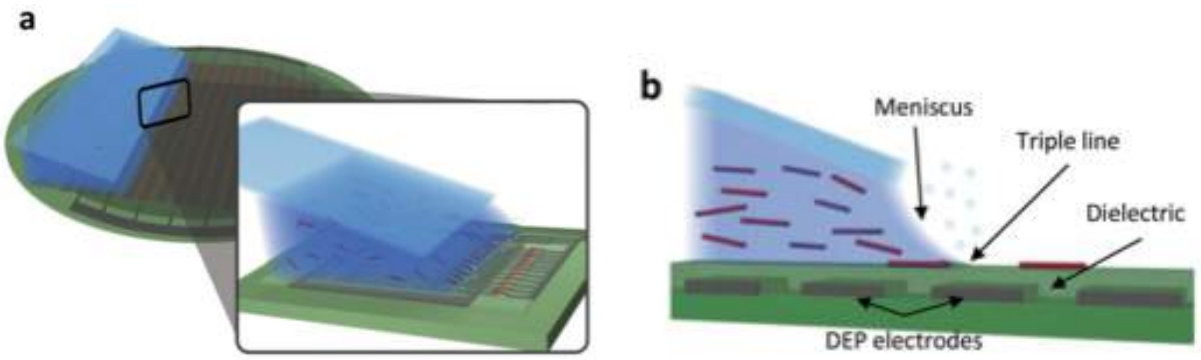

Figura 2.3: Dieletroforese associada à montagem capilar. a) Esquema mostrando o processo de alinhamento dos nanofios entre os eletrodos, e b) mostra a linha triplice onde os nanofios são mais facilmente capturados entre os eletrodos e permanecem na posição desejada [1].

2.3 Fabricação dos eletrodos da DEP e dos contatos

Todos os processos desde a fabricação dos nanofios, passando pela montagem, seguindo pela medição até a futura aplicação são igualmente importantes do ponto de vista científico e tecnológico, e para que se obtenha o máximo desenvolvimento e as aplicações mais avançadas, se faz necessário a integração dos dois métodos de fabricação, bottom-up e top-down. A partir do método bottom-up os nanofios são crescidos e pelo método top-down eles podem ser alinhados no substrato e se tornam aptos a serem medidos.

Para fabricar os eletrodos da DEP para alinhamento dos nanofios utilizou-se técnicas de litografia óptica. Após o alinhamento dos nanofios no substrato, se faz necessário técnicas de litografia, que podem ser óptica e/ou eletrônica, ou utilizando o FIB para que seja possível conectá-los e efetuar as medições. Também utilizou-se a litografia eletrônica e FIB para fabricar os contatos em nanofios posicionados de forma aleatória em substrato.

2.3.1 Litografia óptica

Tanto com a técnica de gotejamento de nanofios em posições aleatórias no substrato ou com a automontagem por dieletroforese associada à montagem capilar, se faz necessário o pós-processamento que permitirá a conexão do fio no sistema de medida. Uma técnica muito utilizada é a litografia óptica que permite que uma grande área seja exposta/fabricada com um tempo relativamente reduzido.

Esta técnica também conhecida como fotolitografia fabrica os contatos através da projeção da imagem de uma máscara (desenho pré-estabelecido dos contatos) em um substrato recoberto com material fotossensível (resina), por radiação ultravioleta. A radiação ultravioleta advinda de uma lâmpada de vapor de mercúrio à 2kW (figura 2.4a) é colimada por lentes ópticas, atravessa a máscara (retículo), é projetada por lentes de projeção sofrendo uma redução de cinco vezes o seu tamanho original e incide sobre o substrato, sensibilizando o resina, imprimindo o padrão desejado. A região exposta do resina, a exemplo o resina positivo, (figura 2.4b) torna-se mais solúvel, sendo facilmente removido por meio de solventes químicos. A esse procedimento de retirada dá-se o nome de revelação, e a substância reveladora, revelador. Após a revelação, o resina exposto à radiação será removido abrindo espaço para que haja o preenchimento com o material desejado para a fabricação da estrutura. Feito o depósito do material, é realizado o lift-off, o que significa, a retirada do restante de resina ainda presente na amostra. Depois de realizado o lift-off, a estrutura esperada estará sobre a superfície do substrato.

Com a litografia óptica a exposição do wafer se torna muito mais rápida, uma vez que, a radiação passa por todo retículo ao mesmo tempo e imprime o desenho no substrato em poucos segundos. Esses desenhos podem ser impressos em wafers de quatro e seis pole-

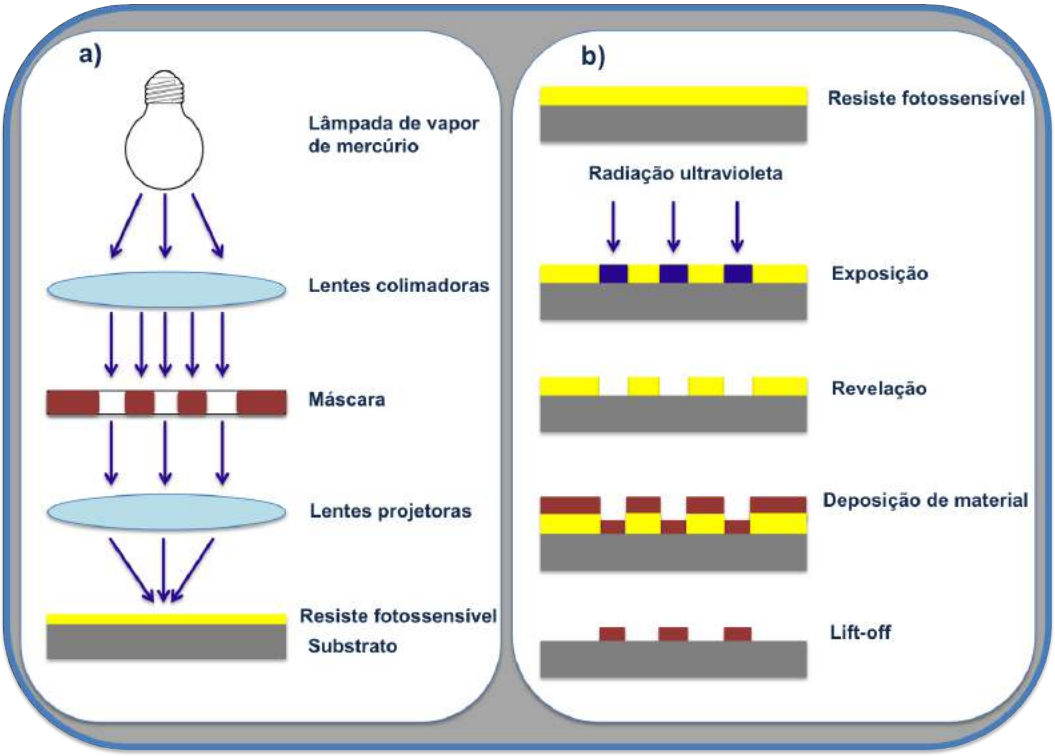

Figura 2.4: a) Esquema de funcionamento do equipamento de litografia óptica. Os raios ultravioleta são colimados por lentes ópticas, atravessam a máscara e são projetados no substrato recoberto por resina. b) Processo esquemático de fabricação de amostra por meio do processo de fotolitografia.

gadas de diâmetro. Essa técnica é amplamente utilizada para a micro e nanoeletrônica, pois, permite que a sua produção seja feita em larga escala.

2.3.2 Litografia eletrônica

A utilização da litografia óptica é mais comum em sistemas onde os nanofios estão posicionados nos lugares específicos, pois as máscaras (retículos) para fazer a conexão dos mesmos já foram previamente fabricadas, e não é possível a alteração da máscara sem que seja fabricada uma nova. Logo, para os nanofios colocados de forma aleatória no substrato através de gotejamento é extremamente necessário o uso da litografia eletrônica.

A litografia eletrônica faz uso de um feixe de elétrons colimado para escrever ou desenhar os contatos sobre a amostra. A amostra deve estar recoberta com material sensível ao feixe de elétrons, resina (tal como na litografia óptica, guardada as proporções), para a

impressão do pradão desejado. No momento da exposição é possível desenhar - o desenho é previamente definido em um arquivo próprio - na amostra de duas maneiras, uma controlando o feixe de elétrons e outra controlando a base onde se encontra a amostra, o porta amostra. Um resina positivo comumente utilizado é o PMMA, um polímero de cadeia longa. Sua exposição ao feixe de elétrons (figura 2.5) faz com que haja o rompimento de sua cadeia longa em pequenos fragmentos, sendo assim, facilmente removido por meio de um solvente revelador. Após a revelação, os espaços em aberto são preenchidos pela deposição de um material específico. Na sequência é realizado o lift-off, removendo o restante do resina. Assim, como produto deste processo é obtido o padrão desenhado.

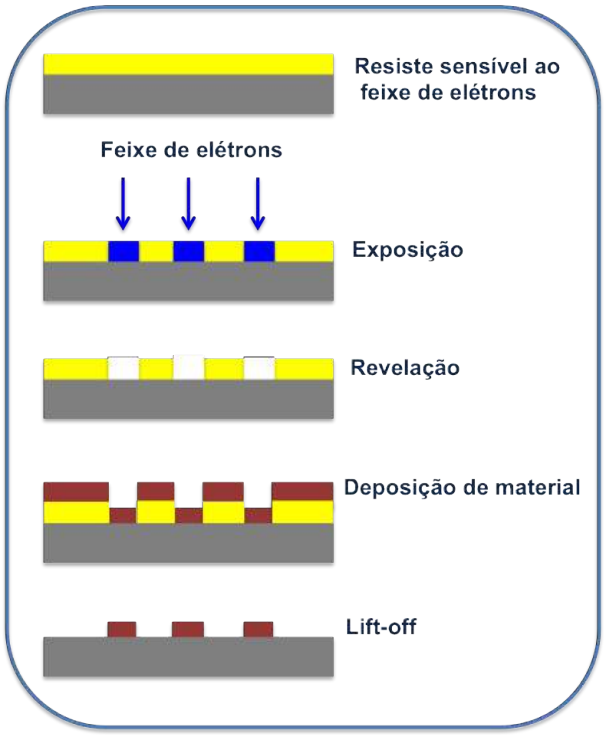

Figura 2.5: Processo esquemático de fabricação de amostra por meio do processo de litografia por feixe de elétrons.

Essa técnica tem uma resolução de alguns nanometros e para que haja a exposição o feixe necessita varrer a amostra parte por parte diferentemente da litografia óptica que expõe todo o padrão de uma só vez, por isso, ela se torna uma técnica com maior demanda de tempo e consecultivamente mais cara, utilizada mais comumente para estudos científicos do que processos industriais.

2.3.3 Feixe de íons focalizados

O feixe de íons focalizados (FIB) é um instrumento que, diferentemente da microscopia eletrônica de varredura que utiliza um feixe de elétrons para estudar a topografia da amostra, utiliza um feixe de íons de gálio para depositar ou remover material. Utiliza-se gálio pela mais conveniente construção de sua fonte de íons. Estando o gálio líquido em contato com uma agulha quente de tungstênio, a aplicação de um alto campo elétrico causa a ionização e a emissão de campo desses íons. Eles são acelerados e possuem uma energia que pode variar entre 5 e 50 keV.

Com a utilização do FIB é possível depositar material sobre um substrato, assim padrões de contatos elétrico podem ser fabricados. Para isso, um gás organo-metálico é inserido na câmara de vácuo, próximo à região de interesse da amostra. Quando o feixe de íons incide, o gás precursor é decomposto em duas partes: uma volátil e outra não-volátil. A parte não volátil, metálica, se deposita sobre a superfície do substrato.

Os íons, por serem bem mais pesados que os elétrons, ao interagirem com a amostra removem material da sua superfície, e, dependendo do tempo de exposição, é possível desbastar uma área mais profunda. Assim, o FIB é capaz de retirar uma fatia muito fina que pode representar fielmente a amostra como um todo. Por isso, ele é largamente utilizado para preparar amostras com espessura < 100 nm para observação no TEM.

O FIB pode ser acoplado a um SEM. Esse microcópio é chamado duplo feixe. Como irão possuir dois feixes, um de elétrons e outro de íons, dependendo do feixe de interesse é necessário que a amostra seja rotacionada para que o feixe incida perpendicularmente. Na figura 2.6 podemos observar um esquema do microcópio de duplo feixe. O feixe de elétrons é utilizado para visualizar a amostra e marcar a área a ser exposta pelo feixe de íons, tanto no caso de deposição metálica quanto para a preparação de amostras para o TEM.

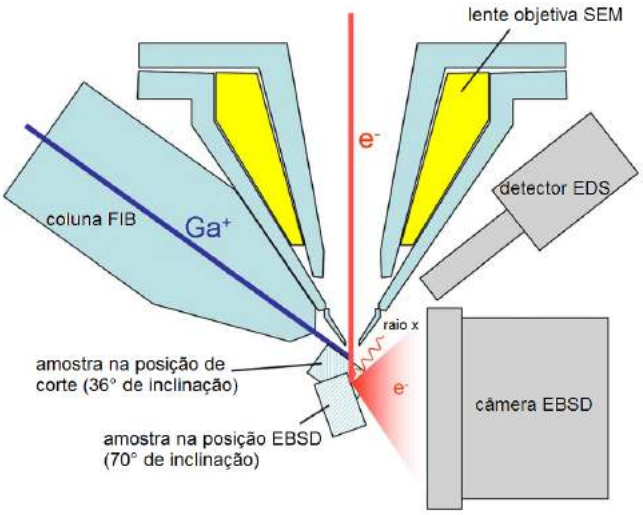

Figura 2.6: Figura esquemática de um microscópio de duplo feixe. As duas colunas, de íons (FIB) e elétrons (SEM), estão representadas: o primeiro na transversal e o segundo na vertical [59].

2.4 Deposição de Materiais

Basicamente a deposição dos materiais usados na fabricação dos eletrodos de alinhamento e dos acessos eletrônicos foram feitos utilizando dois equipamentos: uma evaporadora e um sputtering. Logo na sequência descreveremos os princípios básicos de funcionamento de ambos os equipamentos.

2.4.1 Evaporadora - PVD (physical vapor deposition)

Na figura 2.7a pode-se observar o funcionamento de uma evaporadora que utiliza um canhão de elétrons. Em um ambiente de vácuo, o material desejado é localizado no centro do equipamento e a amostra é posicionada na parte superior. Um filamento aquecido gera o feixe de elétrons que é acelerado através de um campo magnético bombardeando o material (como mostra a figura 2.7b), aquecendo-o localmente através da transferência de energia e momento fazendo com que a temperatura do material aumente até seu ponto de ebulição. O material evaporado adere à superfície da amostra de forma bastante anisotrópica. Controlando a potência é possível controlar a taxa de deposição do

material.

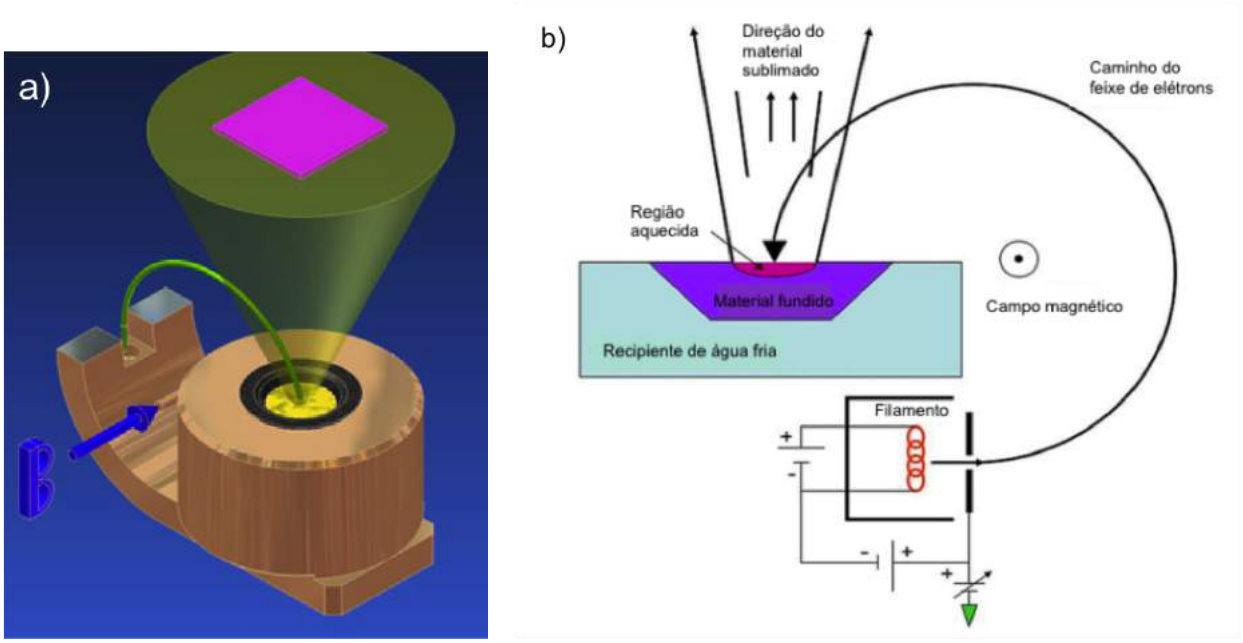

Figura 2.7: a) Ilustração do funcionamento de uma evaporadora. b) Esquema detalhando todo o processo.

2.4.2 Sputtering

Na figura 2.8 é mostrado um esquema do funcionamento do sputtering. Primeiramente, na câmara de deposição é realizado vácuo com o uso de uma bomba mecânica, cuja pressão é de 10^{-3} mbar. Na sequência um gás inerte, como o gás argônio, é inserido.

Entre o alvo de ouro e o substrato onde ocorrerá a deposição (no nosso caso, a membrana), é aplicada uma diferença de potencial. Esse diferença de potencial faz com que elétrons sejam acelerados e colidam com o gás de argônio, ionizando-o. Esse plasma é mantido com maior eficiência próximo ao alvo, com o auxílio de ímãs presentes na parte interna do suporte que comporta o alvo. Nesse processo de colisão é gerado uma reação em cadeia, onde os elétrons ao colidirem com o gás arrancam outros elétrons, que por sua vez serão também acelerados pela diferença de potencial na câmara e irão colidir com outros átomos desse mesmo gás ionizando-o, repetindo o processo de forma amplificada.

Esses íons são acelerados em direção ao alvo e ao colidirem transferem momento linear

aos átomos da superfície, arrancando-os. Os átomos ejetados se depositarão no substrato. Controlando o tempo de deposição conseguimos obter o controle da espessura do filme de ouro.

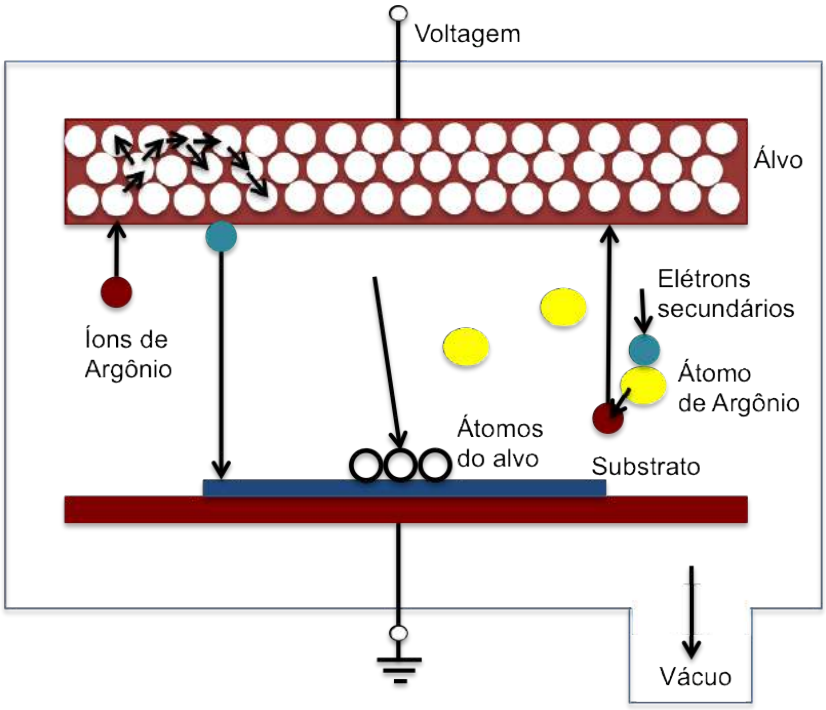

Figura 2.8: Figura esquemética do processo de deposição por pulverização catódica [60].

2.5 Medida da Espessura dos Filmes

Três diferentes equipamentos foram utilizados para verificar a espessura do material depositado sobre a amostra, foram eles: elipsômetro, perfilômetro e raio x.

2.5.1 Elipsômetro

O elipsômetro trata-se de uma técnica óptica não destrutiva. Ela utiliza uma fonte de luz bem conhecida incidindo sobre a amostra em ângulo oblíquo (figura 2.9). Após passar por um polarizador, selecionando apenas determinada direção de luz, o feixe passa por um compensador, o qual o polarizará elipticamente. Assim que o feixe atinge a amostra, parte dele é refratado e parte é refletido. O feixe refletido passa por um detector, e através da

modulação da frequência com o detector e análise por transformada de Fourrier é possível definir qual a espessura do material analisado.

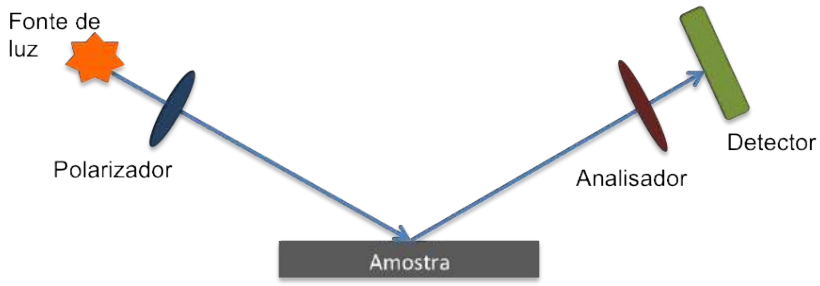

Figura 2.9: Esquema de funcionamento do elipsômetro.

2.5.2 Perfilômetro

O perfilômetro mecânico utiliza uma fina ponta para varrer a amostra e fornecer informação sobre a topografia da superfície (figura 2.10). Ele é utilizado principalmente para a medição de espessura de filmes finos depositados sobre a superfície da amostra. A espessura é estimada de acordo com a variação entre duas superfícies de alturas diferentes, fornecendo assim, a espessura desejada.

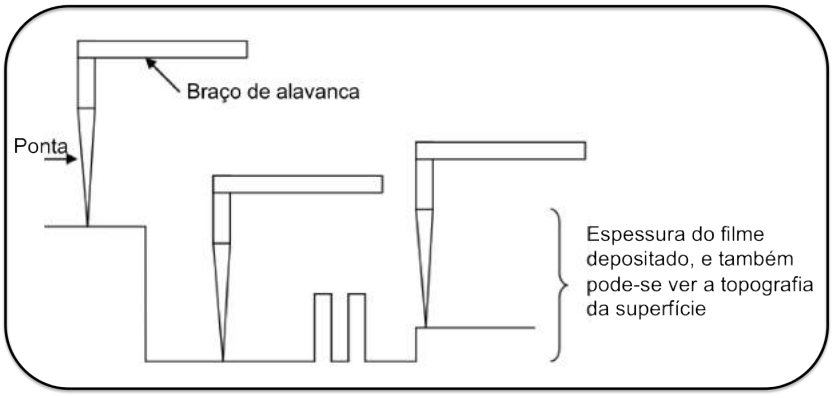

Figura 2.10: Esquema de funcionamento de um perfilômetro mecânico [61].

2.5.3 Refletividade de raio X - XRR

Com a técnica de reflexão de raio X de baixo ângulo é possível calcular a espessura do material através da obtenção das intensidades dos picos de reflexão [62]. Utiliza-se uma

fonte de raio X proveniente de um alvo de cobre cujo comprimento de onda é 1,54056 Å para incidir sobre a amostra. Os feixes refletidos são dados pela lei de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \Theta. \tag{2.3}$$

Os raios X incidem sobre a amostra com inclinação Θ, os raios refletidos são varridos em um intervalo 2Θ pelo detector (figura 2.11) e como resultado tem-se um gráficos de intensidade de reflectividade por ângulo 2Θ. Assim, após alguns cálculos pode-se obter o valor da espessura do material depositado sobre a amostra.

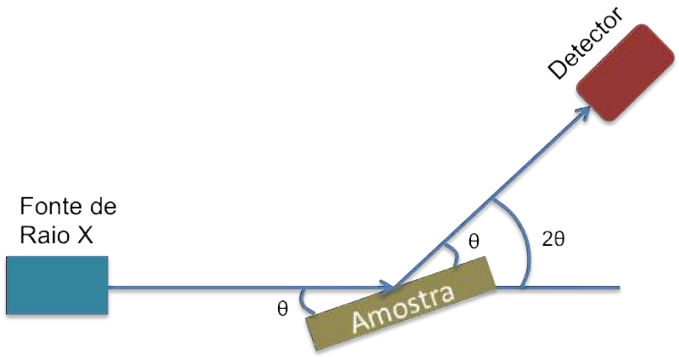

Figura 2.11: Esquema mostrando um feixe de raio X de baixo ângulo incidindo sobre a amostra e sendo refletido, e logo após, sendo capturado pelo detector.

2.6 Tratamento Térmico - RTA

Com o intuito de isolar os eletrodos da DEP utilizou-se um tratamento térmico sobre a fina camada de HSQ (capítulo 3) também conhecido como RTA (Rapid Thermal Annealing). Outra ocasião em que utilizou-se o RTA foi no momento de conectar os nanofios, a alta temperatura fez com que o metal depositado sobre os mesmos fosse difundido, melhorando assim, a superfície de contato.

Uma grande vantagem desse método é a alta taxa de aquecimento que pode variar entre 20 a 120 °C/s, podendo permanecer por poucos instantes em um temperatura bem controlada. Para que haja o rápido aquecimento são utilizadas lâmpadas de halogêneo. O

fluxo controlado de nitrôgenio e $H_2(3\%)N_2(97\%)$ é uma outra facilidade. A figura 2.12 mostra um esquema de como é a parte interna de um RTA.

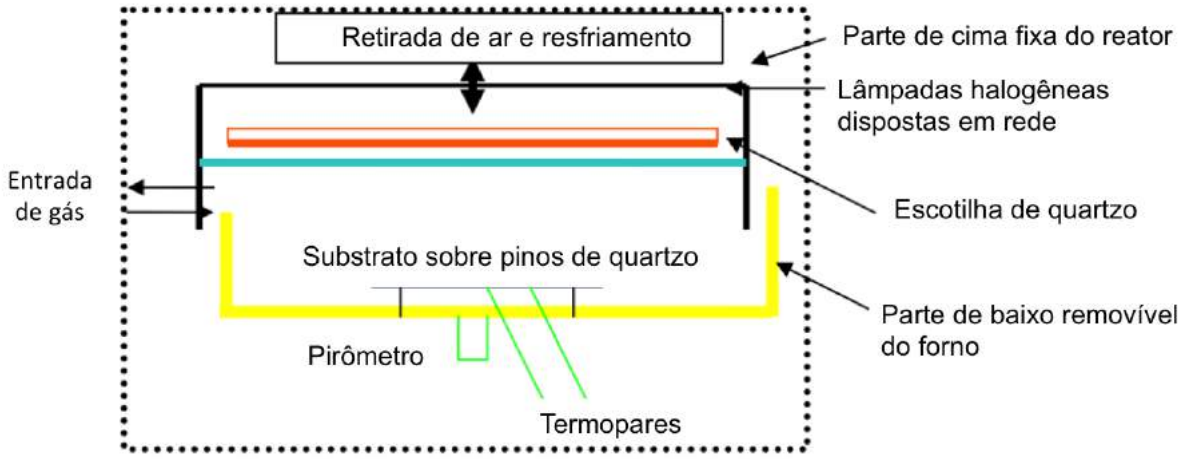

Figura 2.12: Esquema de funcionamento de um forno RTA [61].

2.7 Caracterização Estrutural e Morfológica

Durante o estudo aqui apresentado utilizou-se diferentes equipamentos para realização das análises morfológicas e estruturais das amostras, tais como: o microscópio eletrônico de varredura e o microscópio eletrônico de transmissão em alta resolução. Para analisar o composto químico dos nanofios foi utitilizado o equipamento para a espectroscopia de energia dispersiva.

2.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) é uma técnica que permite o estudo da topografia, composição química e estrutura cristalina do material observado. O microscópio funciona da seguinte maneira: um feixe de elétrons originado por uma fonte, a fonte ou canhão, pode ser de tungstênio, hexaboreto de lantânio (LaB_6) ou de emissão por campo (FEG), é colimado por um conjunto de lentes magnéticas e incide no substrato efetuando uma varredura na amostra (figura 2.13). Esse feixe é muito energético, variando entre 0,5 a 40 keV e com resolução máxima entre 0,4 e 5 nm.

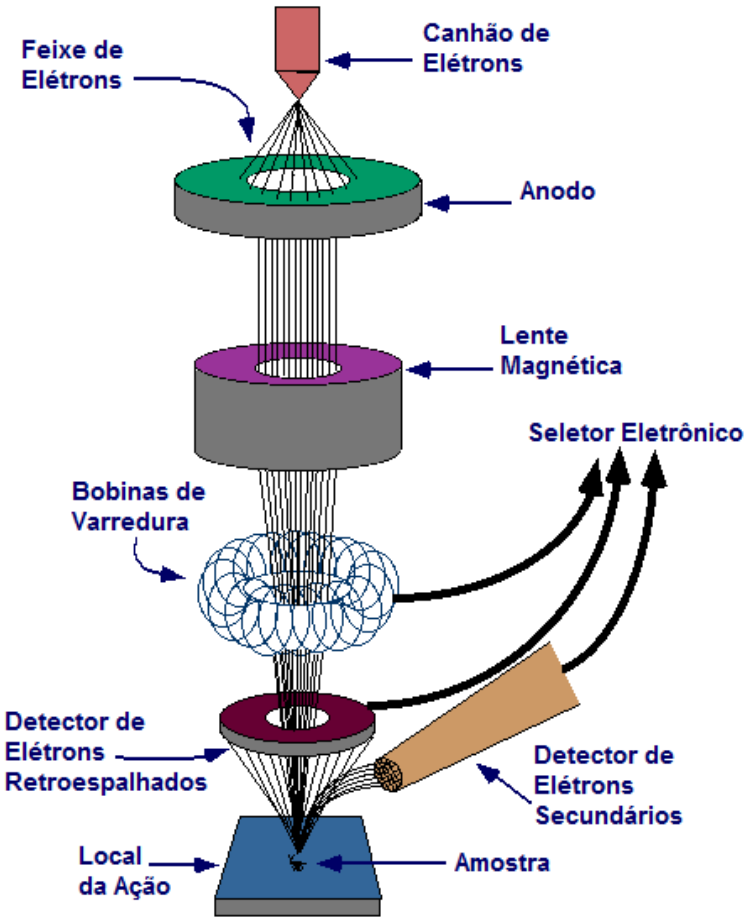

Figura 2.13: Esquema de funcionamento de um SEM. O feixe de elétrons é gerado no canhão, depois percorre toda coluna do microscópio antes de atingir a amostra, sendo focalizado pelas lentes magnéticas (bobinas magnéticas) [63].

Ao incidir na amostra o feixe de elétrons gera muitos sinais, tais como: elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BE), raios X, elétrons Auger e luz. Os elétrons secundários são provenientes das bandas de valência ou de condução dos átomos. Após a interação dos elétrons do feixe com os átomos da amostra, esses elétrons ganham energia suficiente para serem ejetados da amostra. Note que, como estes elétrons possuem pouca energia (≤ 50 eV), só podem escapar estando muito próximos à superfície [64]. Assim, os elétrons secundários fornecem grande informação a respeito da topografia do material.

Na figura 2.14 está representado, esquematicamente, a forma com que o feixe de elétrons interage com a amostra. A região mostrada abaixo da superfície da amostra é chamada

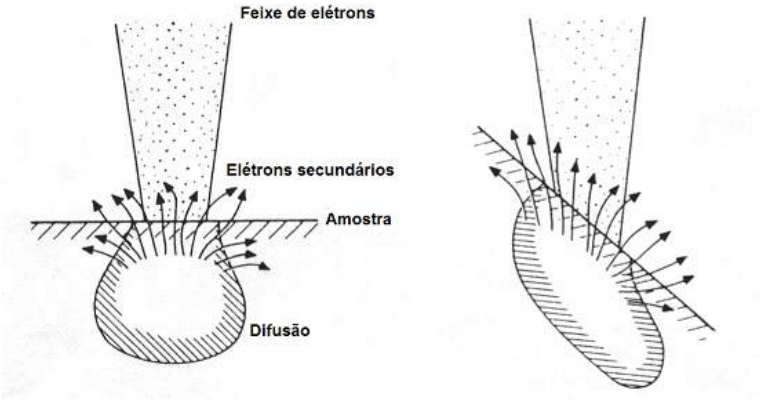

Figura 2.14: O feixe interage com a amostra. Dependendo da inclinação é possível gerar maior quantidade de sinal e melhorar o contraste topográfico.

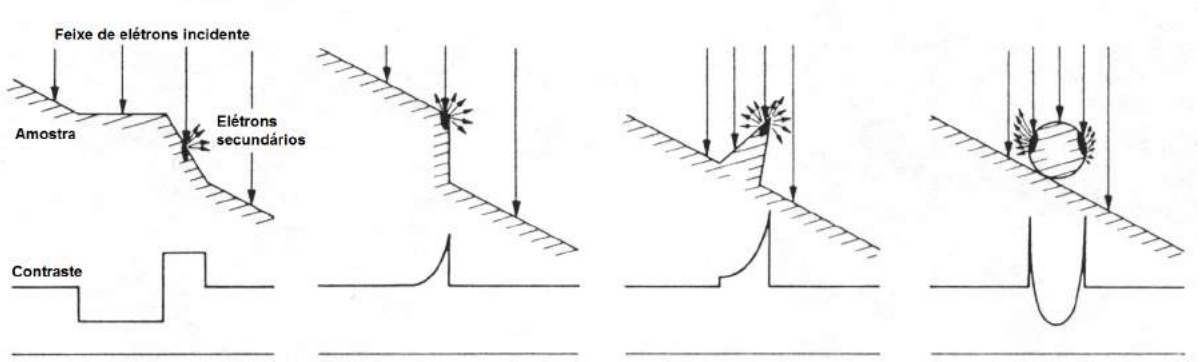

Figura 2.15: Efeito de borda. As bordas apresentam maior quantidade de sinal gerado.

garrafão de elétrons. Esse garrafão de elétrons é uma estimativa da região que será atingida pelos elétrons vindos do feixe. Os elétrons incidentes geram muitos sinais, entre eles os elétrons secundários. Os SE gerados ao longo de todo o garrafão, por possuirem energia muito baixa somente escapam da amostra os que estiverem próximos à superfície, o restante se difunde na amostra. Se inclinarmos a amostra, o garrafão também se inclina, aproximando da superfície os SE que antes eram gerados mais ao fundo e não conseguiam escapar. Quanto mais inclinada ela estiver, mais sinal proveniente dela o detector recebe, e portanto, mais clara é a imagem naquela região, melhorando o contraste topográfico.

Na figura 2.15 é ilustrada uma representação do sinal gerado pelas bordas. Neste caso, as bordas por serem superfícies mais inclinadas do que o plano da figura anterior, apresentam

uma maior quantidade de SE. Isso acontece, pois, as partes mais profundas do garrafão estão próximas à superfície da amostra, facilitando ainda mais a saída de SE. As bordas sempre apresentam uma região mais clara na imagem, exceto quando a voltagem for muito alta, quanto maior a voltagem, maior é a energia dos elétrons incidentes, aumentando consideravelmente a quantidade de sinal gerado por todas as regiões da amostra, não possuindo distinção (contraste topográfico) entre elas. Esse efeito é chamado de efeito de borda.

Os elétrons retroespalhados são os elétrons incidentes do feixe que ao encontrar-se com a amostra sofreram espalhamento e saíram em sentido oposto à incidência, os espalhamentos podem ser elásticos ou inelásticos, este último ocorre com uma perda muito baixa de energia. Com o sinal de BE podemos distinguir, porém não especificar, diferentes elementos químicos presentes na amostra através do contraste por número atômico. Quanto maior for o número atômico (número de elétrons em um átomo) da região exposta ao feixe, mais elétrons serão retroespalhados, assim, maior será a quantidade de sinal recebida no detector, deixando a imagem desta região mais clara.

Os raios X podem ser classificados como: característico ou contínuo. Quando um elétron do feixe transfere energia e arranca um elétron das camadas mais internas do átomo, esse átomo ionizado ao voltar para seu estado fundamental irá emitir energia no espectro de raios X. Esse é o chamado raio X característico. O raio X contínuo tem origem na brusca desaceleração dos elétrons ao se chocarem com os átomos da amostra. Esse não é utilizado para fazer a espetroscopia de energia dispersiva, pois sua energia não caracteriza nenhuma transição eletrônica.

O raio X característico gerado no interior do átomo pode ser absorvido por um elétron das suas camadas energéticas mais externas, assim, ganhará energia suficiente para ser ejetado do átomo. Esses são os chamados elétrons Auger e possuem energia entre centenas de eV e poucos KeV, podendo ser facilmente absorvidos pela amostra. A interação do feixe com determinadas amostras também pode gerar a emissão de luz, e este sinal pode ser muito importante em determinados estudos.

2.7.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução – HRTEM

Na microscopia eletrônica de transmissão (TEM) o feixe de elétrons incidente atravessa a amostra diferentemente da SEM, na qual, os elétrons efetuam uma varredura sobre sua superfície sem atravessá-la. Por esse motivo, a amostra para ser analisada no TEM deve ser fina o suficiente (< 100 nm) para que haja o menor número de colisões. Quanto menor for o número de espalhamentos na amostra mais precisa será a informação obtida. Os sinais advém dessa interação feixe-amostra que podem ser resultantes dos processos elásticos ou inelásticos. Essa técnica é frequentemente utilizada para estudos das composições química e da estrutura cristalina do material observado. O estudo das composições químicas é feita pela espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) e também pela espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que serão descritas nas próximas seções. A estrutura cristalina é estudada e definida a partir do padrão de difração de elétrons, como veremos mais detalhadamente no capítulo seguinte.

A figura 2.16 ilustra as peças principais que compõem o microscópio de transmissão. Na parte superior está o canhão emissor de elétrons, FEG ou LaB_6. Os elétrons são acelerados por um potencial elevado que pode variar de 80 a 400 kV, dependendo do tipo de canhão utilizado. Na sequência, a colimação e focalização do feixe é feita por um sistema composto por dois conjuntos de lentes condensadoras (lentes magnéticas feitas de bobinas magnéticas) e uma abertura. Logo abaixo da amostra estão as lentes objetivas (lentes magnéticas) que permitem a observação do plano onde se forma o padrão de difração ou do plano imagem da amostra observada; mas para isso se faz necessária a utilização de uma abertura. Na parte inferior do microscópio, há uma tela de fósforo que nos permite observar tanto o padrão de difração quanto a imagem.

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), como o próprio nome retrata, está relacionada à resolução que o microscópio pode alcançar, assim, com a sua utilização podemos ver um padrão de difração diretamente da imagem. Um microscópio eletrônico típico pode alcançar uma resolução máxima de 2 Å enquanto um microscópio eletrônico de alta resolução pode atingir 0,8 Å quando utilizado no modo STEM (mi-

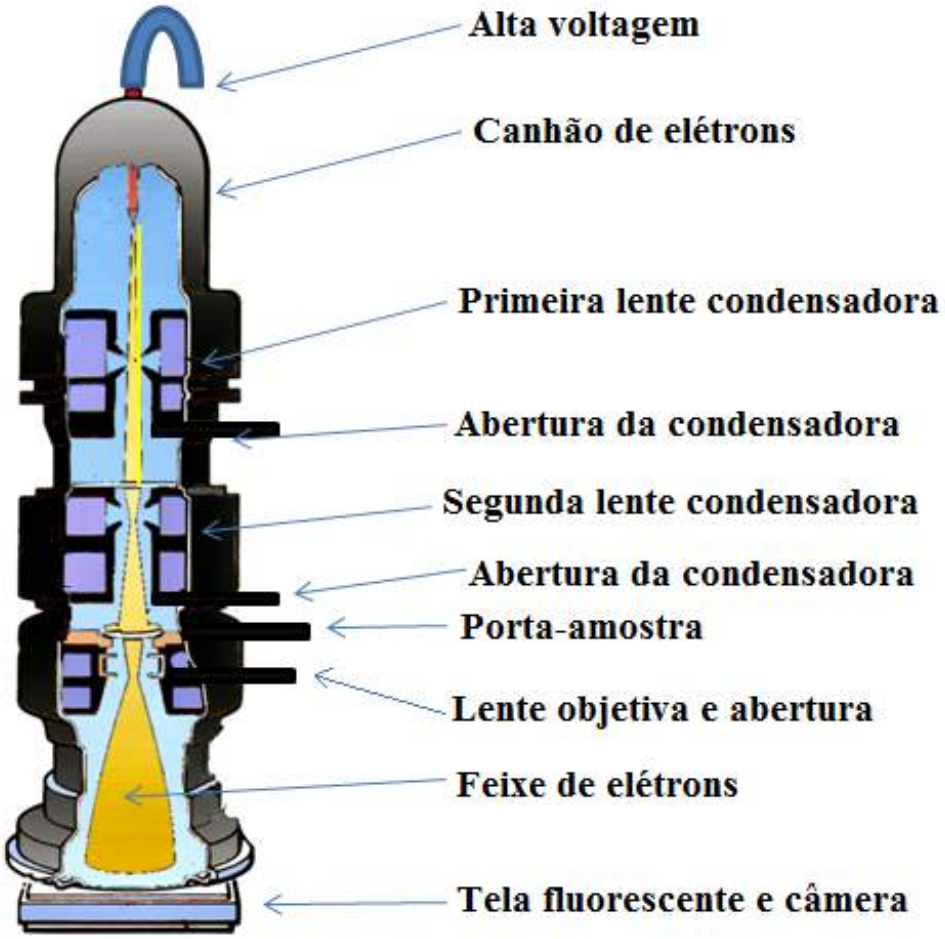

Figura 2.16: Esquema de funcionamento de um TEM. Os elétrons emitidos são acelerados a uma alta voltagem, passam por várias lentes magnéticas e são focalizados na amostra, atravessando-a. Logo após, incidem em uma tela de fósforo permitindo a observação [65].

croscópio eletrônico de transmissão-varredura) com corretor de aberração esférica para Cs [66] ou também no modo TEM com corretor na lente objetiva. No capítulo 4, resultados sobre a estrutura cristalina dos nanofios de cobalto serão mostrados com imagens obtidas por um microscópio eletrônico de alta resolução.

Na imagem obtida a partir do HRTEM podemos observar contrastes diferentes, são dois deles: o contraste de massa-espessura e o contraste de fase. Quanto maior for o número atômico Z dos elementos que compõem a amostra, mais os elétrons incidentes irão sofrer espalhamento, diminuindo a taxa de elétrons transmitidos por ela; o mesmo acontece se

a amostra for muito espessa e/ou muito densa, gerando assim, um contraste na imagem chamado contraste de massa-espessura.

Quando os elétrons do feixe incidem na amostra, são difratados pelos átomos da rede cristalina, os quais funcionam como centros espalhadores. Essa difração somente irá aparecer na imagem caso a condição de Bragg seja satisfeita, havendo assim, uma interferência construtiva das funções de onda dos elétrons espalhados. Esses elétrons espalhados terão uma fase diferente daqueles que passaram pela amostra sem terem sido espalhados, assim, eles podem interferir entre si construtivamente ou destrutivamente, formando no plano imagem uma sequência periódica de pontos claros ou escuros, dando origem ao chamado contraste de fase. Essas imagens fornecem informações a respeito da periodicidade da rede cristalina. Caso a incidendência dos elétrons do feixe seja paralela ao eixo de zona do cristal a imagem gerada mostrará um centro de simetria do arranjo cristalino. Assim, a imagem de alta resolução - onde podemos observar na imagem os planos cristalinos - fornecida a partir da utilização do HRTEM (feixes paralelos) pode fornecer informações decorrentes do contraste de fase e não somente da estrutura cristalina "real", posição efetiva dos átomos no cristal.

2.8 Caracterização de Transporte Eletrônico

Para a caracterização eletrônica foram utilizados diferentes equipamentos de medidas, entre eles: estação Cascade, SUSS Microtec, criostato mais aplicação de campo magnético e PPMS. Na sequência será apresentado uma breve descrição do funcionamento desses equipamentos.

2.8.1 Cascade

Cascade é um equipamento versátil constituído de quatro probes móveis (figura 2.17) e com a possibilidade de fazer medidas de back gate ou controlar o vazamento de corrente elétrica pela parte inferior da amostra em contato com a base. Essa base também pode ser aquecida. As medidas são feitas à pressão ambiente, havendo a possibilidade de aplicar

um fluxo de ar seco ou algum gás específico sobre a amostra. Pode-se definir a função de cada probe através do equipamento Keithley modelo 4200-SCS, por aplicação ou medição de corrente, voltagem, entre outros.

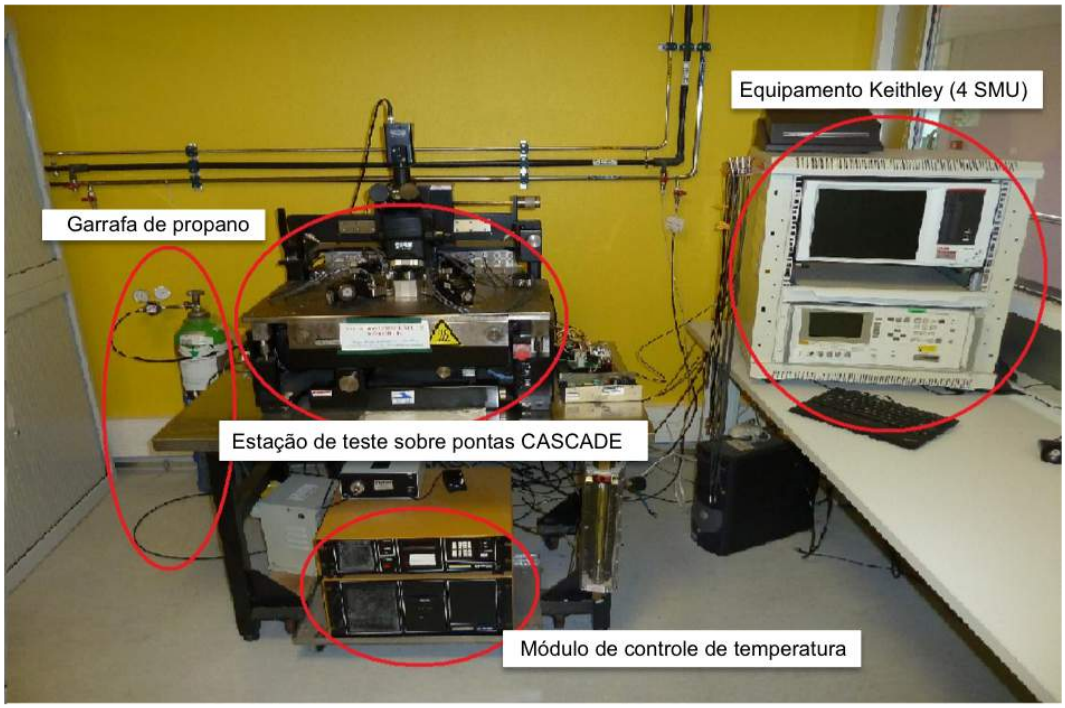

Figura 2.17: Estação Cascade e equipamento Keithley para medidas elétricas. Equipamento para medição a quatro pontas, com a amostra podendo ser medida em diferentes tipos de atmosfera.

2.8.2 SUSS Microtec

Este equipamento SUSS Microtec é utilizado para medidas à baixas temperaturas, até a temperatura de nitrogênio líquido, e também à altas temperaturas. Ele funciona à pressão de 1.10^{-5} mbar. Possui quatros probes que podem medir ou aplicar corrente ou voltagem na amostra. O controle sobre a aplicação e medição desses parâmetros é feita através do equipamento 4156C Agilent. Fizemos medições duas pontas em nanofios previamente selecionados de Si e InAs sobre substrato de silício, aplicando uma diferença de potencial e medindo a corrente elétrica. Essas medidas foram feitas à baixas temperaturas, no intervalo entre 100 K e 300 K, com passo de 25 K. O nosso intuito era o de estudar o comportamento eletrônico dos fios mais propriamente a física dos contatos.

