

# F-530 Relatório parcial de Instrumentação

INSTRUMENTAÇÃO PARA MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE CAPACITÂNCIA DE  
NANO-AGREGADOS METÁLICOS

**Aluno: Kevin Liu Rodrigues**

**Orientador: Varlei Rodrigues**

**Instituto de Física 'Gleb Wataghin' - IFGW**

**Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP**

**Data: 01/06/2011**

# Resumo

Nanossistemas são de grande interesse tanto tecnologicamente quanto cientificamente. Eles apresentam propriedades interessantes e muitas vezes inesperadas, fazendo com que difiram enormemente de seus análogos macroscópicos. Estas características têm suas origens principalmente nos efeitos de confinamento e na alta razão de átomos na superfície em relação aos átomos no interior das partículas. Em especial, o efeito de confinamento faz com que as nanopartículas tenham um espectro de energia eletrônica discretizado, como átomos naturais. O estudo do espectro de energia destes átomos artificiais é de grande importância pois permite o entendimento das características peculiares destes nanossistemas, e para tanto, a técnica de espectroscopia de capacitância tem sido um importante instrumento. Por outro lado, sistemas metálicos com características de átomos artificiais não tem sido estudados com este tipo de técnica. O objetivo deste projeto é a implementação da técnica de espectroscopia de capacitância e seu teste em sistema semicondutores. Com o conhecimento adquirido, poderemos usar futuramente este tipo de medida em agregados de átomos metálicos.

## 1 Introdução

Sistemas com dimensões nanométricas apresentam propriedades interessantes e novas, que os diferem enormemente dos sistemas macroscópicos. Dispositivos dessa escala podem ter dimensões comparáveis ao comprimento de onda dos elétrons de condução, originando fenômenos de confinamento. Estados de energia usualmente contínuos passam a ser discretos, como por exemplo nos pontos quânticos [1, 2]. Além disso, a superfície desses sistemas passa a conter uma fração importante, se não majoritária, dos átomos que o compõe. Neste caso, as usuais aproximações feitas para descrever as propriedades de materiais massivos deixam de ser adequadas. Mudanças na geometria, composição química ou no arranjo atômico também podem levar a distintos comportamentos. Por essa razão, nano-estruturas são laboratórios importantes para estudos em ciência básica e sistemas promissores para a inovação tecnológica. Entretanto, esta área ainda impõe grandes desafios. Em alguns casos, nanossistemas são compostos de alguns átomos, ao passo que em outros, por milhares deles. Por esse motivo, a instrumentação e os métodos teóricos já bem estabelecidos para o estudo de átomos e moléculas ou para sistemas macroscópicos, nem sempre são convenientes. Por isso, é necessário o desenvolvimento e domínio de novas técnicas de pesquisa, adequadas para este regime de tamanho. Entre os nanossistemas de grande interesse, temos os nano-agregados: partículas que podem conter 2, 3, 4, ...,  $10^7$  átomos, ou seja, uma série completa de estruturas que podem variar entre si de um único átomo [3, 4]. Essa peculiaridade faz com que agregados atômicos não sejam considerados como moléculas. Como nessas dimensões as propriedades variam fortemente com o tamanho, os agregados apresentam modificações importantes em sua geometria, resposta elétrica, magnética, estabilidade, entre outros, mesmo pela variação de apenas um único átomo no caso das estruturas menores [5, 6]. Além disso, os agregados atômicos permitem o estudo da transição de comportamentos quânticos, nos agregados menores, para características macroscópicas, nos agregados maiores. Uma das informações que é imprescindível para interpretar as características destes agregados é a sua estrutura eletrônica. Com ela podemos compreender o comportamento de uma determinada partícula, com número de átomos e composição definidos. Mas além disso, se pudermos aprender como a estrutura eletrônica se modifica com o número de átomos do agregado, deveremos ser capazes de prever comportamentos e principalmente projetar partículas que são prováveis candidatas para terem certas propriedades de interesse, ou seja, fazer engenharia de nanossistemas. A espectroscopia de capacitância é uma técnica que já vem sendo usada com sucesso para este tipo de estudos em pontos quânticos [2, 7, 8], em nanotubos de carbono [9, 10] e em nanofios semicondutores [11, 12], entretanto, a sua aplicação depende de uma amostra onde temos majoritariamente partículas similares, pois o espectro irá refletir uma média dos pontos quânticos medidos. Apesar de ser possível a medida de somente um ponto quântico [2], esse último caso é uma medida com alto grau de dificuldade. Quanto a primeira, além de ser uma medida factível, no caso de agregados metálicos temos interesse em estudar amostras monodispersas, preparadas por espectroscopia de massa em um instrumento que está sendo desenvolvido em nosso grupo. Isto resolve o problema pois teremos partículas similares sendo amostradas e também oferece a vantagem de um sinal mensurável.

## 2 Objetivo

O nosso objetivo é poder realizar medidas da diferença de energia dos níveis que compõe a estrutura eletrônica de nanofios semicondutores e posteriormente em sistemas de nano-agregados metálicos selecionados em massa, embebidos em matriz. Para isto pretendemos usar a técnica de espectroscopia de capacitância. Neste projeto em especial enfocamos o desenvolvimento da instrumentação para realizar medidas de capacitância na faixa de valores de picoFaraday na faixa de frequência de alguns kiloHertz.

### 3 Materiais e métodos:

A medida de capacitância descreve a capacidade de um sistema armazenar carga elétrica, sendo ela determinada pelos materiais que compõe o capacitor, sua geometria e pelas forças eletrostáticas aplicadas ao sistema. No caso deste experimento, as amostras serão depositadas sobre um substrato insulante. Nesse mesmo substrato, dois eletrodos serão construídos, constituindo um capacitor interdigitado, que é uma estrutura onde duas trilhas dentadas são intercaladas:



Quando uma partícula é adicionada entre as placas de um capacitor, este sofre uma alteração na sua capacitância. Desse modo, ao se medir uma amostra, uma combinação de capacitâncias  $C_p = C_i + C$  é medida, onde  $C_i$  é a capacitância do interdigitado e  $C$  é a capacitância introduzida devido à adição da partícula. Na realidade, a quantidade de partículas será muito maior do que uma, então o valor  $C$  representa a capacitância de centenas de sistemas muito semelhantes (já que as partículas metálicas depositadas serão selecionadas por massa). Dessa maneira, estima-se que as variações de capacitâncias a serem detectadas estão na ordem de picoFarads.

Um diagrama simplificado do processo de medida aparece na figura 1. Antes das partículas serem depositadas na placa de  $SiO_2$ , o capacitor da figura 1 é ajustado de modo a compensar a capacitância do interdigitado. Então, as partículas são depositadas entre os eletrodos (pontos pretos na figura). Essa diferença de capacitância produz uma diferença de potencial entre as saídas dos operacionais 1 e 2, que é amplificada novamente pelo operacional 3.

Para a construção do capacitômetro foram utilizados três amplificadores operacionais LM6001 de baixa corrente de 'input' para atingir a sensibilidade desejada. Por este mesmo motivo, os resistores utilizados possuem tolerância de 1% do valor nominal. O circuito da figura 2 foi montado dentro de uma caixa de alumínio, e os componentes são soldados diretamente um no outro, sem o auxílio de uma placa para fixação, e de maneira simétrica (figura3). Sugerida funcionário do LNLS Vinícius Pimentel, essa escolha foi feita para diminuir a influência de eventuais sujeiras, que podem se acumular na placa e que alteram a resistência das realimentações dos operacionais. Para se obter maior precisão nas medidas, e evitar a detecção de ruídos, o sinal de saída é medido apenas na frequência do sinal de referência. Para isso, foi utilizado um lock-in da Stanford Research Systems, modelo SR830. Esta versão do aparelho possui um gerador senoidal embutido, facilitando a sincronização entre o sinal gerado e a frequência medida.

#### 3.1 Cálculos:

O cálculo da resposta do circuito é direto, e baseia-se apenas nas leis de Ohm e nas 'golden rules' [14] para os operacionais:

Da figura 2, têm-se que a corrente  $I_1$  que passa por  $C_p$  é dada por

$$I_1 = C_p \frac{dV_{in}}{dt} \quad (1)$$

mas essa é a mesma corrente que passa por  $R_1$ , já que a corrente é zero nas entradas do amplificador:

$$I_1 = -\frac{V_o}{R_1} \quad (2)$$

Igualando as expressões 1 e 2, e resolvendo para  $V_o$ :

$$V_o = -R_1 C_p \frac{dV_{in}}{dt} \quad (3)$$

Analogamente:

$$V'_o = -R'_1 C_v \frac{dV_{in}}{dt} \quad (4)$$

Observando que  $R'_2$  e  $R'_3$  constituem um divisor resistivo (figura 2), e da eq.(4), têm-se que a tensão  $V_+$  ( $V_-$ ) na entrada positiva (negativa) do operacional da direita vale:

$$V_+ = V_- = -R'_1 C_v \frac{R'_2}{R'_2 + R'_3} \frac{dV_{in}}{dt} \quad (5)$$

Ao mesmo tempo, a corrente  $I$  que passa por  $R_2$  é a mesma que passa por  $R_3$ , e são dadas pela lei de Ohm:

$$I = \frac{V_o - V_-}{R_2} = \frac{V_- - V_{out}}{R_3} \quad (6)$$

Substituindo (5) e (3) em (6) para eliminar  $V_o$  e  $V_-$ , e resolvendo para  $V_{out}$ , a seguinte expressão é obtida:

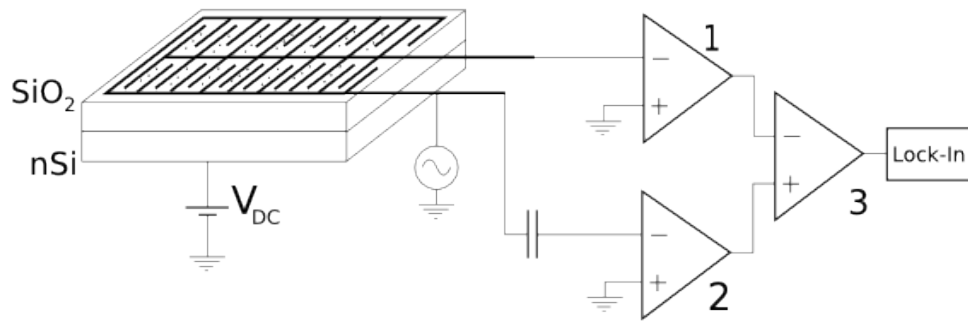


Figura 1: Esquema simplificado do sistema de medida do espectro de capacitância

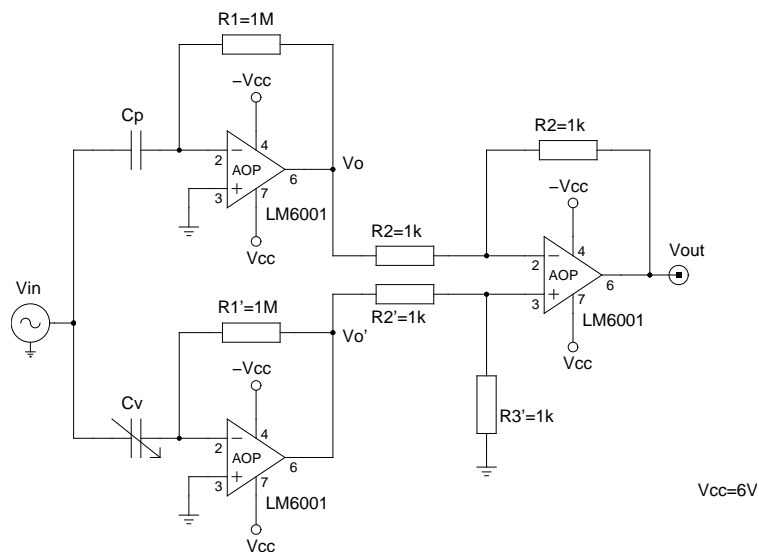


Figura 2: Diagrama do circuito. Os componentes foram soldados diretamente uns nos outros, e a geometria foi escolhida de tal forma a deixá-lo simétrico. Os operacionais são alimentados por baterias e uma pequena fonte simétrica de +6,-6 V que estão montadas dentro da caixa de alumínio.