Figura 2.18: Equipamento SUSS Microtec para medição de transporte eletrônico.

2.8.3 Criostato + Campo Magnético Aplicado

Realizou-se medidas de transporte eletrônico com aplicação de campo magnético com o sistema mostrado na figura 2.19. A figura 2.19a mostra o conjunto criostato + bubinas de aplicação de campo magnético. O criostato funciona tanto em temperatura ambiente (tampado ou aberto) quanto à baixas temperaturas, como hélio líquido, trabalhando em ciclo fechado de hélio. Uma bomba difusora associada a uma bomba mecânica ficam encarregadas do vácuo do sistema. A figura 2.19b é um ampliação da figura 2.19a mostrando onde a amostra é conectada no criostato posicionada no centro das bobinas. A figura 2.19c mostra o equipamento KEPCO usado como fonte de corrente para aplicação de campo magnético. A figura 2.19d mostra os equipamentos de controle da temperatura, aplicação de corrente (Keithley) e medição de voltagem (Keithley).

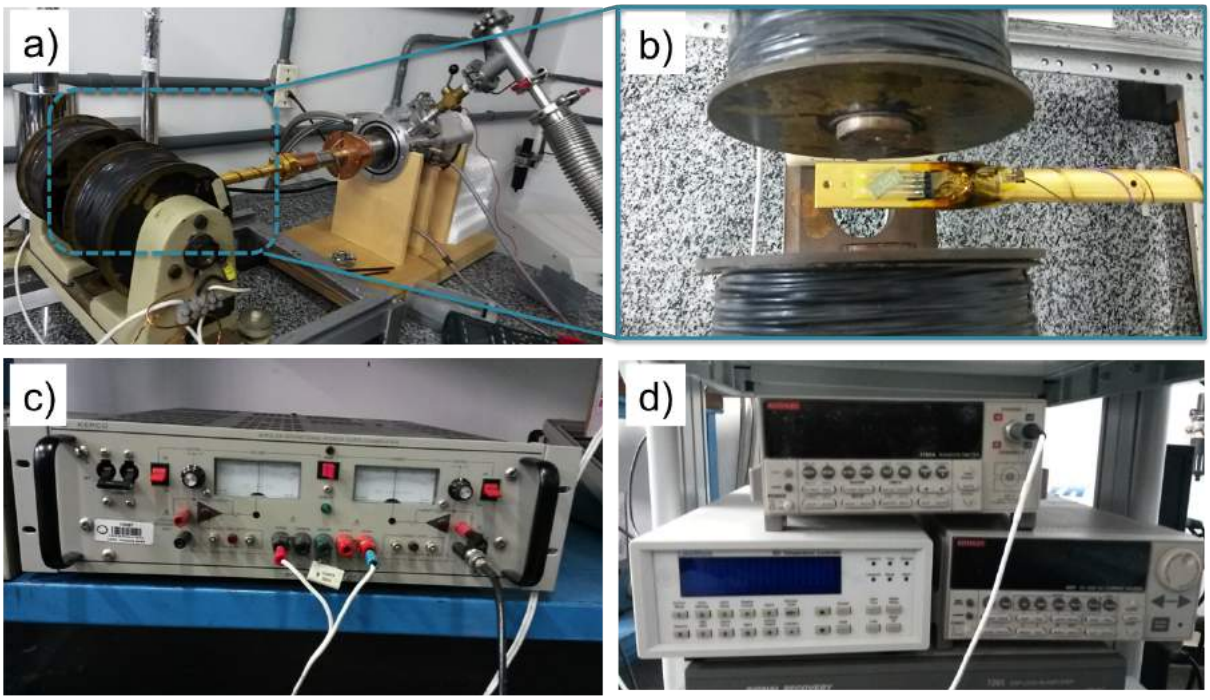

Figura 2.19: a) Visão geral da montagem experimental do sistema de medição de transporte elétrico, criostato + bubinas magnéticas. b) Visão superior da amostra localizada no centro das bubinas magnéticoas. c) Equipamento KEPCO, fonte de corrente para aplicação de campo magnético. d) Equipamentos de controle de temperatura, aplicação de corrente e medição de voltagem.

2.9 Caracterização de Sensores de Gás

Um equipamento de medida sob atmosfera gasosa foi utilizado como mostrado na figura 2.20. Esse equipamento pode controlar a temperatura e humidade presente na câmara onde fica a amostra, podendo aplicar um fluxo controlado de diferentes gases, como: NO_2, NH_3, CO e C_2H_4O. A rotina é realizada através de um sistema automatizado, podendo ser aplicado diferentes densidades do mesmo gás durante um mesmo ciclo. As amostras são montadas em um pequeno dispositivo e conectadas a ele utilizando a hybond, equipamento este que conecta a amostra e o dispositivo através de um fio de ouro ou alumínio, por exemplo.

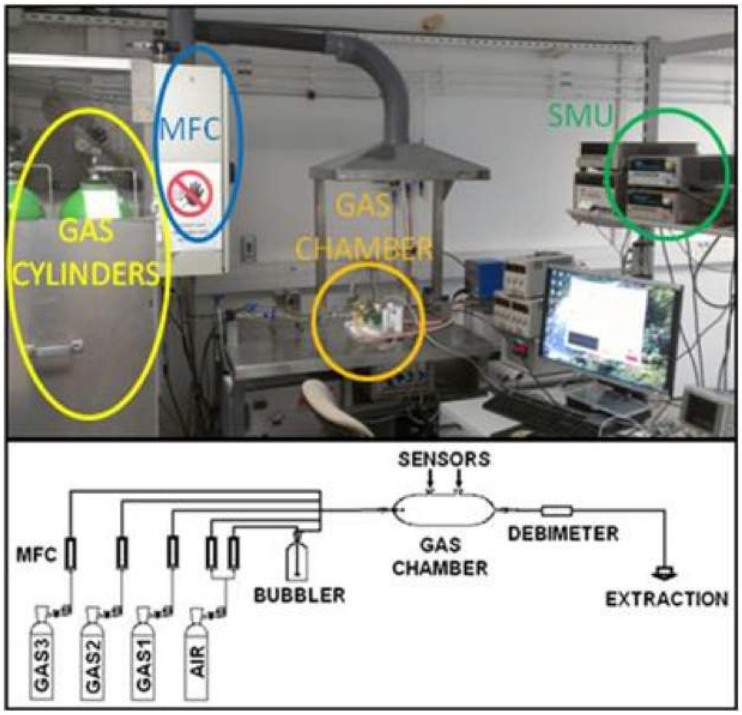

Figura 2.20: Equipamento utilizado para caracterização de materiais sob atmosfera gasosa.

Capítulo 3

Resultados: Fabricação e endereçamento de nanofios

Neste capítulo irão ser descritos os processos de fabricação dos nanofios semicondutores e magnéticos. Começando pelo método de eletrodeposição que deu origem aos nanofios de cobalto (Co) e depois passando para o método de CVD que deu origem aos nanofios de silício (Si), arseneto de índio (InAs) e óxido de zinco (ZnO). Na sequência será descrito o processo de endereçamento dos nanofios semicondutores e a montagem dos nanofios magnéticos em substrato de silício. E por último, o pós-processamento para fabricação dos contatos por meio da litografia óptica e eletrônica e o método de silicidação para melhorar a interface de contato metal/semicondutor.

3.1 Crescimento de nanofios de cobalto

Existem vários métodos de fabricação de nanofios como visto no capítulo 2. Entre as técnicas bottow-up foi escolhida a eletrodeposição para o crescimento de nanofios de cobalto por sua versatilidade, velocidade de fabricação relativamente alta, não necessitar a utilização de câmara de alto vácuo e ter baixo custo operacional.

3.1.1 Preparação da amostra para deposição

Os fios foram crescidos dentro de membranas porosas de policarbonato (fabricadas comercialmente) por eletrodeposição. As membranas possuiam densidade de poros de 6.10^8/ cm^2, 30 nm de diâmetro e 6 μm de espessura, como esquematizada na figura 3.1. Com a imagem obtida no microscópio de varredura mostrada na figura 3.2 (a), podemos ver que o diâmetro dos poros não é uniforme, tendo diâmetro aproximado de 50 nm. Na figura 3.2 (b) podemos observar algumas junções de dois poros, fazendo com que o formato não seja mais exatamente circular, assim, o diâmetro é aumentado tornando-se aproximado à 90 nm.

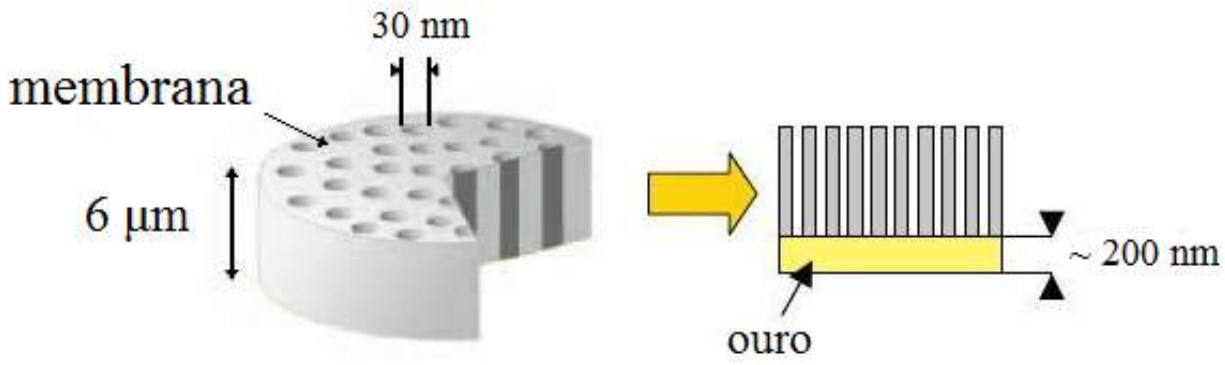

Figura 3.1: À esquerda: membrana de policarbonato com poros de 30 nm de diâmetro e espessura de 6 μm. À direita: deposição de um camada de ouro com espessura de $\sim$ 200 nm [2].

Como descrito no capítulo 2, a célula eletrolítica possui três eletrodos: eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência. Esta membrana de policarbonato é o eletrodo de trabalho, e para isso, necessitou que uma das faces fosse metalizada. Depositamos sobre a membrana uma camada de $\sim$ 200 nm de ouro utilizando o sputtering. Com essa espessura conseguimos fechar os poros da membrana e obter uma boa aderência do ouro.

Ao preparar a amostra utilizada na eletrodeposição, o lado metalizado da membrana fica voltado para baixo fazendo contato no suporte utilizado para o depósito. A membrana é fixada com o auxílio de uma fita adesiva dupla-face, e o contato no suporte é feito por

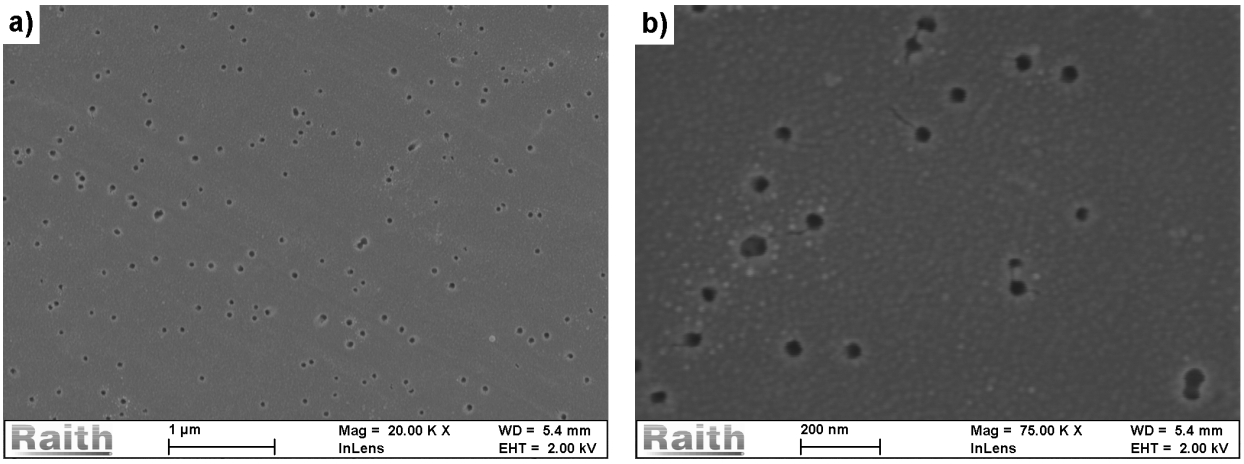

Figura 3.2: (a) visão mais ampla da membrana, mostrando os poros situados em posições aleatórias. (b) imagem mostrando a não uniformidade do diâmetro dos poros.

meio de uma cola condutora a base de prata. Como apenas o centro da membrana deve estar em contato com a solução eletrolítica as suas bordas foram cobertas com fita Kapton isolante e seladas com cola latex (figura 3.3).

Figura 3.3: A membrana fixa ao suporte e envolta pela fita Kapton, a qual permite a exposição à solução apenas a região de interesse da membrana.

3.1.2 Eletrodeposição dos nanofios

Na célula eletrolítica (figura 3.4) utilizamos o eletrodo de referência de calomelano (Hg/Hg_2Cl_2) e também de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), o contra-eletrodo inerte de platina e o eletrodo de trabalho mostrado na figura 3.3; e como eletrólito o sal metálico $CoSO_4$. 7 H_2O com adição de ácido bórico (H_3BO_3).

Fizemos o voltamograma utilizando o eletrodo de calomelano (figura 3.5) e o eletrodo de prata/cloreto de prata (figura 3.6) para identificar o melhor potencial de deposição de cobalto dentro dos poros da membrana.

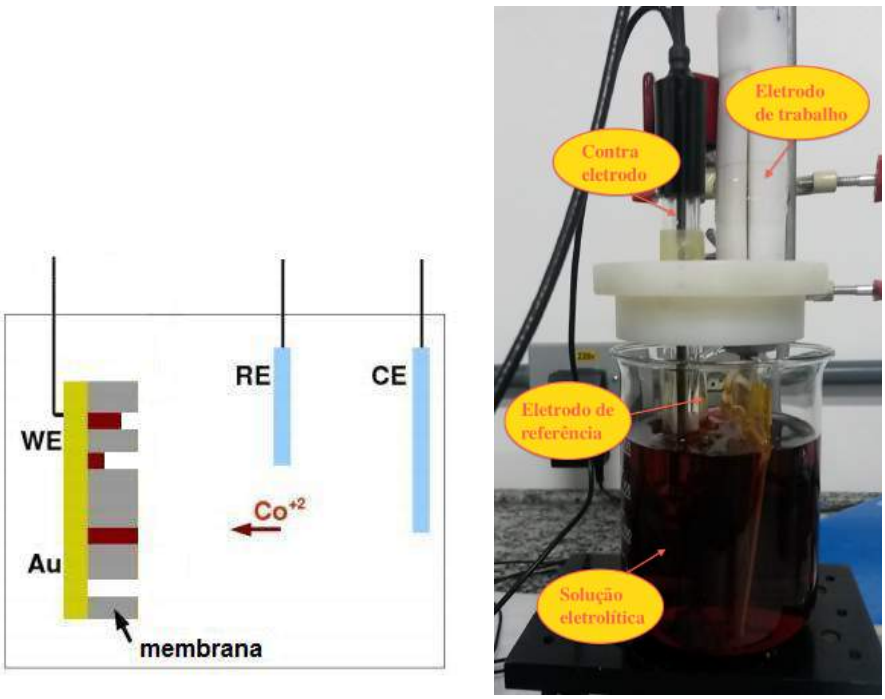

Figura 3.4: Esquema da eletrodeposição dos nanofios de cobalto. À esquerda uma ilustração, os íons Co^{+2} sofrem redução na superfície do eletrodo de trabalho, ocorrendo assim, o processo de crescimento dos nanofios [3]. À direita, a montagem do experimento.

Como podemos ver no voltamograma mostrado na figura 3.5, a faixa de potencial no qual o cobalto (utilizando o eletrodo de referência de calomelano) sofre o processo de redução, isto é, quando ocorre o seu depósito, é aproximadamente entre -0,8 e -1,15 V.

No voltamograma mostrado na figura 3.6, a faixa de potencial no qual o cobalto (utilizando o eletrodo de referência de prata/cloreto de prata) sofre o processo de redução é

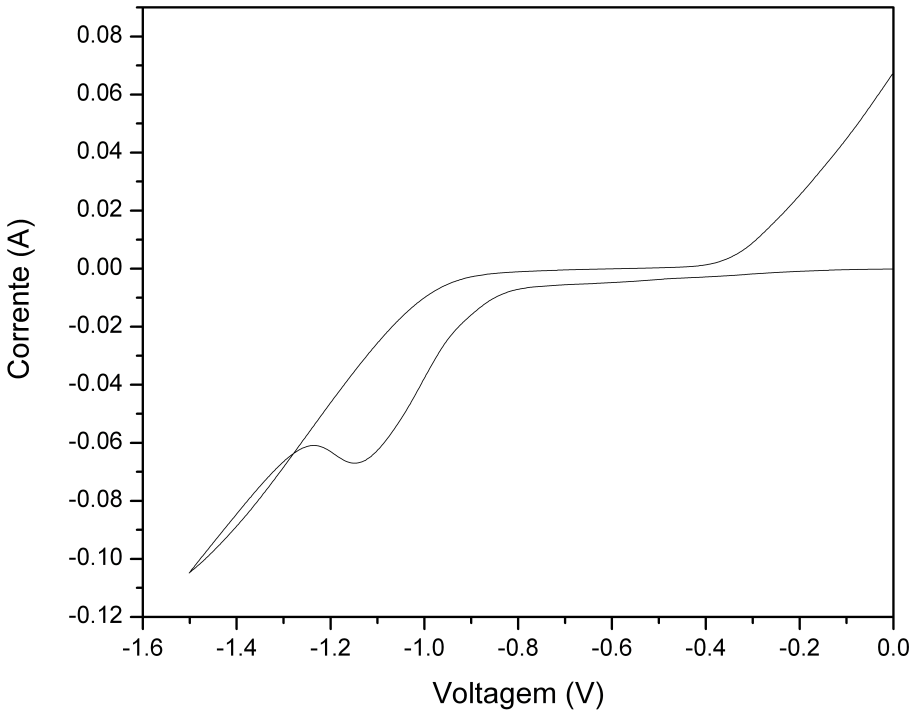

Figura 3.5: Voltamograma realizado em solução composta de 120 g/l $CoSO_4$. 7 H_2O + 30 g/l H_3BO_3 com pH = 2,65, utilizando contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano.

aproximadamente entre -0,85 e -1,15 V.

Fato já conhecido é a modificação da cristalinidade dos nanofios apenas controlando o pH da solução durante a eletrodeposição [67, 68, 69]. Controlando a cristalinidade desses nanofios magnéticos é possível obter diferentes anisotropias magnetocristalinas que irão influenciar no valor da coercividade magnética. Sendo o valor da coercividade bem conhecido, é possível fabricar dispositivos para a aplicação, por exemplo, na indústria de amarzenamento de dados [70, 71, 72].

Uma maneira de controlar de forma mais precisa a cristalinidade dos nanofios magnéticos é obtendo um monocristal. Por isso, nosso objetivo era o de crescermos nanofios magnéticos de cobalto monocristalinos. Assim, eletrodepositamos os nanofios de cobalto à temperatura ambiente utilizando dois tipos diferentes de soluções com diferentes pH's. As composições foram as seguintes: (1) 120 g/l $CoSO_4$. 7 H_2O + 30 g/l H_3BO_3 [3], onde

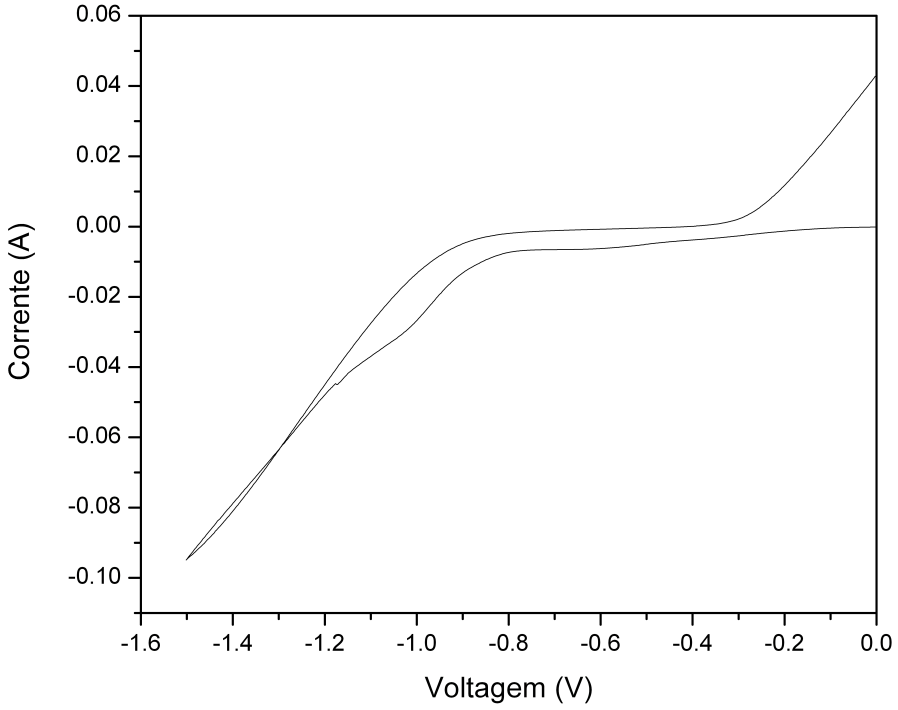

Figura 3.6: Voltamograma realizado em solução composta de 120 g/l $CoSO_4$. 7 H_2O + 30 g/l H_3BO_3 com pH = 2,65, utilizando contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de prata/cloreto de prata.

para ajustar o pH adicionamos algumas gotas de H_2SO_4 e; (2) 238,48 g/l $CoSO_4$. 7 H_2O + 30 g/l H_3BO_3 [67], onde, para ajustar o pH adicionamos NaOH (0,1 M). Utilizamos uma balança de precisão para a pesagem das substâncias e água deionizada para a preparação das soluções. Ajustamos o pH das soluções para quatro pH's distintos: pH 2,2; 2,65; 3,32 e 6,0.

Para a eletrodeposição dos nanofios de cobalto utilizamos o Potenciostato AutoLab PGSTAT 30. Fixamos o potencial de eletrodeposição em -1 V e também -0,95 V, condizentes com a literatura já existente [3, 67], respectivamente. Para exemplificar, a figura 3.7 mostra um gráfico da corrente durante a eletrodeposição, onde o potencial está fixo e a corrente varia em função do tempo.

Como podemos ver no gráfico da figura 3.7 começa a ocorre uma queda suave em 160 s de duração da eletrodeposição, isso significa que os aos poucos os fios crescidos dentro da

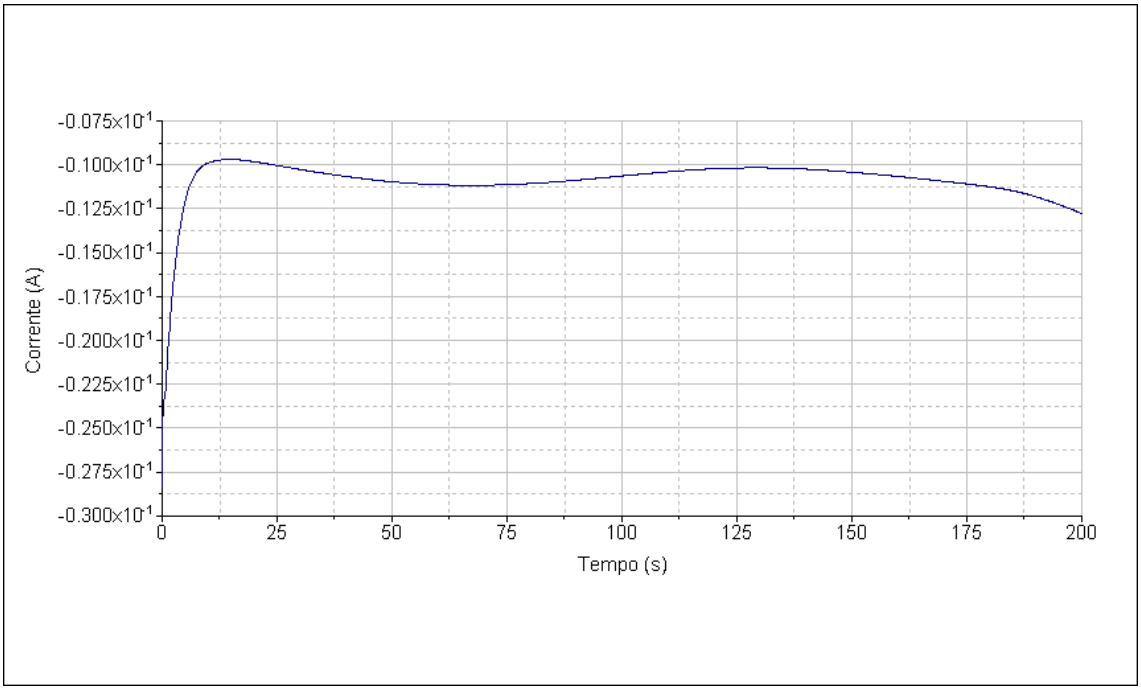

Figura 3.7: Gráfico de eletrodeposição de nanofios de cobalto em um pH de 2,6. Potencial fixo em -1 V com o eletrôdo de referência Ag/AgCl.

membrana chegaram até a parte superior dela (comprimento de 6 μm igual a espessura da membrana) começando a aumentar sua superfície o que acarreta um aumento em módulo da corrente. Se não interrompermos o processo, um filme de cobalto é crescido sobre a superfície da membrana. No final do processo a membrana fica escurecida em tom de preto, figura 3.8.

Como utilizamos na preparação da amostra uma membrana de $\sim$ 4 cm de diâmetro foi grande a quantidade de nanofios eletrodepositados, o que nos deu uma margem de erro, pois apenas uma fração da membrana já nos fornecia uma densidade boa de nanofios mesmo perdendo alguns no processo de lavagens pós-deposição.

3.1.3 Remoção da membrana

Como nosso principal objetivo era trabalhar com os nanofios fora da membrana para realizar as caracterizações eletrônica, magnética e principalmente estrutural, tivemos que dissolvê-la.

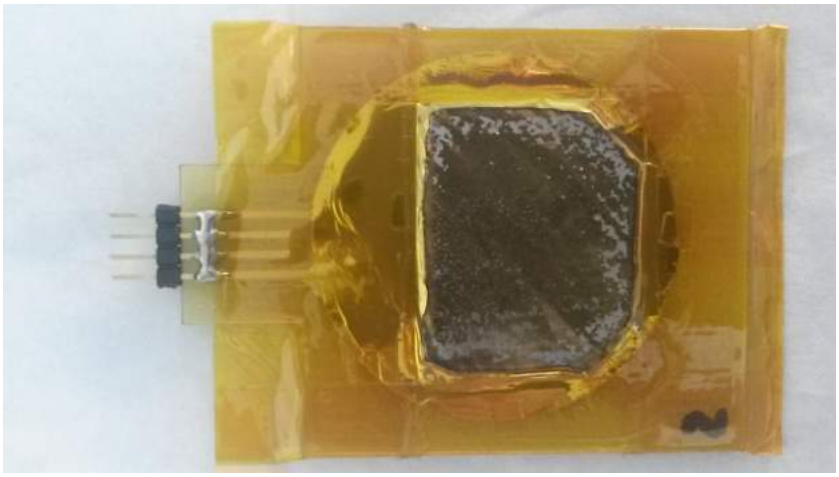

Figura 3.8: Membrana após eletrodeposição de nanofios de Co. Os pontos prateados indicam início de formação de filme sobre a superfície da membrana

Após crescidos os fios, observamos que a parte da membrana que esteve em contato com a solução mudava de cor: o que antes era transparente tornou-se escuro. Retiramos a membrana do suporte com o auxílio de um bisturi e utilizamos uma fração da membrana colocando-a cuidadosamente dentro de um ependorfe.

Utilizamos o solvente orgânico Cloreto de Metileno (CH_2Cl_2), mais conhecido como diclorometado, para dissolver a membrana de policarbonato e deixar os nanofios limpos com a menor quantidade de membrana envolvendo-os [73, 74, 75, 76]. Começamos assim, o processo de lavagem dos nanofios.

Nesse processo de lavagem, acrescentamos o diclorometano ao ependorfe e centrifugamos por aproximadamente 3 min. A centrifugação facilita a dissolução da membrana e a limpeza dos fios. Após a centrifugação, retiramos o diclorometano com uma pipeta e recolocamos nova porção do solvente deixando centrifugar por mais 3 minutos. Realizamos esse procedimento de 5 a 15 vezes para dissolver toda a membrana (figura 3.9). Com a lavagem dos nanofios, a cada retirada de diclorometano do tubo muitos são perdidos facilmente. Utilizamos, então, um ímã para mantê-los no fundo do recipiente e não serem sugados pela pipeta. Como estamos trabalhando com nanofios magnéticos a utilização do ímã nesse processo só levou a uma maior dificuldade de deixá-los dispersos uns dos outros, como era o desejado. Assim, logo deixamos de utilizar o ímã na hora de trocar o

diclorometano do ependorfe.

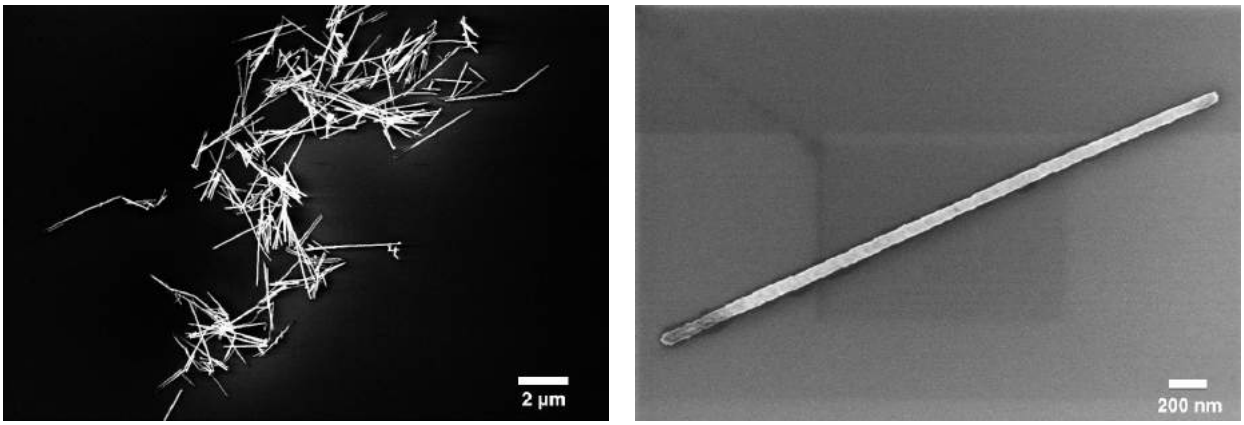

Figura 3.9: À esquerda, nanofios de Co após serem dissolvidos e colocados em substrato de Si. À direita, um nanofio de Co individual.

Devemos lembrar que, logo após a eletrodeposição, a membrana além de conter os nanofios eletrodepositados, ainda possui a camada de ouro que foi depositada por sputtering para servir de eletrodo durante esse processo. O diclorometano dissolve apenas a membrana de policarbonato. Por isso, depois das primeiras lavagens retiramos o ouro da solução com o auxílio de uma pinça, deixando apenas os nanofios.

Após as lavagens os nanofios estão prontos para serem gotejados sobre a superfície desejada. Para a realização do estudo estrutural os fios foram gotejados sobre uma grade de cobre recoberta com um filme de carbono para observação no microscópio de transmissão; e para o estudo de transporte eletrônico os fios foram gotejados em substrato de silício recoberto com 200 nm de SiO_2 para a fabricação dos contatos elétricos por litografia eletrônica.

3.2 Crescimento de nanofios semicondutores

Os nanofios semicondutores utilizados foram fornecidos pelos nossos colaboradores. Os nanofios de Si [001] e [011] foram crescidos por CDV em substrato de Si (no LAAS/CNRS). Para isso, foram utilizadas nanopartículas catalizadoras de ouro obtidas pelo recozimento de uma fina camada de ouro de aproximadamente 4 nm à 700 °C. Os fios foram crescidos em reator à temperatura de 500 °C durante 10 min à pressão de 10 mbar com injeção do

gás reagente SiH_4 (150 sccm) junto ao gás transportador H_2 (12 sccm). Como resultado foi obtido nanofios com comprimento médio de 3 a 5 μm e diâmetro aproximado de 50 nm. Para realizar a dopagem dos nanofios de Si foi acrescentado à esses gases o gás PH_3, responsável pela dopagem tipo n. A figura 3.10 mostra um exemplo de floresta de nanofios de silício crescidos no LAAS pela mesma técnica de crescimento.

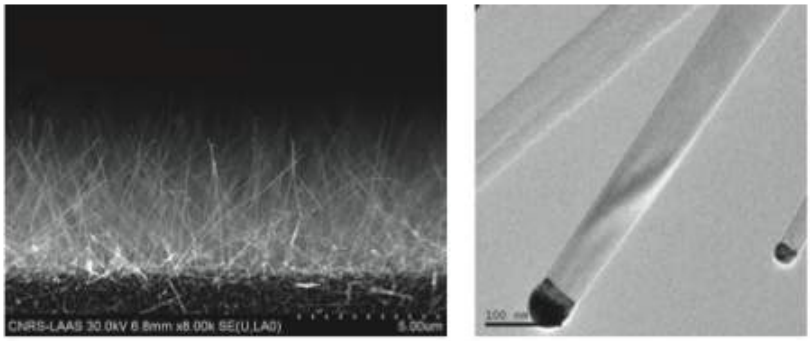

Figura 3.10: Floresta de nanofios de Si crescidos no LAAS [77].

Os nanofios de InAs foram crescidos por MOVPE em substrato de InP(111)B (na Eindhoven University of Technology). Para isso, foram utilizados colóides de ouro para nuclear o crescimento de nanofios de InAs. Na câmara de deposição foram introduzidos o gás organometálico trimetil-índio (TMI - $(CH_3)_3In$) à fração molar de 2 x 10^{-6} e o gás AsH_3 à fração molar de 3,5 x 10^{-4} por 60 min e a temperatura que era inicialmente de 420 °C foi aumentada para 440 °C. Os fios tinham aproximadamente 3 μm de comprimento e 50 nm de diâmetro.

3.3 Automontagem dos nanofios em substrato de Si

A automontagem e endereçamento de nanofios requer a preparação do substrato para fabricação dos eletrodos utilizados na dieletroforese e a preparação da solução com nanofios. Para isso, a seguir será mostrado as etapas de preparação do substrato por meio de litografia óptica e logo após, a preparação dos nanofios semicondutores. Por último será mostrado os mecanismos utilizados para o alinhamento dos nanofios.

3.3.1 Preparação do substrato

Para que não houvesse conexão indesejada entre os eletrodos de alinhamento foi crescido uma camada isolante de SiO_2 na superfície do substrato de Si. Antes da oxidação dos substratos de silício (6 polegadas) foi realizado um processo de limpeza chamado RCA. Primeiramente eles são colocados em solução piranha (H_2O_2 + H_2SO_4), depois são enxaguados em água deionizada, são colocados em seguida em ácido fluorídrico (HF), são enxaguados novamente e por último centrifugados. Feito isso, são oxidados utilizando um forno, resultando em uma camada superficial, medida com o elipsometro, de aproximadamente 200 nm de SiO_2.

O substrato após ter sido oxidado passa por diversas etapas de litografia óptica padrão para a fabricação dos eletrodos interdigitados usados na dieletroforese. Abaixo, pode-se ver um esboço desses eletrodos (figura 3.11).

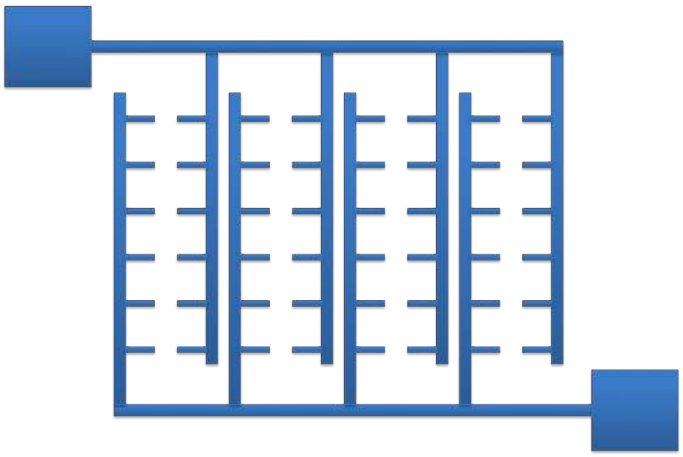

Figura 3.11: Esboço dos eletrodos de DEP. Os dois quadrados nas diagonais são os pads que tornarão possível a aplicação de corrente alternada nos eletrodos de forma a polarizar os nanofios, atraindo-os para as posições desejadas.

Para a fabricação desses eletrodos foi utilizado resina duplo, LOR 3A (350 nm) + ECI 3006 (600 nm), recobrindo o substrato com o auxílio do spinner e prato quente. O padrão de eletrodos desejados foi impresso com a alinhadora por projeção de máscara (Stepper CANON FPA 3000i4) em substrato de silício de 6 polegadas dispostos em 24 células de 6x7 mm (figura 3.12), as quais diferiam entre si em largura e espaçamento entre os eletrodos (2, 4 e 5 μm). Os eletrodos foram confeccionados de forma a estarem bem

espaçados uns dos outros, anulando assim, os efeitos de acoplamento de campo elétrico e provendo espaço suficiente para a fabricação, pós-alinhamento, dos contatos elétricos para a medição dos nanofios.

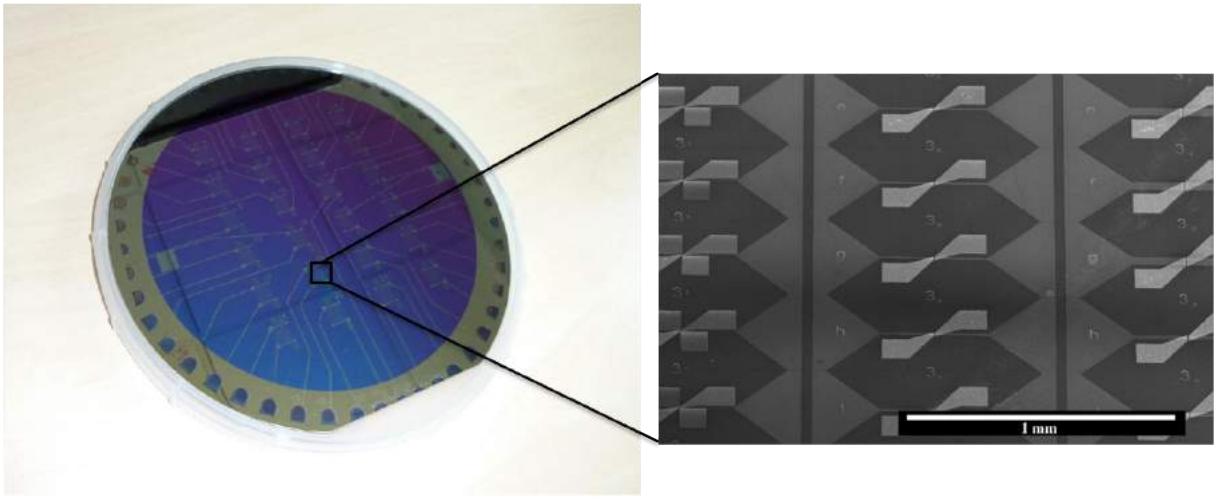

Figura 3.12: À esquerda, substrato de silício com 24 células para alinhamento de nanofios por DEP acoplada à montagem capilar. À direita, imagem feita com microscópio de varredura dos eletrodos e também dos contatos.

Pads de acesso às células foram fabricados nas extremidades do substrato (figura 3.12) utilizando a foto alinhadora MA6. Após a cuidadosa revelação com os reveladores AZ e MF 26 CD, foi realizada a metalização por PVD de aproximadamente 100 nm de Cr - sempre antes da metalização foi verificado a taxa de deposição do filme de Cr utilizando o perfilometro. O cromo foi utilizado por ter uma boa adesão ao óxido de silício, ser resistente ao ataque químico por ácido fluorídrico (HF) e ser bastante tolerante quanto à temperatura. Por fim, o lift-off com removedor PG foi utilizado para retirar o restante de resina presente no substrato. Como produto final foi obtido os eletrodos para o alinhamento dos nanofios (ilustrado na figura 3.13).

De forma a planarizar os eletrodos de alinhamento e endereçamento, evitando a deformação dos nanofios nas extremidades dos eletrodos após a DEP, e isolar os nanofios de forma a permitir um pós-processamento (dispositivos baseados em nanofios) sem correlação com os padrões de montagem foi realizado "spin-on glass" aplicando um resina inorgânico, HSQ (hydrogen silsesquioxane), diluído em isobutil cetona na superfície de todo o substrato (comercializado com o nome de Fox-15 pela Dow Corning). Para o recobrimento

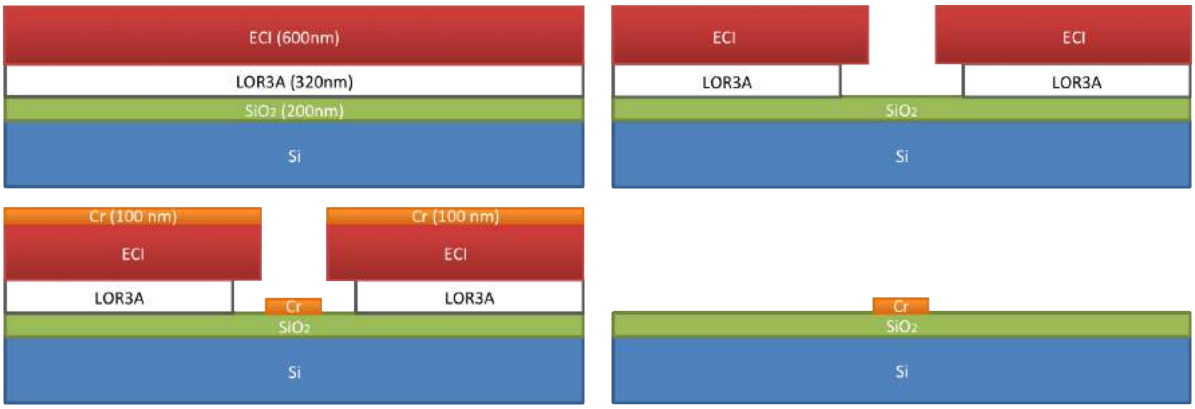

Figura 3.13: Visão lateral do processo, esquemático, de fabricação dos eletrodos.

do substrato de SiO_2/Si a solução de HSQ foi diluída em MIBK 1:1 e fixada com auxílio do spinner. Feito isso, o substrato foi colocado em prato quente à 90 °C durante 120 s para a evaporação do solvendo. Foi realizado o recozimento RTA (rapid termal annealing) à temperatura de 500 °C por 60 s sob um fluxo de N_2 para que o HSQ se solidificasse, assegurando uma isolação elétrica melhor.

Para que o acesso aos pads externos não fosse bloqueado, foi necessário retirar esta camada isolante das bordas do substrato. Para isso, o substrato foi recoberto com uma camada protetora de resina negativo (NLOF) utilizando o spinner (esquema da figura 3.14). Como o interesse era retirar o HSQ das bordas, removemos o NLOF ao redor do substrato (1 cm de largura) com auxílio de uma seringa de acetona utilizando o spinner. Na sequência, utilizando o ataque químico por HF 1% por 20 s retirou-se o HSQ das bordas de forma a liberar os contatos de acesso à DEP. A ausência de HSQ das bordas também pode ser observada na cor prateada das extremidades do substrato mostrado na figura 3.12. O restante de NLOF do substrato foi retirado no spinner utilizando acetona.

Para se obter uma isolação elétrica ainda melhor, de forma a minimizar os eventuais vazamento de corrente elétrica para o substrato, foi realizado um segundo recozimento RTA à temperatura de 800 °C por 120 s sob um fluxo de N_2. A espessura final do filme de HSQ foi medido com o perfilometro e ficou em torno de 100 nm.

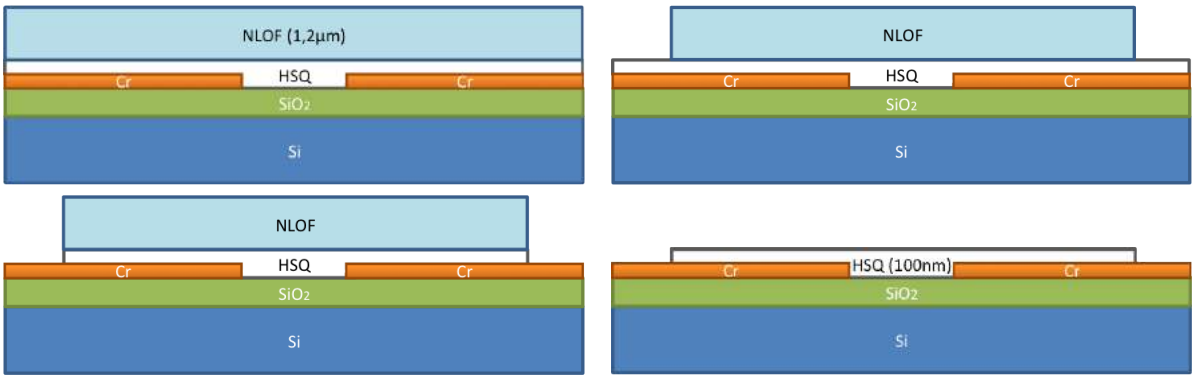

Figura 3.14: Esquema do processo de planarização utilizando HSQ.

3.3.2 Preparação da solução de nanofios

Concluído o processo de fabricação dos eletrodos da DEP (subseção 3.3.1) é passado o momento de preparar a solução com nanofios semicondutores. Eles são dispersos em solução aquosa usando o ultrassom. Coloca-se um pequeno pedaço do substrato que contém os nanofios crescidos em um ependorfe com 500 μL de solução e leva-se ao ultrassom à 130 kHz por aproximadamente 15 min ou até ser obtida a densidade ótima para um bom resultado no alinhamento, para isso, a solução é verificada no microscópio ótico na posição dark field.

Para preparar esta solução, uma maneira simples seria colocar diretamente álcool isopropílico (IPA), porém, o que observou-se foi que como o ângulo de recuo (no momento da realização da montagem capilar) era muito baixo, consecultivamente, o conjunto de convecção era melhorada tornando a concentração de nanofios muito elevada na linha tripla (lado esquerdo da figura 3.16) - linha de contado de três fases. Se fosse usado somente água deionizada, a DEP funcionaria, porém, somente para os nanofios que estivessem próximos aos eletrodos, mas a densidade de nanofios na linha tripa seria baixa devido ao alto ângulo de recuo (55°). Além disso, a evaporação da água seria outra dificuldade. Sendo assim, a junção entre IPA e água deionizada era a melhor opção para se obter uma alta taxa de nanofios alinhados. Assim, as soluções com os melhores resultados foram preparadas nas proporções de 80% ou 90% de IPA com 20% ou 10% de água deionizada, respectivamente, obtendo-se um ângulo de recuo de 22°.

3.3.3 DEP acoplada à montagem capilar

Para o endereçamento dos nanofios semicondutores em substrato de HSQ/SiO_2/Si foi utilizada a técnica de DEP acoplada à montagem capilar. Como mostra a figura 3.15, o substrato é colocado sobre a célula Peltier, a qual o mantém na temperatura desejada. Esta célula é móvel, podendo ser controlada por um sistema automatizado. Do lado esquerdo da figura, destacado em branco, é fixada uma lâmina fina de vidro em ângulo de 20°. A figura à direita mostra de forma mais detalhada o substrato com os acessos elétricos na borda fazendo a conexão à fonte de tensão alternada.