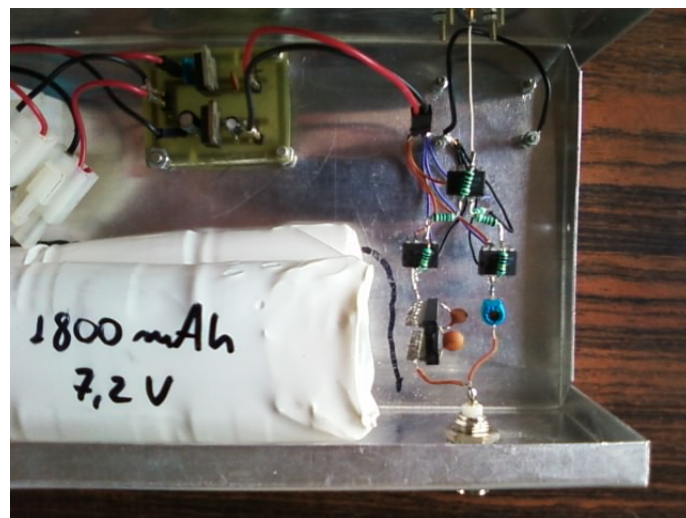


Figura 3: Esquerda inferior: baterias. Esquerda superior: Fonte simétrica,  $\pm 6V$ . Direita: circuito simétrico, componentes suspensos, sem a utilização de placa.

$$V_{out} = \frac{dV_{in}}{dt} \left[ C_p R_1 \frac{R_3}{R_2} - R'_1 C_v \frac{R'_2}{R'_2 + R'_3} \left( \frac{R_3}{R_2} + 1 \right) \right] \quad (7)$$

Da parte entre colchetes dessa expressão, observa-se que  $V_{out}$  pode assumir o valor zero com um ajuste adequado capacitância  $C_v$ , já que as resistências são fixas e  $C_p$  é constante para uma dada amostra. Desse modo, se a capacitância total da amostra,  $C_p$  é a soma de uma capacitância do interdigitado,  $C_i$ , mais a capacitância de interesse,  $C$ , a expressão entre colchetes fica:

$$\left[ (C_i + C) R_1 \frac{R_3}{R_2} - R'_1 C_v \frac{R'_2}{R'_2 + R'_3} \left( \frac{R_3}{R_2} + 1 \right) \right]$$

onde, com a escolha de  $C_v$  adequada, o valor do termo em  $C_i$  pode ser anulado, resultando apenas na contribuição de  $C$ :

$$V_{out} = \frac{dV_{in}}{dt} \left[ C R_1 \frac{R_3}{R_2} \right] \quad (8)$$

Dessa forma, uma caracterização do circuito pode ser feita. Olhando para as equações 7 e 8, nota-se que é possível manter todos os parâmetros fixos exceto por uma variável e, dessa maneira, através de medidas e da construção de um gráfico, pode-se dizer se o circuito de fato responde da maneira deduzida pelas equações.

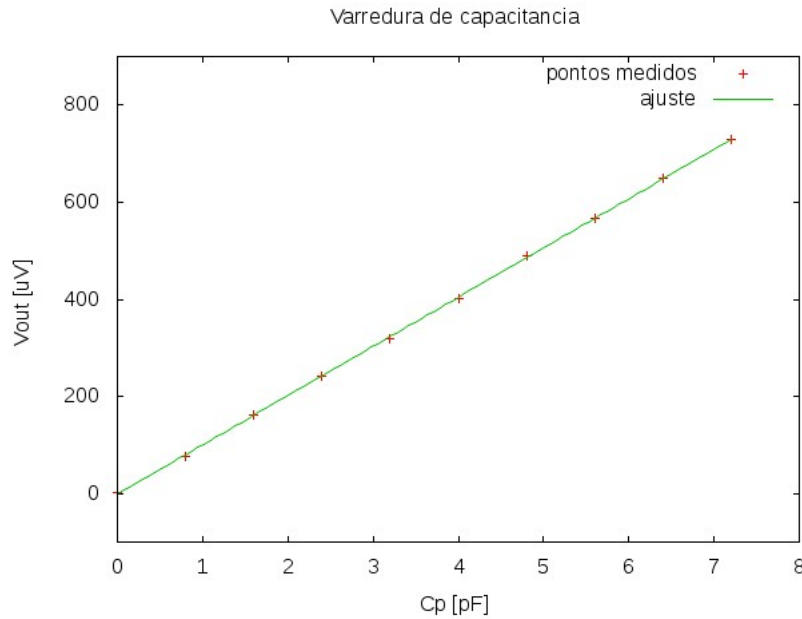
## 3.2 Caracterização:

Nesta subseção serão apresentadas as curvas de caracterização do circuito para cada variável escolhida (capacitância  $C$ , frequência  $f$  e amplitude  $V_0$  do sinal de entrada). Em todos os casos, o sinal de referência escolhido é uma senóide, gerada pelo próprio lock-in.

### 3.2.1 Variação da capacitância

Como as medidas nas amostras iniciais do projeto serão da ordem de picofarads, uma faixa de capacitâncias entre 0.8pF e 10pF foi utilizada na caracterização. O limite inferior dessa faixa se deve à dificuldade de se obter capacitâncias menores de modo controlado. Portanto, para essa etapa foram utilizados capacitores de 0.8pF ligados em paralelo através de um fio de menor comprimento possível, para evitar capacitâncias parasitas. Nesta série de medidas, a amplitude (RMS) do sinal foi de  $V_0 = 4mV$ , e a frequência mantida constante em  $f = 4kHz$ .

A primeira medida ( $n = 0$ ) foi feita com um capacitor de  $C_i = 5.5pF$ , ajustando  $C_v$  de modo a obter uma tensão de saída mínima. A partir daí, os capacitores de 0.8pF foram adicionados um a um, de modo que  $C = 0.8n$ , onde  $n$  é o número de capacitores ligados em paralelo. O gráfico resultante dessa série de medidas, assim como o ajuste linear aparecem a seguir.



O coeficiente linear da reta ajustada,  $a$ , é comparado com o coeficiente obtido através das equações 7 e 8:

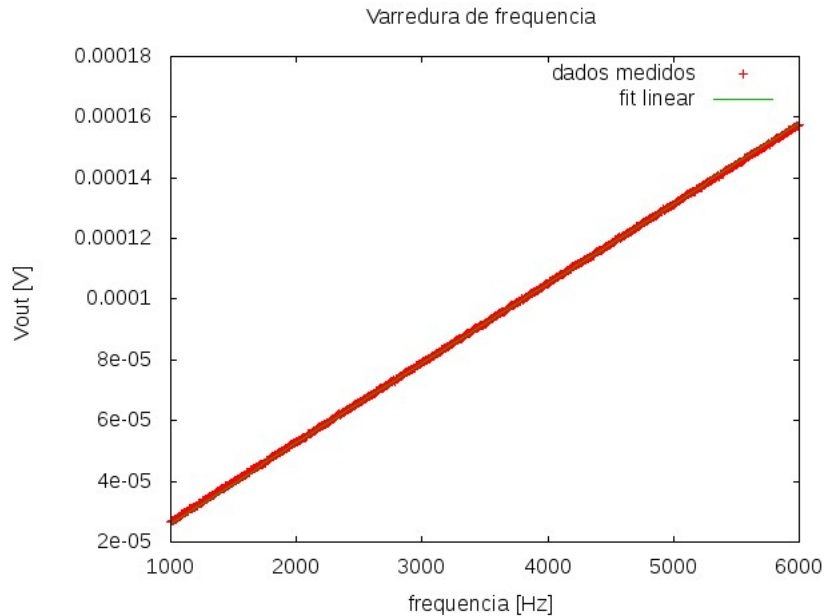
$$\text{Ajuste linear: } a = (1.01 \pm 0.01) \times 10^8 \frac{V}{F}$$

$$\text{eqs. 7 e 8: } a = (1.0 \pm 0.2) \times 10^8 \frac{V}{F}$$

Nota-se que o erro no ajuste é menor que o erro introduzido pela incerteza nos valores dos componentes (resistores principalmente, já que o gerador do lock-in possui erros percentuais bem menores).

### 3.2.2 Variação de frequência

Para variar a frequência da fonte interna do lock-in, basta enviar um comando ao aparelho através da porta RS232. Portanto, uma quantidade muito maior de pontos é facilmente medida. Para tal, um pequeno programa de controle do lock-in foi escrito (com a ajuda do aluno de doutorado Bruno Martins, da unicamp) na linguagem tcl-tk. As medidas de frequências foram feitas com passos de 10Hz entre cada ponto, de 1kHz até 6kHz, intervalo que cobre a faixa de atuação dos operacionais. Nessa série de medidas, um capacitor de  $C_i = 5.5pF$  foi compensado ajustando o valor de  $C_v$ , e em seguida um capacitor de  $C = 1pF$  foi adicionado em paralelo com  $C_i$  e mantido fixo. Os dados obtidos nesse processo foram colocados em um gráfico e ajustados por uma reta.