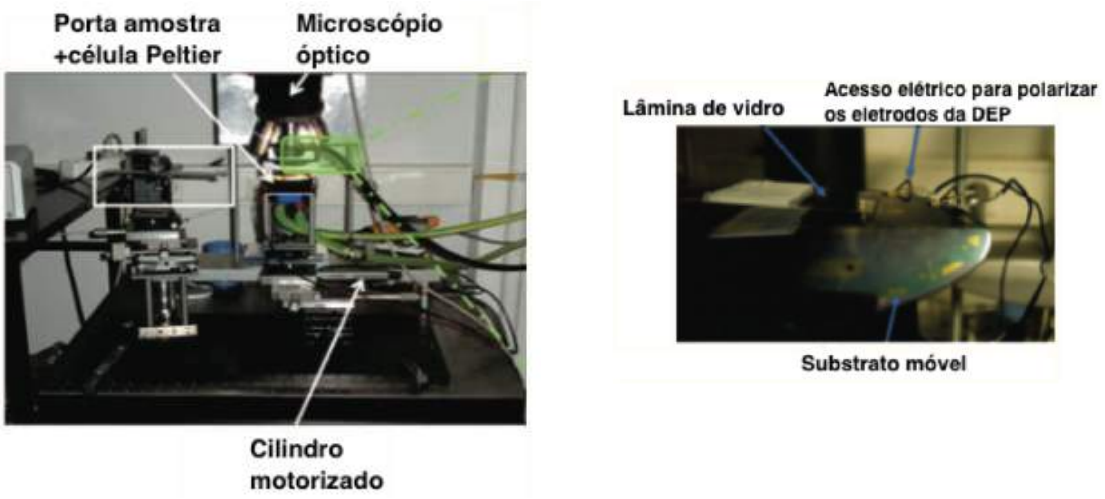

Figura 3.15: Montagem experimental do equipamento utilizado para a relização da dieletroforese acoplada à montagem capilar para alinhamento dos nanofios no substrato de HSQ/SiO_2/Si [77].

Para alinhar os nanofios nos lugares desejados (figura 3.16 à direita) é posto uma pequena gota de 20 μL de solução (com densidade aproximada de 3600 nanofios/μL - valor estimado da contagem estatística de determinado volume da solução) entre a lâmina de vidro e o substrato apoiado na célula Peltier. Esta gota é suficiente para alinhar os nanofios sobre uma célula de dimensão de 6x7 mm. A forma de posicionar a lâmina de vidro em ângulo de 20° com o substrato e o fato da solução ser composta de uma junção entre álcool isopropílico (80 - 90%) e água deionizada (20 - 10%) permitem que um menisco seja formado, como mostra o lado esquerdo da figura 3.16. Esse menisco permite que

uma linha de três fases seja criada na parte frontal do líquido. Com o movimento e a temperatura controlada do substrato, a evaporação torna-se controlada na fina camada de líquido, assim, os fluxos convectivos gerados dentro da solução fazem com que haja um aumento da densidade local, facilitando que os nanofios sejam atraídos pela força de DEP. A força de DEP pode ser expressa pela seguinte equação [1]:

$$\vec{F}_{DEP} = \Gamma \epsilon_m \mathrm{Re}[\mathrm{K}(\omega)] \nabla \vec{E}^2 \tag{3.1}$$

onde Γ é uma constante geométrica que depende da forma e do volume da nanopartícula em questão, ϵ_m é a permissividade do meio, $\nabla \vec{E}^2$ é o gradiente do módulo quadrado do campo elétrico e $\mathrm{K}(\omega)$ é o fator Clausius-Mossotti escrito em função da frequência angular do campo aplicado ω e das respectivas permissividade e conductividade do meio (ϵ_m, σ_m) e do nanofio (ϵ_p, σ_p).

Após os nanofios serem atraídos entre os eletrodos pela força de DEP, a força capilar os fixa sobre a superfície dos eletrodos e o pouco líquido ao redor dos nanofios é evaporado. A figura 3.17 mostra, de forma esquemática, uma visão lateral do fio repousado sobre os eletrodos.

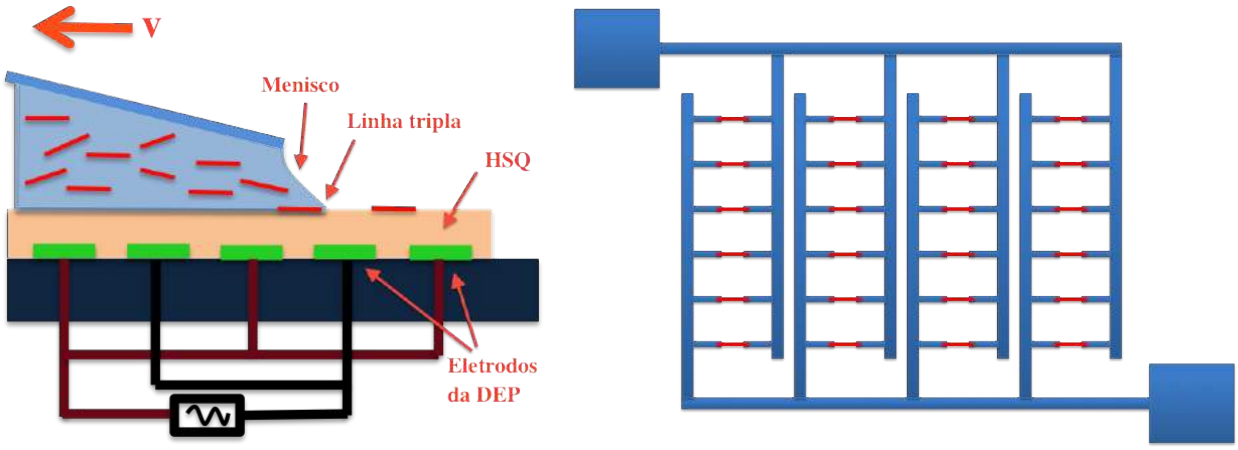

Figura 3.16: À esquerda, esquema do corte transversal do substrato no momento da DEP acoplada à montagem capilar. À direita, representação dos nanofios capturados entre os eletrodos após o alinhamento.

Os parâmetros para a realização bem sucedida da DEP são basicamente: frequência e

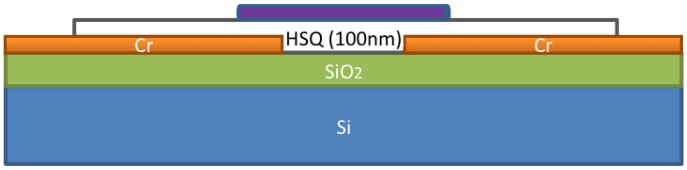

Figura 3.17: Figura esquemática de um nanofio alinhado sobre os eletrodos da dieletroforese isolados pelo HSQ.

voltagem. A frequência está relacionada à atração do nanofio entre os eletrodos da DEP, e depende especificadamente do material que é composto o nanofio. A figura 3.18 mostra a frequência ótima encontrada para cada tipo de semicondutor estudado [1].

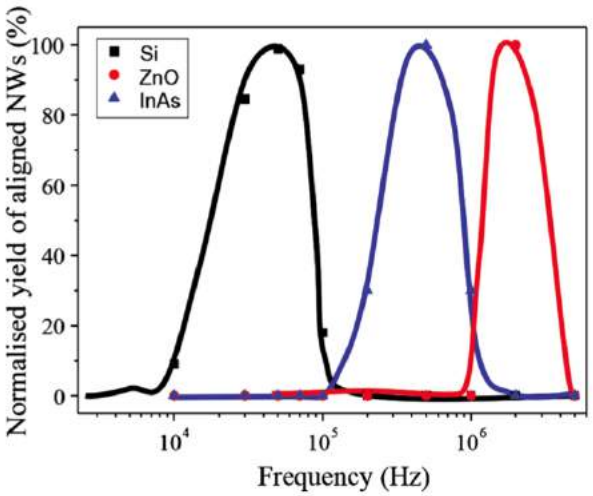

Figura 3.18: Gráfico da frequência dos nanofios de Si, ZnO e InAs em função da porcentagem de fios alinhados.

A tensão alternada, em frequência específica, gera um gradiente de campo elétrico que polariza o nanofio, atraindo-o assim, para as extremidades dos eletrodos. O valor da voltagem dependerá do espaçamento entre os eletrodos, da sua espessura e da distância entre eletrodos vizinhos. Caso a solução não esteja totalmente limpa e com os fios bem dispersos, a sujeira e os aglomerados de fios dificultarão o processo de alinhamento de fios individuais entre os eletrodos, logo, a melhor forma é deixa a solução no ultrassom por mais tempo, ou mesmo trocar por uma nova.

Para a montagem capilar foram utilizados os seguintes parâmetros: de 5 a 30 μm/s, velocidade do substrato em relação à lâmina de vidro; e a temperatura do substrato mantida constante em 25 ou 35 °C. Foram utilizados dois modelos de eletrodos para

alinhar os nanofios: um visando o pós-processamento dos nanofios, como a caracterização elétrica; e outro visando a obtenção de densidade de nanofios alinhados e, investigar a possibilidade de alinhá-los em diferentes ângulos em relação ao eletrodo (figura 3.19).

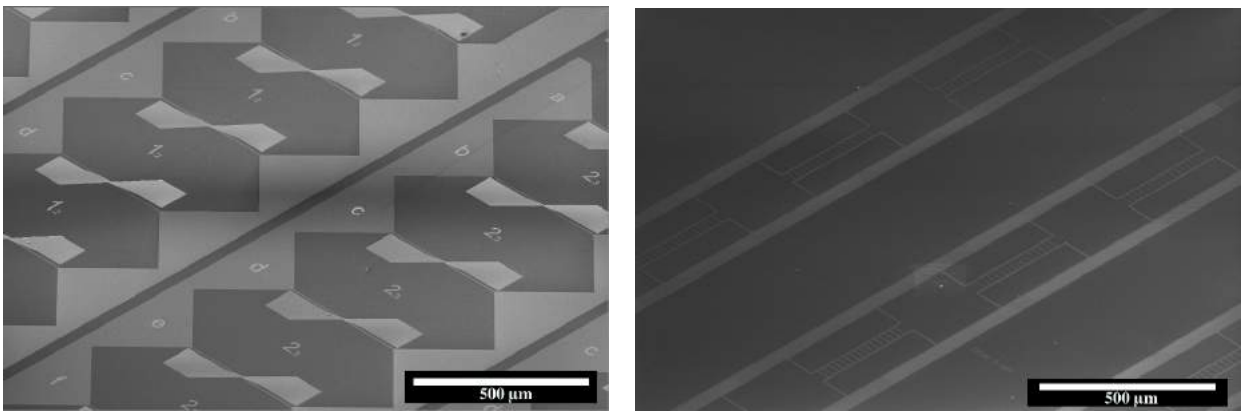

Figura 3.19: À esquerda, layout de eletrodos para o pós-processamento e; à direita para obter alta densidade e diferentes ângulos de alinhamento.

Alinhamento de nanofios para caracterização eletrônica

Alinhamos três tipos de nanofios semicondutores, entre eles: Si (dopados e não dopados), InAs e ZnO. Os parâmetros utilizados estão descritos na tabela abaixo (3.20).

Nanofios	Vol. solução (µL)	Vel. (µm/s)	Temp. substrato (°C)	Freq. (Hz)	Voltagem (Vpp)
Si não dopado	20	30	25	30 K	2
Si dopado com P	20	30	25	50 K	1
InAs	20	20	35	500 K	6
ZnO	20	5	35	1 M	13

Figura 3.20: Parâmetros utilizados para alinhar os nanofios de Si, InAs e ZnO por meio da DEP associada à montagem capilar

A figura 3.21 mostra os fios de Si e InAs já alinhados em substrato. Nas suas extremidades pode-se ver os contatos feitos por litografia óptica. Esse processo de fabricação dos contatos para caracterização elétrica será demonstrado logo na sequência.

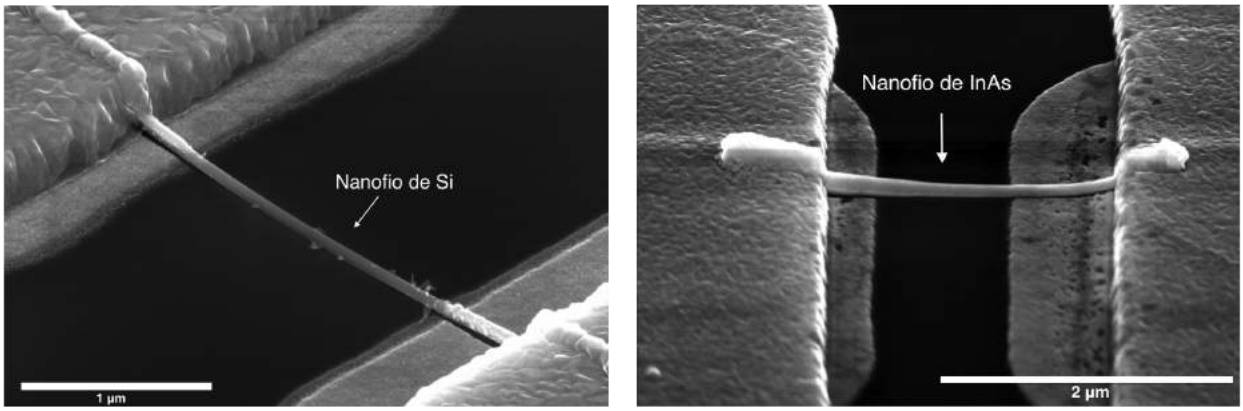

Figura 3.21: À esquerda, nanofio de Si. À direita, nanofio de InAs.

Alinhamento de nanofios de materiais diferentes em uma mesma célula

Com intuito de demonstrar a eficiência do método, sua versatilidade e aplicabilidade foi realizado o alinhamento em uma mesma célula de fio de diferentes materiais, como Si e InAs. Para isso foram realizadas duas varreduras consecultivas, de forma que a primeira preenchesse metade dos espaços entre os eletrodos, e a segunda o restante. Para os dois materias foram mantidos constantes os seguintes parâmetros: temperatura do substrato em 25 °C, velocidade de 30 μm/s e volume de solução de 20 μL. Na primeira varredura alinhamos os nanofios de Si com uma frenquência um pouco mais baixa, 20 kHz e voltagem de 1,8 Vpp, e na segunda varredura os fios de InAs para completar os espaços faltantes com frenquência de 500 KHz e voltagem de 7 Vpp. Observamos os diferentes fios alinhados no microscópio de varredura, e por um espectro de EDS (Energy Dispersive Spectrometry) pode-se confirmar seus componentes químicos, como é mostrado na figura 3.22.

Automontagem em diferentes ângulos

A versatilidade desse método de alinhamento vai além de ser capaz de alinhar nanofios de diferentes materiais em uma mesma célula, também está atrelado ao fato de ser flexível quando se trata da direção do alinhamento dessas estruturas. Na montagem capilar os nanofios são preferencialmente alinhados na direção de arraste (figura 3.23a). Uma vez que uma das extremidades do fio é fixada sobre o eletrodo da DEP e a outra ainda está aleatória, o fio se torna um obstáculo deformando o menisco (figura 3.23b) [1]. Assim,

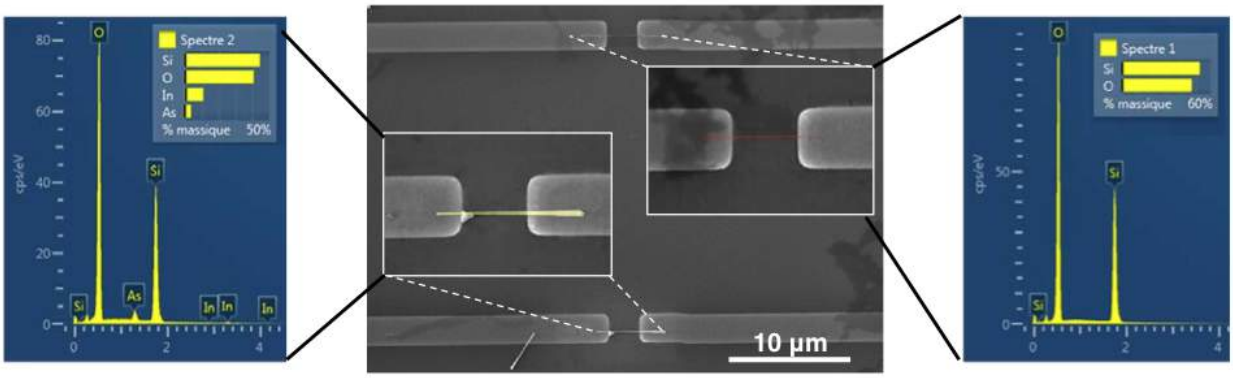

Figura 3.22: Fios de Si e InAs alinhados em uma mesma célula. Nas laterais, o espectro de EDS confirmando a composição química dos determinados fios. A cor dos fios na imagem de varredura é meramente ilustrativa.

uma força igual ao gradiente da energia potencial, relacionada à deformação do menisco, é criada, gerando um torque sobre o fio. Esse torque alinha o fio na direção de arraste, com isso, é possível alinhá-lo em diferentes direções, basta direcionar a varredura na direção de preferência.

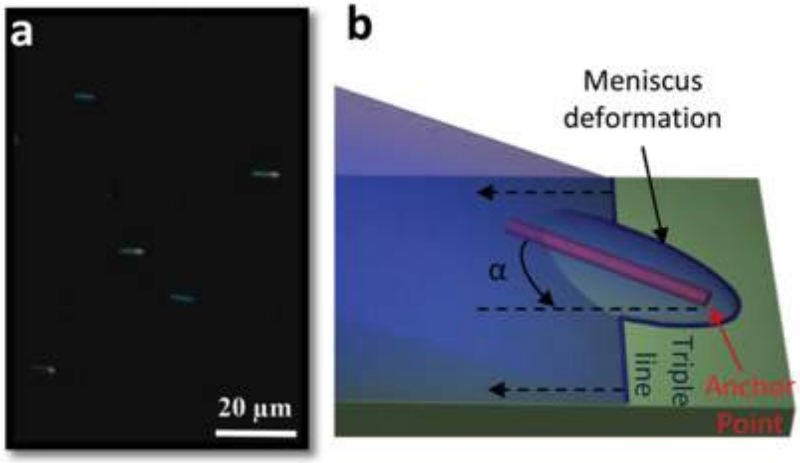

Figura 3.23: a) Nanofios alinhados na direção de arraste na montagem capilar. b) Deformação do menisco gerando um torque sobre o nanofio [1].

Sabendo disso, foi realizado em uma célula uma varredura na direção perpendicular aos eletrodos, como mostra a figura 3.24 à esquerda. O fio de Si foi alinhado com frequência de 30 kHz e voltagem de 3 Vpp. Pode-se ver na figura 3.24 à direita um fio de Si dopado com P alinhado com rotação de 45° em relação aos eletrodos da DEP. Os parâmetros utilizados para seu alinhamento foram: frequência de 50 kHz e voltagem de 2,3 Vpp.

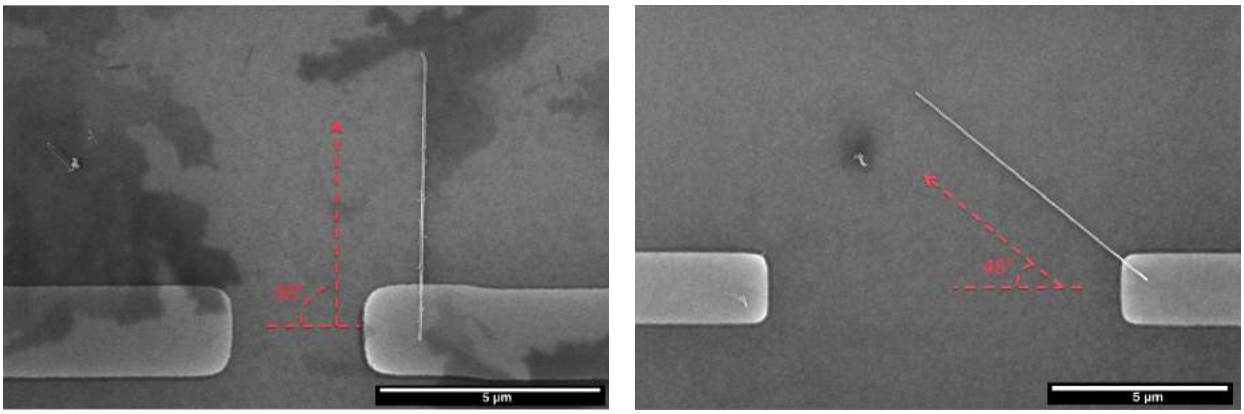

Figura 3.24: À esquerda, nanofio de Si alinhado perpendicularmente ao eletrodos de DEP. À direita, nanofio de Si dopado com P alinhado com rotação de 45° em relação ao eletrodo da DEP.

Nanofios de Si foram alinhados em ângulos de 45° e 135° em relação ao eletrodo da DEP em duas etapas de alinhamento sobre a mesma célula. Os parâmetros foram: frequência de 30 kHz e voltagem de 2,2 Vpp. Como resultado foram obtidos os dois fios alinhados em formato de cruz, centralizados no meio dos eletrodos da DEP (mostrado na figura 3.25), como era o esperado. Dessa maneira é possível o estudo entre as interfaces de contato dos nanofios pela caracterização elétrica, por exemplo, como veremos no próximo capítulo.

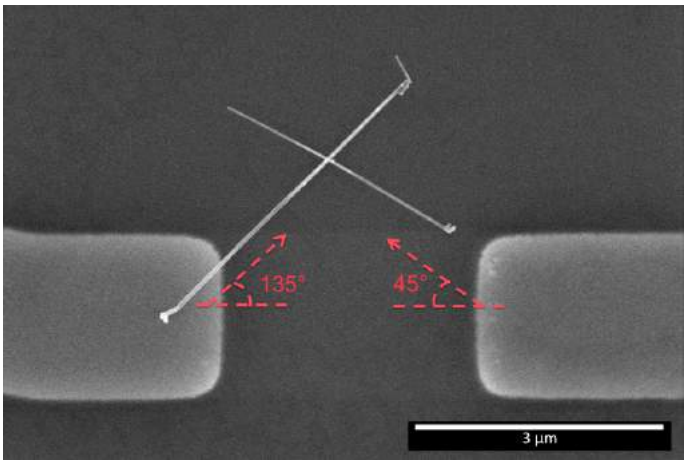

Figura 3.25: Nanofios de Si alinhados em duas etapas com rotações de 45° e 135° em relação ao eletrodo da DEP

3.4 Contactando nanofios

Após o processo de alinhamento dos nanofios semicondutores em substrado de HSQ/SiO_2/Si e a montagem dos nanofios de cobalto em substrato de SiO_2/Si por gotejamento, é passada a hora da fabricação dos contatos para caracterização elétrica. Utilizaram-se três métodos diferentes para a fabricação desses contatos: litografia óptica, litografia eletrônica e feixe de íons focalizados.

3.4.1 Litografia óptica

Os contatos por litografia óptica foram fabricados em duas etapas: a primeira, fabricação dos pequenos pads de contato (de Pt ou Ni) feitos para funcionalizar a interface por meio da silicidação; a segunda, fabricação dos grande pads de contato (Al) para o acesso elétrico. O processo de litografia utilizado para a fabricação foi muito parecido com os passos realizados na subseção 3.3.1.

A preparação do substrato foi feita da mesma maneira: resina duplo, LOR 3A (320 nm) + ECI (600 nm). A exposição do padrão de contatos foi possível devido à presença de marcas de alinhamento que foram fabricadas na primeira exposição, juntamente com os eletrodos interdigitados para a DEP. Após a exposição, o substrato com resina foi revelado com AZ e MF 26 CD e, imediatamente antes da metalização foi retirado o óxido presente no nanofio, para melhorar a interface metal/semicondutor, utilizando HF: para fios de Si, HF 1% por 30 s e; para fios de InAs e ZnO, HF 0,5% por 10 s. Na sequência a metalização de Pt (25 nm) ou Ni (25 nm) foi feita por PVD (physical vapor deposition), e para o lift-off foi utilizado removedor PG. Pode-se ver na figura 3.26, um esquema do processo de fabricação dos contatos desde o substrato com resina, a revelação, metalização e o resultado final após o lift-off.

Para melhorar o contato na interface metal/semicondutor de forma a diminuir a resistência source/drain foi realizada uma técnica, bem conhecida, chamada silicidação [78, 79]. A silicidação consiste na difusão do metal dentro do semicondutor por meio de tratamento térmico, ocasionando a formação de uma liga metal/semicondutor na interface (veja figura

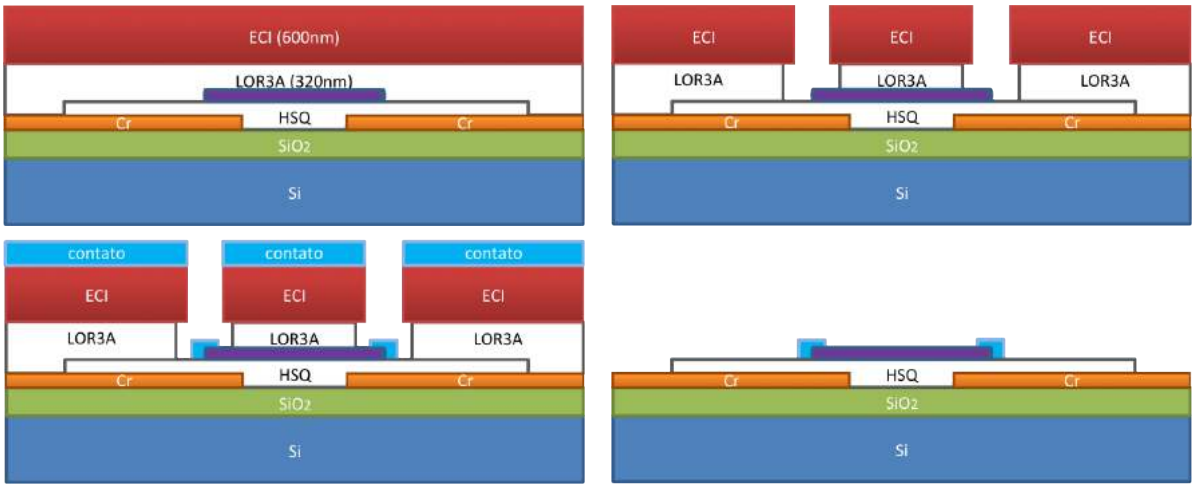

Figura 3.26: Esquema do processo de fabricação dos pads de contato para silicidação.

3.27 à esquerda. Nos nanofios de Si, InAs e ZnO a difusão da Pt e Ni dos pequenos pads foi feita por tratamento térmico RTA entre o intervalo de temperatura de 250 a 400 °C com intervalo de 2 a 5 min em atmosfera de $H_2(3\%)N_2(97\%)$. A figura 3.27 à direita mostra um nanofio de Si onde foi realizada a silicidação de Ni. A cor vermelha é um guia para os olhos, mostrando a difusão do Ni no interior do nanofio.

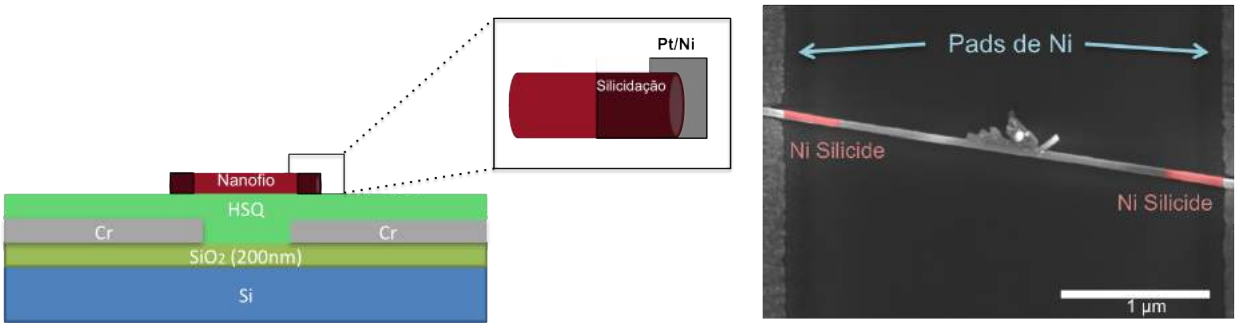

Figura 3.27: À esquerda, esquema de silicidação, difusão do metal dentro do nanofio. À direita, imagem de um nanofio de Si onde foi realizada a silicidação de Ni.

Concluído a fabricação e funcionalização dos pequenos pads, o próximo passo foi fabricar os grande pads de Al para o acesso elétrico aos nanofios. Utilizou-se o mesmo processo descrito acima com a foto alinhadora usando resina duplo. Depois da exposição dos grandes pads, foi feita a revelação e a metalização por PVD do Al, sem a necessidade de passar pelo HF, uma vez que a funcionalização já havia sido feita, e agora a interface era metal/metal. A figura 3.28 traz o esquema desse processo de fabricação.

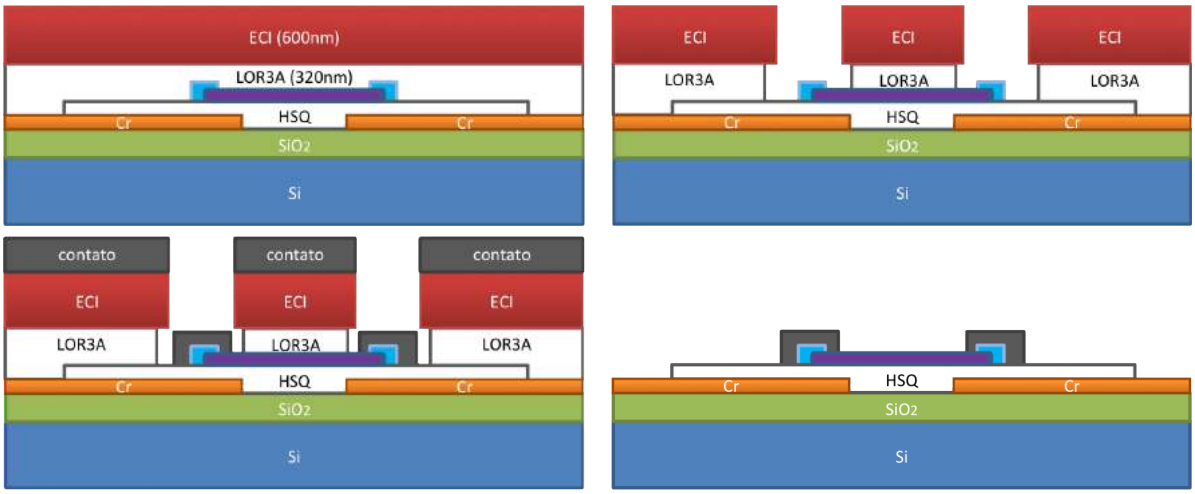

Figura 3.28: Esquema do processo de fabricação dos grandes pads de contato.

Contatos no formato de transistores top gate

Com o intuito de fabricar dispositivos baseados em nanofios, mais especificadamente transistores no formato top gate (Ω) [80, 81, 82], foram acrescentadas mais duas etapas após a fabricação dos grandes pads de contato. A primeira etapa foi composta da limpeza rápida e suave do nanofio usando HF 0,5% por 10 s, e depois da deposição de um isolante com alta permissividade dielétrica, também conhecido como high-K, Al_2O_3 (10 nm), sobre o nanofio, como mostra o esquema da figura 3.29a.

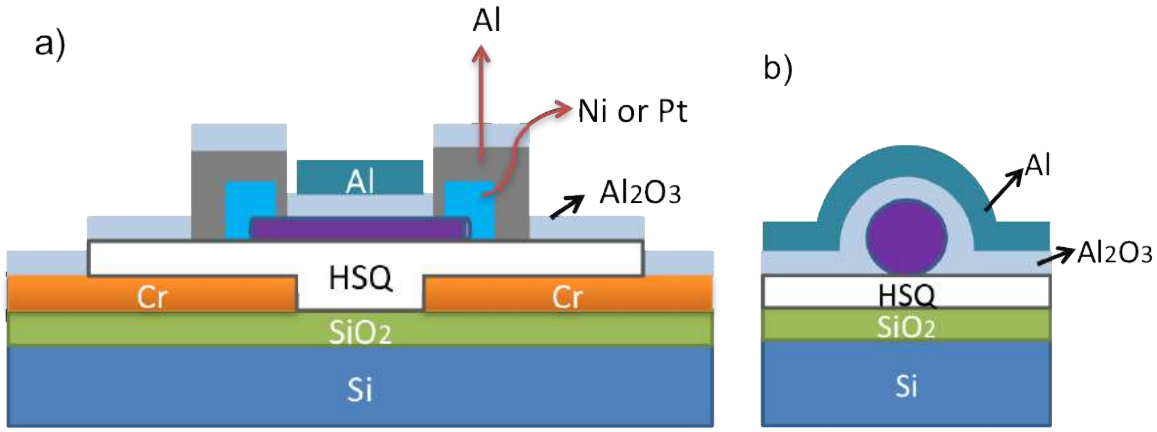

Figura 3.29: Figuras esquemáticas a) da visão lateral de um transistor top gate Ω e; b) da visão da sua seção transversal.

A segunda etapa foi a fabricação dos acessos elétricos de Al para o gate. Assim, foi

realizado outro processo utilizando a foto alinhadora seguindo basicamente os passos já descritos acima. A deposição de Al (150 nm) foi feita por PVD e o lift-off com removedor PG. Na figura 3.29b pode-se ver a seção transversal do nanofio, envolto pelo Al_2O_3 e pelo Al, em formato de Ω, por isso, o nome top gate Ω. A figura 3.30 à esquerda mostra um esquema da visão frontal do dispositivo e à direita mostra uma imagem do transistor top gate Ω fabricado à base de nanofio de Si.

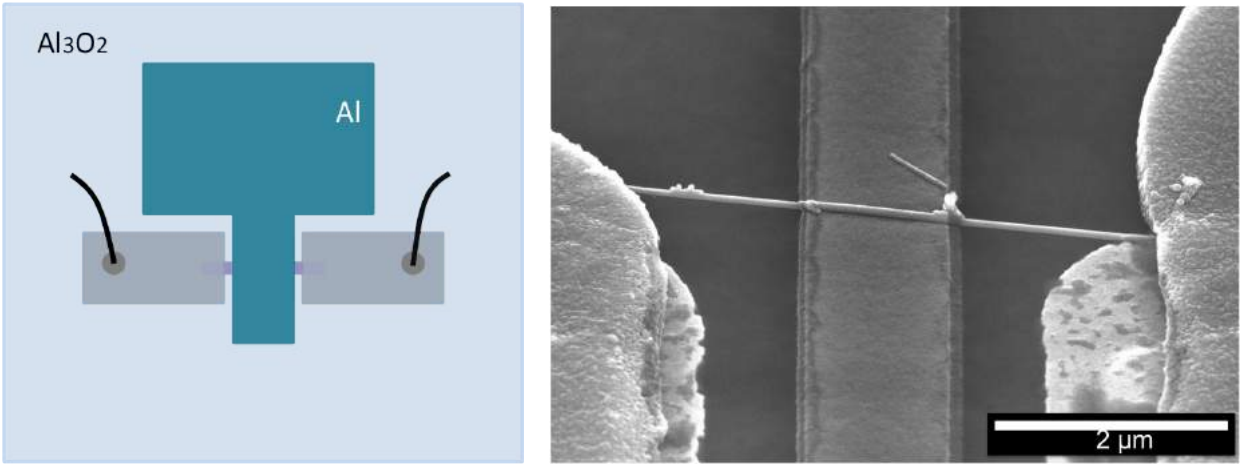

Figura 3.30: À esquerda, esquema da visão frontal do transistor top gate Ω. À direita, imagem do transistor top gate Ω baseado em nanofio de Si.

3.4.2 Litografia eletrônica

Utilizou-se a litografia eletrônica de duas maneiras: fabricando contatos em nanofios alinhados pela DEP associada à montagem capilar; e fabricando contatos em nanofios montados em substrato de forma aleatória. Desta forma foram fabricadas: válvulas de spin, contatos em nanofios dispostos em forma de cruz e contatos 4 pontas em nanofios magnéticos.

Fabricação de válvulas de spin

Com o intuito de construir válvulas de spin não locais [83, 84, 85, 86] foram utilizados os nanofios de Si (50 nm de diâmetro) já alinhados por DEP em substrato de $HSQ/SiO_2/Si$ e conectados por Al (220nm) com silicidação feita por Pt (25 nm). Várias etapas de

litografia eletrônica foram necessárias para a sua fabricação. Utilizou-se o equipamento RAITH 150, resina PMMA (140 nm e 230 nm) com spin coater, recozimento em prato quente, revelação com MIBK 1: IPA 3, metalização por PVD e lift-off com acetona. Primeiramente, marcas de alinhamento foram fabricadas sobre o substrato perto dos fios selecionados. Logo após, foram fabricados as fitas de Co (100 nm de espessura - espessura verificada com perfilômetro mecânico) com diferentes larguras (200 nm e 500 nm) sobre os nanofios, e na sequência o pads de acesso eletrônico com 110 nm de espessura de Al (figura 3.31).

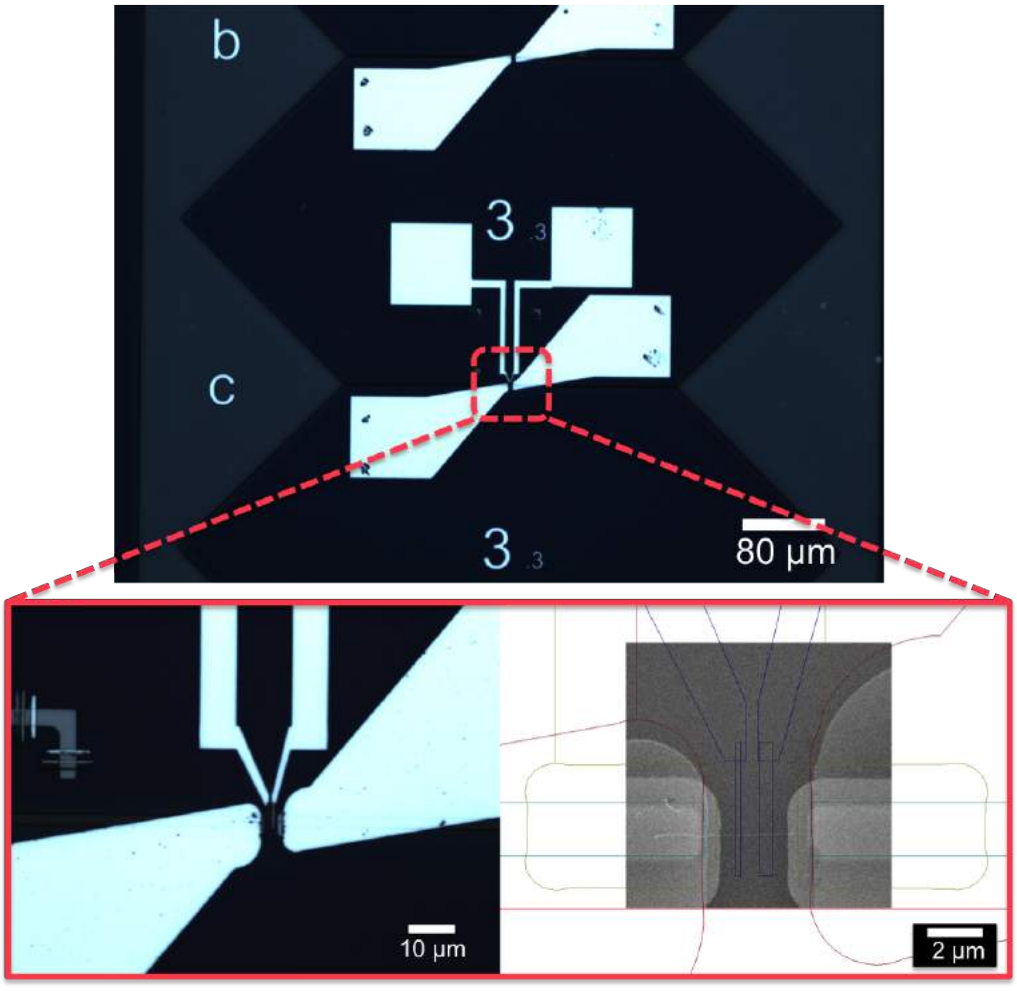

Figura 3.31: Válvula de spin não local. Fio de Si com duas fitas de contatos magnéticos na parte central, e nas extremidades, silicidação feita por Pt e pads de Al. Na figura inferior à esquerda, pode-se ver as marcas de alinhamento do lado esquerdo. Na figura inferior à direita, pode-se ver o desenho das fitas magnéticas sobre a imagem do nanofio.

Também utilizou-se o método de montagem dos nanofios em substrato de forma aleatória

utilizando o gotejamento da solução para fios de Si dopados com P e não-dopados (50 nm de diâmetro). Desta forma foram necessárias várias etapas para a fabricação dessas válvulas. Utilizou-se o equipamento RAITH e-beam, resina PMMA (250 nm) com spin coater, recozimento em prato quente, revelação com IPA (70%) e água deionizada (30%), metalização por sputtering e lift-off com acetona. Primeiro foi preciso fabricar as marcas de alinhamento (figura 3.32) sobre o substrato de SiO_2(200 nm)/Si, sem as quais não seria possível identificar e guardar a posição dos nanofios. Depois das marcas estarem prontas foi gotejado os nanofios - preparados em solução de IPA no ultrassom - sobre o substrato; como exemplo, o lado direito da figura 3.32 mostra um esquema da disposição aleatória dos nanofios.

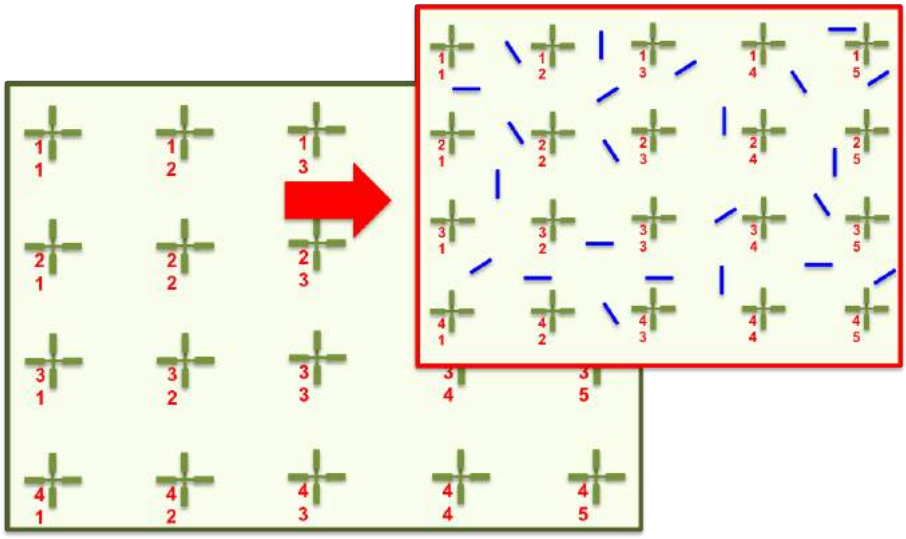

Figura 3.32: Marcas de alinhamento fabricadas para identificar a posição dos nanofios. À direita, fios dispostos de forma aleatória.

Após observada e marcada a posição dos nanofios, são realizadas as etapas de fabricação dos contatos. Foram fabricados os pequenos pads de Pt (25 nm) para a silicidação. Logo após a revelação, uma limpeza de 30 s com plasma de Ar foi realizada para retirar impurezas possivelmente depositadas sobre a amostra no decorrer do processo, e depois uma limpeza com HF 1% por 30 s para retirar o óxido do nanofio. Antes de depositar a Pt, no sputtering mesmo, foi realizado um eating de 60 s para limpar a amostra, pois o depósito é realizado fora da sala limpa. Após o lift-off, a amostra é recozida em forno RTA a 400°C por 4 min em atmosfera de H_2(10%)Ar(90%).

Na sequência, foram fabricadas as fitas de Co com 500 e 800 nm de largura e 120 nm de espessura - espessura verificada com o espectrômetro de raio X - utilizando, para isso, o resina positivo PMMA (800 nm). Após a revelação foi feita uma limpeza com plasma de Ar por 30 s e depois uma limpeza rápida com HF 1% por 15 s de forma a deixar uma fina camada de óxido sobre a superfície do fio. Para que não houvesse oxidação do Co foi depositado sobre ele 10 nm de Au. A última etapa é a fabricação dos pads de acesso eletrônico feitos com Ti(5 nm)/Au(135nm). Pode-se observar o dispositivo nas imagens da figura 3.33.

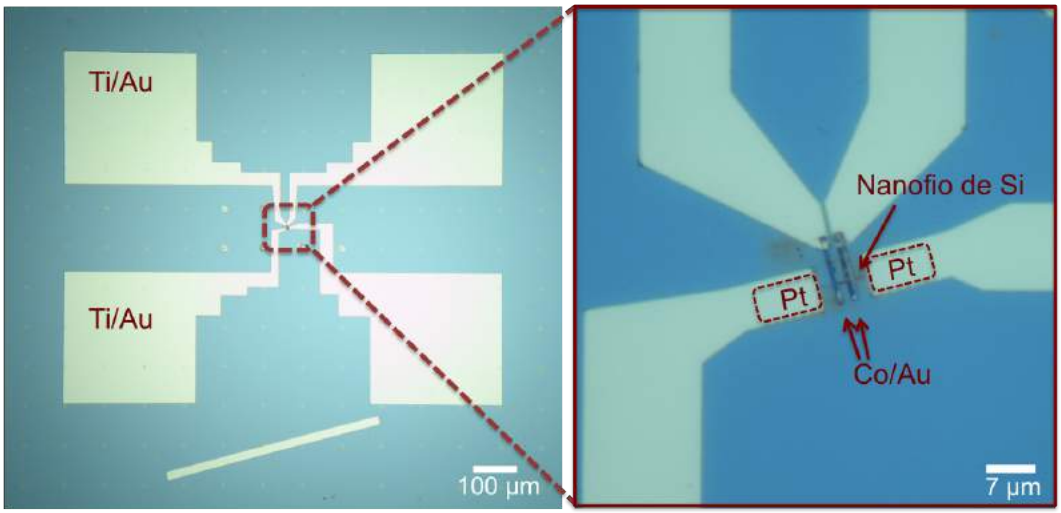

Figura 3.33: Dispositivo de válvula de spin não-local. À esquerda, visão ampla do dispositivo. À direita, pode-se observar, o nanofio de Si dopado com P, as fitas de Co/Au e os contatos de acesso eletrônico.

Contatos no formato Kelvin cross

Foram fabricados contatos nas extremidades dos nanofios de Si alinhados em 45° em formato de cruz, como mostra a figura 3.34. Eles foram fabricados utilizando a litografia eletrônica (equipamento RAITH 150) após o alinhamento feito pela DEP em substrato com alta densidade de eletrodos. Utilizou-se resina PMMA (140 nm) utilizando o spin coater e prato quente à 170°C por 1 min. Depois da exposição, a revelação foi feita com MIBK 1: IPA 3. Para a retirada do óxido de silício na superfície dos nanofios foi feita uma rápida limpeza com HF 1% por 5 s, na sequência, foi depositada 50 nm de Pt por PVD. Concluindo o processo, foi feito o lift-off utilizando acetona levemente borrifada sobre o

substrato, pois, como mostra a figura 3.35 os pads não aderiram muito bem ao substrato. Como forma de tentar melhorar a qualidade dos contatos, foi realizada a silicidação dos contatos em uma das amostras fazendo um tratamento térmico por RTA a temperatura de 300 °C por 3 min. Tentou-se também melhorar os contatos, de forma a cobrir todo o nanofio sem deixar descontinuidade, utilizando o FIB para crescer um filme de Pt.

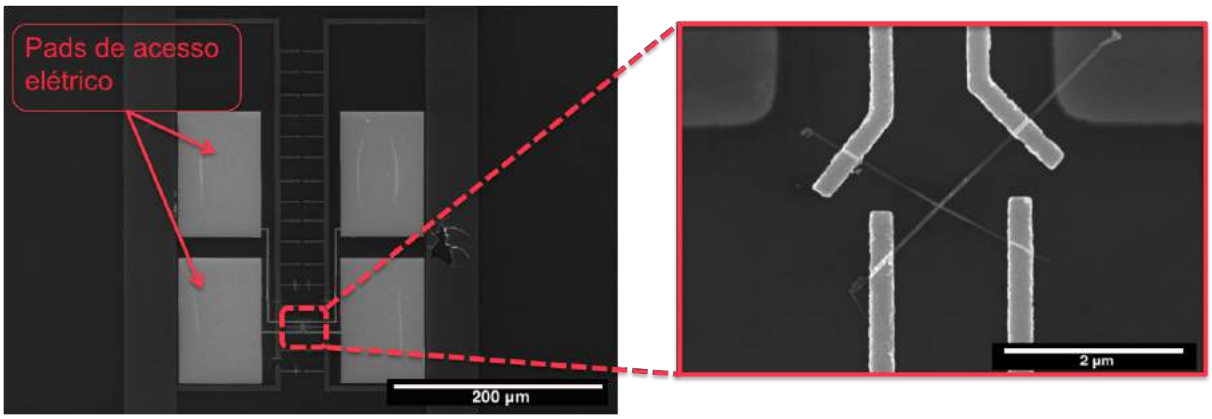

Figura 3.34: Nanofios de Si alinhados em 45° no formato de cruz. Contatos de Pt fabricados por litografia eletrônica.

Contatos 4 pontas em nanofios de cobalto

Logo depois de dissolvida a membrana na qual os nanofios de Co foram crescidos (subseção 3.1.3), a solução (nanofios em diclorometano) foi gotejada sobre as marcas de alinhamento em substrato de SiO_2/Si (figura 3.32) utilizando o spinner, pois assim, a secagem era mais rápida, deixando menos resíduo de carbono e espalhando melhor os nanofios sobre o substrato.

Depois de marcada as posições dos nanofios, foi realizada um limpeza com plasma de Ar por 10 min, servindo tanto para retirar resíduos de carbono devido a observação no momento da marcação de posição com o SEM, quanto para retirar a membrana remanescente da dissolução. As exposições dos contatos 4 pontas foram feitas utilizando o equipamento RAITH e-beam, como resina o PMMA (800 nm) com spin coater, recozimento em prato quente, revelação com IPA (70%) e água deionizada (30%), metalização por sputtering e lift-off com acetona. Após a revelação, estando a amostra já dentro do sputtering foi

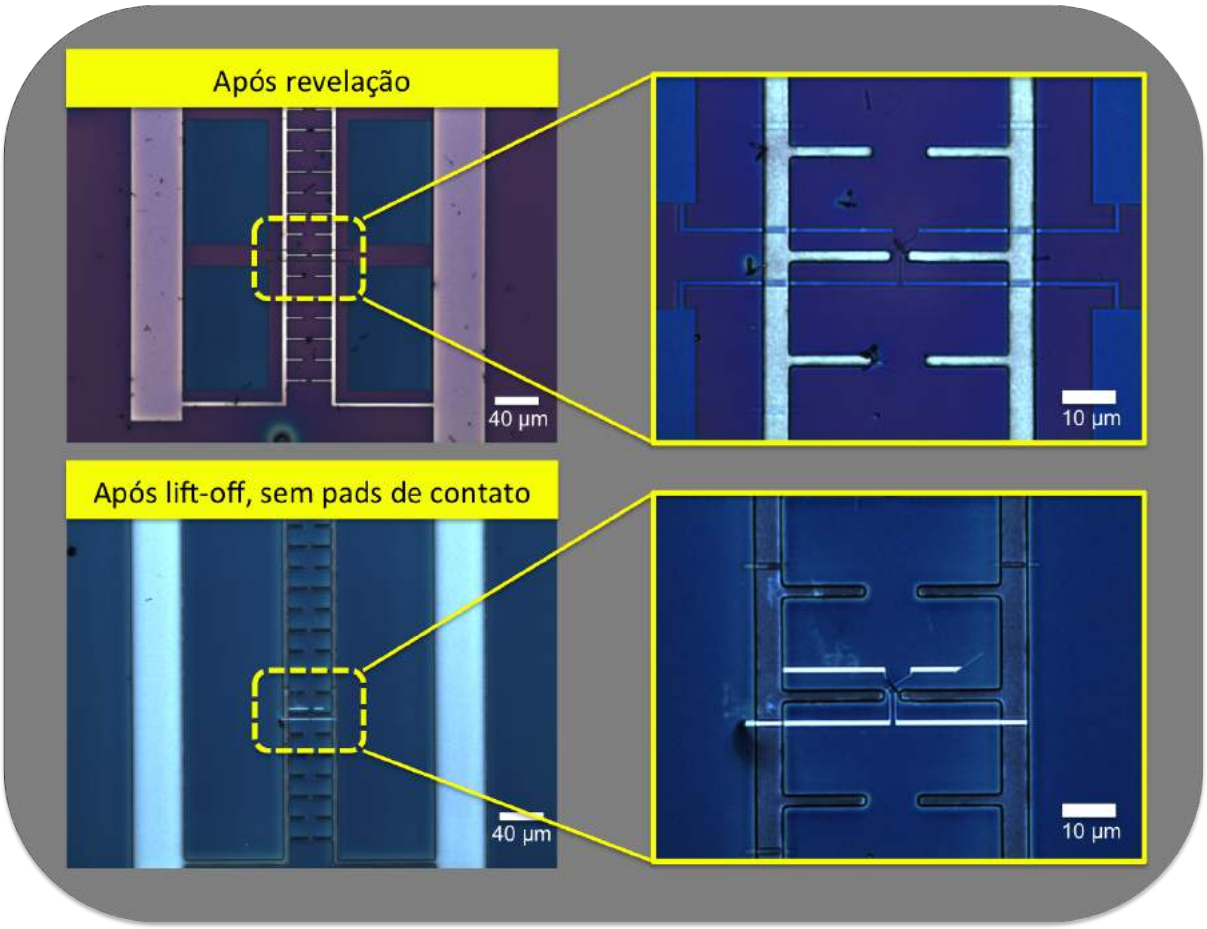

Figura 3.35: Imagem dos contatos após a revelação e após o lift-off. Os contatos foram arrancados devido a baixa aderência ao substrato.

realizado um eatching à plasma por 3,5 min antes da deposição de Ti(5 nm)/Au(145 nm).

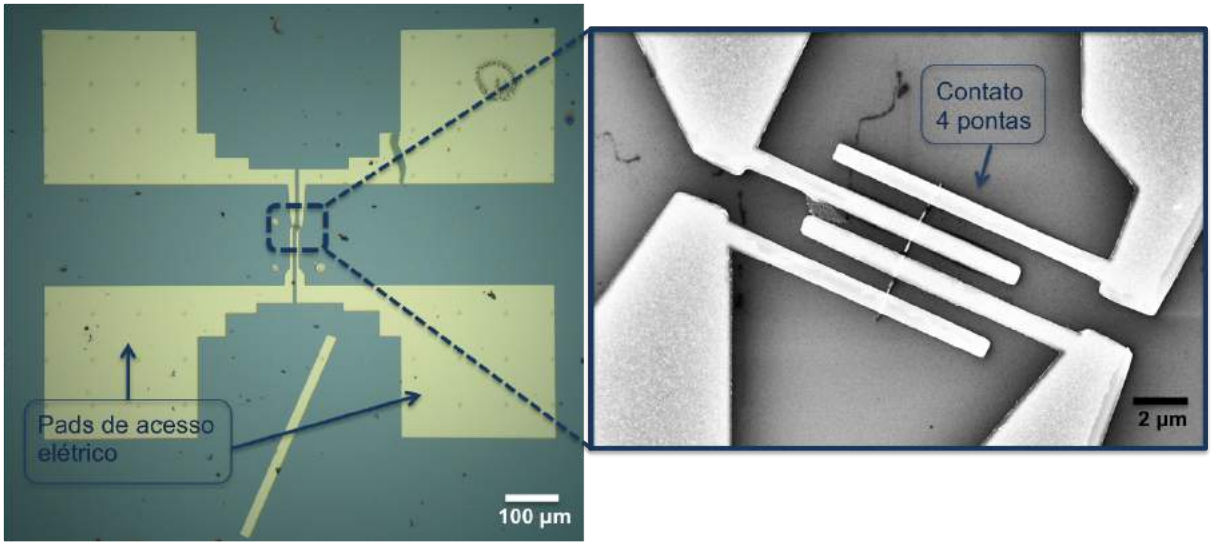

Figura 3.36: Contatos 4 pontas em nanofio de Co.

Capítulo 4

Resultados: Dispositivos à base de nanofios semicondutores

Neste capítulo serão estudados os dispositivos à base de nanofios semicondutores. Essas nanoestruturas estão entre a base da nanotechnologia, dispositivos à base de nanofios semicondutores, como transitores, são muito estudados para aplicações direta na industria de processares. Assim sendo, essas nanoestruturas são objetos de interesse tanto acadêmico quanto tecnológico. A aplicabilidade dos nanofios semicondutores está também em diversos tipos de sensores, como: sensores de gás, humidade, luminoso, biológico, etc. Além da eletrônica, a spintrônica - ciência que está relacionada ao transporte de spin dos elétrons - vem tomando corpo no cenário tecnológico, por isso, o tamanho desenvolvimento desse campo de estudo ultimamente. Focados tanto na parte básica quanto nas aplicações possíveis, desenvolvemos dispositivos à base de nanofios semicondutores com a técnica demonstrada no capítulo anterior. Entre os dispositivos aqui estudados podem-se citar: transistores em formato back gate e top gate, válvulas de spin e sensores de gás.

4.1 Caracterização elétrica dos contatos

Para o estudo e aplicação dos dispositivos à base de nanofios temos que levar em consideração que é preciso manipulá-los e medi-los e isso é feito por um observador macroscópico.

Assim sendo, se faz necessário a fabricação de contatos sobre essas nanoestruturas. Nosso objetivo foi estudar/fabricar esses contatos em estruturas 1D com a menor resistência de forma a não suprimir a resposta vinda do nanofio. Contatos ohmicos, sem efeito de barreira Schottky, são muito importante para se obter uma alta injeção de portadores de carga, aumentando assim sua mobilidade.

Quando um semicondutor é posto em contato com um metal as suas energias de Fermi tendem a se igualarem, assim sendo, ocorre o curvamento das bandas de energia do material semicondutor. A figura 4.1 traz um diagrama de bandas de energia mostrando exemplos para semicondutores do tipo p e n.

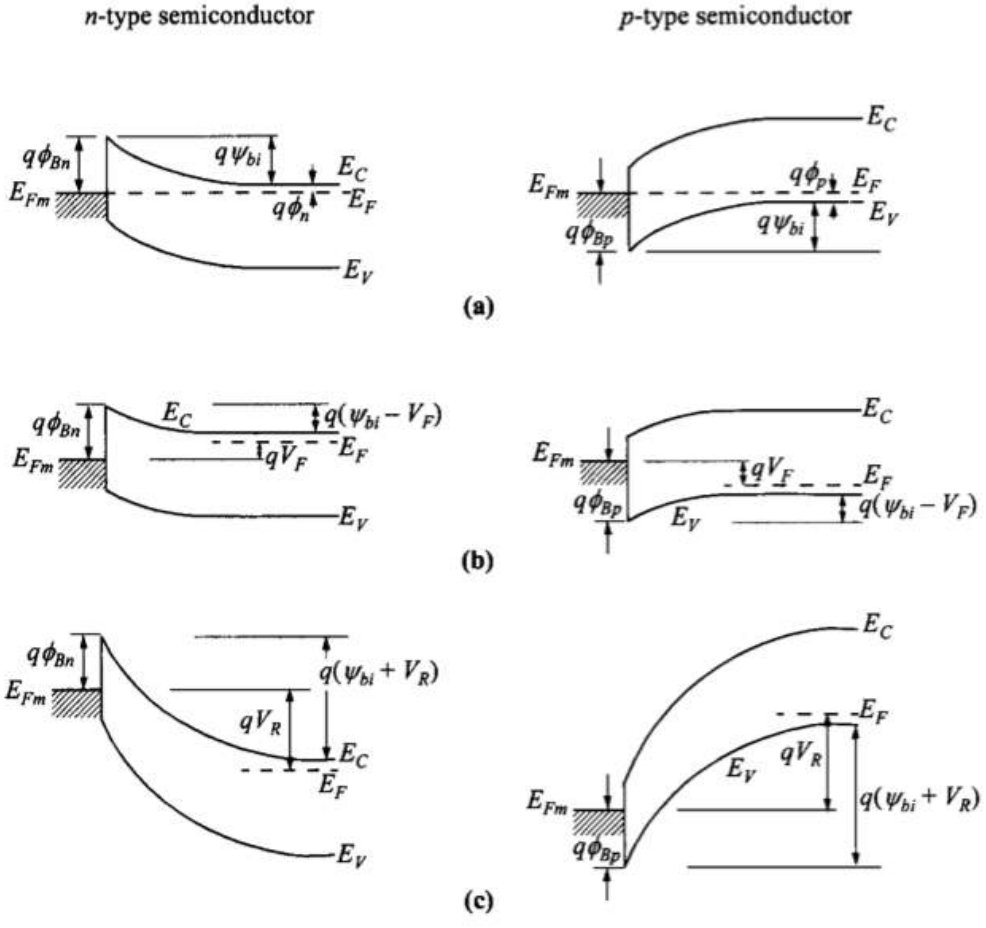

Figura 4.1: Diagrama de bandas de energia na interface metal/semicondutor tipo n (à esquerda) e metal/semicondutor tipo p (à direita) sob diferentes voltagens. a) Em equilíbrio térmico, b) forward bias e c) reverse bias [87].

Foram selecionados três diferentes tipos de nanofios com diferentes valores de band gap

para serem estudados, foram eles: InAs (direto: 0,35 V), Si (indireto: 1,12 V) e ZnO (direto: 3,37 V). Esses nanofios foram contactados e funcionalizados pela técnica de silicidação. Para a silicidação utilizou-se dois tipos de materiais compatíveis com a tecnologia CMOS com diferentes valores para a função trabalho, w: Pt com w = 5,3 eV e Ni com w = 4,3 eV. A figura 4.2 mostra um exemplo da configuração de bandas de energia para o nosso sistema estudado.

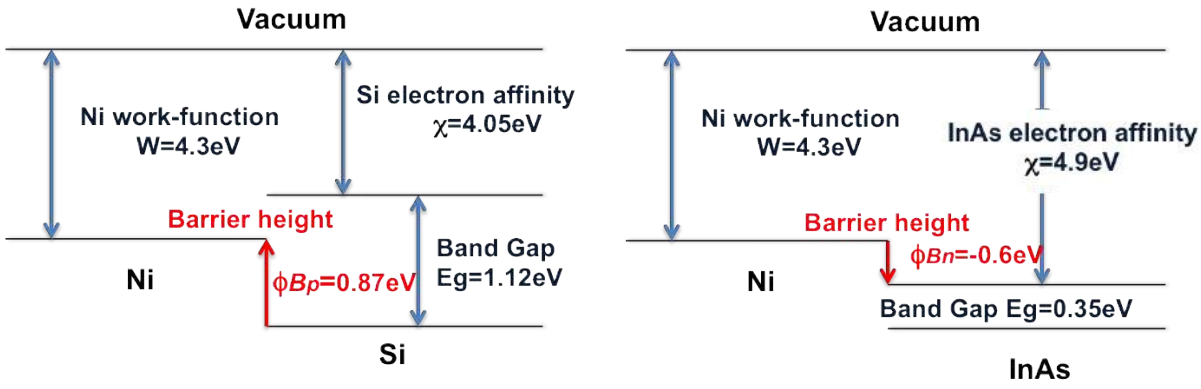

Figura 4.2: Diagrama de bandas para a junção metal/semicondutor. a) Ni/Si e b) Ni/InAs

O cálculo teórico da barreira Schottky pode ser expresso pela seguinte equação,

$$q\phi_{bn} = q(w - \chi), \tag{4.1}$$

onde ϕ_{bn} é a altura da barreira Schottky para semicondutores tipo n, w é a função trabalho do metal e χ a afinidade eletrônica do semicondutor. Para semicondutores do tipo p, a barreira pode ser expressa da seguinte forma,

$$q\phi_{bp} = E_g - q(w - \chi), \tag{4.2}$$

onde ϕ_{bp} é a altura da barreira Schottky para semicondutores tipo p e E_g é a energia do gap. A soma das duas alturas de barreira é a energia do gap

$$q(\phi_{bn} + \phi_{bp}) = E_g. \tag{4.3}$$

Na figura 4.3 pode-se observar um esquema das resistências envolvidas no estudo dos contatos, mostrando a resistência de contato R_c (resistência Schottky) na interface Si/silicidação e a resistência $R_{silic/metal}$ na interface silicidação/Al sendo esta bem menor que a primeira. O circuito de interesse é formado por dois diodos Schottky na configuração back-to-back (D_A (reverse biased) e D_B (forward biased)), onde R_{Si} é referente as resistências em séries de Si.

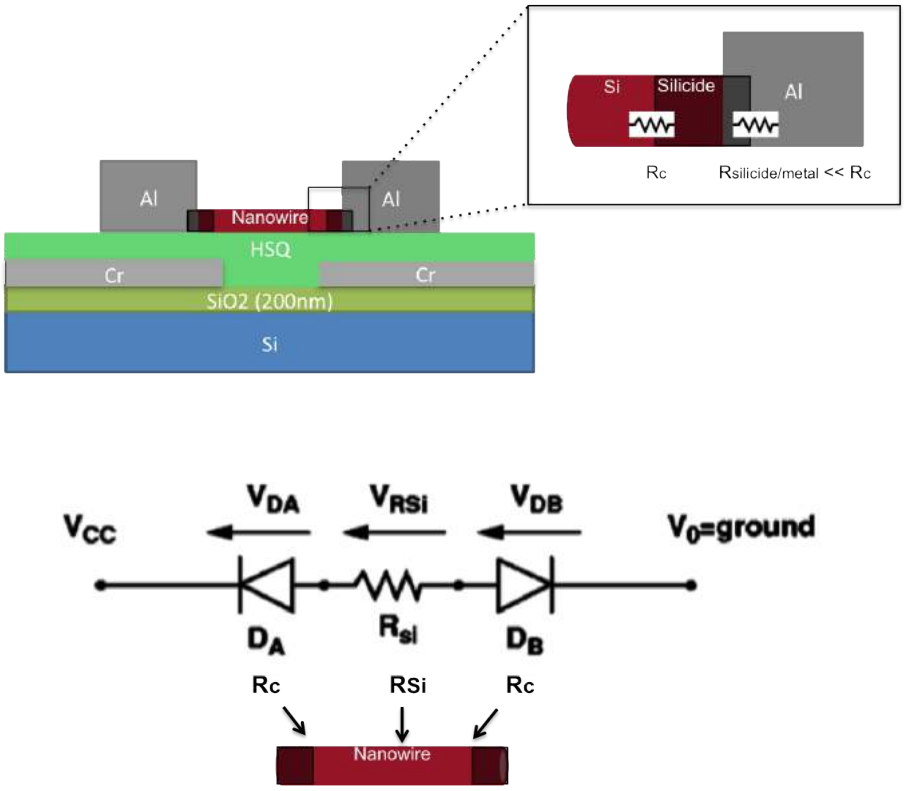

Figura 4.3: Acima, esquema das resistências presentes no sistema nanofio-contatos. Abaixo, circuito formado por dois diodos Schottky na configuração back-to-back separados por resistências em série de Si.

Para o estudo desses contatos foram realizadas medidas de caracterização IxV a baixas temperaturas. A partir dos dados obtidos foi possível organizá-los e apresentá-los em gráficos Arrhenius plot ($ln\frac{I}{T^2} \times \frac{1000}{T}$), onde a partir da extração do coeficiente angular da curva e aplicando a equação abaixo foi possível calcular os valores da barreira Schottky.

$$ln\frac{I}{T^2} = ln(SA^*) - \frac{q(\phi_b)}{kT} \tag{4.4}$$

onde I é a corrente aplicada, T a temperatura, S a superfície de junção, A^* é a constante de Richardson, q a carga do elétron, ϕ_b a altura da barreira que pode incluir contribuições devido ao tunelamento e a redução de barreira relacionado à indução de carga imagem; e k a constante de Boltzmann. A resistência Schottky pode ser expressa pela seguinte equação,

$$R_{Schottky} = \frac{k}{SqA^*T} exp \frac{q(\phi_b)}{kT}. \tag{4.5}$$

Para o mecanismo de transporte de corrente é possível considerar a emissão termiônica (TE), a emissão por tunelamento (emissão por campo, FE) e uma junção das duas, emissão por campo termiônico (TFE). Uma ilustração desses meios de transporte pode ser observada na figura 4.4.

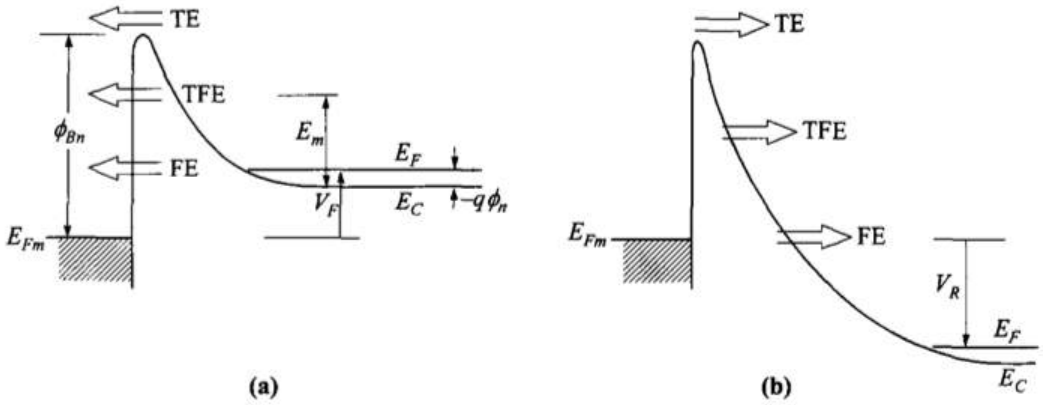

Figura 4.4: Diagrama de energia de banda mostrando qualitativamente os mecanismos de transporte de corrente em diodo Schottky para semicondutores tipo n. a) sob forward bias e b) reverse bias. TE = emissão termiônica; TFE = emissão por campo termiônico FE = emissão por campo [87].

A contribuição de cada mecanismo depende tanto da temperatura aplicada quanto do nível de dopagem do material. Existe um critério para definir esta contribuição utilizando a equação

$$E_{00} = \frac{qh}{4\pi}\sqrt{\frac{N}{m^*\varepsilon_s}}, \tag{4.6}$$

onde q é a cargo do elétron, h a constante de Planck, N o nível de dopagem, m^* a massa efetiva e ε_s a constante dielétrica do semicondutor. Assim, quando $kT \gg E_{00}$, TE domina e o comportamento original da barreira Schottky prevalece sem que haja tunelamento. Quando $kT \ll E_{00}$, FE (ou tunelamento) domina. Quando $kT = E_{00}$, TFE é o principal mecanismo combinando TE e FE.

A figura 4.5 traz uma tabela de valores, teóricos e experimentais para bulk, da barreira Schottky de acordo com os materiais estudados.

NWs Alloy	ϕ_{Bp} Si (p type)		ϕ_{Bn} Si (n type)	ϕ_{Bn} InAs (n type)	ϕ_B ZnO	
	theo.	exp. bulk	theo.	theo.	p type	n type
Ni	0.87 eV	0.5 eV	0.25 eV	-0.6 eV	3.7 eV	-0.3 eV
Pt	-0.13 eV	0.2 eV	1.25 eV	0.4 eV	2.7 eV	0.7 eV

Figura 4.5: Tabela de valores, teóricos e experimentais para materiais bulk, da barreira Schottky.

Na sequência serão apresentados os resultados obtidos com a caracterização dessa interface de contato (metal/semicondutor).

4.1.1 Nanofios de Si com silicidação de Pt e Ni

Foram caracterizados eletricamente nanofios de Si não dopados tipo p (baixa dopagem, 10^{15} cm^{-3}, devido a contaminação durante o crescimento dos nanofios) com silicidação de Pt e Ni; e nanofios de Si dopados com P tipo n (10^{19} cm^{-3}) com silicidação de Ni.

Não-dopados

Nanofios de Si com 50 nm de diâmetro e canal de 1 μm (comprimento do nanofio entre os dois contatos) foram silicidados com Ni (25 nm) à 400 °C por 2 min, com fluxo de $H_2(3\%)N_2(97\%)$. Foram realizadas medidas I×V a baixas temperaturas (de 300 a 100 K), mostradas no gráfico da figura 4.6.

As curvas I×V tem comportamento linear, não tem variação com a temperatura, mostrando um comportamento metálico. Para conhecermos melhor o comportamento deste

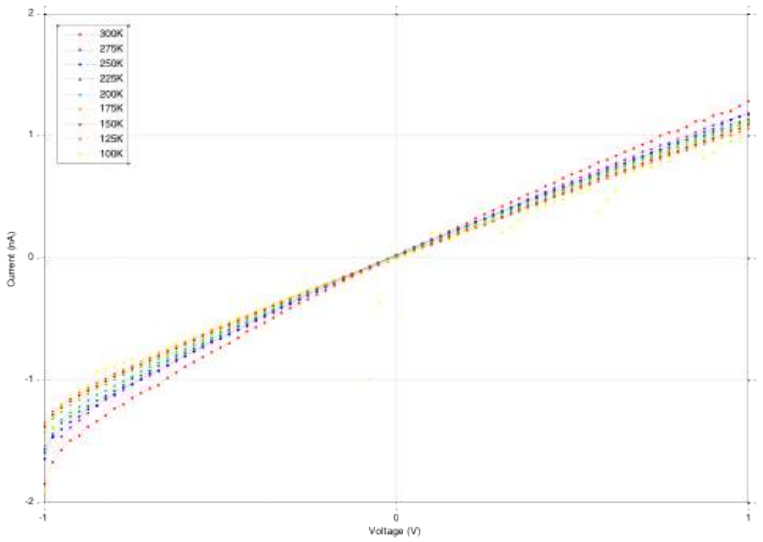

Figura 4.6: Gráfico I×V em diferentes temperaturas, de 300 a 100 K.

nanofio foi realizado o gráfico de Arrhenius plot (figura 4.7). Observando o gráfico $\frac{I}{T^2} \times \frac{1000}{T}$ em escala logarítma, ao descrescer a temperatura a corrente em função do inverso de T^2 apresenta um aumento. A barreira Schottky neste caso é negativa, no entanto, não existe a contribuição da resistência de contato, mostrando um comportamento metálico, o que nos leva a concluir que o nanofio de Si de 1 μm de canal foi totalmente silicidado no momento do recozimento.

Mediante este acontecimento, selecionamos fios com comprimento de canal maiores para caracterização a baixas temperaturas. Assim, como mostra a figura 4.8 à esquerda, pode-se observar um nanofio de Si de 3 μm de canal com silicidação de Ni nas extremidades, com comprimentos de 392 e 393 nm (destacado na cor vermelha). À direita, a curva IxV a temperatura ambiente com resistência aparente de aproximadamente 2,5 GΩ (a resistência de contato teórica é de 100 MΩ).

Para melhor compreender o comportamento deste nanofio de forma a extrair dados como a altura da barreira e a resistência Schottky, da caracterização elétrica, foram realizadas medidas IxV a baixas temperaturas. Pelo gráfico (figura 4.9) é possível observar que a curva aparentemente linear a temperatura ambiente, decresce exponencialmente com o decréscimo de temperatura, chegando ao eixo das abscissas, diferentemente das curvas do

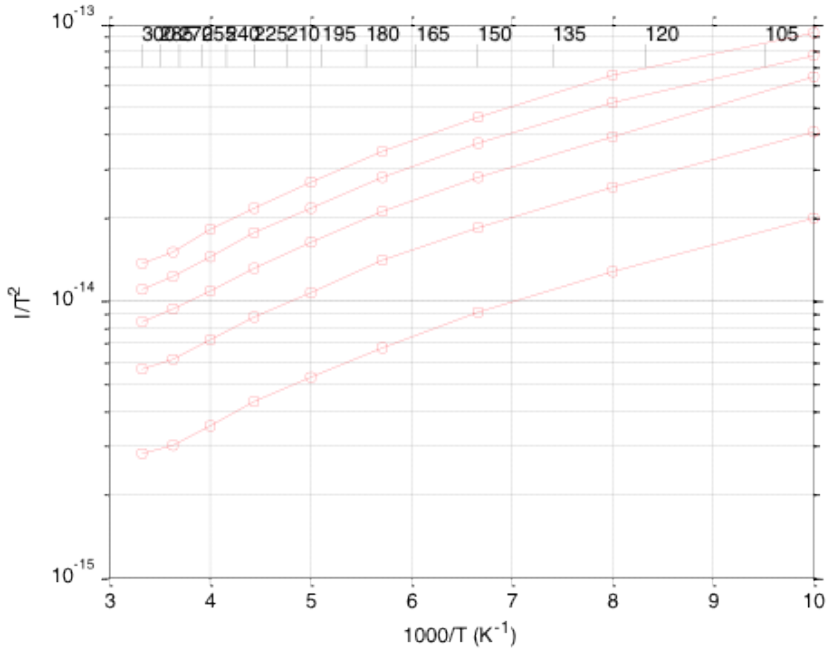

Figura 4.7: Gráfico Arrhenius plot de uma nanofio de Si com silicidação de níquel, com 1 μm de canal.

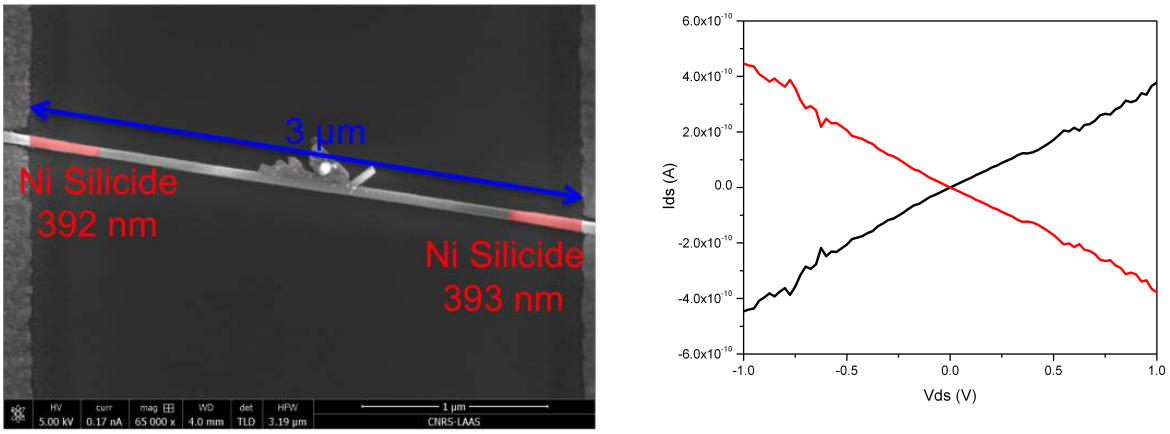

Figura 4.8: À esquerda, imagem de um nanofio de Si contato com silicidação de Ni. À direita, curva IxV.

gráfico IxV do fio anterior discutido.

O gráfico de Arhenius plot (figura 4.10) nos mostra um comportamento típico de barreira Schottky. A partir da inclinação da curva para a esquerda foi possível extrair o coeficiente angular da reta, e utilizando a equação 4.4 pôde-se calcular os valores da altura da barreira. Vale notar que, o valor da barreira é ligeiramente diferente dependendo da voltagem

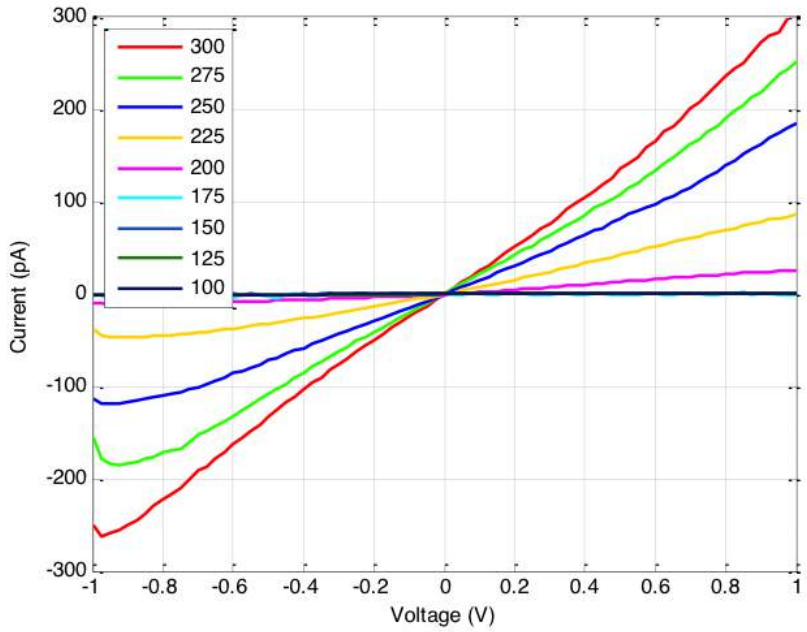

Figura 4.9: Gráfico IxV em diferentes temperaturas, para fio de Si não-dopado com silicidação de Ni.

aplicada. Quando maior a voltagem menor o valor da barreira. Como a altura da barreira é considerada constante em temperatura, o fato das mesmas serem diferentes conforme a voltagem aplicada, isso mostra que existe uma contribuição da emissão de campo (ou tunelamento) associada a emissão termiônica no transporte eletrônico.

Com as alturas da barreira Schottky, utilizando a equação 4.5 foi possível calcular a resistência Schottky ($R_{Schottky}$) em diferentes valores de temperatura para cada voltagem. O gráfico da figura 4.11 mostra o comportamento exponencial da curva, conforme a temperatura decresce a resistência cresce exponencialmente. Essa é a explicação de obtermos um gráfico praticamente linear a temperatura ambiente, pois, nessa temperatura a resistência Schottky quase não era perceptível. A diferença nas curvas para 0,2 e 1 V é fruto do efeito de emissão de campo que altera o valor da altura da barreira.

De forma a caracterizar nanofios de Si com diferentes materiais na interface, foi realizada o acesso eletrônico por meio da silicidação de Pt. O nanofio de Si com 50 nm de diâmetro e canal de 1 μm foi silicidado com Pt (25 nm) à 400°C por 4 min, com fluxo de $H_2(3\%)N_2(97\%)$. Neste caso a Pt não difundiu completamente no fio apesar deste ter 1

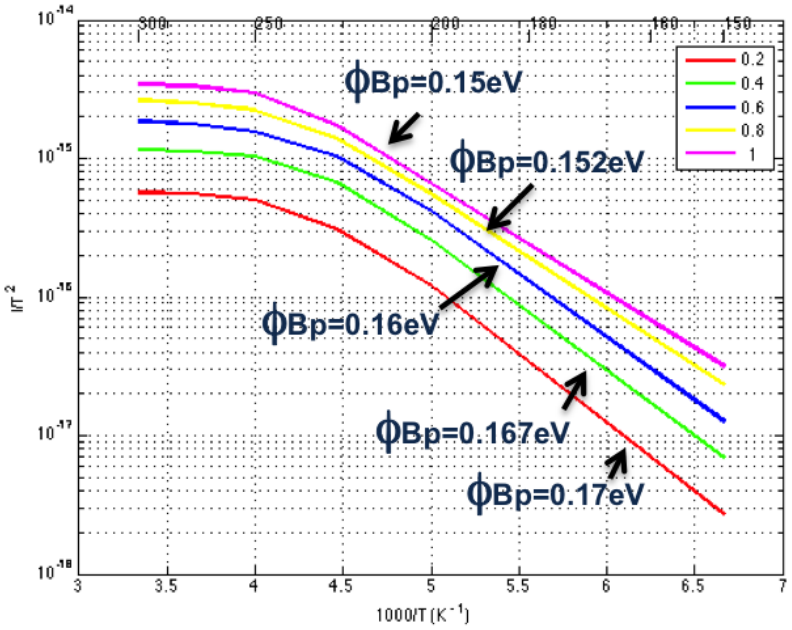

Figura 4.10: Gráfico Arrhenius plot para fio de Si com silicidação de Ni contendo os valores das alturas de barreira para cada valor de voltagem.

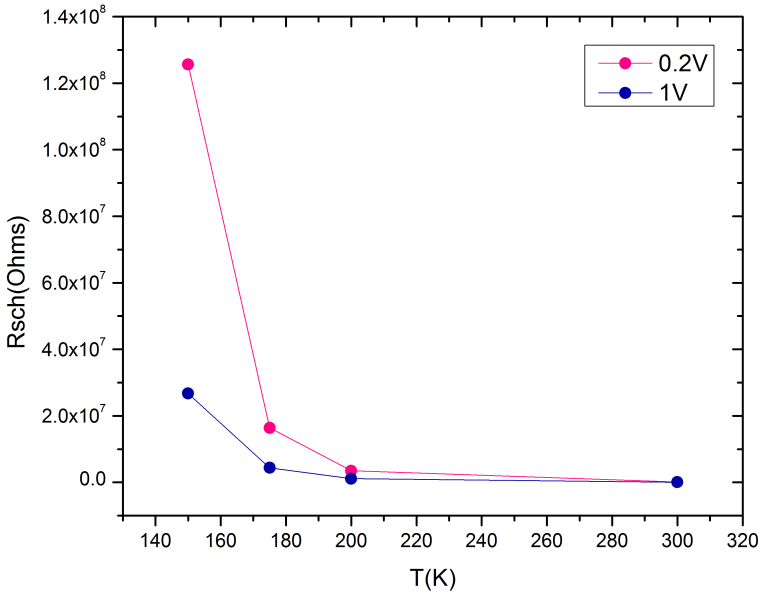

Figura 4.11: Gráfico de $R_{Schottky}$×T de um fio de Si com silicidação de Ni.

μm de comprimento de canal, diferentemente do Ni no qual houve uma completa difusão no nanofio de Si de mesmo comprimento. Inicialmente realizou-se a caracterização

elétrica à temperatura ambiente (gráfico IxV, figura 4.12). A resistência aparente foi de aproximadamente 150 MΩ (a resistência de contato teórica é de 800 kΩ).

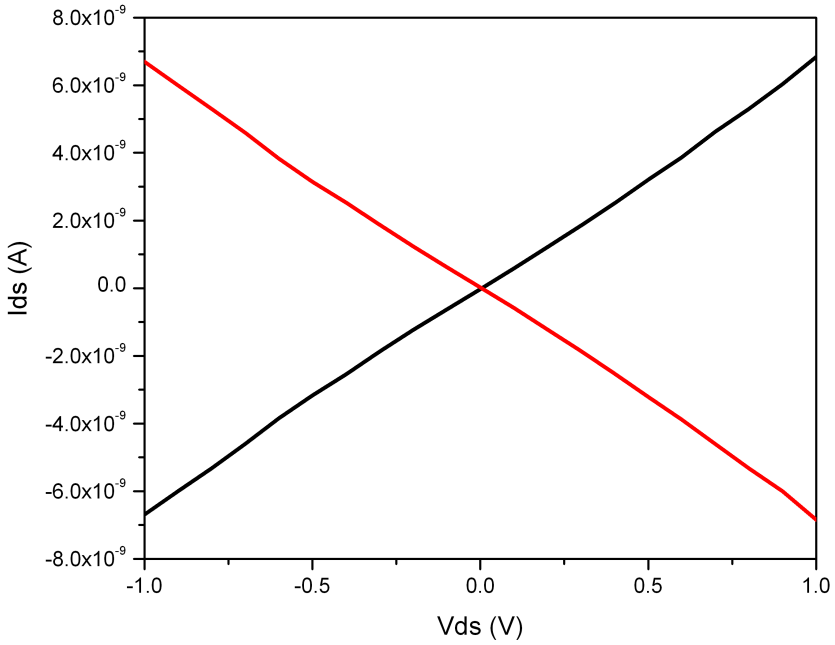

Figura 4.12: Gráfico IxV à temperatura ambiente para fio de Si silicidado com Pt.

Medidas I×V a baixas temperaturas (de 300 a 100 K) (figura 4.13) foram realizadas para um maior entendimento do sistema medido. Pode-se observar que as curvas IxV decaem exponencialmente com a diminuição da temperatura, mostrando o mesmo comportamento apresentado para os fios de Si silicidados com Ni analisados acima.

No gráfico de Arhenius plot (figura 4.14) é possível observar uma inclinação das curvas para a esquerda. A partir dessas curvas foi possível extrair o coeficiente angular de cada reta e calcular os valores da altura da barreira Schottky, utilizando, para isso, a equação 4.4. A diferença no valor da altura da barreira para diferentes voltagens é motivada pela contribuição da emissão por campo associada à emissão termiônica no transporte eletrônico.

A partir do valor das alturas da barreira foi possível, utilizando a equação 4.5, calcular a resistência Schottky para cada temperatura, em uma determinada voltagem (figura 4.15).

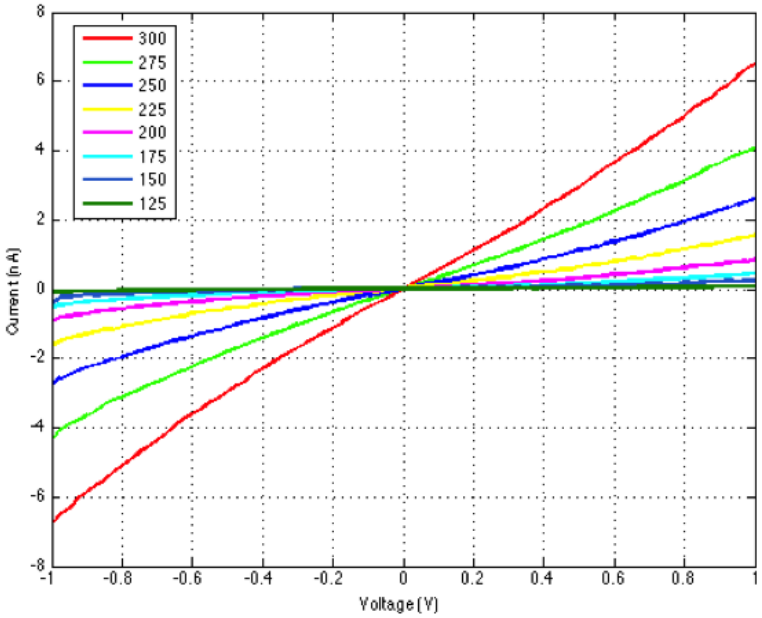

Figura 4.13: Gráfico IxV em diferentes temperaturas, para fio de Si não-dopado com silicidação de Pt.

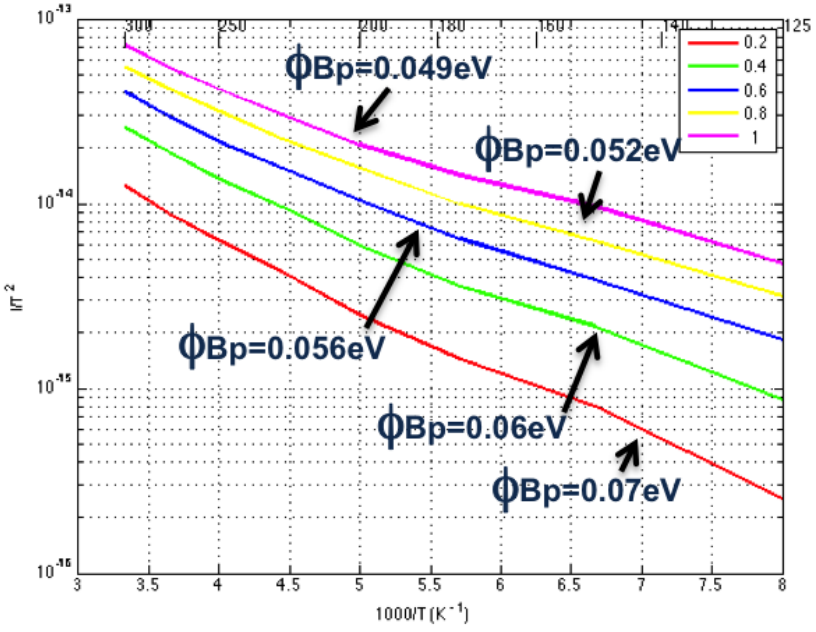

Figura 4.14: Gráfico Arrhenius plot para fio de Si com silicidação de Pt contendo os valores das alturas de barreira para cada valor de voltagem.

Neste gráfico, a $R_{Schottky}$ cresce exponencialmente com o decréscimo de temperatura, como já observado em mesmo gráfico $R_{Schottky}$xT para fios de Si com silicidação de Ni. A resistência Schottky é três ordens de grandeza menor quando se utiliza a Pt ao invés do Ni para a silicidação em nanofio de Si não-dopados tipo p. Isso se deve ao fato de que a junção Pt/Si possui uma altura de barreira menor em comparação a junção Ni/Si.

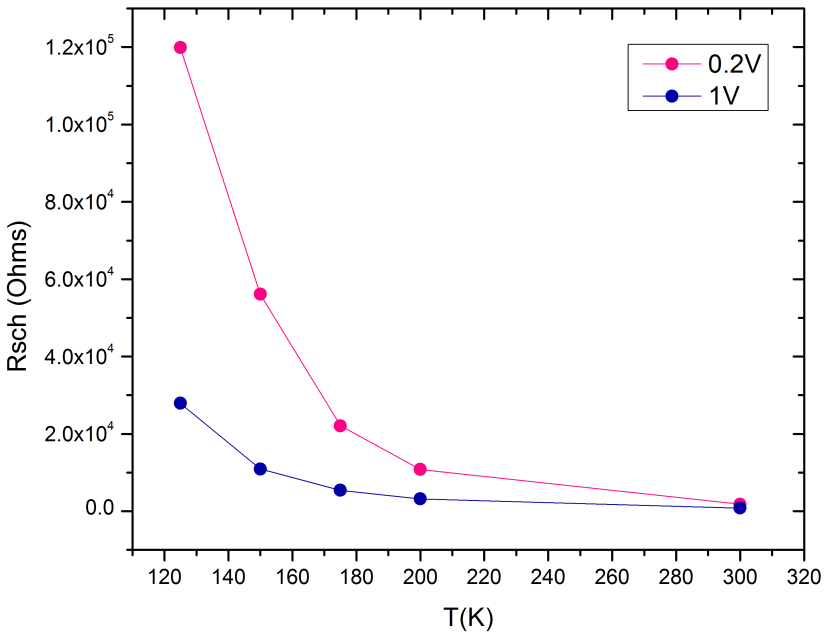

Figura 4.15: Gráfico de $R_{Schottky}$×T de um fio de Si com silicidação de Pt.

Podemos observar que os valores das alturas de barreira Schottky medidas tanto para nanofios de Si (estrutura 1D) com silicidação de Ni quanto de Pt foram menores que os valores para materiais bulk planares (de acordo com a tabela da figura 4.5) [88]. A Pt apresenta valores menores para a barreira Schottky para buracos (tipo p) do que o Ni.

Dopados

Nanofios de Si tipo n, dopados com P (10^{19} cm^{-3}) com 50 nm de diâmetro e 3 μm de canal foram silicidados com Ni (25 nm) à 400 °C por 2 min com fluxo de $H_2(3\%)N_2(97\%)$.

Foram realizadas medidas I×V a baixas temperaturas (de 300 a 100 K), tal como mostrado no gráfico da figura 4.16. Apesar do decaimento exponencial da corrente em função da temperatura, é possível observar que a curva não chega ao eixo das abscissas. É possível notar que a curva é ligeiramente assimétrica em relação a origem. Isso é devido a diferença na barreira dos dois lados do diodo Schottky. O gráfico Arrhenius plot será analisado em relação a corrente reversa, ou seja, a corrente positiva.

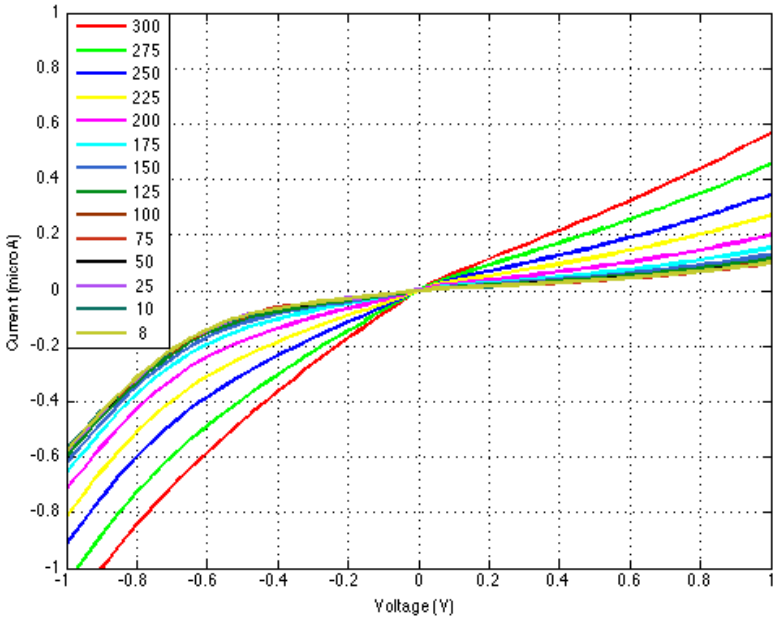

Figura 4.16: Gráfico IxV em diferentes temperaturas, para fios de Si dopados com P e silicidação de Ni.