Novamente, comparamos os resultados obtidos através das equações e das medidas:

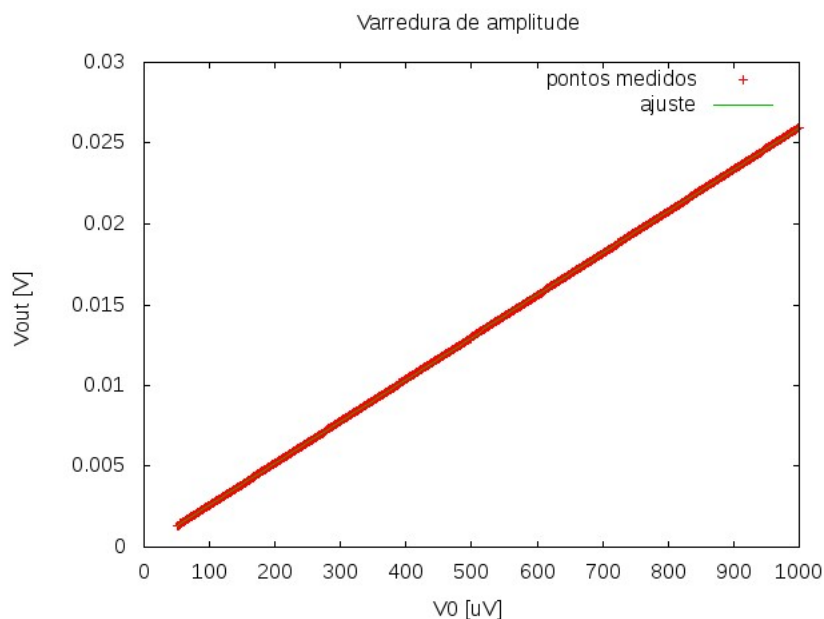
Ajuste linear:  $a = (2.6152 \pm 0.0004) \times 10^{-8} V.s$

eqs. 7 e 8:  $a = (2.5 \pm 0.6) \times 10^{-8} V.s$

Observa-se que dessa vez há uma discrepância maior em relação aos erros gerados pelo cálculo através dos valores dos componentes.

### 3.2.3 Variação da amplitude (rms)

Assim como na subseção 1.2.2, a variação da amplitude do sinal gerado pelo lock-in foi feita através de um programa, e enviada pela porta RS232 do lock-in. Para essa leitura de dados foram utilizados os parâmetros  $f = 4kHz$ ,  $C = 1pF$ .



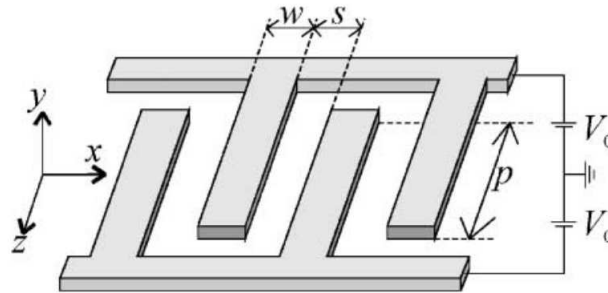
Através do ajuste, compara-se os valores obtidos para o coeficiente linear:

Ajuste linear:  $a = 0.025981 \pm 4 \times 10^{-10}$

eqs. 7 e 8:  $a = 0.025 \pm 0.006$

Novamente observa-se um erro muito pequeno para o valor ajustado em relação ao valor calculado através dos componentes.

## 4 Produção de interdigitados



Devido à falta de experiência do aluno em relação a componentes semicondutores, a produção dos capacitores interdigitados requereu o aprendizado sobre processos de fabricação e escolha dos materiais para a fabricação (essas etapas são diferentes dependendo da precisão desejada). Para determinar as dimensões do circuito foi utilizada uma equação aproximada que fornece o valor da capacitância de um interdigitado em função de suas dimensões geométricas [15]:

$$C = pq \frac{4\epsilon}{a\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{1}{2n-1} J_0^2 \left( \frac{(2n-1)\pi s}{2a} \right) \right] \quad (9)$$

Onde, de acordo com a figura acima,  $a = s + w$ ,  $p$  é o comprimento de sobreposição das trilhas,  $q$  é o comprimento do interdigitado e  $\epsilon$  é a permissividade elétrica do meio entre as trilhas. Além disso,  $J_0$  é a função de Bessel de primeira espécie de ordem zero.

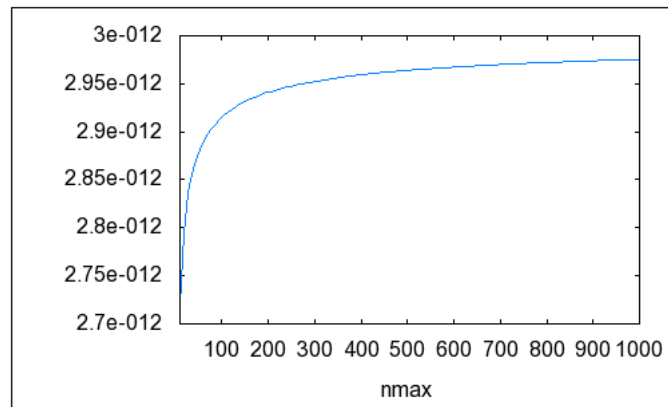


Figura 4: Valor de C em função do número nmax de termos calculados.

Calculando essa série até algumas centenas de termos, chegou-se à conclusão de que ela converge suficientemente rápido, e que o cálculo da série até  $n_{max} = 1000$  ou  $n_{max} = 500$  produz um erro de apenas 4%. Para um interdigitado de aproximadamente  $16\text{mm}^2$  de área, seriam necessárias trilhas de 20 a  $30 \mu\text{m}$  com uma separação do mesmo tamanho para que se atingisse um valor da ordem de poucos picofarads. O processo utilizado no Centro de componentes semicondutores (CCS) da Unicamp para a fabricação de fotomáscaras nessa resolução é a fotorepitação, e para que seja fabricada a máscara é necessário um projeto do desenho realizado em AutoCad.

Uma vez desenhado o capacitor o projeto foi enviado ao CCS. Porém, foi sugerido pelo funcionário Daniel Lara que o projeto sofresse alterações devido ao fato de que a contaminação por qualquer sujeira causaria um curto-circuito que comprometeria o componente. Para solucionar esse problema, o espaçamento entre as trilhas deveria ser maior e, por sorte, já havia pronto no CCS as máscaras para tal interdigitado. Foram refeitas as contas de capacitância da expressão 9 e constatou-se que, apesar de ser um pouco abaixo da capacitância projetada inicialmente, ainda seria possível realizar testes em torno de 1 a 2 picofarads. Essa máscara pertence a Paulo Zombrozi da engenharia elétrica e foi gentilmente concedida para a fabricação dos interdigitados.

Os materiais escolhidos para a fabricação dos interdigitados são um substrato de vidro e trilhas de uma liga composta de ouro e titânio, que possui boa aderência ao vidro. O metal é depositado sobre a placa de vidro por

processo de sputtering. Em seguida, um filme protetor chamado foto-resist, seguido da máscara são colocados sobre o dispositivo. O conjunto é irradiado com uma luz de determinada frequência que remove o foto-resist das regiões que não ficaram cobertas pela máscara. Então, remove-se a máscara e um ácido que ataca a liga metálica é colocado sobre o componente. Sem o foto-resist, as regiões irradiadas são corroídas até atingir o substrato de vidro (fig. 5).

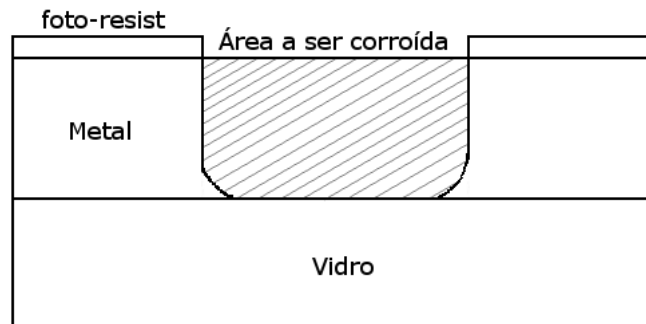


Figura 5: Processo de corrosão. A área hachurada está desprotegida pelo foto-resist e é atacada pelo ácido.