Ao contrário dos semicondutores dopados fracamente [89], esses nanofios de Si dopados tipo n, observando o gráfico Arrhenius plot (figura 4.17), apresentam um decréscimo da curva $\frac{I}{T^2}$x$\frac{1000}{T}$ para temperaturas que vão de 300 a 200 K, onde cada curva representa uma voltagem aplicada diferente (de 0,2 a 1 V). Abaixo de 200 K ocorre o chamado estado off. Para explicar isso, deve-se levar em consideração a natureza semicondutora do Si. Conforme a temperatura decresce a resistividade do Si cresce atingindo um estado off. Nesse estado a resistência é tão grande que a corrente não muda muito com a temperatura [90], como pode-se observar na figura 4.16.

Para o cálculo da altura da barreira é levado em consideração apenas a curva inclinada

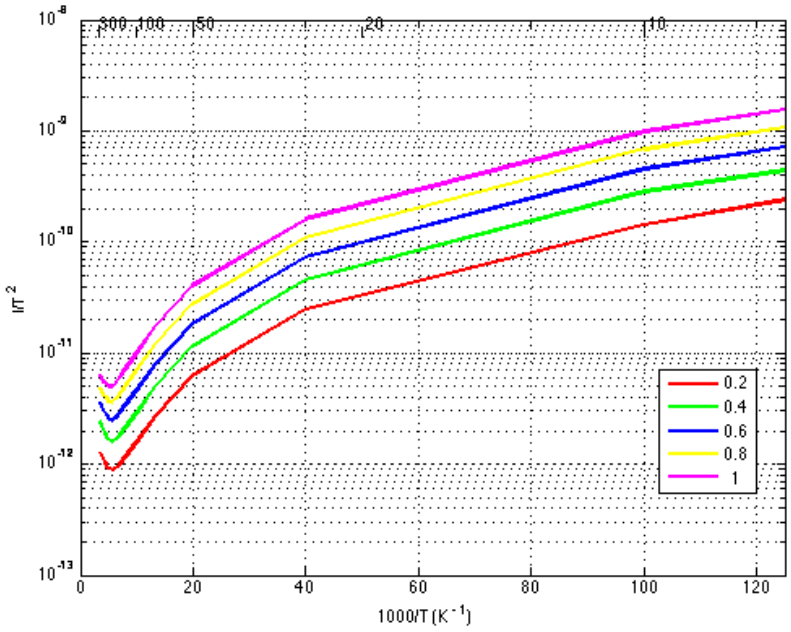

Figura 4.17: Gráfico Arrhenius plot para fio de Si dopado com P e com silicidação de Ni, onde em 200 K é o estado off.

para a esquerda, isto é, no intervalo de 300 a 200 K (figura 4.18). A partir do gráfico foi extraído o coeficiente angular da reta e pela equação 4.4 foi calculado a altura da barreira Schottky. Esse valor da altura de barreira é menor do que os calculado até agora para fios de Si não-dopados tanto com silicidação de Ni quanto de Pt. O efeito da diminuição da altura da barreira conforme o aumento da voltagem mostra a contribuição da emissão por campo associada à emissão termiônica no transporte eletrônico.

Podemos observar que os valores das alturas de barreira Schottky medidas para nanofios de Si dopados tipo n (estrutura 1D) com silicidação de Ni também foram menores que os valores para materiais bulk planares (de acordo com a tabela da figura 4.5).

A partir da altura da barreira foi possível calcular a resistência Schottky aplicando a equação 4.5. Podemos notar que a resistência diferentemente daquelas até agora calculadas, apesar da equação ter uma dependência exponencial, para esses valores muito pequenos de barreira, a curva da $R_{Schottky}$ quase não cresce exponencialmente com a diminuição da temperatura.

O artigo Wang et al. [90] mostra diferentes maneiras de deslocar o estado off de forma

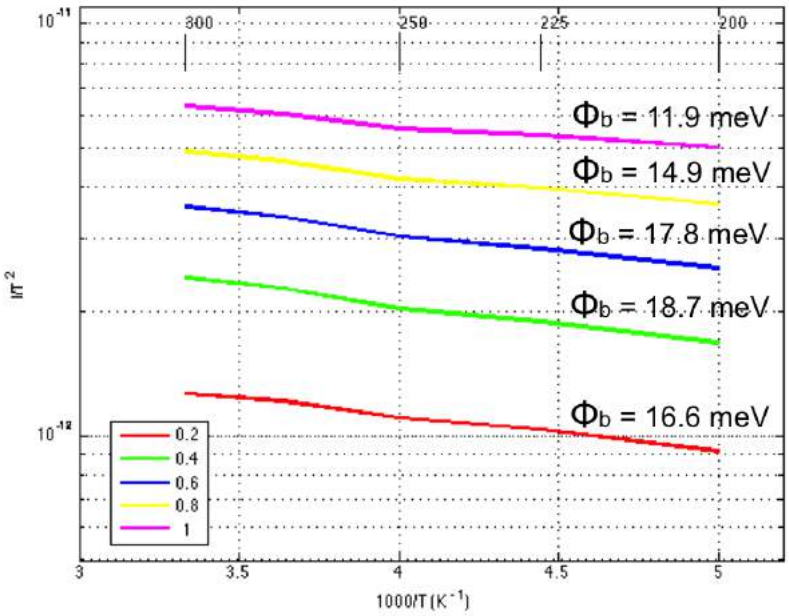

Figura 4.18: Gráfico Arrhenius plot de 300 a 200 K para fio de Si dopado com P e com silicidação de Ni, contendo os valores das alturas de barreira para cada valor de voltagem.

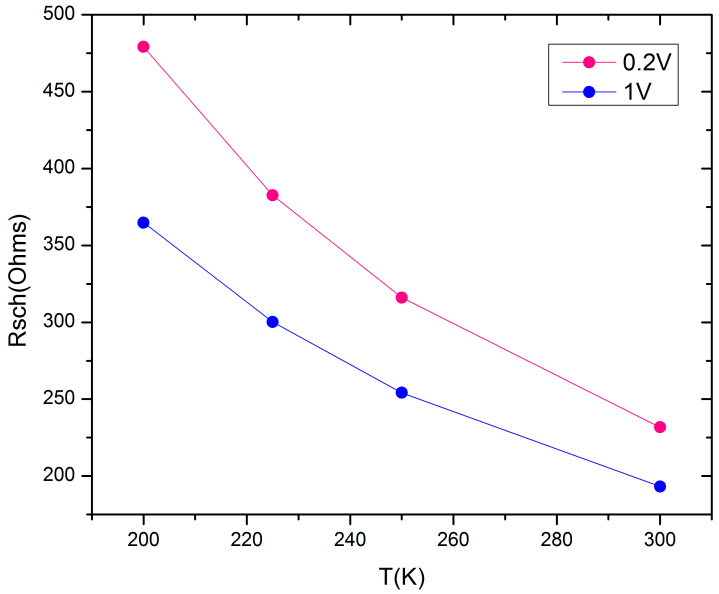

Figura 4.19: Gráfico de $R_{Schottky}$×T de um fio de Si dopado com P e com silicidação de Ni.

a modificar a barreira de positiva para negativa, tornando o contato ohmico, produzindo alta mobilidade de portadores de carga devido a baixa resistividade de contato. Estudamos nanofios dopados e não dopados , pudemos ver quão baixa ficou a resistência de contato (resistência Schottky) para nanofios dopados, no mínimo três ordens de grandeza menor que os não-dopados (ou fracamente dopados). Assim, podemos considerar que aumentando o nível de dopagem (N) o estado off se deslocaria para a esquerda até mesmo desaparecer, tornando a inclinação virada para o lado direito, acarretando em um valor negativo para a barreira Schottky, de forma a ser imperceptível, assim, tornando o contato ohmico.

4.1.2 Nanofios de InAs

Foram caracterizados eletricamente nanofios de InAs tipo n com silicidação de Ni. Os nanofios têm diâmetro de 50 nm e canal de 2 μm (como pode ser observado na figura 4.20) foram silicidados com Ni (20 nm) à 250°C por 5 min, com fluxo de $H_2(3\%)N_2(97\%)$.

Foram realizadas medidas I×V à temperatura ambiente (à esquerda da figura 4.21), obtendo uma resistência aparente de 1,3 MΩ. Afim de caracterizar melhor esse nanofio foram realizadas medidas a baixas temperaturas (de 300 a 100 K), mostradas no gráfico à direita da figura 4.21. Pelo gráfico é possível observar que ao decrescer a temperatura a curva não decresce exponencialmente como foram os casos estudados anteriormente, nos quais evidenciavam a presença do efeito de diodos Schottky em série. A altura de barreira Schottky nesse nanofio de InAs medido é muito baixa e difícil de ser detectada. Neste caso existe uma alta mobilidade de portadores de carga devido a baixa resistência de contato.

Observando o valor teórico da barreira Schottky para materiais bulk (tabela da figura 4.5) de InAs tipo n na junção com Ni e, vendo que ele era negativo (-0,6 eV), já esperávamos um resultado parecido com o obtido aqui. Assim, podemos dizer que a medida a baixas temperaturas leva a assinatura da resistência do nanofio. Logo, podemos utilizar a resistência extraída do gráfico I_{ds}xV_{ds} para calcular a resistividade. Tomando d = 60 nm, l = 1 μm temos que o valor da resistividade será 0,36 Ω.cm.

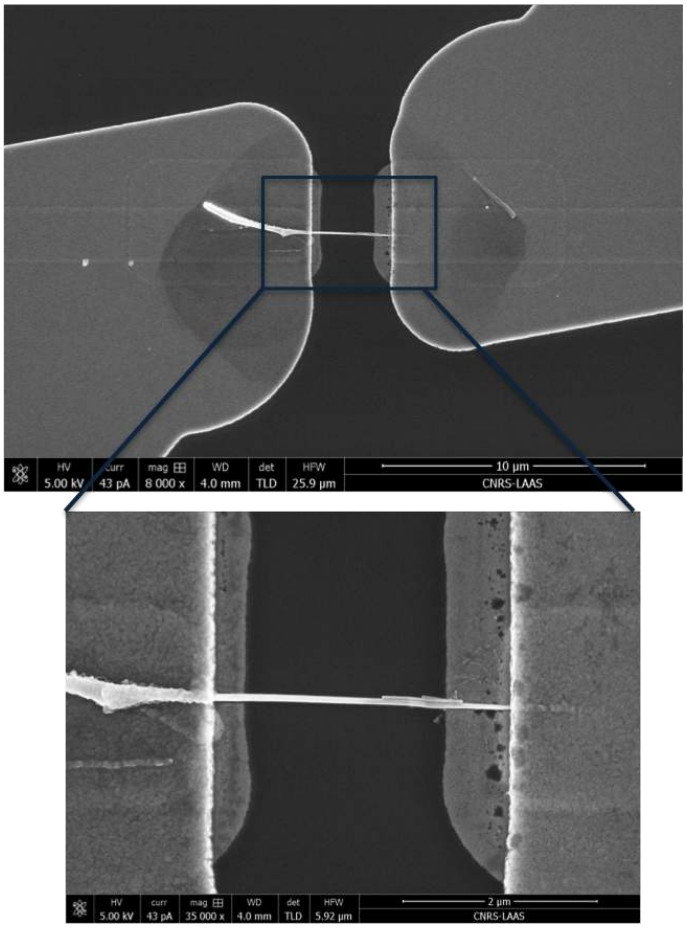

Figura 4.20: Imagem de um nanofio de InAs contactado com silicidação de Ni.

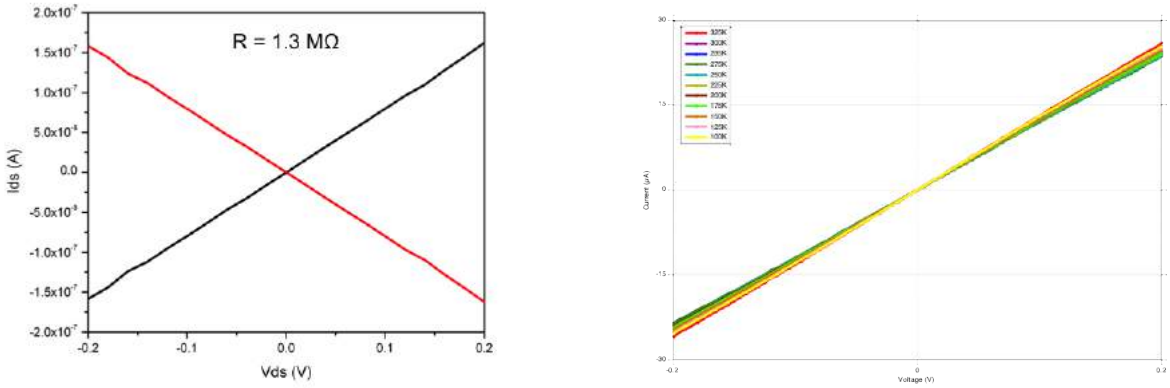

Figura 4.21: À esquerda, gráfico IxV à temperatura ambiente com resistência aparente de 1,3 MΩ. À direita, gráfico IxV em diferentes temperaturas.

4.1.3 Nanofios de ZnO

Foram caracterizados eletricamente nanofios de ZnO com silicidação de Ni (20 nm) à 250°C por 5 min, com fluxo de $H_2(3\%)N_2(97\%)$. Devido ao comprimento dos nanofios não ser muito grande ($\sim$ 2 μm), isso tornou-os difíceis de serem alinhados pela DEP, e associado ao fato de possuirmos pouca quantidade de material, tivemos certas dificuldades em realizar todas as medidas desejadas.

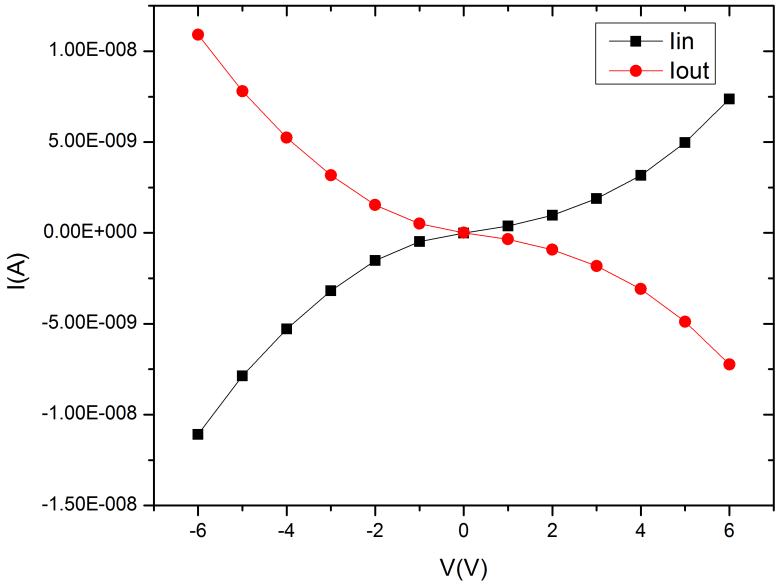

Figura 4.22: Gráfico IxV de nanofio de ZnO com silicidação de Ni à temperatura ambiente.

Medidas de IxV foram realizadas à temperatura ambiente, como mostra o gráfico da figura 4.22. Observando a tabela da figura 4.5 e levando em consideração que a interface foi realizada com Ni, seriam possíveis dois valores de barreira Schottky para materiais bulk: para tipo p 3,7 eV, e para tipo n -0,3 eV. Se os fios de ZnO fossem tipo n, a curva IxV teria um comportamento similar ao medido para fios de InAs. Como obtivemos uma curva característica da presença do efeito de diodos Schottky em série, a qual possui uma altura de barreira positiva, é possível assumir que os nanofios de ZnO são do tipo p. Quanto ao valor específico da altura da barreira Schottky, não podemos assumir nenhum valor, pois, medidas a baixas temperaturas não foram realizadas.

O fato do valor da altura da barreira Schottky para nanofios de ZnO tipo p na junção de Ni ser muito elevado, foram encontradas maiores dificuldades de realizarmos as caracterizações elétricas desses fios.

4.2 Transistores

Após o sucesso do alinhamento dos nanofios e a subsequente produção dos contatos permitiram a fabricação dos dispositivos funcionais tais como os transistores. A medição dos nanofios em modo transistor, tanto na configuração de back-gate quanto na configuração top-gate, pode ser considerada como uma comprovação de que a técnica de alinhamento de DEP acoplada à montagem capilar mantém as propriedades físicas dos nanofios [1].

Os transistores atuam como portas lógicas através do controle da corrente elétrica que flui ao longo do nanofio (canal), podendo estar na configuração I_{on} e I_{of}. O que determina esta condição é a aplicação de uma voltagem pelo gate. Uma voltagem de polarização é mantida entre a dreno e a fonte, enquanto uma variação de voltagem é aplicada pelo gate, podendo este ser do tipo back ou top-gate. A resposta do nanofio semicondutor é o acúmulo - ou não - de corrente, de acordo com a polarização da voltagem aplicada no gate. O que define a resposta à voltagem aplicada na forma do acúmulo de corrente é o tipo de portadores de carga ao longo do nanofio. Na figura 4.23 pode-se observar a mudança na estrutura de bandas para um nanofio tipo p no estado On e Off de corrente.

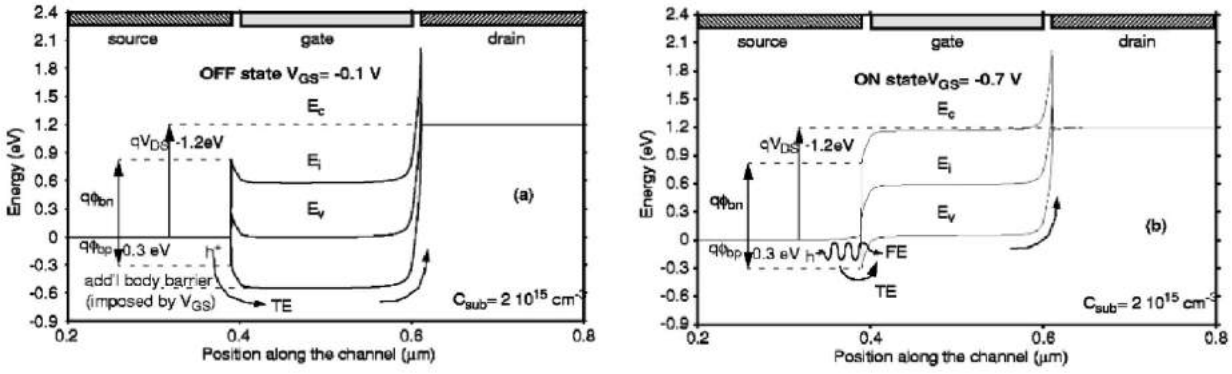

Figura 4.23: Configuração de bandas para semicondutores tipo p no estado off e on, respectivamente [89].

A partir dos gráficos $I_{ds} \times V_b$ é possível extrair vários dados para a caracterização do transistor em questão, a qual pode ser determinada a partir das seguintes quantidades características:

- Corrente I_{on} e I_{off}: onde I_{on} é o estado de acúmulo de corrente e I_{off} de retenção.
- Tensão Threshold (Tensão limiar - V_T): É a tensão limiar entre os estados on e off. Pode ser definida como o valor do ponto onde a tangente à curva $I_{ds} \times V_b$ (gráfico em escala linear) toca o eixo das abcissas.
- Capacitância do gate (C_g)

  - para configuração back gate

$$C_g = \frac{2\pi\epsilon\epsilon_0 L}{\cosh^{-1}\left(\frac{2e_{ox}}{r}\right)}, \tag{4.7}$$

  onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, ϵ a constante dielétrica do material, L o comprimento efetivo do gate (comprimento do nanofio entre os dois contatos), e_{ox} a espessura do isolante e r o raio do nanofio. Sua unidade é Faraday.

  - para configuração top gate

$$C_g = \frac{2\pi\epsilon\epsilon_0 L}{ln\left(\frac{2e_{ox}}{r}\right)}, \tag{4.8}$$

  neste caso L é a largura do gate sobre o nanofio.

- Mobilidade dos portadores de carga (μ): descreve a facilidade com que os portadores de carga se deslocam no interior do nanofio sob a aplicação de um campo elétrico externo.

$$\mu = \frac{dI_{ds}}{dV_g} \cdot \frac{L^2}{C_g} \cdot \frac{1}{V_{ds}}, \tag{4.9}$$

  onde I_{ds} é a corrente aplicada entre a fonte e o dreno, V_g é a voltagem aplicada no gate, seja ele na configuração back ou top, e V_{ds} a voltagem de polarização aplicada

entre o dreno e a fonte. A sua unidade é $cm^2/(V.s)$.

4.2.1 Transistores na configuração back gate

A figura 4.24 traz um esquema de como funcionalizamos o nosso sistema para equivaler a um transistor MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistors). Aplicamos uma voltagem de back gate (V_{bg}) na base do substrato, permitindo a sua polarização e gerando um efeito de gate na amostra. O valor da V_{bg} dependerá da qualidade isolante do substrato, quanto melhor for menor será a corrente de fuga (I_{bg}).

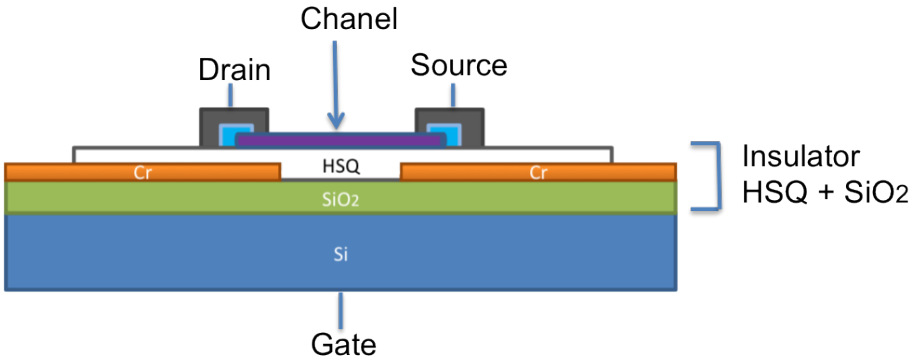

Figura 4.24: Esquema ilustrativo de um transistor na configuração de back gate.

Na figura 4.25 pode-se ver o gráfico correspondente ao efeito de gate em nanofio de Si polarizado a uma voltagem de -2 V. A tensão de gate foi variada de -6 V a 6 V, onde pode-se observar que na parte positiva houve o bloqueio de corrente e na parte negativa o regime de acumulação. Essa é uma característica de um nanofio dopado tipo p. Pelo gráfico é possível estimar a V_T em aproximadamente 3 V e I_{on}/I_{off} em aproximadamente 4,5.10^4. Utilizando a equação 4.7 e a equação 4.9 foi possível calcular a mobilidade dos portadores de carga tipo buraco, tomando como valor 250 $cm^2V^{-1}s^{-1}$.

Na figura 4.26 pode-se ver o gráfico correspondente ao efeito de gate em nanofio de InAs polarizado a uma voltagem de 0,1 V. A tensão de gate foi variada de -2 V a 2 V, onde pode-se observar que na parte negativa houve o bloqueio de corrente e na parte positiva o regime de acumulação, ao contrário do observado para nanofios de Si. Essa é uma característica de um nanofio dopado tipo n. Pelo gráfico é possível estimar a V_T em

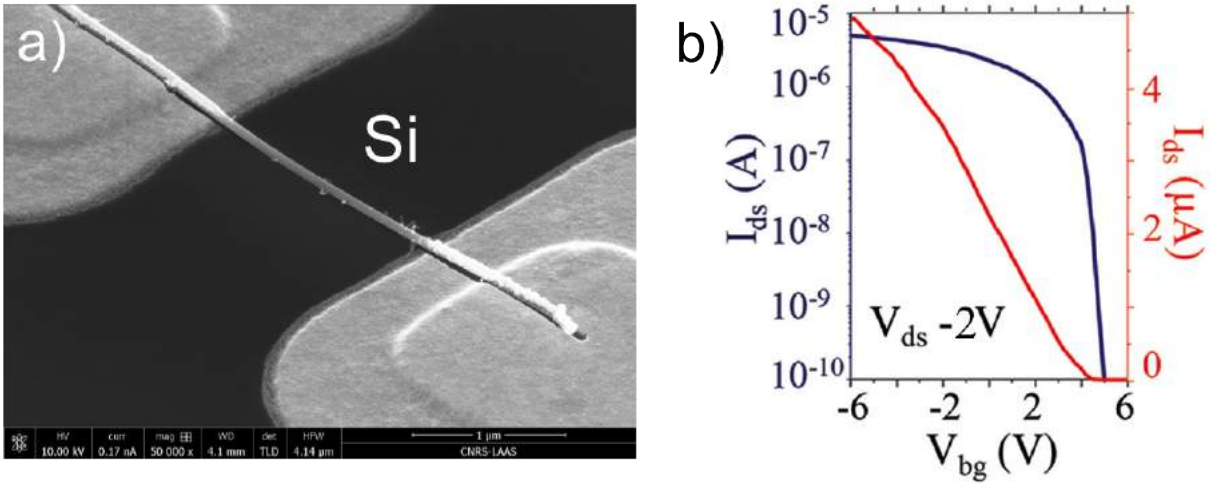

Figura 4.25: a) Imagem do dispositivo nanofio FET de Si. b) Gráfico $I_{ds} \times V_{bg}$ com V_{ds} = -2 V.

aproximadamente -1,2 V e I_{on}/I_{off} em aproximadamente 10^3. Utilizando a equação 4.7 e a equação 4.9 foi possível calcular a mobilidade dos portadores de carga tipo buraco, tomando como valor 1450 $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Esse valores para a mobilidade dos portadores de carga tanto para fios de Si quanto para os fios de InAs são coerentes com a literatura existente [91, 92, 80].

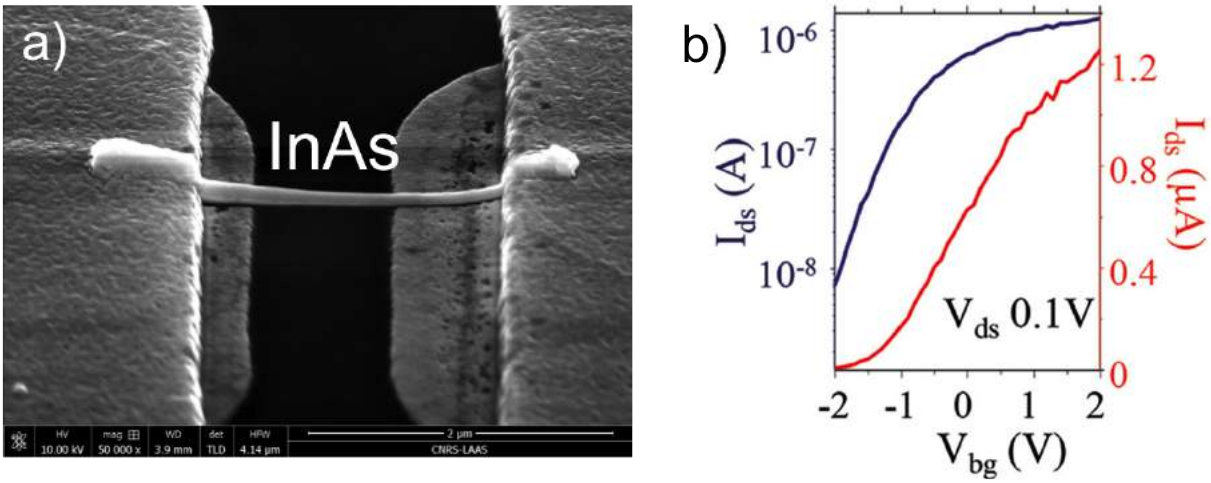

Figura 4.26: a) Imagem do dispositivo nanofio FET de InAs. b) Gráfico $I_{ds} \times V_{bg}$ com V_{ds} = 0,1 V.

Na figura 4.27 pode-se observar o efeito de gate em nanofio de InAs polarizados em diferentes voltagens (V_{ds}), 0,01V, 0,1V e 0,2V para V_{bg} variando de -3V a 0V. Quanto

menor o valor de polarização (V_{ds}) aplicado maior o valor da relação I_{on}/I_{off}. Em nanofios de ZnO não foi possível observar o efeito de gate.

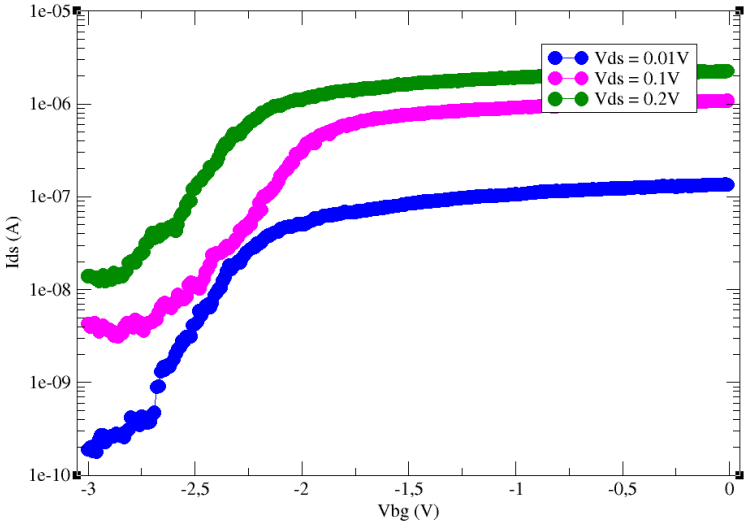

Figura 4.27: Gráfico de $I_{ds} \times V_{bg}$ para diferentes valores de V_{ds} para nanofios de InAs.

4.2.2 Transistores na configuração top gate

Como descrito no capítulo anterior, foram fabricados dispositivos transistores na configuração de top gate para nanofios de Si com gate dielétrico de Al_2O_3 (10 nm) e acesso elétrico de Al (150 nm) (esquema ilustrativo na figura 4.28). Aplicando uma voltagem de polarização (V_{ds}) de -0,1 V e variando a voltagem do gate (V_g) de -1 V a 0,5 V foi obtido o gráfico mostrado na figura 4.29. É possível ver que para tensões negativas há o regime de acúmulo de corrente e para tensões positivas ocorre a retenção de corrente. Essa característica defini o tipo de dopagem do nanofio com sendo do tipo p.

Pelo gráfico é possível ver que V_T é aproximadamente 0V e I_{on}/I_{off} é 100. Utilizando a equação 4.8 e a equação 4.9 foi possível calcular a mobilidade dos portadores de carga, tomando como valor 1 $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Esse alto decréscimo no valor da mobilidade quando comparado aos fios de Si medidos na configuração back gate pode ser explicado por um acrescimento de espalhamentos adicionais devido a interface dielétrico/Si no comprimento do canal onde está posicionado o top gate [41]. Na configuração top gate, o fio está envolto pelo material dielétrico diferentemente da configuração em back gate onde ele se encontra

sobre o material.

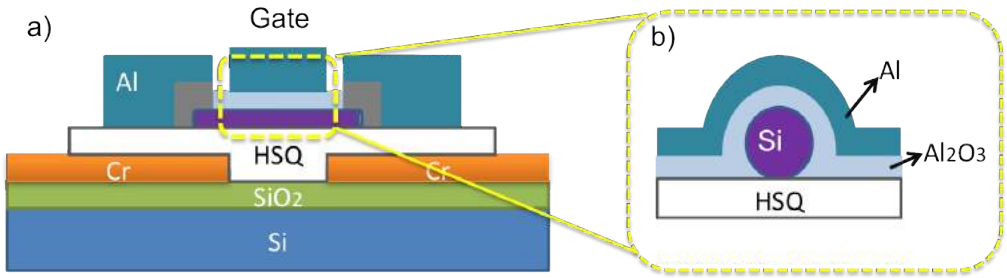

Figura 4.28: Ilustração do sistema de um transistor na configuração de top gate.

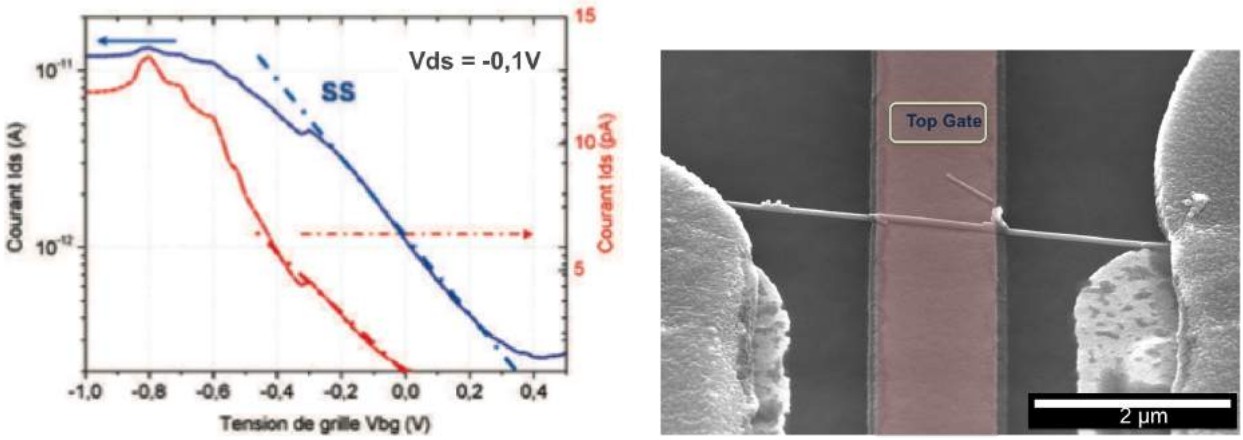

Figura 4.29: À esquerda, gráfico $I_{ds} \times V_{tg}$ com V_{ds} = -0,1V. À direita, imagem de um nanofio de Si com contatos top gate.

4.3 Sensores

Já na década de 80 surgia a idéia de uma máquina olfativa semelhante aos sensores biológicos. Mais de três décadas depois várias tecnologias vêm tendo seu tamanho reduzido e mais próximo dos sensores em humanos. Neste cenário entraram os nanofios, como sensores de gás extremamente poderosos. Sua baixa dimensionalidade e enorme superfície de contato, associadas à uma enorme sensibilidade das propriedades eletrônicas os fizeram peças chaves nas tecnologias de sensoriamento modernas.

O corrente período de desenvolvimento industrial, junto com a melhoria da qualidade de vida e meios de transporte fizeram crescer incrivelmente a quantidade de gases tóxicos emitidos, deixado uma flecha apontada para o coração da saúde social e ambiental.

Passou, então, a ser urgente o monitoramento da qualidade do ar em diversas situações, inclusive na vida cotidiana de áreas urbanas, destacando-se ao lado de gases tóxicos os hidrocarbonetos e fuligem. Grande parte dos gases poluentes participam da família dos óxidos de nitrogênio (NO_x) da qual fazem parte gases altamente reagentes como o monóxido de nitrogênio (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO_2). Toda essa família de óxidos de nitrogênio passa a ser bastante tóxica já quando em concentrações de uma parte por milhão. Em paralelo à família dos óxidos de nitrogênio, outros gases tóxicos ou de importante papel como reagentes que podem receber considerável destaque são o monóxido e dióxido de carbono (CO, CO_2), e a amônia (NH_3).

Nanofios figuram atualmente como uma grande promessas para a realização da próxima geração de sensores. Dentre uma série de propriedades únicas, a gigantesca relação superfície/volume é um dos maiores chamarizes, ao lado da escala física ser da ordem de grandeza de tantos fenômenos físicos interessantes. Além disso, o tamanho dos nanofios é apenas ligeiramente maior do que as moléculas químicas e biológicas a serem detectadas, de forma a transformá-los em ótimos detectores de partículas individuais. Dependendo do nanomaterial, efeitos quânticos, dentre outros tomam partido e uma série de controles passa a ser permitida, com um bandgap ajustável ganho ótico e, até mesmo, ganhos na velocidade de detecção.

Dividindo os tipos de sensores baseados em nanofios em dois: de moléculas e de luminosidade, podemos a grosso modo entender o mecanismo de detecção como a adsorção de moléculas pela superfície do nanofio e a promoção de elétrons para a camada de condução mediante a absorção de photons por meio da incidência de luz. Para sensores de gás e humidade as moléculas adsorvidas passaram a ser vistas como núcleos de espalhamento para os elétrons de condução, aumentando a resistência do fio e permitindo a detecção do material. No caso de nanofios semicondutores utilizados para o sensoriamento de luz, quando o material semicondutor é exposto ao espectro luminoso mais elétrons vencem o gap de energia, assim, a resistência diminui por conta do aumento de portadores de carga livres, permitindo a detecção da luz.

Com o intuito de testar nossos dispositivos à base de nanofios semicondutores para saber

se os mesmos poderiam ser utilizados como sensores, foram realizadas medidas, utilizando para isso, dois sistemas diferentes: o primeiro foi o equipamento cascade e o segundo a estação para medidas sob atmosfera gasosa. No equipamento cascade foram realizados dois tipos de experimentos: o primeiro regulando a quantidade de luz branca inserida na amostra durante a realização da medida, e o segundo realizando medidas inserindo ar seco sobre a amostra. Para este equipamento utilizaram-se os nanofios alinhados e conectados em substrato de $Si/SiO_2/HSQ$.

Na estação para medidas sob atmosfera gasosa foi possível testar a sensibilidade dos nanofios na presença de diferentes gases (CO, NH_3 e NO_2) e concentrações, além de existir a possibilidade de regular, de forma mais precisa, a inserção de ar seco sobre a amostra. Para este equipamento foi preciso montar a amostra sobre o dispositivo (como mostra a figura 4.30) próprio para medições. Os nanofios foram conectados a base do dispositivo por um fino fio de Al utilizando a hybonder, podendo chegar a oito nanofios conectados por dispositivo.

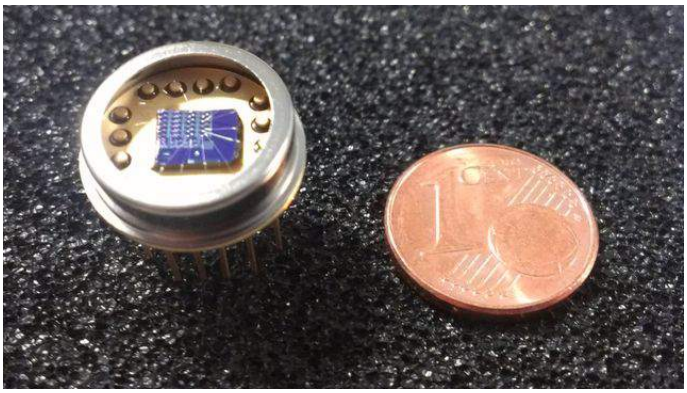

Figura 4.30: Amostra montada em dispositivo próprio para utilização na estação de medidas sobre atmosfera gasosa.

Quando um nanofio é sensível a atmosfera na qual foi inserido, ele apresentará uma diferença na sua condução elétrica, podendo ser observada no gráfico R(Ω) × T(s). Essa sensibilidade pode ser expressa pela seguinte equação

$$S = \frac{|R_{gas} - R_{ar}|}{R_{ar}}, \tag{4.10}$$

R_{ar} é a resistência da amostra no ar e R_{gas} é a resistência da amostra na presença do gás.

4.3.1 Sensores de luminosidade e humidade

Nanofios de ZnO possuem gap de energia da ordem da energia da luz ultravioleta. Pudemos facilmente aplicar luz branca (contendo o espectro de frequência da luz ultravioleta) nesses nanofios e obter uma resposta muito favorável. Ao absorver a energia luminosa aplicada os elétrons se tornam mais energético ocorrendo a promoção desses portadores de carga da banda de valência para a banda de condução, vencendo o gap. Pode-se observar no gráfico I_{ds}×t com V_{ds} = 2,5 V (figura 4.31), a evolução da corrente no tempo como resposta a intensidade de luz aplicada (regulada manualmente). Quanto maior foi a intensidade de luz maior foi a corrente através do nanofio.

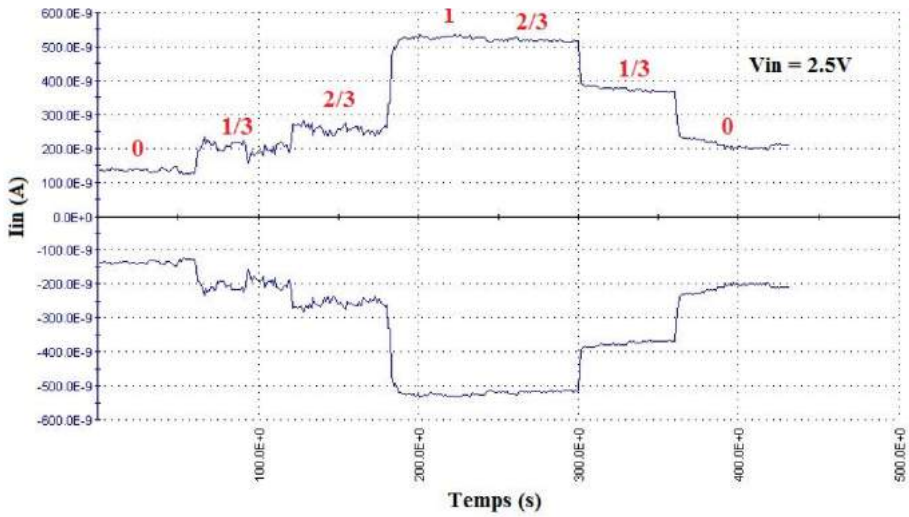

Figura 4.31: Gráfico I_{ds}×t com V_{ds} = 2,5 V sob aplicação de diferentes intensidades de luz, para nanofios de ZnO.

O gráfico da figura 4.32 mostra a variação da resistência (corrente fixada em 10 μA) em relação a diferença de humidade, entre ar seco e HR 50%, para nanofios de InAs. A resistência que era $\sim$ 3,4 kΩ com ar seco caiu para $\sim$ 2,1 kΩ quando injetado ar humido (HR 50%), ocasionando uma sensibilidade de 40%.

A partir do gráfico I_{ds}×V_{bg} variando de -2/2V com polarização V_{ds} = 0,1 V (figura 4.33) é

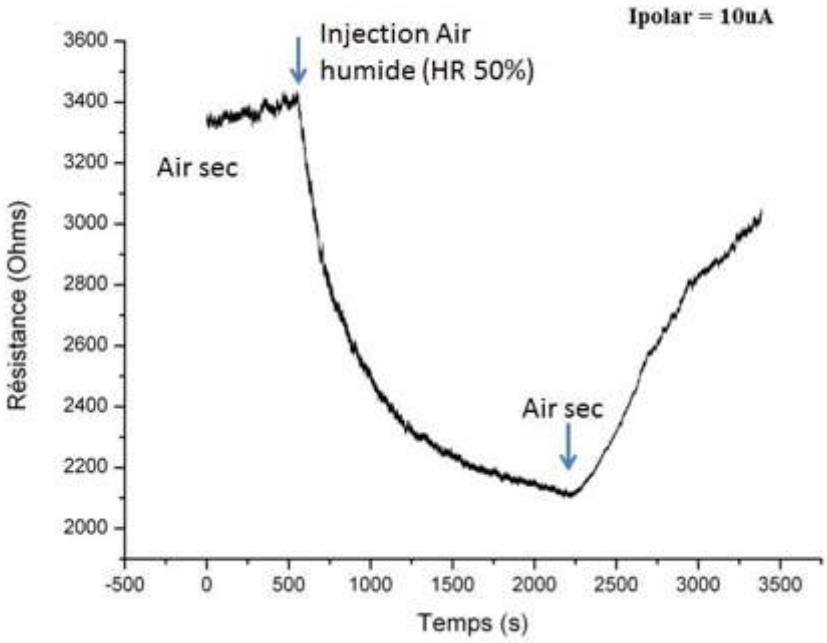

Figura 4.32: Gráfico R×t com corrente fixa de 10 μA e injeção de ar de diferente humidade, para nanofios de InAs.

possível ver uma diferença nas curvas obtidas em ar seco e ar ambiente (humidade relativa - HR 35%) para nanofios de InAs. Sob ar seco a resistência do semicondutor aumentou, proporcionando uma diminuição na corrente elétrica obtida. Pelo gráfico é possivel definir algumas características do nanofio FET. Curva medida em ar ambiente: $I_{on}/I_{off} = 1.10^3$; voltagem Threshold V_T = -1,5 V e mobilidade μ = 600 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Curva medida em ar seco: $I_{on}/I_{off} = 1.10^3$; voltagem Threshold V_T = -0,7 V e mobilidade μ = 500 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Ao calcular a sensibilidade das curvas com atmosfera ambiente e com ar seco em relação a suas resistências (equação 4.10) notou-se que a sensibilidade máxima passa de 1000%.

Foram medidos nanofios de Si aplicando uma voltagem fixa de 1 V e medindo R×t (figura 4.34), afim de verificar o comportamento da resistência quando o nanofio era submetido a uma mudança de humidade, para ser mais preciso, entre ar seco e HR 50%. Analizando o intervalo de tempo entre 180 e 210 min, na qual, a resistência passa de 15 MΩ (em ar seco) para 14,3 MΩ (em HR 50%), podemos calcular a sensibilidade que tem valor de 5%. Esse valor quando comparado com o valor alcançado pelos nanofios de InAs para

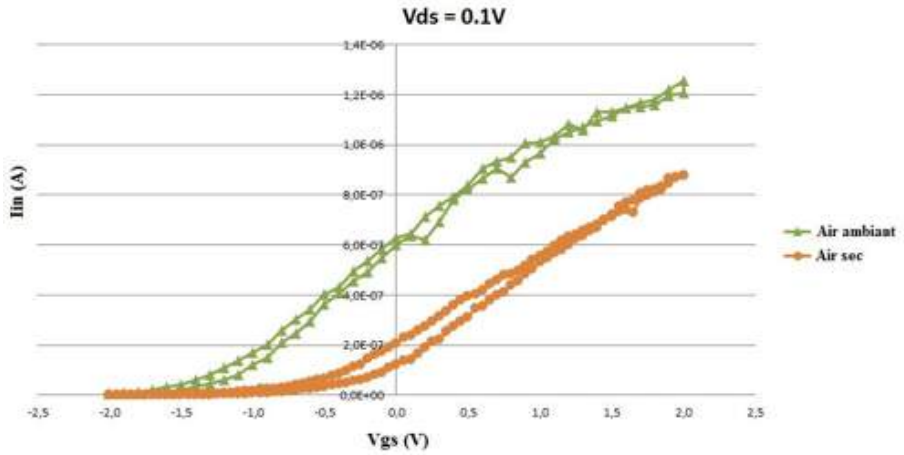

Figura 4.33: Curva de $I_{ds}\times V_{bg}$ com polarização de $V_{ds} = 0{,}1$ V em atmosfera ambiente (HR 35%) e com ar seco para nanofios de InAs.

a sensibilidade, se torna irrisório. Podemos observar que a resistência dos contatos para nanofios de InAs são muito menores e imperceptíves (como analisado na seção 4.1) dos que os fios de Si, que possuem barreira Schottky (também analisado na seção 4.1).

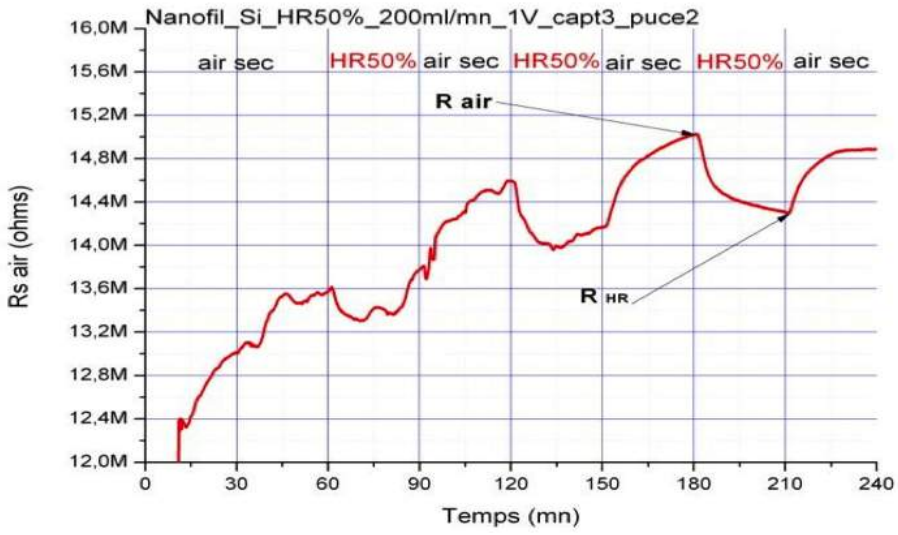

Figura 4.34: Gráfico R×t com voltagem fixa de 1 V e injeção de ar de diferentes humidades, para nanofios de Si.

4.3.2 Sensores de gás

Foram medidos nanofios de Si, gráfico Rxt (figura 4.35), ambos como V = 1 V, sob aplicação de diferentes gases tais como: CO e NH_3. No gráfico à esquerda, pode-se observar que não houve resposta expressiva quando aplicado CO (1500 ppm) por 15 min ao longo do decorrer da medida. Isso pode ter acontecido por diferentes fatores: pelo fato do tempo aplicado não ter sido suficiente para a corrente estabilizar, a concentração não ter sido a ideal, ou o nanofio não ter sensibilidade a esse gás. No gráfico à direita, foi aplicado o gás NH_3 (10 ppm) e também não foi possível ver uma diferença expressiva no valor da resistência.

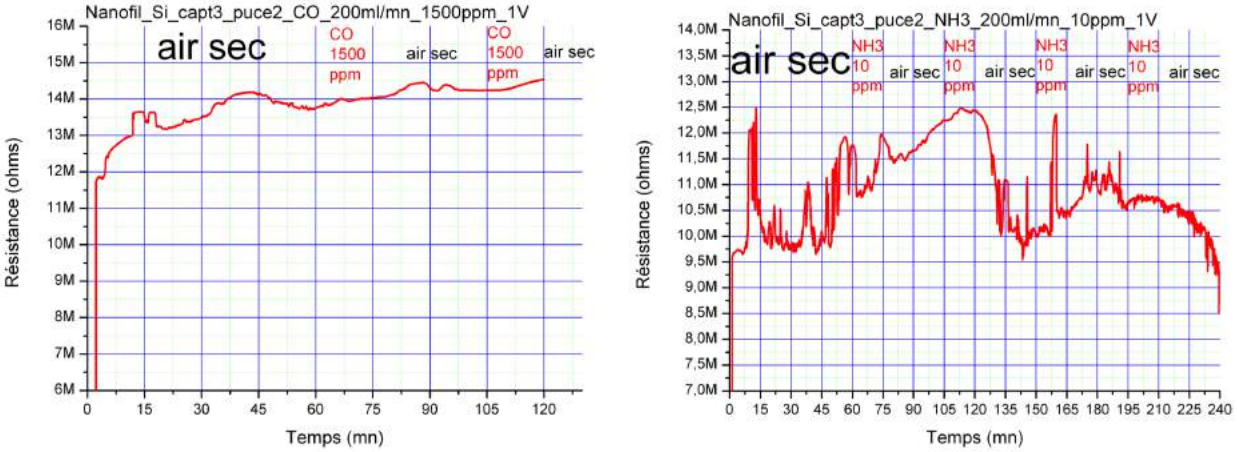

Figura 4.35: Gráfico (Rxt) de fios de Si, ambos com V= 1V, sob aplicação de diferentes gases, tais como: À esquerda) CO (1500 ppm) e, À direita) NH_3 (10 ppm)

Medidas foram realizadas nesses mesmos fios de Si, gráfico Rxt com V = 1 V, sob aplicação NO_2 (100 ppm). Nesse gráfico (figura 4.36) é possível ver que existe uma resposta do fio em relação ao gás aplicado. Tomando o intervalo de 45 a 90 min, podemos observar que inserindo NO_2 (100 ppm) na câmara, a resistência do nanofio diminui (de ∼210 MΩ para ∼150 MΩ), pudemos assim calcular a sensibilidade desse nanofio, o qual possuia valor de 29%.

Medidas foram realizadas em fios de InAs, gráficos Rxt, ambos com I_{ds} = 10 μm, sob aplicação de NO_2 (10 ppm e 100 ppm). Nesses gráficos (figura 4.37) é possível ver que existe uma resposta do fio em relação ao gás aplicado e também a concentração. À

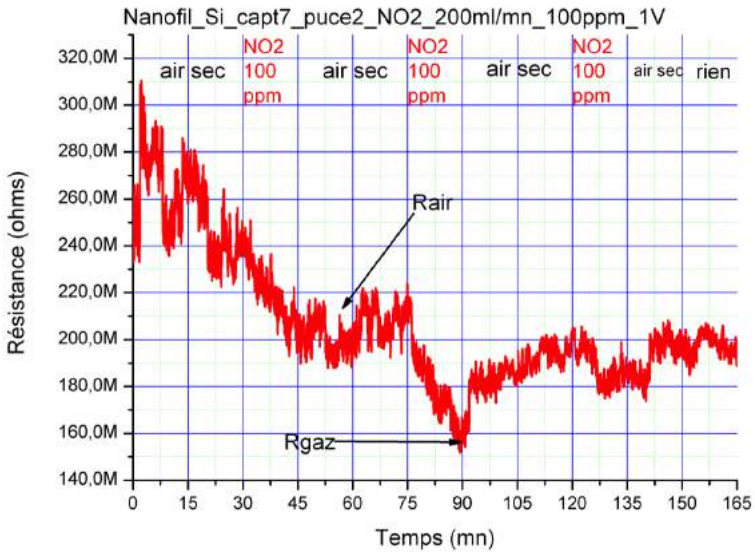

Figura 4.36: Gráfico Rxt, com V= 1V, sob aplicação de NO_2 (100 ppm), para fios de Si.

esquerda, podemos observar que inserindo NO_2 (100 ppm) na câmara, a resistência do nanofio aumenta (de ∼10 KΩ para ∼18 KΩ), pudemos assim calcular a sensibilidade desse nanofio, o qual possuia valor de 80%. À direita, podemos ver que a concentração do gás (10 ou 100 ppm) influenciam na resposta da resistência.

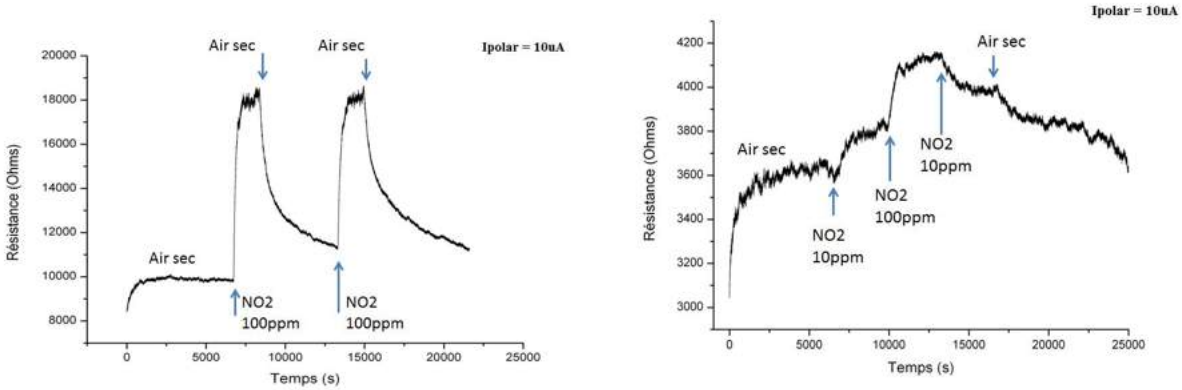

Figura 4.37: Gráficos (Rxt) de fios de InAs, ambos como I_{ds} = 10 μA, sob aplicação de diferentes concentrações do gás NO_2, tais como: À esquerda, NO2 (100 ppm) e; À direita, NO2 (50 e 100 ppm).

Ao contrário dos nanofios de Si, os fios de InAs aumentam a resistência quando em atmosfera de NO_2. Sabendo que a resistência do nanofio pode ser expressa da seguinte forma

$$R_{NW} = \frac{\rho l}{\pi(r-\lambda)^2}, \tag{4.11}$$

onde ρ é a resistividade do nanofio, l o seu comprimento, r o seu raio e λ a camada de depleção. Ao ser adsorvido na superfície dos nanofios o gás reage diferentemente de acordo com o tipo do nanofio (figura 4.38). Como os nanofios de Si são do tipo p e os nanofios de InAs são do tipo n, isso explica a diferença de comportamento da resistência na presença do gás NO_2. Como ilustra a figura 4.38b, para nanofios tipo p (Si) a adsorção do gás gera uma diminuição da camada de depleção do fio o que ocasiona a diminuição da resistência, já na figura 4.38c a adsorção do gás em nanofios do tipo n (InAs) gera o aumento da camada de depleção, pois as moléculas do gás passam a serem vistas como núcleos espalhadores de elétrons, ocasionando o aumento na resistência do nanofio.

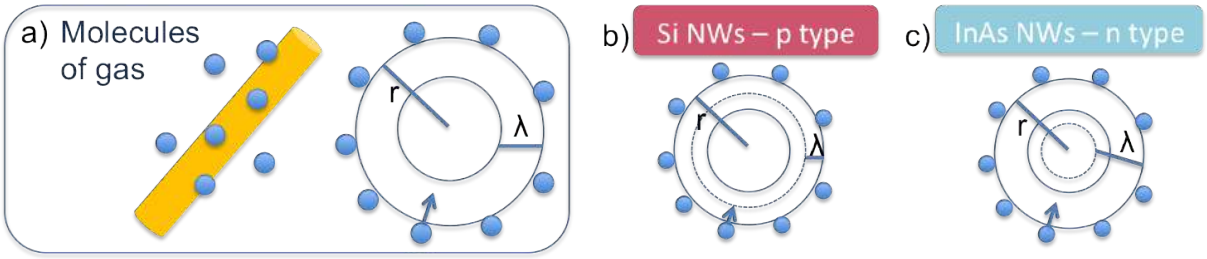

Figura 4.38: a) Adsorção do gás na superfície do nanofio. Ilustração do corte transversal de um nanofio na presença de atmosfera gasosa. b) Para nanofios do tipo p (Si) a diminuição da camada de depleção gera uma diminuição da resistência e c) para nanofios do tipo n (InAs) o aumento da camada de depleção gera um aumento na resitência.

4.4 Válvulas de spin

Em nanofios as válvulas de spin são constituídas a partir da junção de três materiais: duas extremidades ferromagnéticas em torno de um material não magnético, podendo este ser um metal ou um semicondutor. Existem duas configurações interessantes de válvulas de spin: a lateral - onde os materiais ferromagnéticos são inseridos na forma de contatos fabricados nas extremidades do material não-magnético - e uma segunda onde o próprio dispositivo é formato por um único sistema tri ou multi-camadas, revezando-se

materiais ferromagnéticos ou não dependendo da válvula em questão. Na configuração lateral pode-se construir as chamadas válvulas de spin local e não local.

No caso não local, onde injeta-se com o auxílio do primeiro contato ferromagnético uma corrente spin-polarizada ao longo de, por exemplo, um semicondutor, gerando-se o acoplamento de correntes de carga e spin por conta do acoplamento spin-órbita. Neste caso o circuito é fechado entre o semicondutor e o primeiro contato apenas. A corrente pura de spin termina por chegar no segundo contato, cujo campo de coercividade é diferente do que o primeiro, de forma que este possa estar magnetizado na mesma direção, ou não, do primeiro contato. O controle da direção relativa entre as magnetizações é feito mudando a intensidade de um campo magnético externo. A corrente pura de spin ao longo do nanofio ao atingir a interface do segundo contato faz com que o sistema sinta uma diferença de potencial químico e uma voltagem possa ser medida entre a segunda extremidade do semicondutor e o segundo contato.

No caso de uma válvula de spin local (na configuração lateral) quem são conectados são os dois contatos ferromagnéticos. A corrente é injetada no sistema e ao passar pelo primeiro contato passa a ser spin-polarizada. A corrente segue, então, ao longo do nanofio até o segundo contato. Dependendo da direção relativa entre as duas magnetizações pode ser observado um decréscimo da resistência do sistema (no caso de magnetizações paralelas) ou um aumento da mesma (no caso de antiparalelas.) Na segunda configuração de válvulas de spin (a exemplo, baseada em nanofios tri ou multi-camadas) pode-se arquitetar somente o modo local e o conceito segue o mesmo do da configuração lateral montada em modo local.

4.4.1 Caracterização elétrica da interface Si/Co e análises

Nos baseamos no artigo Zhang et al. [93] para fabricarmos nosso dispositivo de válvula de spin (mostrado no capítulo 3). Para a largura das fitas de Co utilizamos 200 e 500 nm, 200 nm a menos para cada fita comparando com os valores utilizados no artigo. Ao invés de usarmos Al_20_3 utilizamos o próprio óxido de silício do nanofio como barreira túnel [94].

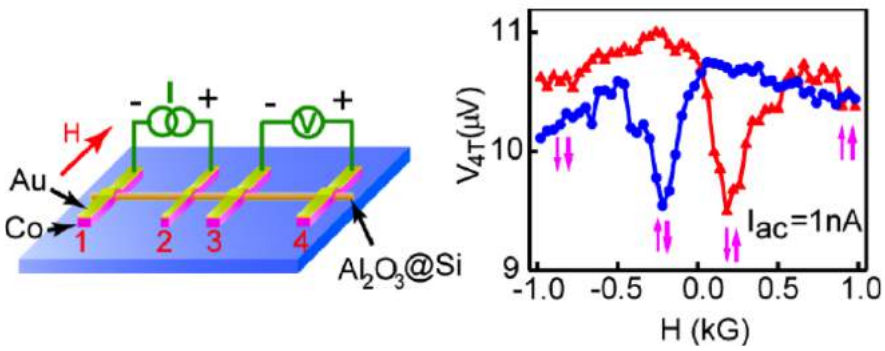

Figura 4.39: Configuração de válvula de spin lateral [93].

Tivemos dificuldades para medir o sistema em 4 pontas, pois, as medidas pelas pontas externas - contato Si/PtSi/Al - estavam muito resistivas (dezenas de GΩ) e a curva estava muito ruidosa. Uma explicação disso ter ocorrido para algumas amostras pode ter sido devido ao tempo entre a fabricação e as medidas. Em um outro conjunto de amostras também não obtivemos sucesso nas medidas. Neste último caso, a conexão dos nanofios foram feitas de forma diferente (processo aleatório ao invés de DEP+montagem capilar), utilizando a litografia eletrônica para conectar os nanofios de forma individual. Contatos de Pt também foram fabricados para a funcionalização através da silicidação. Porém, tanto a metalização quanto o recozimento (para realização da silicidação) foram realizados fora da sala limpa, o que pode ter prejudicado a qualidade dos contatos. Tivemos problemas durante as medições com a humidade e energia estática, o que ocasionaram diversas perdas de amostras.

Em algumas amostras foi possível realizar medidas duas pontas na configuração de válvula de spin local, onde a injeção de corrente de spin era feita pelos dois contatos internos de Co. Medidas foram realizadas em nanofios de Si não dopados tipo p (10^{15} cm^{-3}) aplicando -1/1V em diferentes temperaturas (300 a 6 K), a fim de caracterizar a superfície $Si/SiO_2/Co$ (figura 4.40). No processo de fabricação dos contatos de Co, imediatamente antes da metalização foi realizada uma rápida limpeza da superfície do nanofio com HF 1% por 15 s. Pode-se observar pelo gráfico (figura 4.40) em formato de S que existe a presença de barreira Schottky na interface metal/semicondutor. Conforme a temperatura decresce a corrente decresce exponencialmente até a temperatura de 175 K, abaixo dessa

temperatura a corrente permanece praticamente constante.

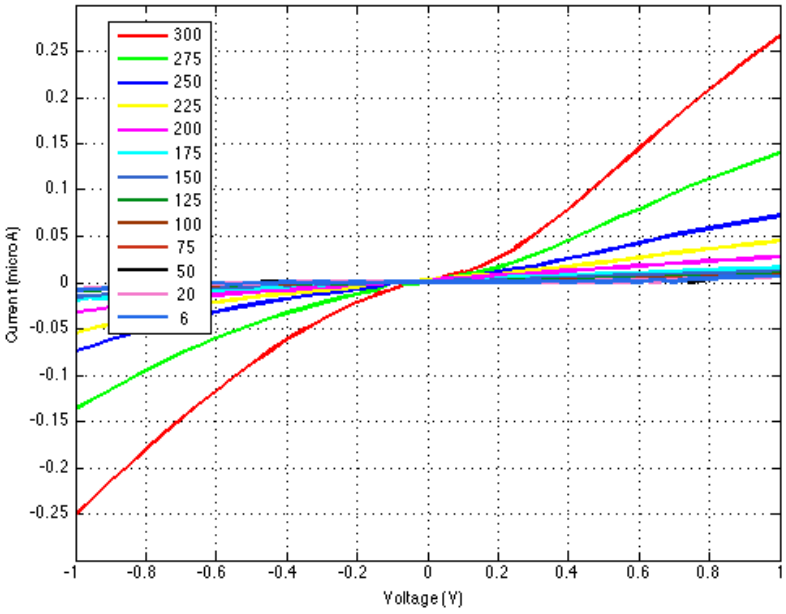

Figura 4.40: Gráfico IxV em diferentes temperaturas para o sistema $Co/SiO_2/Si/SiO_2/Co$, em amostra que foi feita limpeza com HF.

Pelo gráfico de Arrhenius plot (figura 4.41) podemos ver que as curvas seguem um formato de V. Como já explicado na seção 4.1.1, a curva tem esse formato devido a característica do semicondutor. Enquanto a temperatura decresce, a resistividade do nanofio aumenta até alcançar o ponto de inflexão, também chamado estado off. A partir desse ponto a emissão termiônica não descreve mais o comportamento da corrente. Assim, a altura da barreira Schottky deve ser calculada a temperaturas maiores do que no ponto de inflexão. Podemos observar que o estado off acontece em 175 K.

Analisando a curva do lado esquerdo do ponto off (figura 4.42 à esquerda), pudemos extrair o coeficiente linear da reta e calcular a altura da barreira Schottky utilizando a equação 4.4. Podemos observar que diferente dos resultados para o valor da barreira já analisados neste documento, é a primeira vez que o valor da barreira aumenta com o aumento da voltagem. A função trabalho (w) do Co é 5 eV, logo o valor teórico da barreira Schottky na interface Si/Co seria ϕ_{bp} = 0,17 eV. Assim, podemos notar que o valor da altura da barreira Schottky obtida através da medida experimental é menor que

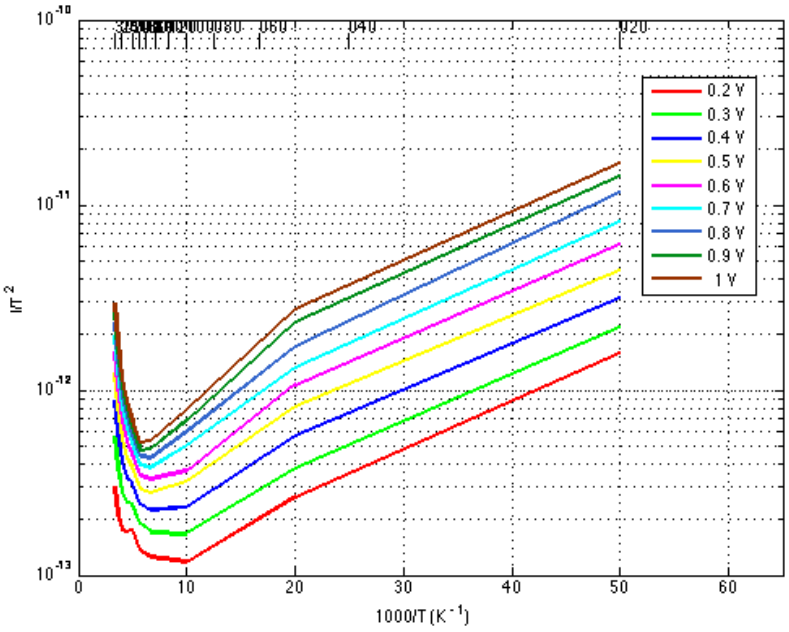

Figura 4.41: Gráfico Arrhenius plot da amostra que foi feita limpeza com HF.

o valor teórico.

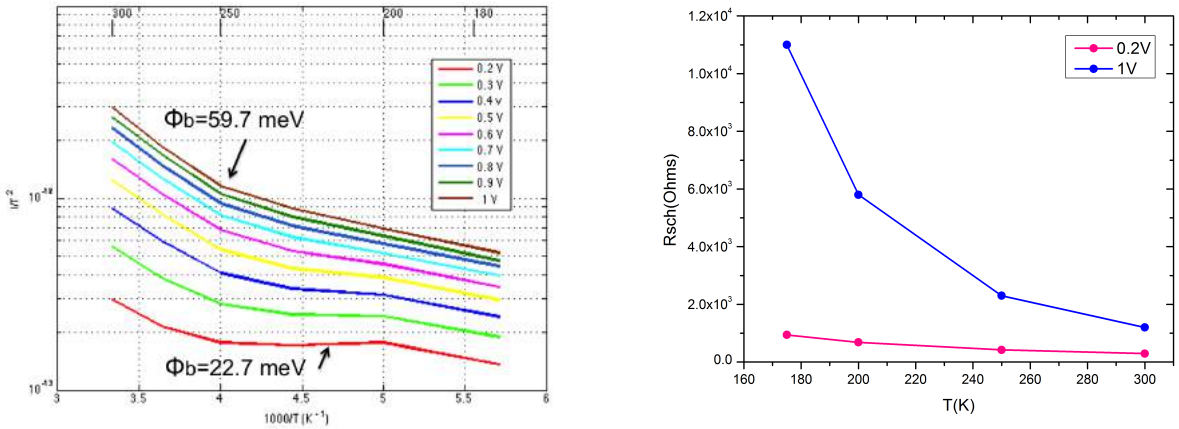

Figura 4.42: À esquerda, gráfico Arrhenius plot com as alturas de barreira Schottky. À direita, gráfico de $R_{sch} \times t$ da amostra que foi feita limpeza com HF.

O lado direito da figura 4.42 mostra a dependência da resistência Schottky (calculada a partir da equação 4.5) com a temperatura . Podemos ver que em 0,2 V a resistência é quase constante, e em 1V ela cresce exponencialmente com o decréscimo de temperatura.

Para fazermos uma comparação do efeito da espessura de SiO_2 na medida, preparamos

uma amostra, na qual, não foi realizado o procedimento de limpeza de HF, ficando assim, com uma camada de óxido mais espessa. Ao analisarmos o gráfico IxV em diferentes temperaturas (figura 4.43) é possível observar que as curvas também apresentam um formato de S (assinatura da presença de barreira Schottky), e a diferença na amplitude de corrente indica assimetria entre os contatos.

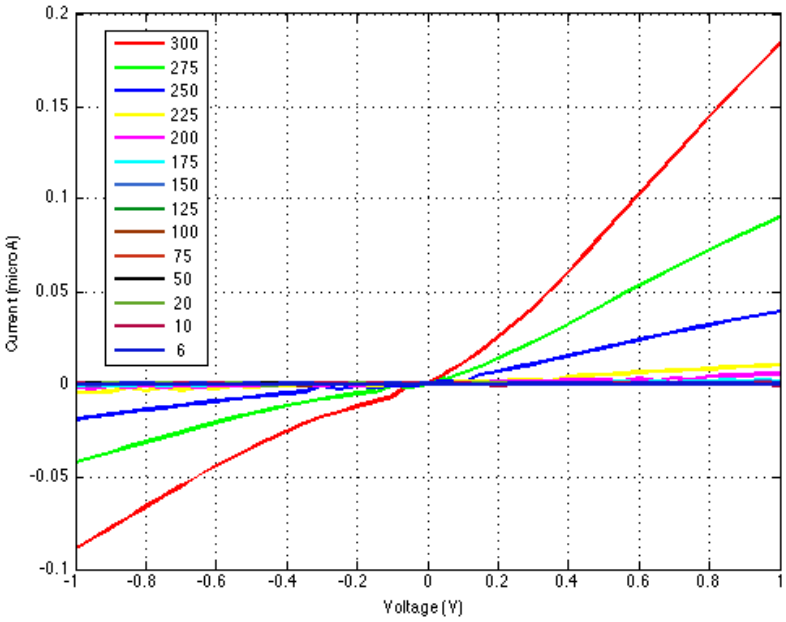

Figura 4.43: Gráfico IxV em diferentes temperaturas para dispositivos nos quais os fios de Si que não passaram pelo procedimento de limpeza com HF.

Fazendo o gráfico Arrhenius plot (figura 4.44) podemos observar que o comportamento é similar ao analisado anteriormente. O ponto de inversão (estado off) neste caso é em 150K. Analisando apenas de 300 a 150 K (figura 4.45 à esquerda) pôde-se extrair o coeficiente angular da reta e calcular a altura da barreira Schottky, usando a equação 4.4. O valor da altura da barreira para esses nanofios, na qual a camada de SiO_2 é maior, foram maiores do que aqueles que passaram pela limpeza com HF, e consequentemente possuíam uma camada de SiO_2 menor. À direita da figura 4.45 pode-se observar o gráfico de R_{sch}xT (onde R_{sch} foi calculada a partir da equação 4.5) que mostra a dependência exponencial da resistência.

Podemos comparar os resultados dos dois dispositivos, um no qual utilizou-se HF para

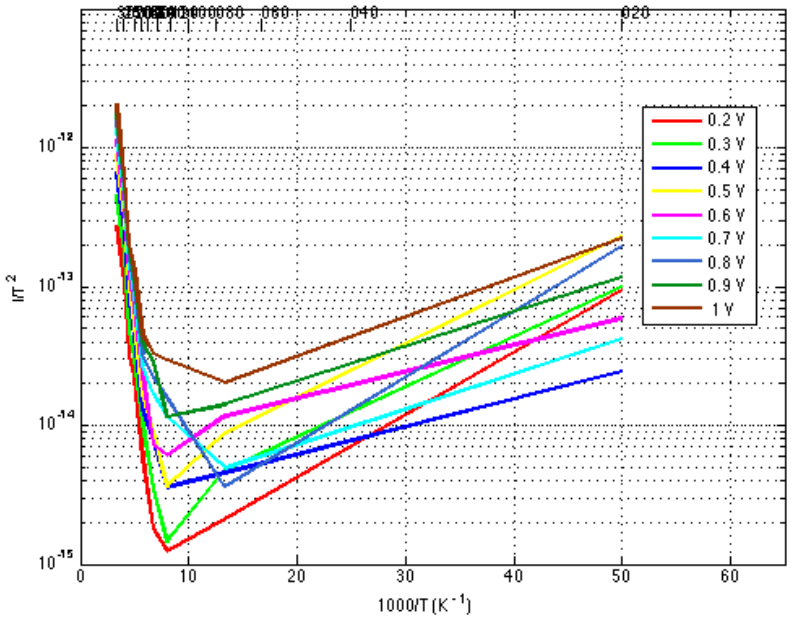

Figura 4.44: Gráfico Arrhenius plot da amostra que não foi feita limpeza com HF.

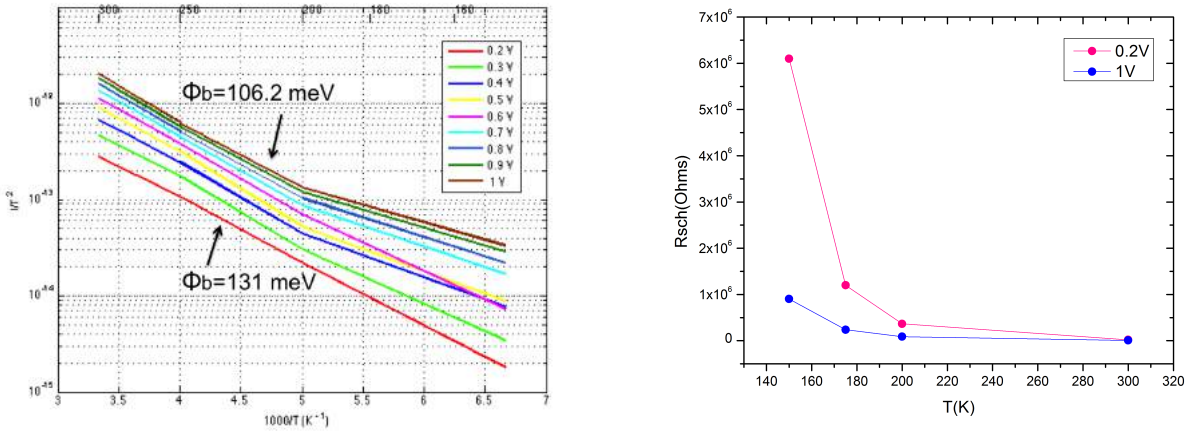

Figura 4.45: À esquerda, gráfico Arrhenius plot com as alturas de barreira Schottky. À direita, gráfico de $R_{sch} \times t$ da amostra que não foi feita limpeza com HF.

a limpeza da superfície Si/Co, e o outro no qual não se utilizou. Foi possível notar que para camadas mais espessas de SiO_2 maior é o valor obtido para a altura de barreira, possuindo um comportamento contrário do verificado para o óxido Al_2O_3 (quanto mais espesso menor a altura da barreira), reportado no artigo Wang et al. [90].

O valor da espessura da camada de óxido nativo do nanofio de Si deve seguir um compro-

misso entre eficiência no tunelamento e alta mobilidade na injeção de corrente através de uma baixa resistência de contato; desta forma a espessura não deve ser completamente reduzida, porém, também não deve ser muito grande, de forma que resulte em um alto valor de barreira Schottky.

Como esses dispositivos possuíam resistência muito alta e presença de barreira Schottky, isso dificultou muito a medição aplicando campo magnético, tanto a temperatura ambiente quanto a baixa temperatura. A variação esperada da voltagem era menor do que o ruído da nossa medida. Como exemplo de medida realizada, não bem sucedida, podem-se ver os gráficos da figura 4.47. Nenhum desses curvas teve comportamento reprodutível.

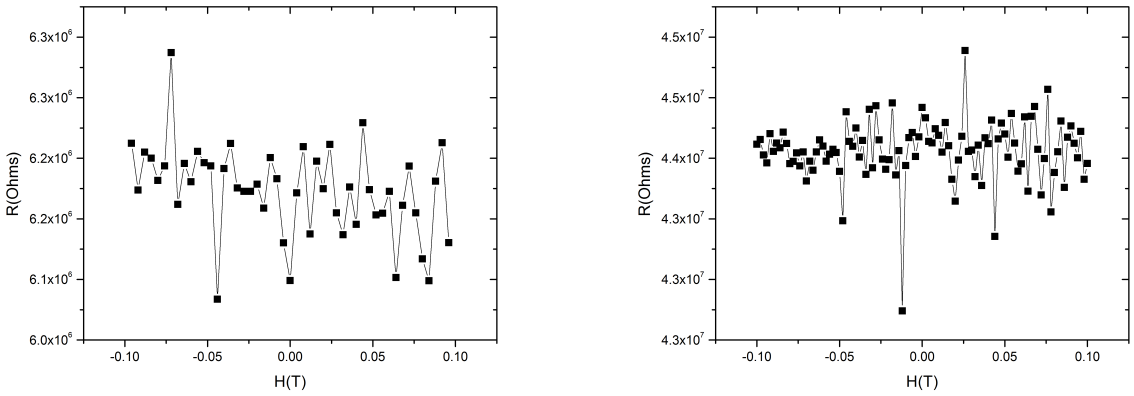

Figura 4.46: À esquerda, fio com limpeza de HF, medido a temperatura ambiente, aplicando 1 nA. À direita, fio sem limpeza de HF, medido a 6 K, aplicando 0,1 nA.

Tentou-se utilizar o equipamento amplificador lock-in como forma dereduzir o ruído da medida, porém, encontramos outras dificuldades, pois, a resistência do fio era da ordem de dezenas de GΩ. Uma possibilidade de melhorar a medida seria fabricar esses dispositivos com nanofios de Si dopados: fabricamos, porém, devido aos problemas citados no começo desta seção, não conseguimos ter sucesso.

4.4.2 Medidas magnéticas de válvulas de spin em nanofio tipo tri-camada

Como fizemos silicidação de Ni, material magnético, em nanofios de Si dopados e de InAs, fomos verificar se era possível obtermos o sinal da inversão magnética dentro do nanofio, por meio da resistência elétrica, quando o mesmo era submetido a uma variação de campo magnético (figura 4.47). Não obtivemos sinal de magnetorresistência e também não obtivemos reprodutibilidade de nenhuma curva.

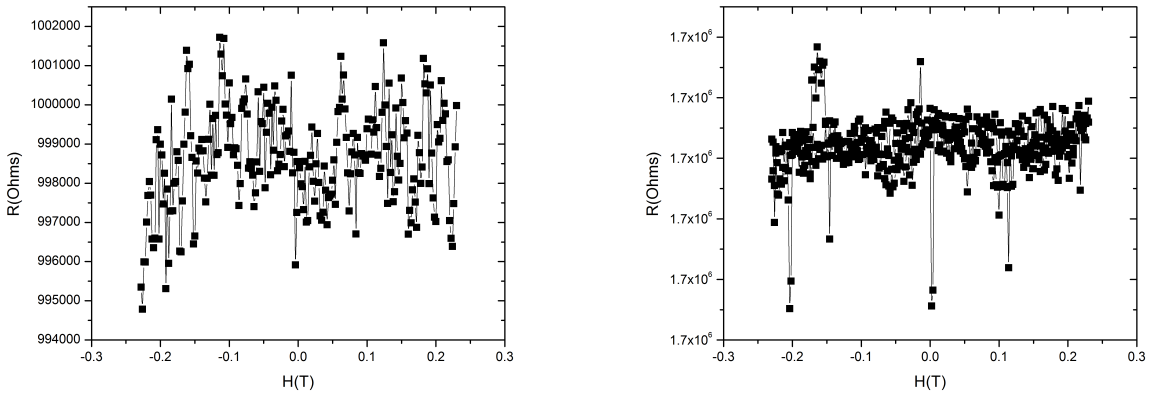

Figura 4.47: À esquerda, fio de Si dopado, medido a temperatura ambiente, aplicando 0,1 μA. À direita, fio de InAs, medido a 6 K, aplicando 5 nA.

A estrutura interna do nanofio era semelhante a um nanofio tri-camada: NiSi/Si/NiSi e NiInAs/InAs/NiInAs. Os pads de Ni que foram utilizados para a funcionalização por meio da silicidação foram da mesma dimensão dos outros dispositivos, isso significa que, os dois pads possuíam dimensões iguais entre si. Por terem a mesma dimensão e geometria, o que se refleteria subsequentemente numa difusão idêntica do Ni em ambas as extremidades, ambas as camadas ferromagnéticas teriam o mesmo campo coercivo, tendo suas magnetizações invertidas pela mesma intensidade de campo. Desta forma tínhamos uma camada ferromagnética funcionando como injetora de corrente spin-polarizada, mas a segunda não funcionando como detectora, uma vez que não tínhamos o controle individual da sua magnetização.

Mesmo na presença de campos coercivos distintos para as camadas ferromagnética, um

outro problema possível pode ter sido o comprimento de difusão de spin nos fios ser semelhante ao dos próprios fios, perdendo-se o papel fundamental da polarização para o correto funcionamento da válvula de spin.

Em um outro posto pode-se observar que em relação à resistência do próprio nanofio as variações esperadas de poucos Ohms da resistência em função do campo magnético eram pequenas o suficiente para mesclar-se com o ruído da própria medida, não sendo, assim, observadas.

4.5 Medidas em formato Kelvin Cross

Uma forma de extrairmos a resistência de contato na interface entre dois nanofios de Si foi realizar medidas no formato Kelvin Cross [95, 96, 97], no qual uma corrente é aplicada nas extremidades de cada um dos fios, enquanto uma voltagem é medida nas outras duas extremidades. Vale lembrar que esses contatos foram apresentados no capítulo anterior, onde os nanofios são sobrepostos formando uma cruz. Aplicando-se uma voltagem de 0,5 V em cada nanofio e medindo a corrente no mesmo fio, pudemos observar os gráficos da figura 4.48. A corrente que passou pelos nanofios foi da ordem de 10^{-13}A, pode-se observar a presença de barreira Schottky pelo formato em S da curva. Não conseguimos obter uma boa medida aplicando corrente pelas duas extremidades do nanofio e medindo voltagem pelas outras duas extremidades, de forma a obter a diferença de potencial que caracteriza a resistência de contato. Nessa configuração de fios em formato de cruz para a medida Kelvin Cross têm-se um fator dificultante que é a superfície reduzida de contato. Mesmos os fios estando um sobre o outro, observando pelo microscópio, na verdade eles podem apenas estarem sobrepostos mas não estarem se encostando. Teremos que estudar melhor e fazer mais amostras para poder concluir qual a resistência de contato entrre dois nanofios, sejam eles de materiais iguais ou diferentes.

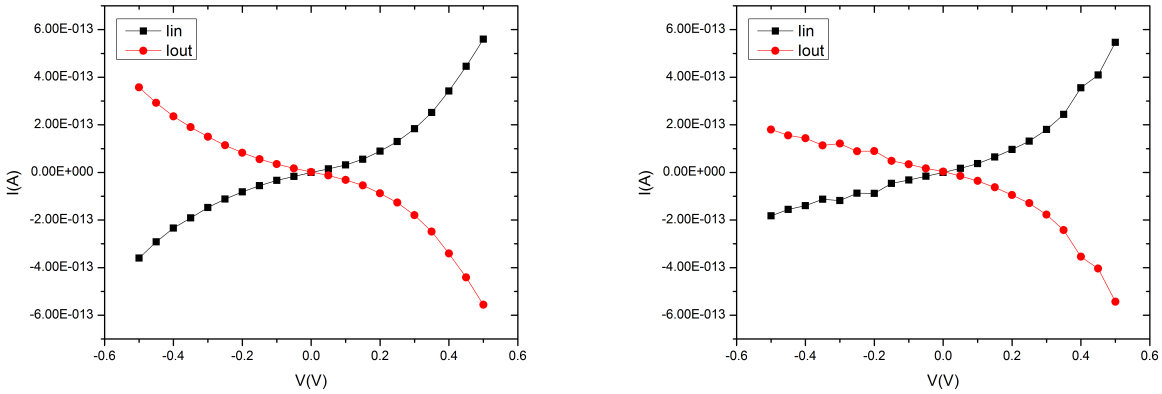

Figura 4.48: À esquerda, medida IxV fio Si. À direita, medida IxV do outro fio em formato de cruz

Capítulo 5

Resultados: Caracterização de nanofios magnéticos

Nanofios magnéticos estão sendo muito estudados devido a sua contribuição para diversas aplicações como: spintrônica, armazenamento de informação, ressonância magnética, manipulações de células, aplicações biológicas, etc. Por isso, o nosso interesse no estudo desses nanofios. Neste capítulo será abordado um estudo sobre nanofios de Co, sua caracterização elétrica e análise estrutural.

5.1 Caracterização elétrica dos nanofios de Co

Contatos foram fabricados utilizando a litografia eletrônica em nanofios crescidos por eletrodeposição (procedimento descrito no capítulo 4). Foram contactados dois nanofios em paralelo como mostra a figura 5.1.

Medidas de transporte eletrônico foram realizadas nesses nanofios crescidos em pH 3,32 aplicando uma voltagem de -0,1 V a 0,1 V (figura 5.2). A curva resultante mostra uma dependência linear da voltagem com a corrente, significando que o transporte é difusivo, obedecendo assim, a lei de Ohm (U = Ri). Pôde-se extrair do gráfico IxV a resistência total de 450 Ω. Como os fios estavam em paralelo a resistência individual foi de 900 Ω. A equação

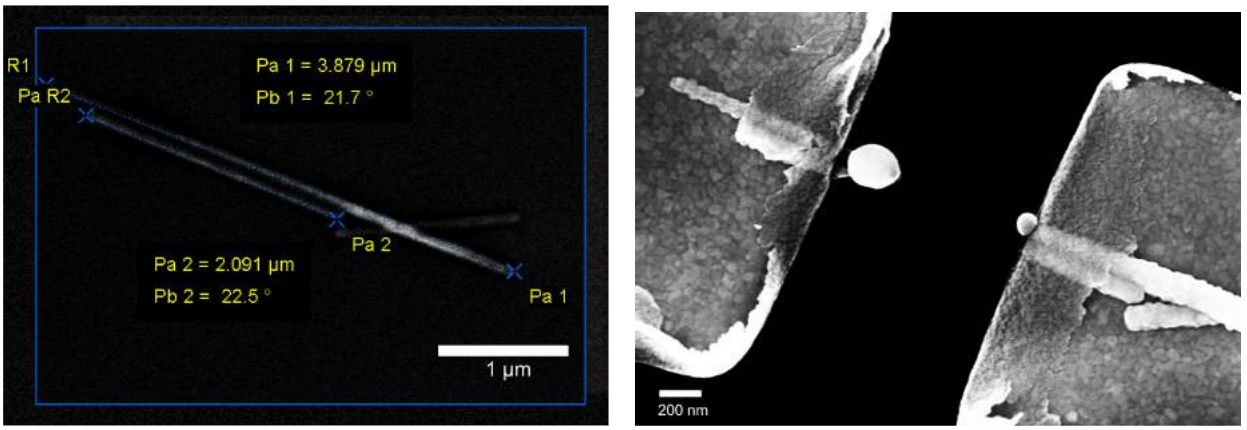

Figura 5.1: Nanofios de cobalto, à esquerda, dois fios em paralelo selecionados para serem contactados; à direita, após a medição.

$$R = \rho \frac{4l}{\pi d^2} \tag{5.1}$$

define a dependência da resistência com a resistividade e as dimensões (comprimento l e diâmetro d) do material. Pôde-se então, calcular a sua resistividade como sendo $\rho = 5 \times 10^{-6}$ Ω·m, considerando l = 900 nm e d = 80 nm. Como a resistividade dos nanofios é diferente da resistividade de materiais massivos, ela pode ser escrita pela equação [98] abaixo, onde é levado em consideração o espalhamento de superfície:

$$\frac{\rho}{\rho_{mas}} = 1 + 0,46\lambda(\frac{1}{w} + \frac{1}{h}), \tag{5.2}$$

onde ρ_{mas} é a resistividade do material massivo (material bulk), λ é o livre caminho médio dos elétrons, w é a espessura e h a altura. Como no nanofio a espessura e altura são o próprio diâmetro, a equação acima fica

$$\frac{\rho}{\rho_{mas}} = 1 + 0,46 \cdot 2\frac{\lambda}{d}, \tag{5.3}$$

Assim foi calculado o valor do livre caminho médio como sendo $\lambda = 6{,}9\ \mu$m, tomando $\rho_{mas} = 62{,}4$ nΩ·m à temperatura ambiente.

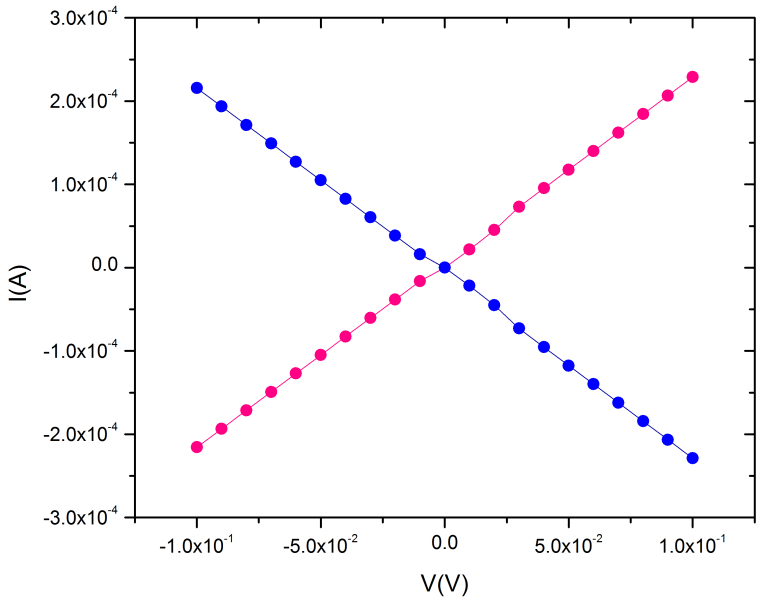

Figura 5.2: Gráfico IxV do nanofio de Co de pH 3,32 onde mostra um comportamento ohmico com resistência total de 450 Ω.

Muitos nanofios foram perdidos (queimados) devido a estática do laboratório, umidade, falta de aterramento próprio, etc. A figura 5.1 à direita, traz como exemplo o fio medido na figura 5.2 e que foi queimado logo após esta medição, onde o fio evaporou. Assim, não conseguimos realizar as medidas de magnetorresistência. Os outros fios que foram medidos tiveram a resistência da ordem de MΩ, o que tornou impossível obter o sinal de magnetorresistência anisotrópica, pois esta, teria uma variação da ordem de Ω, assim, essa variação estaria entre o ruído da medição.

A figura 5.3 mostra um fio crescido em pH 6. Contatos com quatro pontas foram fabricados por litografia eletrônica. Medidas duas pontas foram realizadas de 2-4 e 3-1 como mostra o esquema da figura 5.3. Na figura 5.4, o gráfico das medidas mostra uma resistência de 2,33 MΩ para a voltagem sendo aplicada de 2-4 e de 2,17 MΩ sendo aplicada de 3-1. Apesar de ter-se fabricado quatro contatos para efetuar medida quatro pontas de forma a eliminar a resistência dos contatos - aplicando uma corrente pelas extremidades do fio e medindo

a voltagem nos dois contatos internos -, não foi possível obter uma boa medida.

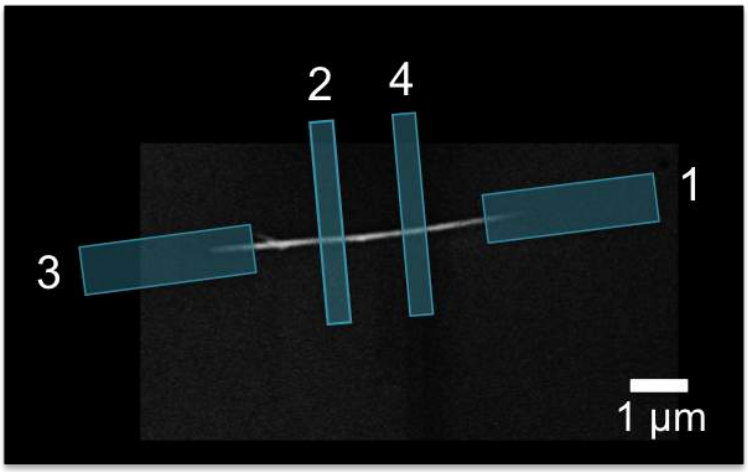

Figura 5.3: Imagem de um fio de Co de pH 6 com esquema dos quatro contatos fabricados.

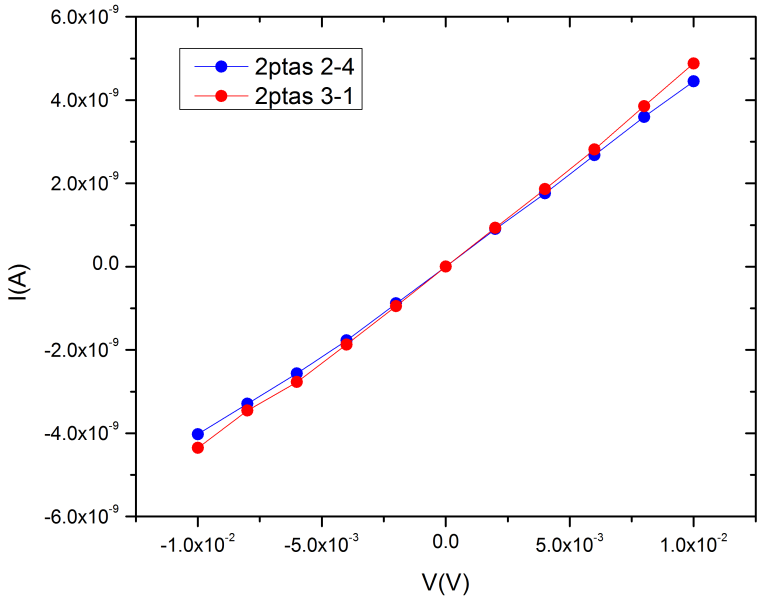

Figura 5.4: Gráfico IxV duas pontas de 2-4 (R = 2,33 MΩ) e de 3-1 :(R = 2,17 MΩ) do fio de Co de pH 6.