## 5 Resultados e discussão

Nas três etapas da caracterização do circuito houveram concordâncias entre os valores medidos e os valores calculados para cada conjunto fixo de parâmetros. Isso indica que medidas de capacitância podem ser realizadas utilizando-se este circuito, e os baixos desvios encontrados nos cálculos dos coeficientes angulares sugerem medidas precisas, e talvez possam se estender para capacitâncias mais baixas (abaixo de  $0.8\text{pF}$ , que foi a menor capacitância utilizada na caracterização). Porém, a faixa na qual o circuito precisará operar é da ordem de picoFarads, já que é possível realizar a medida de uma grande quantidade de sistemas idênticos ao mesmo tempo.

Analisando o gráfico de variação de capacitâncias, observa-se que a variação da tensão de saída para uma variação de  $1\text{pF}$  em  $C_p$  é de  $101\mu\text{V}$  para uma amplitude de  $4\text{mV}$  no sinal de entrada. Essa variação pode ser amplificada aumentando-se a amplitude do sinal de entrada ou a frequência como ficou demonstrado nos gráficos seguintes. Logo, se a variação de capacitância das nano-partículas for da ordem de picofarads, será possível obter variações de tensão mensuráveis, e o salto na capacitância das nano-partículas poderá ser quantificado.

Os capacitores interdigitados ainda estão no processo de produção, que levou mais tempo que o planejado. Isso mostrou ao aluno as dificuldades que podem surgir quando um projeto envolve departamentos diferentes, e mostrou também a importância do relacionamento com pessoas de diferentes áreas.

Com a finalização dos interdigitados, espera-se que as medidas sejam feitas sem muitos obstáculos, utilizando-se novamente do aparelho lock-in. Essas medidas têm como objetivo a detecção de variação de capacitância nos interdigitados com diferentes dielétricos entre as trilhas. Isso será feito através da deposição de líquido sobre o componente. Uma preocupação que surgiu foi em relação à penetração do líquido no espaço existente entre as trilhas. Considerando-se que o vidro é hidrofílico, com ângulo de contato de aproximadamente  $45^\circ$ , e que o espaçamento das trilhas é da ordem de micrometros, o aluno acredita que isso não será um problema, mas de qualquer maneira será verificado futuramente.

## 6 Conclusão

Em vista dos resultados, o projeto de medição de capacitâncias cumpriu as metas impostas para atingir o objetivo de medir a variação da capacitância nos nano-agregados metálicos. As próximas etapas do projeto são a fabricação de capacitores interdigitados, que serão medidos com alguns dielétricos diferentes, colocando em teste a sensibilidade do aparelho de medição. Se houver a detecção da variação de capacitância para dielétricos diferentes, e essa variação puder ser quantificada, amostras de pontos quânticos, nano-fios semicondutores ou nano-partículas poderão ser medidas e estudadas com maior precisão.

## Referências

- [1] S. M. Reimann e M. Manninen, Rev. Mod. Phys. 74, 1283 (2002).
- [2] M. A. Kastner, Physics Today 46, 24 (1993).
- [3] W. A. de Heer, Rev. Mod. Phys. 65, 611 (1993).
- [4] M. Brack, Rev. Mod. Phys. 65, 677 (1993).
- [5] M. B. Cortie, Gold Bulletin 37, 12 (2004).



- [6] P. Jena e A. W. C. Jr., PNAS 103, 10560 (2006).
- [7] S. Tessmer et al., Physica B: Condensed Matter 403, 3774 (2008).
- [8] R. C. Ashoori et al., Phys. Rev. Lett. 68, 3088 (1992).
- [9] J. Dai, J. Li, H. Zeng, e X. Cui, Applied Physics Letters 94, 093114 (2009).
- [10] S. Ilani, L. A. K. Donev, M. Kindermann, e P. L. McEuen, Nature Physics 2, 687 (2006).
- [11] E. C. Garnett et al., Nat Nano 4, 311 (2009).
- [12] R. Tu, L. Zhang, Y. Nishi, e H. Dai, Nano Letters 7, 1561 (2007).
- [13] S. Luryi, Applied Physics Letters 52, 501 (1988).
- [14] Paul Horowitz, Winfield Hill - The Art of Electronics - Second edition
- [15] Matthijs W. den Otter - Approximate expressions for the capacitance and electrostatic potential of interdigitated electrodes, Elsevier 140-144 (2002)