Como a resistência foi quatro ordens de grandeza maior que o esperado, pode-se cogitar alguns motivos para que isso tenha ocorrido. O contato pode não ter recoberto o fio de forma uniforme, prejudicando assim, a qualidade dos contatos, aumentando a resistência na junção fio/contato. Há a possibilidade que o etching à plasma realizado imediatamente

antes da deposição dos contatos de Ti/Au no sputtering não tenha sido suficiente para retirar uma possível membrana residual da eletrodeposição, ou o mais provável, retirar a camada de óxido de cobalto da superfície, contribuindo assim, para o aumento da resistência de contato.

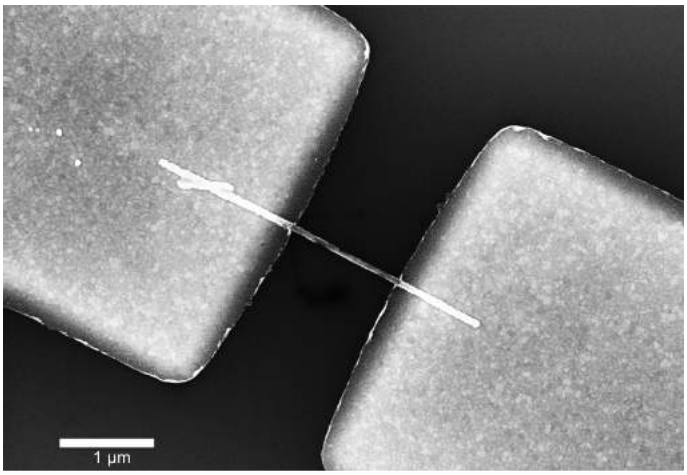

Figura 5.5: Fio de Co de pH 2,65 conectado duas pontas.

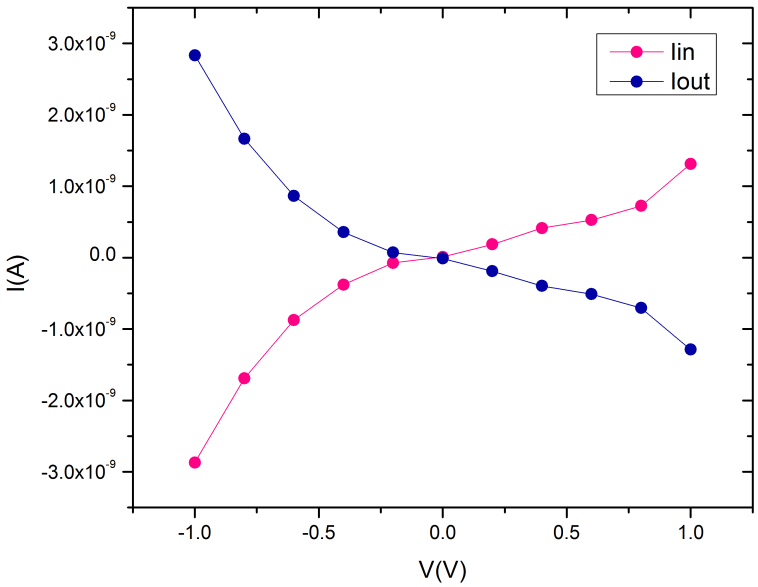

Figura 5.6: Gráfico da medida IxV do fio de Co de pH 2,65.

A figura 5.5 mostra um fio de Co de pH 2,65 conectado duas pontas. O gráfico da figura 5.6 mostra uma curva que é normalmente obtida quando há a associação de dois diodos,

assim como mostrado na figura 4.24 no capítulo 4. Assim como no gráfico da figura 5.4, a corrente extraída foi da ordem de nA. A simetria em relação ao eixo da abscissa indica que não houve fuga de corrente entre as duas extremidades do fio e, a assimetria em relação ao eixo da ordenada indica uma diferença entre os contatos de cada extremidade fio/contato. Essa barreira retificadora de corrente pode ter sido ocasionada pela presença de oxido de cobalto da superfície do nanofio.

Outro exemplo de atuação da resistência dos contatos verificou-se durante a tese de mestrado [99], onde pôde-se observar o efeito da resistência dos contatos sobre nanofios de Co, contactados por Pt utilizando o FIB (figura 5.7). O gráfico IxV obtido (figura 5.7) mostra um comportamento metálico, obedecendo à Lei de Ohm, com resistência de 30 kΩ. A resistência neste caso é a soma das resistências dos contatos de Pt (filme) das duas extremidades do nanofio e da resistência do próprio nanofio. Pela referência [100] foi estimada a resistência dos filmes de Pt em aproximadamente 30 kΩ. Como a resistência do fio é aproximadamente 300 Ω, 1% do valor total da resistência obtida, logo, o gráficoVxI mostra o comportamento ôhmico praticamente apenas do filme de Pt.

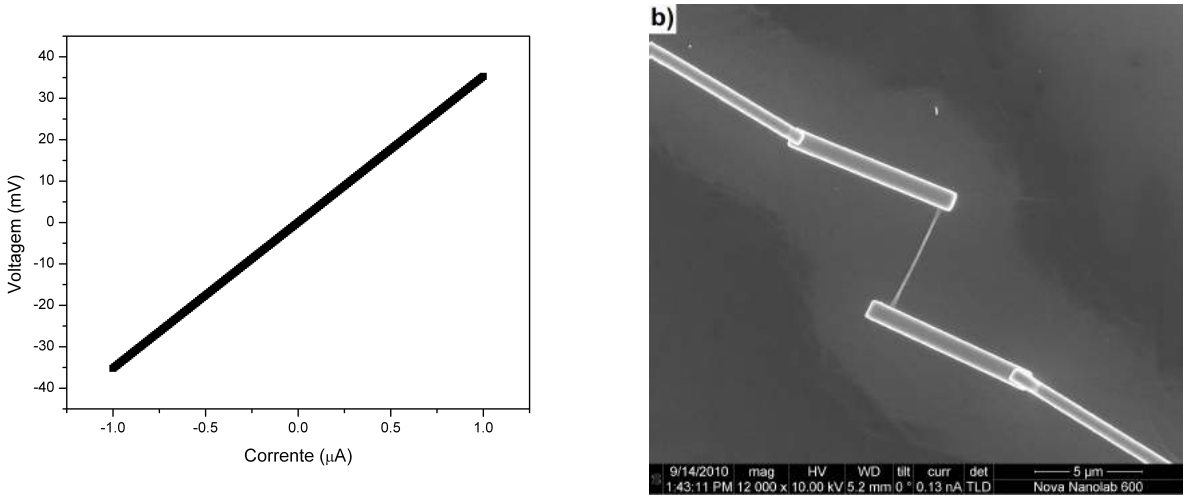

Figura 5.7: a) Gráfico da voltagem em função da corrente aplicada. b) Imagem do nanofio de Co com contatos de Pt [99].

Em continuidade ao mestrado foi realizado um estudo em nanofios de cobalto [99]. Esses fios haviam sido fabricados em solução de pH's 2,65 e 6, possuindo 6 μm de comprimento e 50 nm de diâmetro. Medidas RxT (de 300 K a 4 K) foram realizadas diretamente na

membrana de policarbonato. Para os nanofios de Co crescidos em solução de pH 2,65 foi obtido o gráfico mostrado na figura 5.8 à esquerda e para os fios de pH 6 foi obtido o gráfico mostrado na figura 5.8 à direita.

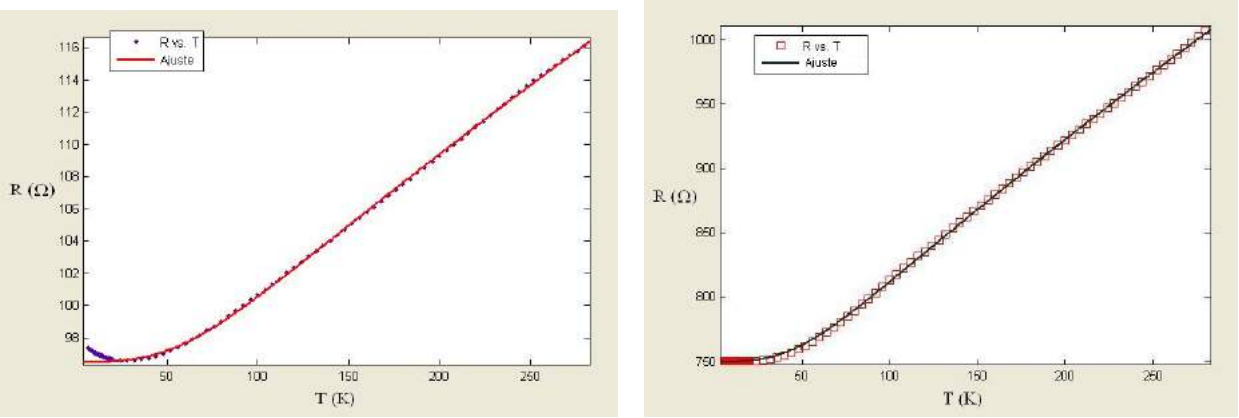

Figura 5.8: À esquerda, gráfico da resistência em função da temperatura para nanofios de cobalto crescidos com solução de pH 2,65. À direita, gráfico da resistência em função da temperatura para nanofios de cobalto crescidos com solução de pH 6,0.

O ajuste da curva foi realizada considerando a regra de Mathiessen $\rho = \rho_0 + \rho_{e-f}$, onde ρ_0 é a resistividade dependente da contribuição estrutural e indepente da temperatura e ρ_{e-f} é a resistividade resultante da interação elétron-fônon, sendo descrita pela equação de Bloch-Grüneisen, como

$$\rho_{e-f} = \alpha_{e-f} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^3}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx. \tag{5.4}$$

O ajuste foi realizado utilizando o expoente 3 ao invés de 5, o que significa que dentro dos nanofios ocorre espalhamento de elétrons das camadas s e d. Os dois gráficos apresentam um comportamento típico de um metal, isto é, um bom condutor elétrico.

Com o decréscimo de temperatura a seção de choque dos núcleos de espalhamento - neste caso os átomos da rede cristalina - diminui, o que deveria corresponder à um subsequente decréscimo também do espalhamento e, por conseguinte, da resistência. Entretanto, na figura 5.8 à esquerda, pode-se perceber um aumento da resistência para temperaturas abaixo de 20 K. Na época este aumento foi justificado pelo fenômeno de Localização de Anderson. No regime de baixas temperaturas podemos pensar no limite onde os núcleos

espalhadores encontram-se parados e a passagem do elétron por cada um será descrita por uma mudança do momento, seja em módulo, seja em direção. De forma a simplificar o entendimento qualitativo, observemos apenas o regime de localização de Anderson Fraca, onde o espalhamento é elástico e ao longo de cada caminho possível ao longo da rede a função de onda do elétron ganha uma diferença de fase. Como estamos em um meio desordenado (nanofio policristalino), teremos ganhos diferentes de fases para todos os caminhos possíveis, de forma que a coerência se perde e a interferência é nula. Desta forma toma partido uma redução da probabilidade de que o elétron chegue até uma posição mais distante na rede do nanofio policristalino, gerando-se uma redução da condutividade e, em outras palavras, um aumento da resistência elétrica da amostra.

Um estudo mais aprofundado da cristalinidade desses dois tipos de nanofios foi realizando durante o doutorado para que conhecendo a estrutura dos nanofios houvesse um melhor entendimento, mesmo que qualitativo, do comportamento por eles apresentado.

5.2 Caracterização magnética

Para a caracterização magnética foram medidas curva RxH, onde H era o campo magnético aplicado a amostra. O intuito era observar a magnetorresistência desses nanofios crescidos em pH de 2,65 e 6. Podemos ver pelos gráficos da figura 5.9 as curvas relacionadas a esses dois tipo de nanofios de Co.

A resistência da ordem de kΩ obtida na medida desses nanofios foi relativa a resistência de contato (podendo ser relacionada ao óxido de cobalto presente na interface), dessa forma foi super difícil ver a variação de poucos ohms esperada na medida. De forma que, a variação foi camuflada pelo ruído da amostra. Os gráficos medidos não apresentaram reprodutibilidade.

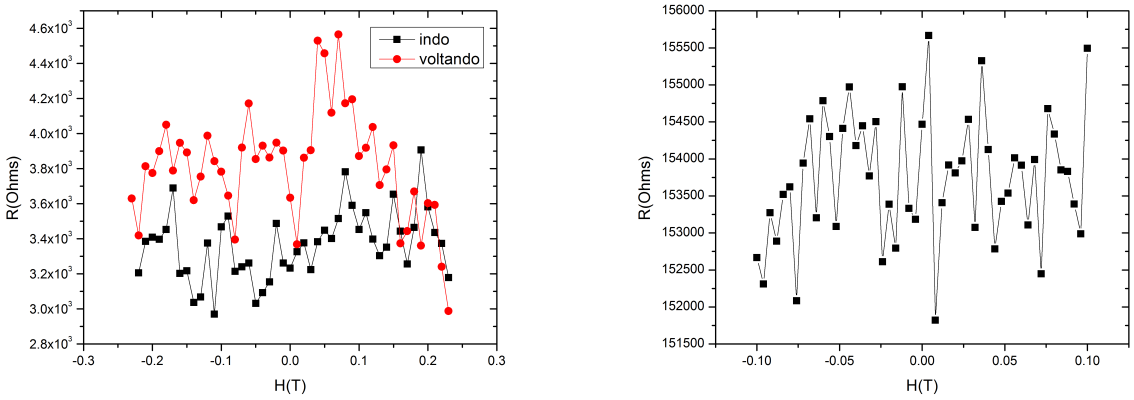

Figura 5.9: À esquerda, curva RxH a temperatura ambiente, aplicando 80 nA para nanofio de Co crescido em pH 2,65, À direita, curva RxH a 6 K, aplicando 10 nA para nanofio de Co crescido em pH 6.

5.3 Caracterização estrutural

As análises que seguem são uma continuação do estudo feito no mestrado, por isso, trazemos algumas análises realizadas no microscópio de transmissão Titan da FEI (pertencente ao INMETRO), e para complementar, análises recentes feitas com o microscópio de transmissão Jeol do Labnano, CBPF.

Na imagem do nanofio da figura 5.10 à esquerda, pode-se ver vários padrões de pequenos pontos, alguns bem definidos e outros organizados em linhas paralelas, podendo estar alinhados em qualquer direção. Cada padrão desse corresponde a difração de um determinado plano cristalino. Para indexar esses planos cristalinos foi realizada a transformada de Fourier (FFT). Com esse método é possível extrair a distância interplanar e assim, designar os planos compatíveis que estejam difratando.

Com as transformadas de Fourier (figura 5.10 à direita) é possível ver que o nanofio é policristalino, que se trata de um policristal.

Algumas análises mais aprofundadas foram realizadas no microscópio de transmissão Jeol, onde foi feita uma varredura ao longo do nanofio, obtendo para cada ponto onde o feixe parou o padrão de difração. Como resultado dessa análise, abaixo pode-se observar na figura 5.11 várias imagens, entre elas: bright field virtual, mapa que indica a qualidade

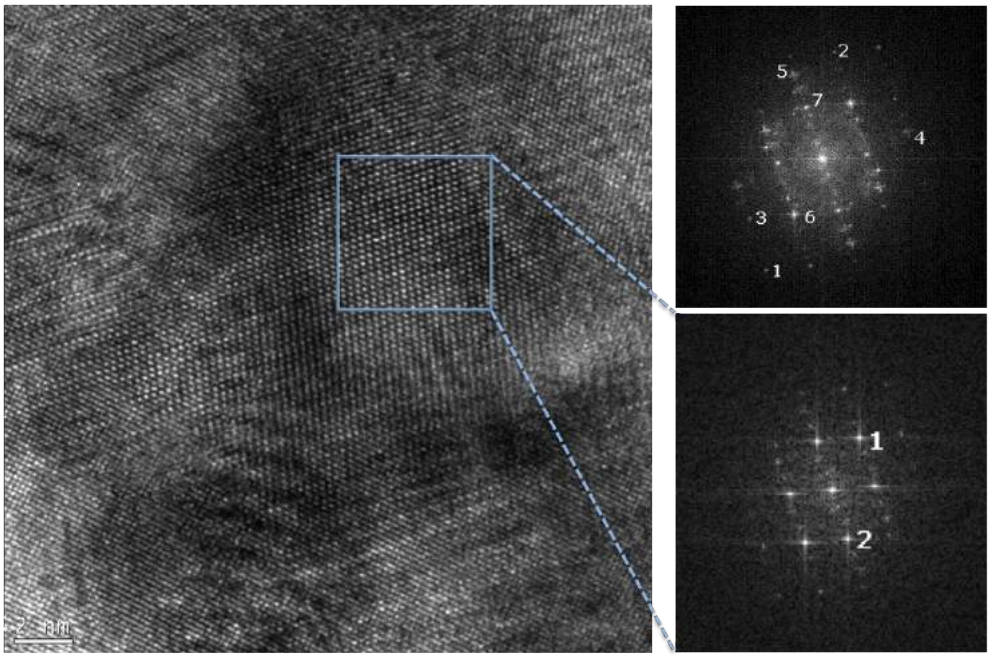

Figura 5.10: À esquerda, imagem de alta resolução. Figura superior à direita, FFT de toda a imagem, onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado, nos quais, 1: (104) Co-hcp; 2: (112) Co-hcp; 3: (222) CoO-cúbico; 4: (311) CoO-cúbico; 5: (311) CoO-cúbico; 6: (104) Co-hcp; 7: (200) CoO-cúbico. Figura inferior à direita, FFT do quadrado em destaque, nos quais, 1: (104) Co-hcp; 2: (112) Co-hcp. Ambas de acordo com a ICSD [101].

de indexação, mapa de orientação cristalina, posição da célula unitária dentro do nanofio e o traço do plano piramidal. Onde o traço do plano é o encontro de determinado plano cristalino com a superfície, quer dizer, se a amostra fosse plana. Buscavasse com isso avaliar se as interfaces entre grãos eram paralelas a um determinado plano cristalino. O plano piramidal parece ser a superfície comum entre os cristais.

As Figuras de Pólo (FP) (figura 5.12) mostram a projeção estereográfica das posições de um plano cristalino em particular. Assim, cada ponto na figura representa a posição daquele plano cristalino em um ponto da varredura efetuada.

Imagem dos nanofios crescidos em solução de pH 6,0 foram realizadas no microscópio de transmissão Titan da FEI. Pela análise da FFT referente ao quadrado em destaque na imagem da figura 5.13 pode-se definir o plano cristalino compatível (201) Co-hcp. Apesar do nanofio aparentar, visivelmente pela imagem, ter um grão apenas como se fosse um

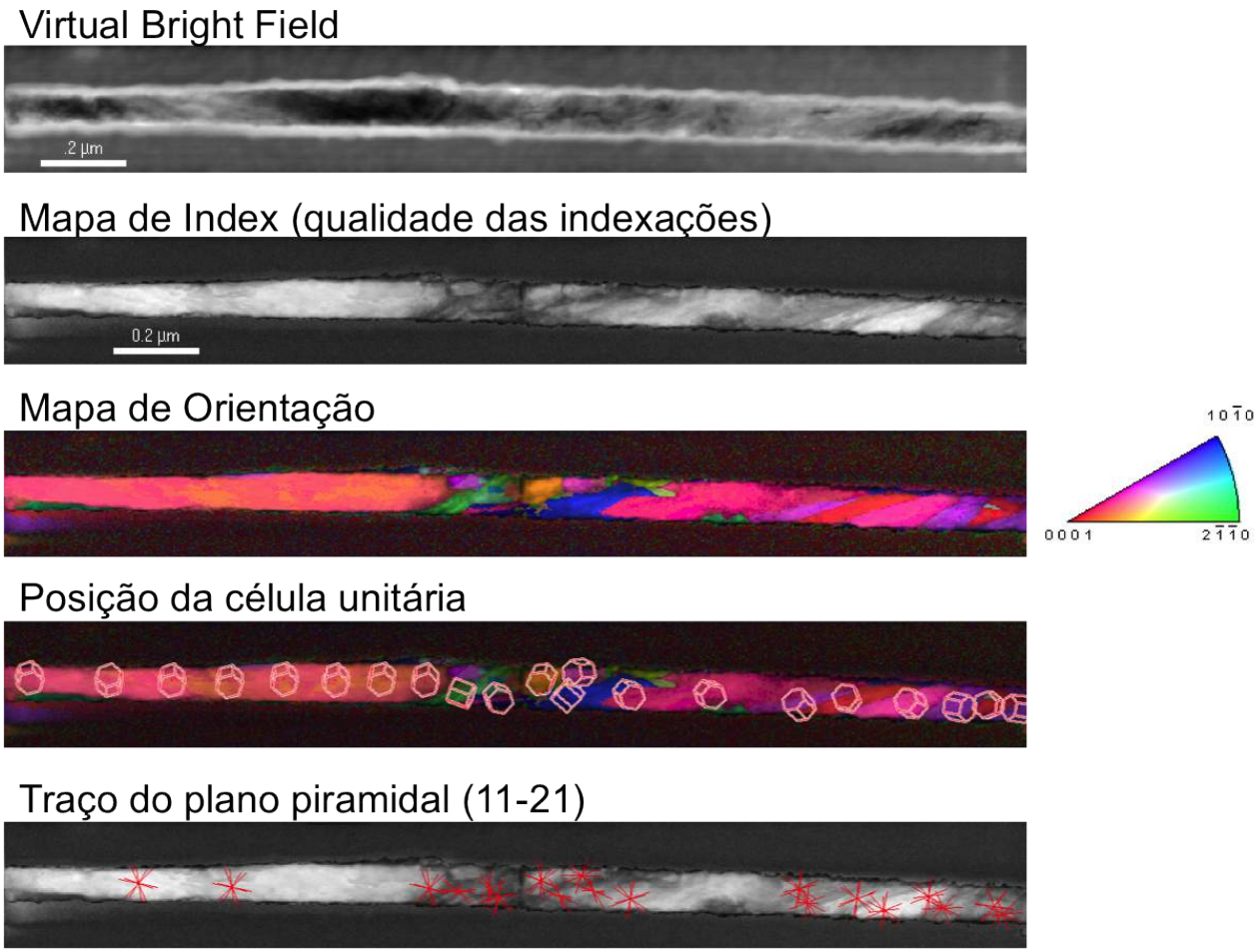

Figura 5.11: A obtenção do padrão de difração a cada ponto da amostra proporcionou esta análise. Todas as indexações foram feitas considerando a ficha de Co Hexagonal 194 p63/mmc com a = 2,507 A e c = 4,070 A.

monocristal, observando o círculo vermelho em destaque, irá se notar que o padrão das linhas difratadas é um pouco diferente daquele presente no quadrado branco, o que mostra a presença de um outro plano cristalino sendo difratado. Assim sendo, o fio possui grãos grandes, porém, não se trata de um grão apenas como um monocristal.

Podemos observar as imagens da figura 5.14 feitas no microscópio de transmissão Jeol com uma varredura de feixe focalizado sobre o nanofio adquirindo o padrão de difração, e confirmar a presença de diferentes planos cristalinos presentes na amostra, fazendo o comparativo entre as cores no nanofio e o mapa de orientação.

Comparando a estrutura cristalina dos nanofios crescidos em diferentes pH's podemos

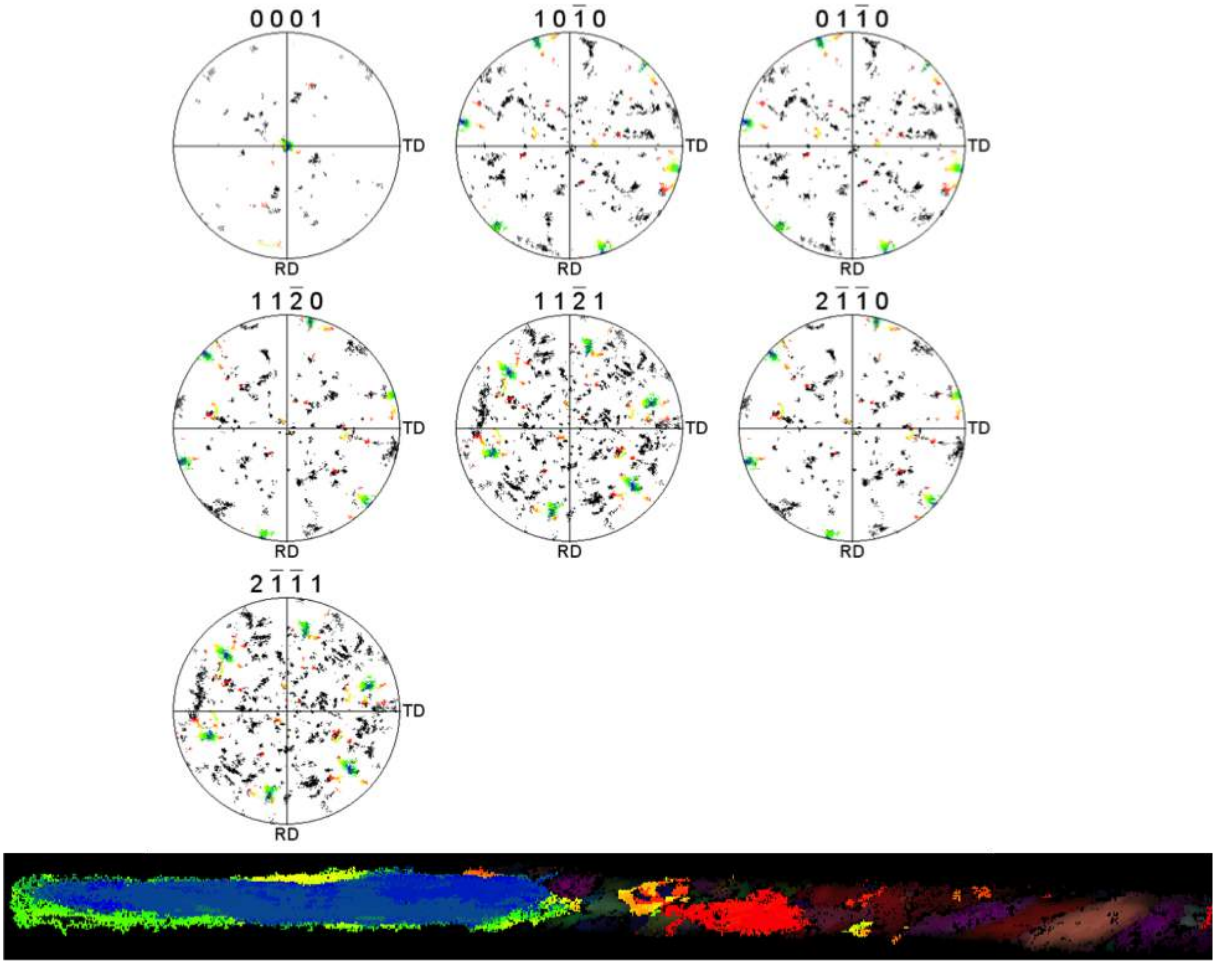

Figura 5.12: Figura de Pólo mostrando a posição do plano cristalino em pontos específicos da varredura efetuada.

observar que os fios de pH 2,65 possuíam mais grãos que os nanofios de pH 6. Essa maior quantidade de grãos mostrada pelo fio de pH 2,65 pode ser a explicação na diferença de comportamento da curva RxT à temperaturas abaixo de 20 K, fazendo que o mesmo entrasse no regime da localização de Anderson.

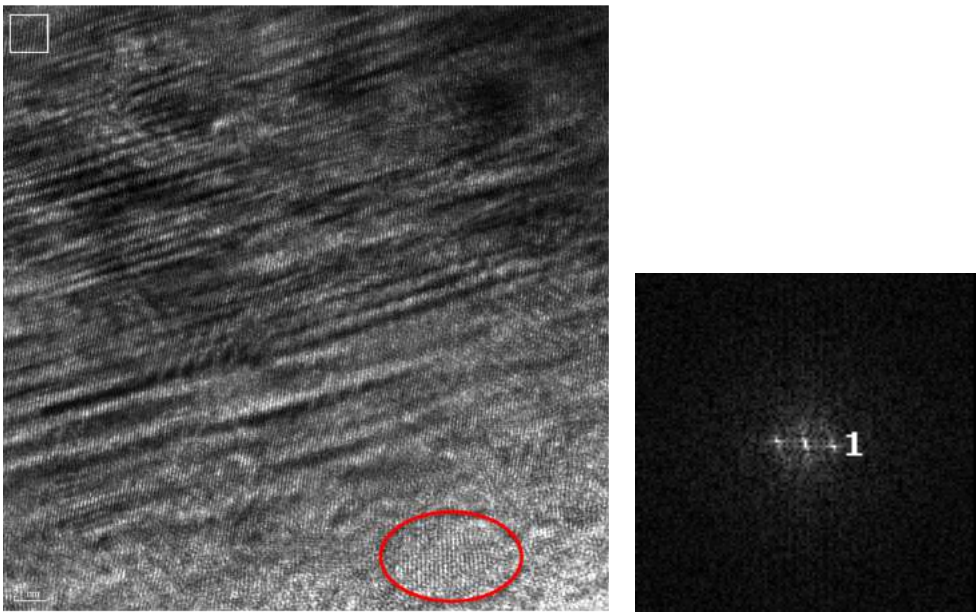

Figura 5.13: À esquerda: imagem de alta resolução. O círculo vermelho mostra o aparecimento de um outro padrão de difração, sugerindo a presença de um plano cristalino diferente sendo difratado. À direita: FFT da imagem em destaque no quadrado branco, onde 1 representa o plano cristalino (201) Co-hcp de acordo com a ICSD.

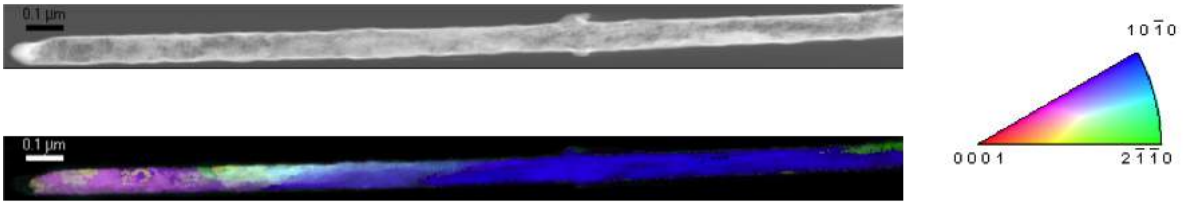

Figura 5.14: A imagem em escala de cinza é uma imagem em bright field virtual e a imagem colorida mostra os diferentes planos cristalinos presentes na amostra. Ao lado, o mapa de orientação.

Capítulo 6

Conclusão e perspectivas

Esta tese almejou o estudo de fabricação de nanofios magnéticos e semicondutores e suas caracterizações a partir de contatos realizados por litografia e técnicas de alinhamento, além da construção e medição de dispositivos baseados em nanofios, dentre eles nanotransistores, válvulas de spin (locais e não-locais), sensores de gás, humidade e luminosidade, e medições do tipo Kelvin-Cross. Foi feito um estudo da interface de contato de nanofios semicondutores/silicidação (Pt e Ni).

A tese foi desenvolvida numa co-orientação Brasil-França na forma de uma co-tutela. Um artigo foi publicado na revista Advanced Materials [1] (ver apêndice). Tópicos desta tese foram também apresentados em congressos internacionais. Foram também feitas colaborações fora dos centros onde a presente doutoranda teve sua orientação sustentada e os resultados publicados em proceedings internacionais. O presente trabalho contou com a colaboração direta de Dr. Maéva Collet, Yoan Veyrac e Sonia Achour. No decorrer desta tese foi feita a co-orientação do aluno de mestrado da universidade francesa, Artur Lantreibecq.

Na parte de fabricação e alinhamento de nanofios o foco principal foi o uso de técnicas de eletrodeposição e CVD (em colaboração) e dieletroforese (DEP) associada à montagem capilar. Outra técnica de contactar os nanofios utilizada baseou-se no contato de nanofios isolados através de litografia eletrônica. Foram crescidos nanofios de Cobalto, Arseneto

de Índio, Óxido de Zinco e Silício. O alinhamento por DEP associado à montagem capilar mostrou-se capaz de alinhar milhares de nanofios de uma só vez com uma eficiência de 80 a 90 por cento, o que é de extremo interesse para uso industrial e aplicações práticas da nanotecnologia. Com essa técnica foi também possível alinhar nanofios diferentes em um mesmo substrato, além de termos sido capazes de alinhar os fios não só paralelamente aos eletrodos, como também alinhá-los em ângulos controlados e bem definidos com relação aos mesmos eletrodos. Este recurso é uma outra possibilidade para aplicações em dispositivos a base de nanofios.

Entre os nanofios contactados por meio de litografia eletrônica, no CBPF, foram contactados os nanofios ferromagnéticos de Cobalto. Estes, por sua vez, foram crescidos por meio da técnica de eletrodeposição, a qual se apresenta muito interessante por ser bastante eficiente para o crescimento das nanoestruturas unidimensionais e, principalmente, muito econômica em relação a outras técnicas, o que lhe confere papel de destaque em aplicações práticas e industriais de larga escala. Foram crescidos nanofios de Cobalto utilizando-se soluções de diferentes pHs para a eletrodeposição. Foi dada continuidade a estudos prévios, tendo sido estudada como a cristalinidade dos nanofios influenciava as medidas de transporte. Por caracterização estrutural pôde-se observar uma maior quantidade de grãos em nanofios crescidos em pH 2,65 do que em fios de pH 6. Isso explica o aumento da resistência a temperaturas inferiores a 20K para os nanofios de 2,65.

Uma parte fundamental da fabricação de dispositivos nanoestruturados recai sobre as interfaces dos contatos presentes nos respectivos dispositivos. De forma mais específica, no caso de dispositivos a base de nanofios, quando muito resistivos os contatos nos impedem de observar os efeitos esperados dos nanofios. Parte do escopo desta tese dedicou-se ao estudo das interfaces e dos contatos entre nanofios de uma forma geral e em montagens do tipo válvulas de spin locais. Estudos do contato direto entre nanofios foram feitos através de medidas do tipo Kelvin Cross.

Valores da altura da barreira Schottky para nanofios de Si tipo n e tipo p silicidados com Pt e Ni foram encontrados menores que os valores para o mesmo material em formato bulk. Foi possível mostrar a dependência exponencial da resistência Schottky em relação

à temperatura. No caso de nanofios de Si dopados com fósforo e silicidados por Ni, houve a observação de um estado off na temperatura de 200K, possuindo uma altura de barreira dez vezes menor do que os não dopados silicidados também com Ni, demonstrando uma menor resistência de contato e um aumento relativo no número de portadores de carga. Para nanofios de InAs a barreira Schottky se mostrou imperceptível, de forma que o resultado obtido foi atribuído somente ao fio, não tendo sido camuflado pela presença da barreira. Medidas de transporte eletrônico foram feitas com nanofios de ZnO, através dos quais pôde-se verificar que os mesmos eram do tipo p.

Além dos nanofios de cobalto foram também contactados por litografia eletrônica os nanofios semicondutores, com o objetivo de fabricar as válvulas de spin. Houve também a fabricação de válvulas de spin a partir dos nanofios já contactados através da técnica de alinhamento por meio da DEP. Através da caracterização da interface $Co/SiO_2/Si/SiO_2/Co$ foi constatado que nanofios com espessura menor de SiO_2 (estes nanofios sofreram ataque de HF com o objetivo de limpar a interface) obtiveram uma barreira Schottky na interface menor do que aqueles com espessura maior. Para a altura da barreira no caso de espessura mais larga de SiO_2 foi obtido um valor comparável ao do material na forma bulk.

Foram fabricados transistores de efeito de campo (FETs) a base de nanofios semicondutores de Si e InAs em ambas as configurações: top-gate e back-gate. As medidas realizadas vieram a confirmar que o método de alinhamento não afeta as características eletrônicas do dispositivo final. Em ambas as configurações pôde-se verificar a natureza dos portadores de carga: Si foi encontrado como sendo do tipo p e InAs como do tipo n. Através da configuração back-gate para nanofios de Si foi obtida uma razão I_{on}/I_{off} de aproximadamente $4{,}5.10^4$ e a mobilidade encontrada teve o valor de 250 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, enquanto que para fios de InAs a razão encontrada foi aproximadamente 1.10^3 e para a mobilidade o resultado obtido foi de 1450 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$. Para a configuração top-gate foram encontrados para nanofios de Si uma razão I_{on}/I_{off} de aproximadamente 100 e uma mobilidade de 1 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$.

Os sensores fabricados a partir de nanofios cobriram a detecção de gases, humidade e luminosidade. Foi constatada a eficiência de fios de ZnO para a detecção de luminosidade

ao aplicarmos diferentes intensidades de luz branca. Por outro lado os fios InAs e Si se mostram eficientes para as detecções de humidade e NO_2 gasoso. As sensibilidades encontradas para estes nanofios foi, respectivamente, 29% para Si e 80% para InAs. A concentração de dióxido de nitrogênio usada para ambos os casos foi de 100ppm. Pôde-se observar que as medidas de back-gate para nanofios de InAs foram alteradas devido à humidade do ar.

Atualmente temos como perspectivas estudar mais a fundo os contatos entre nanofios pela técnica de Kelvin Cross e pesquisar com profundidade os efeitos de válvulas de spin em nanofios semicondutores conectados por materiais ferromagnéticos. Esta tese uniu experiências profissionais e pessoais de grande valor, unindo a beleza de uma área nova e em grande crescimento, perpassando diversas vias científicas e tecnológicas, à uma rede humana completa e extremamente fértil.

Referências Bibliográficas

[1] Maéva Collet, Sven Salomon, Naiara Yohanna Klein, Florent Seichepine, Christophe Vieu, Liviu Nicu, and Guilhem Larrieu. Large-scale assembly of single nanowires through capillary-assisted dielectrophoresis. *Advanced Materials*, 27(7):1268–1273, 2015.

[2] T.L. Wade and J.-E. Wegrowe. Template synthesis of nanomaterials. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 29(1):3–22, 2005.

[3] R. A. Silva, T. S. Machado, G. Cernicchiaro, A. P. Guimarães, and L. C. Sampaio. Magnetoresistance and magnetization reversal of single co nanowires. *Phys. Rev. B*, 79(13):134434, Apr 2009.

[4] G.E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *Proceedings of the IEEE*, 86(1), Jan 1998.

[5] Roadmap de 2004 da itrs. 2004.

[6] E. O. Kane. Band structure of silicon from an adjusted heine-abarenkov calculation. *Phys. Rev.*, 146:558–567, Jun 1966.

[7] D. H. Reich, M. Tanase, A. Hultgren, L. A. Bauer, C. S. Chen, and G. J. Meyer. Biological applications of multifunctional magnetic nanowires (invited). *Journal of Applied Physics*, 93(10):7275–7280, 2003.

[8] Helin Niu, Qianwang Chen, Hongfei Zhu, Yushun Lin, and Xing Zhang. Magnetic field-induced growth and self-assembly of cobalt nanocrystallites. *J. Mater. Chem.*, 13:1803–1805, 2003.

[9] Xuebo Cao, Yi Xie, Fei Yu, Zhengyu Yao, and Lingying Li. Magnetic force driven orientation of co23b10 arrays inspired by magnetotactic bacteria. *J. Mater. Chem.*, 13:893–896, 2003.

[10] H. Chik and J.M. Xu. Nanometric superlattices: non-lithographic fabrication, materials, and prospects. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 43(4):103 – 138, 2004.

[11] J. M. García, A. Asenjo, J. Velázquez, D. García, M. Vázquez, P. Aranda, and E. Ruiz-Hitzky. Magnetic behavior of an array of cobalt nanowires. *Journal of Applied Physics*, 85(8):5480–5482, 1999.

[12] X.Y Yuan, G.S Wu, T Xie, B.Y Geng, Y Lin, G.W Meng, and L.D Zhang. Autocatalyzed template fabrication and magnetic study of coxfexp nanowire arrays. *Solid State Sciences*, 6(7):735 – 738, 2004.

[13] G. Van Tendeloo L. Cagnon C. Bougerol J. Verbeeck, O. I. Lebedev and G. Tourillon. Fe and co nanowires and nanotubes synthesized by template electrodeposition: A hrtem and eels study. *Journal of Electrochemical Society*, 150:468–E–471–E, 2003.

[14] G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Choi, H. Hofmeister, and U. Gösele. Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays. *Journal of Applied Physics*, 91(5):3243–3247, 2002.

[15] Tobias Hanrath, , and Brian A. Korgel. Nucleation and growth of germanium nanowires seeded by organic monolayer-coated gold nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 124(7):1424–1429, 2002. PMID: 11841311.

[16] Sébastien Plissard, Kimberly A Dick, Guilhem Larrieu, Sylvie Godey, Ahmed Addad, Xavier Wallart, and Philippe Caroff. Gold-free growth of gaas nanowires on silicon: arrays and polytypism. *Nanotechnology*, 21(38):385602, 2010.

[17] Russell et al. Ultrahigh-density nanowire arrays grown in self-assembled diblock copolymer templates. *Science*, 290:5499–2126, 2000.

[18] Andrea Tao, Franklin Kim, Christian Hess, Joshua Goldberger, Rongrui He, Yugang Sun, Younan Xia, and Peidong Yang. Langmuir-blodgett silver nanowire monolayers for molecular sensing using surface-enhanced raman spectroscopy. *Nano Letters*, 3(9):1229–1233, 2003.

[19] Yu Huang, Xiangfeng Duan, Qingqiao Wei, and Charles M. Lieber. Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks. *Science*, 291(5504):630–633, 2001.

[20] L. M. Cao, Z. Zhang, L. L. Sun, C. X. Gao, M. He, Y. Q. Wang, Y. C. Li, X. Y. Zhang, G. Li, J. Zhang, and W. K. Wang. Well-aligned boron nanowire arrays. *Advanced Materials*, 13(22):1701–1704, 2001.

[21] C. Z. Li, H. X. He, A. Bogozi, J. S. Bunch, and N. J. Tao. Molecular detection based on conductance quantization of nanowires. *Applied Physics Letters*, 76(10):1333–1335, 2000.

[22] Frédéric Favier, Erich C. Walter, Michael P. Zach, Thorsten Benter, and Reginald M. Penner. Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays. *Science*, 293(5538):2227–2231, 2001.

[23] Yi Cui, Qingqiao Wei, Hongkun Park, and Charles M. Lieber. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science*, 293(5533):1289–1292, 2001.

[24] Matt Law, Hannes Kind, Benjamin Messer, Franklin Kim, and Peidong Yang. Photochemical sensing of no2 with sno2 nanoribbon nanosensors at room temperature. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(13):2405–2408, 2002.

[25] Song Han, Wu Jin, Daihua Zhang, Tao Tang, Chao Li, Xiaolei Liu, Zuqin Liu, Bo Lei, and Chongwu Zhou. Photoconduction studies on gan nanowire transistors under {UV} and polarized {UV} illumination. *Chemical Physics Letters*, 389(1â3):176 – 180, 2004.

[26] Hannes Kind, Haoquan Yan, Benjamin Messer, Matthew Law, Peidong Yang, et al. Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches. *Advanced materials*, 14(2):158, 2002.

[27] Tianyou Zhai, Xiaosheng Fang, Meiyong Liao, Xijin Xu, Liang Li, Baodan Liu, Yasuo Koide, Ying Ma, Jiannian Yao, Yoshio Bando, and Dmitri Golberg. Fabrication of high-quality in2se3 nanowire arrays toward high-performance visible-light photodetectors. *ACS Nano*, 4(3):1596–1602, 2010. PMID: 20146437.

[28] Qin Kuang, Changshi Lao, Zhong Lin Wang, Zhaoxiong Xie, and Lansun Zheng. High-sensitivity humidity sensor based on a single sno2 nanowire. *Journal of the American Chemical Society*, 129(19):6070–6071, 2007. PMID: 17458965.

[29] Yongsheng Zhang, Ke Yu, Desheng Jiang, Ziqiang Zhu, Haoran Geng, and Laiqiang Luo. Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor. *Applied Surface Science*, 242(1â2):212 – 217, 2005.

[30] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri. Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers. *Phys. Rev. B*, 43:1297–1300, Jan 1991.

[31] Eiichi Hirota, Hirosi Sakakima, and Koichiro Inomata. Magnetic random access memory (mram). In *Giant Magneto-Resistance Devices*, volume 40 of *Springer Series in Surface Sciences*, pages 135–157. Springer Berlin Heidelberg, 2002.

[32] Stuart S.P. Parkin. Spintronic materials and devices: past, present and future! In *Electron Devices Meeting, 2004. IEDM Technical Digest. IEEE International*, pages 903–906, Dec 2004.

[33] S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, and H. Munekata. Ferromagnetic order induced by photogenerated carriers in magnetic iii-v semiconductor heterostructures of (in,mn)as/gasb. *Phys. Rev. Lett.*, 78:4617–4620, Jun 1997.

[34] H. Boukari, P. Kossacki, M. Bertolini, D. Ferrand, J. Cibert, S. Tatarenko, A. Wasiela, J. A. Gaj, and T. Dietl. Light and electric field control of ferromagnetism in magnetic quantum structures. *Phys. Rev. Lett.*, 88:207204, May 2002.

[35] A. Oiwa, Y. Mitsumori, R. Moriya, T. Słupinski, and H. Munekata. Effect of optical spin injection on ferromagnetically coupled mn spins in the iii-v magnetic alloy semiconductor (ga, mn)As. *Phys. Rev. Lett.*, 88:137202, Mar 2002.

[36] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani. Electric-field control of ferromagnetism. *Nature*, 408(6815):944–946, 12 2000.

[37] J. H. Park, K. Nishmura, M. Inoue, D. H. Lee, and J. K. Cho. Effects of groove depth and patterned permalloy film on magnetization switching of lpe-garnet pixels for use in magneto-optic spatial light modulators. *Journal of Applied Physics*, 91(10):7014–7016, 2002.

[38] Gary A. Prinz. Spin-polarized transport. *Print edition*, 48(4):58–63, 1995.

[39] Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S. Das Sarma. Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.*, 76:323–410, Apr 2004.

[40] S. Heedt, C. Morgan, K. Weis, D. E. Bürgler, R. Calarco, H. Hardtdegen, D. Grützmacher, and Th. Schäpers. Electrical spin injection into inn semiconductor nanowires. *Nano Letters*, 12(9):4437–4443, 2012. PMID: 22889199.

[41] Jianshi Tang, Chiu-Yen Wang, Faxian Xiu, Murong Lang, Li-Wei Chu, Cho-Jen Tsai, Yu-Lun Chueh, Lih-Juann Chen, and Kang L. Wang. Oxide-confined formation of germanium nanowire heterostructures for high-performance transistors. *ACS Nano*, 5(7):6008–6015, 2011. PMID: 21699197.

[42] F. A. Zwanenburg, D. W. van der Mast, H. B. Heersche, L. P. Kouwenhoven, and E. P. A. M. Bakkers. Electric field control of magnetoresistance in inp nanowires with ferromagnetic contacts. *Nano Letters*, 9(7):2704–2709, 2009. PMID: 19537736.

[43] A. G. Mal'shukov and K. A. Chao. Waveguide diffusion modes and slowdown of d'yakonov-perel' spin relaxation in narrow two-dimensional semiconductor channels. *Phys. Rev. B*, 61:R2413–R2416, Jan 2000.

[44] En-Shao Liu, Junghyo Nah, Kamran M. Varahramyan, and Emanuel Tutuc. Lateral spin injection in germanium nanowires. *Nano Letters*, 10(9):3297–3301, 2010. PMID: 20707379.

[45] Jie Xiang, Wei Lu, Yongjie Hu, Yue Wu, Hao Yan, and Charles M. Lieber. Ge/si nanowire heterostructures as high-performance field-effect transistors. *Nature*, 441(7092):489–493, 05 2006.

[46] Zhiyong Fan, Dawei Wang, Pai-Chun Chang, Wei-Yu Tseng, and Jia G. Lu. Zno nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property. *Applied Physics Letters*, 85(24):5923–5925, 2004.

[47] G. Zheng, W. Lu, S. Jin, and C.?M. Lieber. Synthesis and fabrication of high-performance n-type silicon nanowire transistors. *Advanced Materials*, 16(21):1890–1893, 2004.

[48] Emmanuel Dubois and Guilhem Larrieu. Measurement of low schottky barrier heights applied to metallic source-drain metal oxide semiconductor field effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 96(1):729–737, 2004.

[49] C. Schönenberger, B. M. I. van der Zande, L. G. J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Krüger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, and U. Staufer. Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes:â electrochemistry and morphology. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(28):5497–5505, 1997.

[50] P. R. Evans, G. Yi, and W. Schwarzacher. Current perpendicular to plane giant magnetoresistance of multilayered nanowires electrodeposited in anodic aluminum oxide membranes. *Applied Physics Letters*, 76(4):481–483, 2000.

[51] A. Saedi and M. Ghorbani. Electrodeposition of ni-fe-co alloy nanowire in modified {AAO} template. *Materials Chemistry and Physics*, 91:417 – 423, 2005.

[52] Dmitri Routkevitch, Terry Bigioni , Martin Moskovits , and Jing Ming Xu. Electrochemical fabrication of cds nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(33):14037–14047, 1996.

[53] Qingtao Wang, Guanzhong Wang, Bo Xu, Jiansheng Jie, Xinhai Han, Gongpu Li, Qingshan Li, and J.G. Hou. Non-aqueous cathodic electrodeposition of large-scale uniform zno nanowire arrays embedded in anodic alumina membrane. *Materials Letters*, 59(11):1378 – 1382, 2005.

[54] A. J. Yin, J. Li, W. Jian, A. J. Bennett, and J. M. Xu. Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition. *Applied Physics Letters*, 79(7):1039–1041, 2001.

[55] André Avelino Pasa and Maximiliano Luis Munford. Electrodeposition. *Encyclopedia of Chemical Processing*, pages 821–832, 2005.

[56] Pai-Chun Chang, Zhiyong Fan, Dawei Wang, Wei-Yu Tseng, Wen-An Chiou, Juan Hong, and Jia G. Lu. Zno nanowires synthesized by vapor trapping cvd method. *Chemistry of Materials*, 16(24):5133–5137, 2004.

[57] Qian-Gang Fu, He-Jun Li, Xiao-Hong Shi, Ke-Zhi Li, Jian Wei, and Zhi-Biao Hu. Synthesis of silicon carbide nanowires by {CVD} without using a metallic catalyst. *Materials Chemistry and Physics*, 100(1):108 – 111, 2006.

[58] J.C. Wang, S.Q. Feng, and D.P. Yu. High-quality gan nanowires synthesized using a cvd approach. *Applied Physics A*, 75(6):691–693, 2002.

[59] J. Konrad, S. Zaefferer, and D. Raabe. Investigation of orientation gradients around a hard laves particle in a warm-rolled fe3al-based alloy using a 3d ebsd-fib technique. *Acta Materialia*, 54(5):1369–1380, 2006.

[60] http://www.micromagazine.com/archive/02/07/rampf.html.

[61] https://www.laas.fr.

[62] M. Yasaka. X-ray thin-film measurement techniques. *The Rigaku Journal*, 26(2), 2010.

[63] http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm.

[64] David B. Williams and C. Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science*. Springer, 1996.

[65] http://commons.wikimedia.org/wiki/file:electron_microscope.png.

[66] Marcos Farina. *Uma Introdução à Microscopia Eletrônica de Transmissão*. Livraria da Física, 2010.

[67] Michal Darques, Armando Encinas, Laurent Vila, and Luc Piraux. Controlled changes in the microstructure and magnetic anisotropy in arrays of electrodeposited co nanowires induced by the solution ph. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(10):1411, 2004.

[68] X.S Peng, J Zhang, X.F Wang, Y.W Wang, L.X Zhao, G.W Meng, and L.D Zhang. Synthesis of highly ordered cdse nanowire arrays embedded in anodic alumina membrane by electrodeposition in ammonia alkaline solution. *Chemical Physics Letters*, 343(5â6):470 – 474, 2001.

[69] Michaël Darques, Armando Encinas, Laurent Vila, and Luc Piraux. Tailoring of the c -axis orientation and magnetic anisotropy in electrodeposited co nanowires. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(22):S2279, 2004.

[70] M. I. Irshad, F. Ahmad, and N. M. Mohamed. A review on nanowires as an alternative high density magnetic storage media. *AIP Conference Proceedings*, 1482(1):625–632, 2012.

[71] B D Terris and T Thomson. Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(12):R199, 2005.

[72] S G Yang, H Zhu, G Ni, D L Yu, S L Tang, and Y W Du. A study of cobalt nanowire arrays. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(19):2388, 2000.

[73] T. M. Whitney, P. C. Searson, J. S. Jiang, and C. L. Chien. Fabrication and Magnetic Properties of Arrays of Metallic Nanowires. *Science*, 261(5126):1316–1319, 1993.

[74] L. Philippe, B. Cousin, Zhao Wang, D. F. Zhang, and J. Michler. Mass density of individual cobalt nanowires. *Applied Physics Letters*, 96(5):051903, 2010.

[75] M. Darques, L. Piraux, A. Encinas, P. Bayle-Guillemaud, A. Popa, and U. Ebels. Electrochemical control and selection of the structural and magnetic properties of cobalt nanowires. *Applied Physics Letters*, 86(7):072508, 2005.

[76] Y. Henry, K. Ounadjela, L. Piraux, S. Dubois, J.-M. George, and J.-L. Duvail. Magnetic anisotropy and domain patterns in electrodeposited cobalt nanowires. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 20:35–54, 2001. 10.1007/s100510170283.

[77] Maéva Collet. *Manipulation et adressage grande échelle de nanofils semiconducteurs pour la réalisation de nanosystèmes Innovants*. PhD thesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III, France, 2013.

[78] Yue Wu, Jie Xiang, Chen Yang, Wei Lu, and Charles M. Lieber. Single-crystal metallic nanowires and metal/semiconductor nanowire heterostructures. *Nature*, 430(6995):61–65, 07 2004.

[79] Walter M. Weber, Lutz Geelhaar , Andrew P. Graham , Eugen Unger, Georg S. Duesberg, Maik Liebau, Werner Pamler, Caroline Chèze , Henning Riechert, Paolo Lugli, and Franz Kreupl. Silicon-nanowire transistors with intruded nickel-silicide contacts. *Nano Letters*, 6(12):2660–2666, 2006. PMID: 17163684.

[80] Shadi A Dayeh, David PR Aplin, Xiaotian Zhou, Paul KL Yu, Edward T Yu, and Deli Wang. High electron mobility inas nanowire field-effect transistors. *small*, 3(2):326–332, 2007.

[81] Kihyun Keem, Dong-Young Jeong, Sangsig Kim, Moon-Sook Lee, In-Seok Yeo, U-In Chung, and Joo-Tae Moon. Fabrication and device characterization of omega-

shaped-gate zno nanowire field-effect transistors. *Nano Letters*, 6(7):1454–1458, 2006. PMID: 16834428.

[82] Jinichiro Noborisaka, Takuya Sato, Junichi Motohisa, Shinjiro Hara, Katsuhiro Tomioka, and Takashi Fukui. Electrical characterizations of ingaas nanowire-top-gate field-effect transistors by selective-area metal organic vapor phase epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(11R):7562, 2007.

[83] En-Shao Liu, Junghyo Nah, Kamran M. Varahramyan, and Emanuel Tutuc. Lateral spin injection in germanium nanowires. *Nano Letters*, 10(9):3297–3301, 2010. PMID: 20707379.

[84] T. Sasaki, T. Oikawa, T. Suzuki, M. Shiraishi, Y. Suzuki, and K. Noguchi. Local and non-local magnetoresistance with spin precession in highly doped si. *Applied Physics Letters*, 98(26):–, 2011.

[85] Y. Fukuma, L. Wang, H. Idzuchi, and Y. Otani. Enhanced spin accumulation obtained by inserting low-resistance mgo interface in metallic lateral spin valves. *Applied Physics Letters*, 97(1):–, 2010.

[86] Tetsuya Uemura, Takafumi Akiho, Masanobu Harada, Ken-ichi Matsuda, and Masafumi Yamamoto. Non-local detection of spin-polarized electrons at room temperature in co50fe50/gaas schottky tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 99(8):–, 2011.

[87] S. M. Sze and Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley Interscience, 2007.

[88] Nicolas Reckinger, Xiaohui Tang (åææ§), Emmanuel Dubois, Guilhem Larrieu, Denis Flandre, Jean-Pierre Raskin, and Aryan Afzalian. Low temperature tunneling current enhancement in silicide/si schottky contacts with nanoscale barrier width. *Applied Physics Letters*, 98(11):–, 2011.

[89] G. Larrieu and X.-L. Han. Vertical nanowire array-based field effect transistors for ultimate scaling. *Nanoscale*, 5:2437–2441, 2013.

[90] Weiyi Wang, Yanwen Liu, Lei Tang, Yibo Jin, Tongtong Zhao, and Faxian Xiu. Controllable schottky barriers between mos2 and permalloy. *Sci. Rep.*, 4, 2014.

[91] Yi Cui, Zhaohui Zhong , Deli Wang , Wayne U. Wang , , and Charles M. Lieber. High performance silicon nanowire field effect transistors. *Nano Letters*, 3(2):149–152, 2003.

[92] K. Byon, D. Tham, J. E. Fischer, and A. T. Johnson. Systematic study of contact annealing: Ambipolar silicon nanowire transistor with improved performance. *Applied Physics Letters*, 90(14), 2007.

[93] Shixiong Zhang, Shadi A. Dayeh, Yan Li, Scott A. Crooker, Darryl L. Smith, and S. T. Picraux. Electrical spin injection and detection in silicon nanowires through oxide tunnel barriers. *Nano Letters*, 13(2):430–435, 2013. PMID: 23324028.

[94] Jean Tarun, Shaoyun Huang, Yasuhiro Fukuma, Hiroshi Idzuchi, YoshiChika Otani, Naoki Fukata, Koji Ishibashi, and Shunri Oda. Demonstration of spin valve effects in silicon nanowires. *Journal of Applied Physics*, 109(7), 2011.

[95] N. Stavitski, J.H. Klootwijk, H.W. van Zeijl, A.Y. Kovalgin, and R.A.M. Wolters. Cross-bridge kelvin resistor structures for reliable measurement of low contact resistances and contact interface characterization. *Semiconductor Manufacturing, IEEE Transactions on*, 22(1):146–152, Feb 2009.

[96] H. Langfischer and E. Bertagnolli. Focused ion beam prepared contacts of tungsten to silicon characterized by a cross-bridge kelvin resistor approach. *Journal of Applied Physics*, 93(9), 2003.

[97] W.M. Loh, S.E. Swirhun, E. Crabbe, K. Saraswat, and R.M. Swanson. An accurate method to extract specific contact resistivity using cross-bridge kelvin resistors. *Electron Device Letters, IEEE*, 6(9):441–443, Sep 1985.

[98] R. L. Graham, G. B. Alers, T. Mountsier, N. Shamma, S. Dhuey, S. Cabrini, R. H. Geiss, D. T. Read, and S. Peddeti. Resistivity dominated by surface scattering

in sub-50 nm cu wires. *Applied Physics Letters*, 96(4):042116 –042116–3, January 2010.

[99] Naiara Yohanna Klein. Nanofios de co: Fabricação, análise estrutural e medidas de transporte eletrônico. Master's thesis, CBPF, Rio de Janeiro, 2010.

[100] A. Vaz, M. da Silva, J. Leon, S. Moshkalev, and J. Swart. Platinum thin films deposited on silicon oxide by focused ion beam: characterization and application. *Journal of Materials Science*, 43:3429–3434, 2008. 10.1007/s10853-007-2402-3.

[101] http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html.

Large-Scale Assembly of Single Nanowires through Capillary-Assisted Dielectrophoresis

*Maéva Collet, Sven Salomon, Naiara Yohanna Klein, Florent Seichepine, Christophe Vieu, Liviu Nicu, and Guilhem Larrieu**

Semiconducting nanowires (NWs) are 3D nanoscale building blocks with promising applications in, for example, field-effect transistors (FETs),[1,2] biosensors,[3,4] and optoelectronic components.[5,6] The fabrication of semiconducting NWs, synthesized by a bottom-up approach, has made impressive progress toward providing high-quality nanostructures made in tunable materials and heterostructures.[7] However, postgrowth NW manipulation and positioning through a generic, large-scale alignment method remains a challenge[8] in envisioning NW-based devices as credible commercial products. Different techniques, such as Langmuir–Blodgett deposition, dry transfer printing, and capillary force assembly,[9] have been proposed. However, these methods cannot easily accomplish single-NW alignment and precise positioning[10–12] without a certain degree of fabrication complexity,[13] or the use of high-resolution patterning technique (electron-beam lithography)[14] that is time-consuming and cost-ineffective, making the process difficult to adapt batch fabrication. Because of its potential to overcome these limitations, dielectrophoretic (DEP) assembly is receiving increasing attention. Smith et al.[15] showed that a nonuniform electric field applied between interdigitated electrodes can induce significant polarization of dielectric nanostructures. The resulting DEP force allows the NWs moving in the solution to overcome other forces (e.g., hydrodynamic drag, gravity, electrothermal, intraparticle, and surface–particle adhesive forces)[16] and to localize on the electrodes at specific predefined locations. More recent studies[17–20] have advanced the DEP technique by improving both physical understanding[19,20] and yield.[17,18] However, some key issues remains to be managed in a simple way, in terms of: (i) improving the NW concentration in the DEP-attracting region, and (ii) controlling the hydrodynamic forces exerted on the NWs while the solvent is dried.

One straightforward solution consists of delivering the NW solution directly to the DEP chip, and then applying the appropriate voltage signal before blow-drying with nitrogen. However, this method yields poor results because the NWs can move away from their initial-trapped positions during blow-drying. Increasing the applied voltage can circumvent this drawback by increasing the attraction of NWs to the surface; unfortunately, this process can cause multiple NWs to adhere to same connecting site. Freer et al.[18] addressed these drawbacks by coupling DEP with flow-assisted alignment, demonstrating very impressive yield. However, this approach requires a complex fluidic cell coupled with precise control of the flow rate, which is difficult to implement at wafer scale.

In this communication, we report an innovative, affordable approach that combines the dielectrophoresis phenomenon and capillary assembly to align thousands of single NWs at specific locations at large scale. We detail the technique and provide a theoretical framework for assembling and separating multimaterial nanostructures, as well as for fabricating more complex architectures of assembled NWs.

A brief summary of the technique is as follows. NWs entering the DEP force field will be attracted to precise locations between the DEP electrodes and must maintain their positions when the liquid solution is removed. To control the effects linked to this critical step, we coupled DEP with capillary assembly,[21] which involves dragging the liquid meniscus of the NW solution on top of the substrate, with a controlled velocity and temperature (**Figure 1**a). The assembly occurs at the three-phase contact line (Figure 1b); while the liquid is evaporating, convective flow is created inside the solution, which locally increases the NW concentration at the liquid front. After the NW is trapped by the DEP forces, the thin film of liquid around the NW evaporates, and the capillary forces fix the NWs at the surface. Thus, our procedure combines these well-described phenomena with the DEP force to improve the capture efficiency of each DEP site, the alignment of NWs and their precise location (Figure 1c).

Silicon NWs (diameter ≈50 nm, length ≈4–5 µm), grown by the Au-catalyzed vapor–liquid–solid (VLS) technique (see Experimental Section), were suspended in a solution of 80% isopropyl alcohol (IPA) and 20% deionized water to control meniscus formation (see Experimental Section). A 20 µL droplet of solution was injected between the moving substrate and the fixed glass slide. Metallic DEP electrodes were previously structured on a

Dr. M. Collet,[+] Dr. S. Salomon,[†] N. Y. Klein, Dr. F. Seichepine,[‡] Prof. C. Vieu, Dr. L. Nicu, Dr. G. Larrieu
CNRS, LAAS
7 avenue du colonel Roche F-31400, Toulouse, France
E-mail: glarrieu@laas.fr
Dr. M. Collet, Dr. S. Salomon, N. Y. Klein, Dr. F. Seichepine, Dr. L. Nicu, Dr. G. Larrieu
Univ de Toulouse, LAAS
F-31400, Toulouse, France
N. Y. Klein
CBPF, Rua Doutor Xavier Sigaud
150 - Urca, Rio de Janeiro 22290-180, Brazil
Prof. C. Vieu
Univ de Toulouse, INSA, LAAS
F-31400, Toulouse, France
[+]Present address: IUT Toulon VAR, Toulon, France
[†]Present address: CEA Tech, Toulouse, France
[‡]Present address: Frey Initiative Research Unit, RIKEN QBiC, Kobe, Japan

DOI: 10.1002/adma.201403039

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

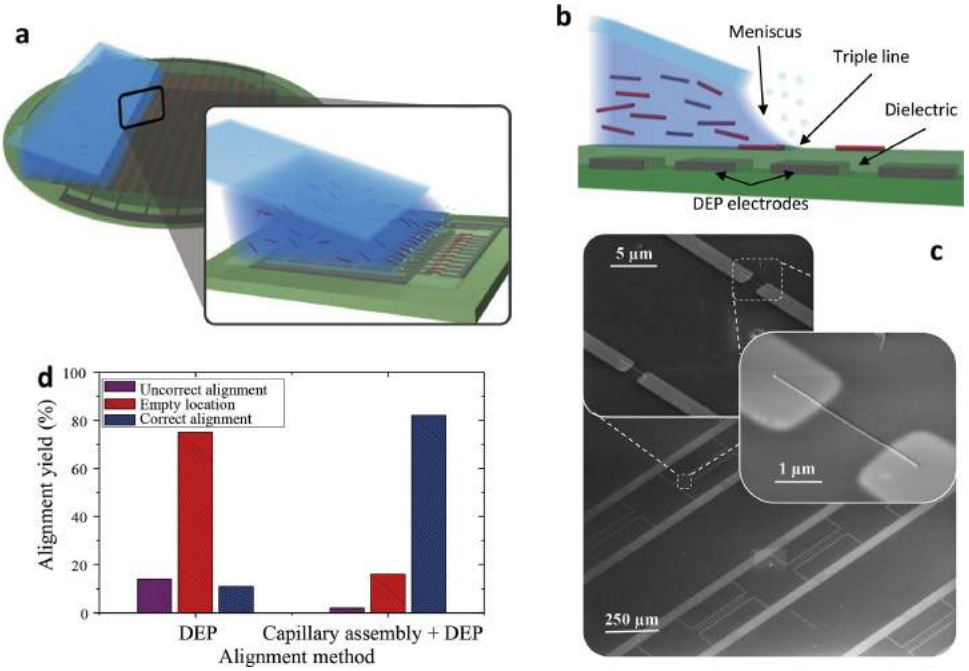

Figure 1. Capillary-assisted dielectrophoresis technique for wafer-scale assembly of single NWs. a) 3D view of the assembly setup at wafer scale that couples capillary assembly with DEP-interdigitated electrodes. b) Schematic cross-sectional view of the liquid meniscus (triple line) at the evaporation front on the buried DEP electrodes. c) Large-scale assembly of single NWs, shown by tilted SEM images at small, medium, and high magnification. d) Comparing the capture yield of DEP alone and coupled with convective assembly.

6 in. Si wafer. They were electrically isolated from the surface by a planarizing dielectric layer that was deposited by spin-on glass (see Experimental Section). In this work, the DEP interelectrode gaps were maintained constant (≈0.75 of the NW length[22]) to apply the maximum DEP force to the NWs.

A sinusoidal voltage signal of 3.2 V_{pp} at 50 kHz was applied between the DEP electrodes. The voltage value had to be sufficiently large to initiate assembly, but not so high to avoid any dielectric breakdown. Under these optimized conditions, we localized aligned NWs in 81% of the specific identified spots (>500 sites), as illustrated in Figure 1c and in Figure S1 (Supporting Information). Coupling dielectrophoresis with convective assembly resulted in a fivefold improvement in the capture efficiency of the technique (Figure 1d). This capture yield is good, considering that the 5 µm NWs are relatively short (higher yields have been obtained[18] with longer NWs). The capture yield is not limited by the combined assembly approach, but rather by the purity of the NW solution. The DEP electrodes tended to capture small particles instead of NWs (see Figure S2, Supporting Information), indicating that purification[23] of the NW solution would lead to an even higher rate of success.

The maximum capture efficiency for undoped silicon nanowires (Si NWs) (**Figure 2**a) was obtained with a specific DEP frequency of 50 kHz. For a better understanding of the underlying mechanisms, the DEP force exerted on a particle can be approximated by the analytical expression[24]

$$\vec{F}_{\mathrm{DEP}} = \Gamma \varepsilon_{\mathrm{m}} \mathrm{Re}[\mathrm{K}(\omega)] \nabla \vec{E}^2 \tag{1}$$

where Γ is a geometric constant that depends on the shape and volume of the considered nanoparticle, ε_{m} is the permittivity of the medium, $\nabla \vec{E}^2$ is the gradient of the square modulus of the electric field, and $\mathrm{K}(\omega)$ is the Clausius–Mossotti factor, which is a function of the angular frequency of the applied field ω and the respective permittivity and conductivity of the medium ($\varepsilon_{\mathrm{m}}, \sigma_{\mathrm{m}}$) and the NWs ($\varepsilon_{\mathrm{p}}, \sigma_{\mathrm{p}}$).

We used short NWs (3–5 µm in length) to focus our study on the scale-up and integration processes, even though the lower DEP force on shorter NWs makes this process more difficult. Unlike an isotropic spherical particle, NWs are considered to be 1D structures because of their high aspect ratio. Consequently, their polarization varies depending on their original orientation with respect to the electric field gradient. Thus, the Clausius–Mossotti factor $\mathrm{K}(\omega)$ can be expressed along the long and short axes of the NWs,[17] as in Equations (2) and (3).

$$\mathrm{Re}[\mathrm{K}_{\mathrm{long\ axis}}(\omega)] = \frac{\omega^2 \varepsilon_{\mathrm{m}} (\varepsilon_{\mathrm{p}} - \varepsilon_{\mathrm{m}}) - \sigma_{\mathrm{m}} (\sigma_{\mathrm{m}} - \sigma_{\mathrm{p}})}{\omega^2 \varepsilon_{\mathrm{m}}^2 + \sigma_{\mathrm{m}}^2} \tag{2}$$

$$\mathrm{Re}[\mathrm{K}_{\mathrm{short\ axis}}(\omega)] = 2 \cdot \frac{\omega^2 (\varepsilon_{\mathrm{p}}^2 - \varepsilon_{\mathrm{m}}^2) + \sigma_{\mathrm{p}}^2 - \sigma_{\mathrm{m}}^2}{\omega^2 (\varepsilon_{\mathrm{p}} + \varepsilon_{\mathrm{m}})^2 + (\sigma_{\mathrm{p}} + \sigma_{\mathrm{m}})^2} \tag{3}$$

Figure 2a shows the variation of these two contributions as a function of the DEP signal frequency. In the case of undoped Si NWs, the optimum frequency of capture (F_{cap}) was obtained at 50 kHz, leading to the following empiric tradeoff between the contributions of the short and long axes:

$$\mathrm{Re}[\mathrm{K}_{\mathrm{long\ axis}}(\omega)] \approx 3000 \mathrm{Re}[\mathrm{K}_{\mathrm{short\ axis}}(\omega)] \tag{4}$$

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
Adv. Mater. **2014**,
DOI: 10.1002/adma.201403039

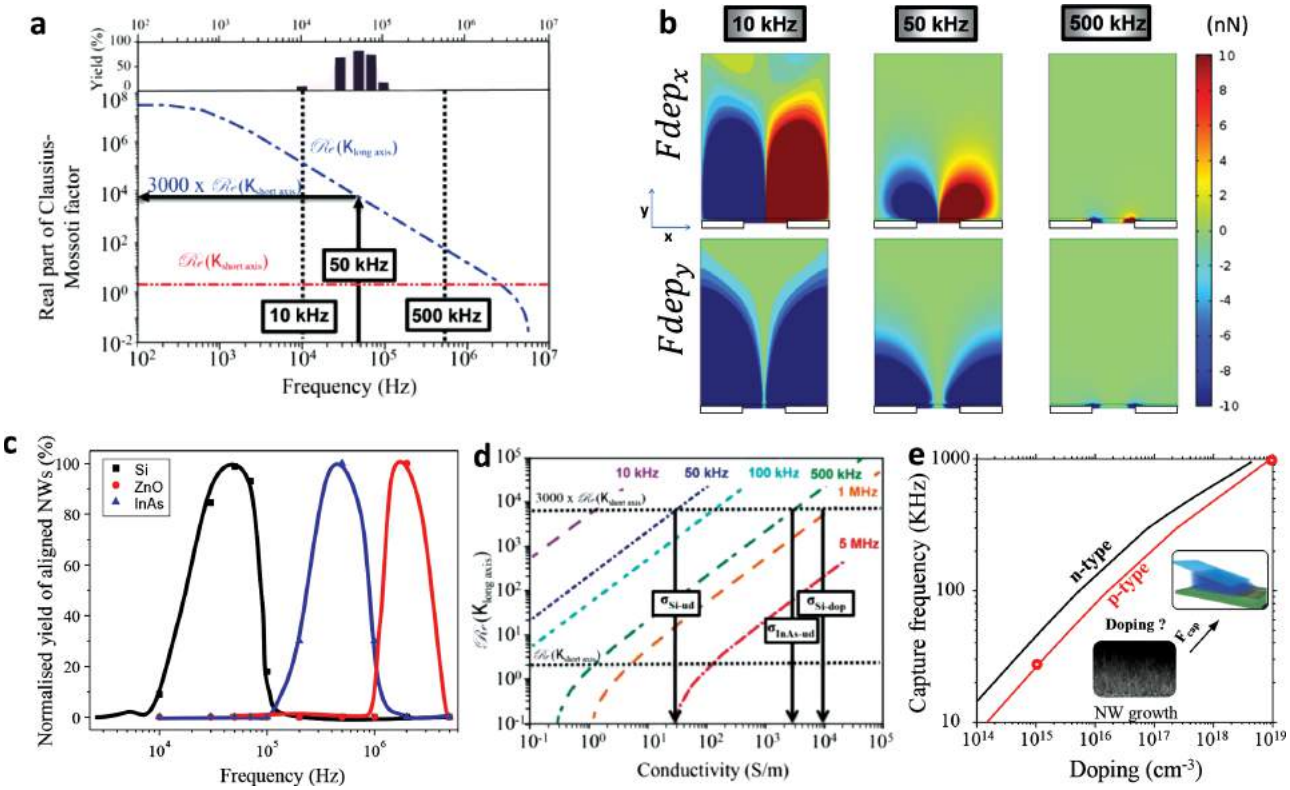

Figure 2. Influence of the NW properties on the optimal frequency of the DEP signal. a) Yield of NW capture and computed real part of the Clausius–Mossotti factor, along the long and short axes of undoped Si NWs, as a function of the DEP frequency. The short axis contribution is found quasi-independent of the frequency. The higher capture efficiency was obtained at 50 kHz, where $Re(K_{long\ axis}) = 3000 \times Re(K_{short\ axis})$. b) COMSOL simulations of the resulting DEP force field (parallel, $Fdep_x$ and normal, $Fdep_y$ to the electrodes) for the three specific frequencies. c) Normalized yield of captured NWs as a function of the DEP frequency for several kinds of materials. The NWs used in these studies exhibit comparable dimensions. Static counting has been done by observing every DEP site with an optical microscope in high magnification. d) Computed real part of the Clausius–Mossotti factor along the long axis as a function of the NW conductivity for several DEP frequencies. The intercept of the $3000 \times Re\ (K_{short\ axis})$ straight line with the $Re\ (K_{long\ axis})$ line gives the NW conductivity with its related capture frequency. Experimental results for Si and InAs NWs are provided as examples. e) Starting from a measured capture frequency, the abacus plot gives the corresponding concentration of n-type or p-type dopants in Si NWs. Experimental points for undoped Si NW and doped p-Si NW are reported.

For better insight into the situation, Figure 2b shows the DEP force parallel and perpendicular to the DEP electrodes in the cases of three characteristic frequencies: the optimum capture frequency (F_{cap} = 50 kHz), a higher frequency (500 kHz), and a lower frequency (10 kHz) based on multiphysics modeling (see Figure S3, Supporting Information). At low frequency (10 kHz), the magnitude of the DEP force was significant, but its direction was mainly oriented toward the DEP electrodes. A NW subjected to this force cannot be attracted toward the gap unless it is already located above it. At 500 kHz, the magnitude of the DEP force was very weak and insufficient to attract the NWs at the desired location. At 50 kHz, a good balance was found between the orientation and magnitude of the DEP force, resulting in a tendency of the NWs to align in the gap between the electrodes.

According to Equations (2) and (3), F_{cap} is intrinsic to the considered material, and depends on its dielectric permittivity ε_p and conductivity σ_p. We experimentally demonstrated that InAs or ZnO NWs exhibit an optimum frequency shift compared with Si NWs (Figure 2c), with F_{cap} = 500 kHz for InAs and F_{cap} = 2 MHz for ZnO. The impact of the conductivity on F_{cap} is evaluated in Figure 2d for two materials (Si and InAs) with similar dielectric permittivity constants (ε_{Si} = 11.9 and ε_{InAs} = 12.3).

The relationship between the respective contributions of the short and long axes, proposed in Equation (4), was verified for three different cases: unintentionally doped Si (boron, 10^{15} at.cm^{-3}, σ_p = 30 S m^{-1}), highly doped Si (boron, 10^{19} at.cm^{-3}, σ_p = 10 000 S m^{-1}), and unintentionally doped InAs (3000 S m^{-1}). Each type of NW exhibits its own-specific signature that can be used to infer the electrical properties of unknown nanostructures. Indeed, by measuring the optimal frequency using a frequency sweep, we can estimate the NW conductivity and, thus, the NW doping concentration (Figure 2e). This technique can be a powerful tool to evaluate the incorporation of dopants during NW growth, without performing electrical characterizations that require time consuming processes.

Finally, we explored the potential of our approach for fabricating more complex-integrated structures. Firstly, NWs made of different materials can be sorted according to the optimal alignment frequency of the material constituting the NWs. A mixture of InAs and Si NW solutions was assembled into an ordered structure by switching the applied frequency (between

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

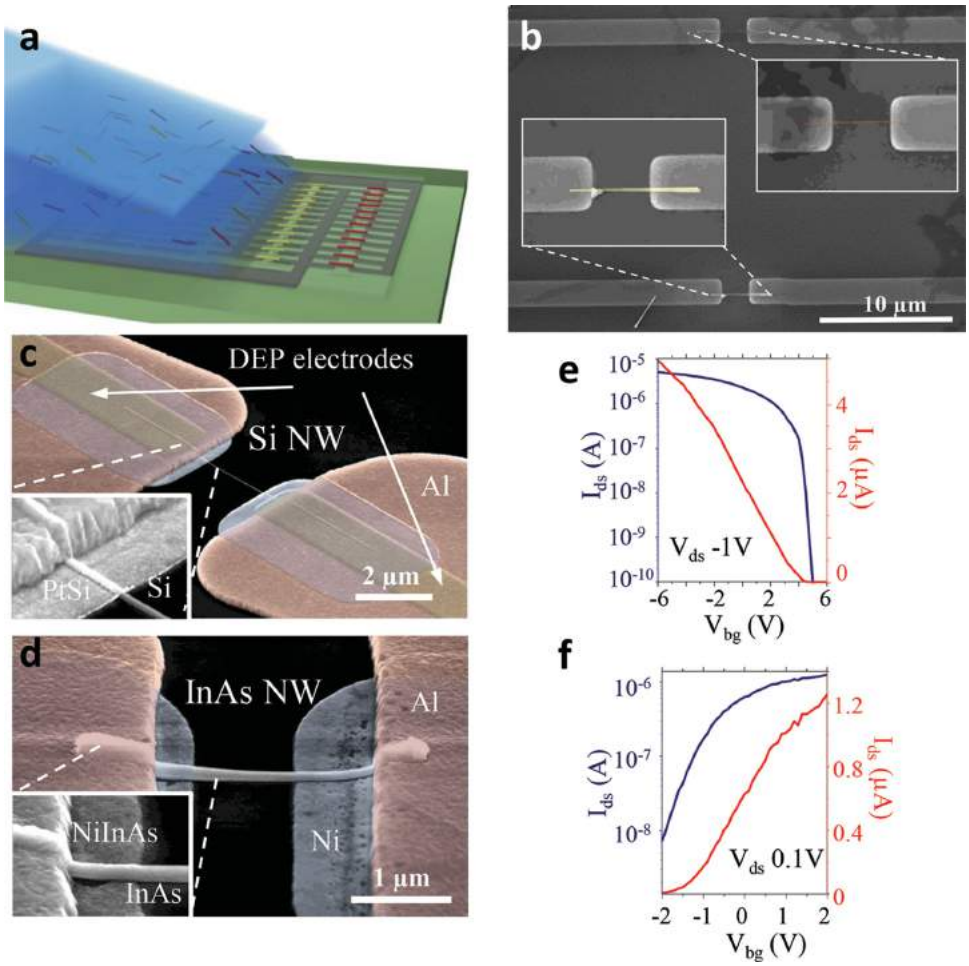

Figure 3. NW separation and cointegration into multicomponent materials. a) Schematic view of the process for separating InAs and Si NWs from a mixed solution. The applied frequency was switched from 50 to 500 kHz when the meniscus reached the desired set of DEP electrodes, in order to attract Si NWs (low frequency) and InAs NWs (high frequency). b) SEM view of side-by-side cointegration of InAs and Si materials, where NWs of different types are shown with false colors. The chemical composition of each NW was identified by EDS (see Figure S4, Supporting Information). SEM views of NWFETs made on aligned NWs of c) Si with PtSi S/D contacts and d) InAs with NiInAs S/D contacts. I_{ds}–V_g characteristics of e) Si p-FET with V_{ds} – 2V and f) InAs n-FET with V_{ds} 0.1 V.

50 and 500 kHz) in each column of DEP electrodes, once the meniscus of the NW solution reached the desired set of electrodes (**Figure 3**a). Using this method, we separated the NW mixture into alternating columns of Si and InAs. Figure 3b shows another configuration to achieve cointegration of two different NW populations aligned side-by-side. The chemical analysis of each NW is shown in Figure S4 (Supporting Information). Si NWs were first assembled at a frequency slightly lower than F_{cap} (20 kHz) to fill approximately 50% of the DEP sites. Then, InAs NWs were subjected to the same assembly procedure to fill the remaining empty sites selectively. This process of integrating multiple materials can be applied to prepare multiplexed sensors[25] (each material being sensitive to a unique species) or complementary transistors based on NWs[26] for logic application. To this purpose, the fabrication of active device that integrates the aligned NWs is straightforward because (i) the alignment tools (embedded DEP electrodes) do not impose any constraints on the device process and (ii) the NW localization allows multiple mask alignments. As example, metallic diffusive contacts can be addressed separately according to the NW nature using conventional UV lithography. Figure 3c,d shows two alloy/NW couples that offer a low Schottky barrier height with Ni-alloyed contacts on InAs NW and Pt-silicided contacts on p-Si NW (fabrication details are given in Figure S5 (Supporting Information)). Back-gated NWFETs show conventional current versus gate voltage characteristics for p-type Si/n-type InAs devices (Figure 3e,f). The extracted carrier mobilities of 250/1450 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ for holes/electrons, respectively, are comparable to ones obtained in previous works,[27,28] indicating that the NW alignment method does not affect the electronic characteristics of the final device.

Besides the integration of multiple materials, our combined assembly approach is of interest for preparing more complex structures that include NWs. Capillary assembly of the NWs aligns the nanostructures mainly according to the drag direction (**Figure 4**a). Once anchored on the substrate, each NW becomes an obstacle to the continuous movement of the meniscus and causes a deformation of the meniscus around the NW, which

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

DOI: 10.1002/adma.201403039

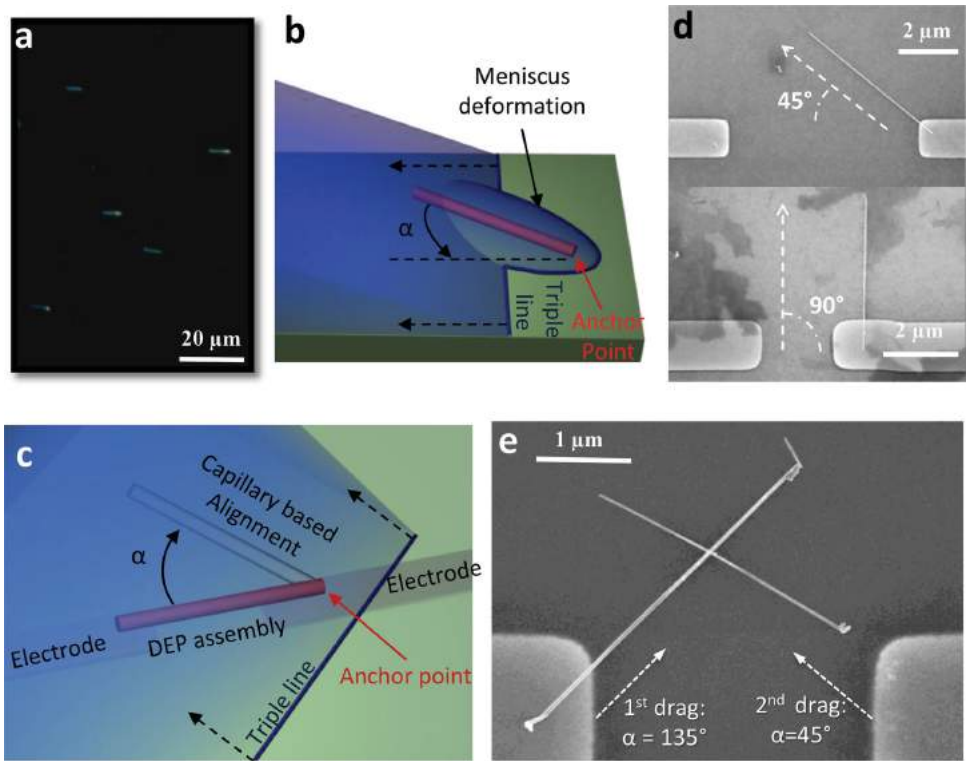

Figure 4. Assembly of multiNW structures. a) Optical microscope image of NW aligned preferentially in the drag direction of the capillary assembly. b) Top view schematic representation of a capillary assembly, with a NW held onto the wafer surface at a random angle with respect to the drag direction. c) Top view schematic representation of NW on DEP electrodes, where the drag direction is tilted at an angle with respect to the electrode axis. NWs are first attracted by the DEP force between the electrodes (DEP assembly), and then are aligned along the drag direction by capillary assembly. The anchor point corresponds to the NW extremity that first meets the triple line. d) SEM top view of Si NW assembly fabricated by capillary-assisted DEP, where the drag direction is tilted 45° and 90° relative to the DEP electrodes. e) Crossed Si NWs in two successive assemblies, fabricated with the drag direction at 45° and 135°, respectively.

turns around its anchoring point by a "lever arm" effect and aligns itself perpendicular to the contact line (Figure 4b). The alignment of NWs is obtained via the action of the torque of the lever arm, $\vec{M} = \vec{F}_{\text{men}} \times L_{\text{NW}} \times \cos\alpha$, where L_{NW} is the NW length, α is the angle of the NW with the drag direction, and $\vec{F}_{\text{men}}$ is the meniscus force, estimated in the range of hundreds nN. The Figure S6 (Supporting Information) provides the equations to derive this force, which is equal to the gradient of the potential energy of the meniscus deformation.

The meniscus force can be purposely used in advanced experiments. For example, instead of dragging the glass slide along the axis of the DEP electrodes (as in Figure 1), the meniscus displacement direction can be tilted to an arbitrary angle, resulting in NWs positioned at the desired location but oriented according to the drag direction (Figure 4c,d). Depending on the gap between, number of, and layout of electrodes, numerous designs can be foreseen. As an example, two successive assemblies with angles of 45° and 135°, respectively, were achieved. The structure obtained (Figure 4e) is a cross with a very small area (<10 μm^2) made by two Si NWs and correctly positioned between the DEP electrodes.

Coupling DEP and capillary assembly is an innovative approach to manipulate and address single NWs at low cost and wafer scale. It can be used for the rapid characterization of NWs incorporated into different materials and/or with various conductivities. This approach shows promise for fabricating nanostructured assemblies, where different materials must be separated, and for implementing more complex integration schemes based on multiple materials and multiple NW structures. This method is completely generic; the postalignment processing does not depend on the NW assembly because the DEP electrodes are embedded into a flat dielectric layer. Moreover, the assembly procedure can be implemented on various host substrates, even temperature-sensitive flexible substrates or as part of the backend-of-line processing of integrated circuits. It opens new avenues for heterogeneous integration toward producing NW devices for sensing, optics, and electronics at low cost and large scale.

Experimental Section

NW Synthesis by Au-Catalyzed VLS Technique: Si NWs were grown by gold nanoclusters-catalyzed VLS technique. Gold nanoclusters have been obtained after evaporation of a very thin film of gold on silicon (≈4 nm) and annealed at 700 °C to produce separated catalyst particles.

For Si NWs, the growth was carried out in a chemical vapor deposition reactor at 500 °C during 10 min under a constant pressure of 10 mbar with injection of SiH_4 (150 sccm) and H2 (12 sccm) as reactant and carrier gases, respectively. The produced NWs exhibit an average length of 3–5 μm and an average diameter of 50 nm. The

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

B-doping of the Si NWs is achieved by adding B_2H_6 (3 sccm) to the previous gases.

The InAs NWs were grown in MOVPE reactor, using 20 nm gold colloids to nucleate the growth of InP stems on the InP(111)B substrates. The growth temperature was subsequently raised from 420 °C to 440 °C, and the InAs NWs have been optimized using a trimethylindium (TMI) molar fraction of 2×10^{-6} and a AsH3 molar fraction of 3.5×10^{-4} for 60 min.

Patterned DEP Electrodes: The DEP electrodes are fabricated on 6 in. silicon substrate using standard microfabrication techniques. First, a dry thermal oxidation is performed to create an oxide layer of 200 nm to insulate all the DEP electrodes the one from the others. Then, interdigitated electrodes have been patterned by lift-off process using a projection mask aligner (Stepper CANON FPA 3000i4). The DEP electrodes are made of 100 nm Cr thick separated by a 2, 4, and 5 µm gap. Adjacent electrodes are spaced by 20 µm in order to minimize electric field couplings between neighboring electrodes. Cr is chosen as an adhesive layer on silicon dioxide, resistant to HF etching, and provides a good behavior with respect to temperature.

A 150 nm Oxide Barrier is then Deposited by Spin-on-Glass on the Wafer: This isolating layer planarized the topology of the underneath DEP electrodes. As a result, the NWs lie on a flat surface and are not in direct contact with the DEP electrodes, allowing a post processing (device-based NW fabrication) noncorrelated to the assembly patterns.

To reach this purpose, a solution of an inorganic resist Hydrogen SilsesQuioxane (HSQ) diluted in isobutyl ketone marketed by Dow Corning under the name Fox-15 was used. The HSQ solution has been diluted in MIBK, and then spin coated on SiO_2/Si substrates. Then a postbake was performed at 90 °C during 120 s in order to evaporate the solvent. Resist thickness can be tuned by spin coating at different speed rate. Then, a rapid thermal annealing (500 °C, 60 s, under N_2 flux) is used to densify the HSQ and to ensure a better electrical isolation. A protective layer of resist (Negative Lift-Off, NLOF resist) is spin coated. One centimeter large band of resist is then removed all around the wafer with acetone. The wafer is immersed for 20 s in a diluted solution of fluorhydric acid (1%) to etch the HSQ only at the periphery of the wafer, which gives an electrical access to the buried DEP electrodes. The NLOF protective layer is then striped by acetone. The topographical step on top of the gap between two DEP electrodes is less than 8 nm (measured by AFM).

NWs Assembly: The NWs were released by sonicating the growth susbtrate at 130 kHz during 10 min in a 80% IPA/20% deionized water solution in order to control the liquid viscosity and the surface tension. The concentration of the solution used has been estimated to be 3600 NWs per microliter by statistic counting of a determined volume of solution. Placed on the assembly disposal described in the communication, the droplet containing the NWs will undergo various forces leading to a specific receding angle depending on the substrate and solvent affinity, the temperature of the chuck, and the speed of the drag movement. To ensure the convective assembly to be effective, the receding angle has to be around 20°. As the contact angle of deionized water on the substrate is higher than the contact angle of a IPA 80% mixed with deionized water 20% solution (55° > 22°), two different mechanisms are expected: using deionized water, capillary assembly is promoted and as a result, NWs deposition only occurs on DEP sites but this decreases the probability to bring a NW in the DEP force capture radius. Using a solution of pure isopropanol is not well suited as the receding angle with respect to the substrate is too low and as a consequence, the convective assembly is enhanced making the NWs concentration too high at the triple line. On the other side, using IPA/H2O solution tends to a convective assembly that leads to a higher alignment yield.

Finally, optimal conditions of assembly were obtained at a constant velocity of 30 µm s^{-1} of the substrate with respect to the fixed glass slide and the temperature of the chuck regulated at 25 °C.

Acknowledgements

The authors wish to thank Dr. Emmanuel Scheid, Dr. Sébastien Plissard, and Dr. Yannick Coffinier for nanowire growth processing. This work was supported by the French RENATECH network (French national nanofabrication platform). N.Y.K. thanks the Brazilian agency CNPq and S.S. the DGA for their financial supports.

Received: July 8, 2014
Revised: September 18, 2014
Published online:

[1] J. Xiang, W. Lu, Y. Hu, Y. Wu, H. Yan, C. M. Lieber, *Nature* **2006**, *441*, 489.
[2] H. Yan, H. S. Choe, S. W. Nam, Y. Hu, S. Das, J. F. Klemic, J. C. Ellenbogen, C. M. Lieber, *Nature* **2011**, *470*, 240.
[3] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, *Science* **2001**, *293*, 1289.
[4] K. I. Chen, B. R. Li, Y. T. Chen, *Nano Today* **2011**, *6*, 131.
[5] C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, J. Park, X. Y. Bao, Y. H. Lo, D. Wang, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1003.
[6] P. Yang, R. Yan, M. Fardy, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1529.
[7] L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang, C. M. Lieber, *Nature* **2002**, *420*, 57.
[8] N. P. Dasgupta, J. Sun, C. Liu, S. Brittman, S. C. Andrews, J. Lim, H. Gao, R. Yan, P. Yang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2137.
[9] J. K. Lim, B. Y. Lee, M. L. Pedano, A. J. Senesi, J. W. Jang, W. Shim, S. Hong, C. A. Mirkin, *Small* **2010**, *6*, 1736.
[10] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. Lauhon, K. Kim, C. M. Lieber, *Science* **2001**, *291*, 630.
[11] Z. Fan, J. C. Ho, Z. A. Jacobson, R. Yerushalmi, R. L. Alley, H. Razavi, A. Javey, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 20.
[12] D. Whang, S. Jin, Y. Wu, C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1255.
[13] A. Pevzner, Y. Engel, R. Elnathan, T. Ducobni, M. Ben-Ishai, K. Reddy, N. Shpaisma, A. Tsukernik, M. Oksman, F. Patolsky, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1202.
[14] J. Yao, H. Yan, C. M. Lieber, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 329.
[15] P. A. Smith, C. D. Nordquist, T. N. Jackson, T. S. Mayer, B. R. Martin, J. Mbindyo, T. E. Mallouk, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 1399.
[16] K. Khoshmanesh, S. Nahavandi, S. Baratchi, A. Mitchell, K. Kalantar-zadeh, *Biosens. Bioelectron.* **2011**, *26*, 1800.
[17] S. Raychaudhuri, S. A. Dayeh, D. Wang, E. T. Yu, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2260.
[18] E. M. Freer, O. Grachev, X. Duan, S. Martin, D. P. Stumbo, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 525.
[19] C. H. Lee, D. K. Kim, X. Zheng, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 5116.
[20] M. Li, R. B. Bhiladvala, T. J. Morrow, J. A. Sioss, K.-K. Lew, J. M. Redwing, C. D. Keating, T. S. Mayer*Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 88.
[21] L. Malaquin, T. Kraus, H. Schmid, E. Delamarche, H. Wolf, *Langmuir* **2007**, *23*, 11513.
[22] Y. Liu, J.-H. Chung, W. Liu, R. Ruoff, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *100*, 14098.
[23] K. Pradel, K. Sohn, J. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3412.
[24] T. Jones, *Electromechanics of Particles* Cambridge University Press, New York **1995**.
[25] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. Wang, C. M. Lieber, *Nat. Biotechnol.* **2005**, *23*, 1294.
[26] S. W. Nam, X. Jiang, Q. Xiong, D. Ham, C. M. Lieber, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 21035.
[27] S. A. Dayeh, D. Aplin, X. Zhou, P. Yu, T. Yu, D. Wang, *Small* **2007**, *3*, 326.
[28] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W. Wang, C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 149.

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

DOI: 10.1002/adma.201403039