DIEGO EDISON LOPEZ SILVA

Síntese e caracterização de Nanotubos de Carbono mediante as técnicas de CVD e PECVD

São Paulo

2016

DIEGO EDISON LOPEZ SILVA

Síntese e caracterização de Nanotubos de Carbono mediante as técnicas de CVD e PECVD

Tese apresentada à escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Microeletrônica

Orientadora: Profª Dra. Inés Pereyra

São Paulo

2016

Catalogação-na-publicação

Lopez Silva, Diego Edison
Síntese e caracterização de nanotubos de carbono mediante as técnicas
de CVD e PECVD / D. E. Lopez Silva -- São Paulo, 2016.
150 p.
Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.
1.Plasma (Microeletrônica) 2.Nanotecnologia 3.Nanopartículas 4.Catálise
5.Nanotubos de carbono I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Dedico este trabalho aos meus Pais, meus irmãos e minha esposa, vocês são e sempre serão a minha razão para continuar adiante.

AGRADECIMENTOS

A Profa. Dra Inés Pereyra pela orientação, paciência e todo o conhecimento que compartilho durante todo o Doutorado.

Ao Prof. Dr. Marcelo Carreño, pelos seus conselhos, sua colaboração, seus seminários e os cafés nas extensas jornadas de trabalho.

Ao Brazilian Nanotechnology National Laboratory do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais pelas medidas de EDS e MEV.

A todos os amigos e funcionários do LME, pela paciência, conversas e dicas ao longo desses anos.

A minha Esposa Deissy Feria, por estar ao meu lado ao longo deste difícil caminho, brindando seu amor, comprensão, apoio e ajuda em todo o Doutorado.

A minha Familia, por todo seu apoio incondicional nos momentos mais difíceis, não teria conseguido nada sem vocês.

A Pipoco e Pipoca, nossa vida não seria a mesma sem vocês, meus filhos Brasileiros

"What could we do with layered structures with just the right layers? What would the properties of materials be if we could really arrange the atoms the way we want them? They would be very interesting to investigate theoretically. I can't see exactly what would happen, but I can hardly doubt that when we have some control of the arrangement of things on a small scale we will get an enormously greater range of possible properties that substances can have, and of different things that we can do"

(Feynman)

RESUMO

Por duas décadas, as nanoestruturas conhecidas como nanotubos de carbono (CNT), tem chamado a atenção de muitos centros de pesquisa, devido a suas propriedades físicas e químicas, que tornam este material uma ferramenta de primeira ordem em diferentes aplicações. Este trabalho pretende pesquisar a fabricação e caracterização destas estruturas, utilizando as técnicas de deposição química a vapor (CVD), e deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD), visto que são as que reportam melhores resultados em termos de qualidade e quantidade, além de facilidade. A pesquisa está encaminhada pelo ajuste fino das variáveis que intervém nestes dois tipos de processo, tais como a temperatura, os gases precursores a usar, seus fluxos, e relação entre eles, o tipo de catalizador etc. assim como das variáveis que só fazem parte de cada processo diferenciado, no caso do CVD as altas temperaturas, e no caso do PECVD a pressão, a potência de RF aplicada para a formação do plasma etc. A forma de avaliar os resultados obtidos foi mediante as técnicas mais idôneas relativas aos nanotubos de carbono, as quais são a microscopia Raman, a microscopia eletrônica tanto de varredura como de transmissão, e a dispersão de raios X. Desta forma pretende-se fazer um trabalho exaustivo com a finalidade de conseguir uma síntese idônea das nanoestruturas de carbono para diferentes tipos de aplicações encaminhadas principalmente a dispositivos elétricos.

Palavras-chave: Nanotubos de Carbono, CVD, PECVD, Nanoparticulas, Catálise

ABSTRACT

For the past two decades, the nanostructures known as carbon nanotubes (CNT), have been the center of attention of many research centers, due mainly to its physical and chemical properties, turning them into a first order tool in many kind of applications. This work pretends to study the fabrication and characterization of these nanostructures, using the chemical vapor deposition (CVD), and the plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) techniques, since they are reported as the best ones in terms of quality, quantity and ease of use. The research is routed by the fine tuning of the variables involved in both processes, such as the temperature, the gas precursors, the gas flows, the flow ratio, the metal catalyst etc. as well as the variables involved in just one of the processes, in the case of CVD, the high temperatures, and in the case of PECVD, the pressure, the RF power for plasma formation etc. The way to evaluate the obtained results was through the most suitable techniques relative to CNT analysis , as Raman microscopy, electron microscopy, both scanning and transmission, and x-ray diffraction. Thus we pretend to perform an exhaustive research with the aim to find a synthesis of carbon nanostructures suitable for different kind of applications, routed principally to electronic devices.

Keywords: Carbon Nanotubes, CVD, PECVD, Nanoparticles, Catalysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: vetores de rede do grafeno 17
Figura 2: Nanotubos com estrutura zig-zag (17,0), armchair (10,10), quiral (12,8) 18
Figura 3: Zona de Brillouin de CNT (10,10) na esquerda, (12,8) na direita. 21
Figura 4: Estrutura eletrônica do grafeno 27
Figura 5: Calculo das bandas $\boldsymbol{\pi}$ e $\boldsymbol{\pi}$ usando a Eq. 21 (tight-binding), e comparado com os cálculos ab initio [d]. Embaixo dos níveis na figura de esquerda é mostrada a primeira zona de Brillouin 29
Figura 6: Aproximação zone-folding. As linhas descontinuas representam os vectores de onda permitidos dos nanotubos, o hexágono a primeira zona de Brillouin do grafeno, sendo L o vetor quiral e $\boldsymbol{\eta}$ o ângulo quiral. Na imagem da esquerda é possível observar como vetores de onda permitidos do nanotubo se superpõem com os pontos k da zona de Brillouin do grafeno, mostrando que o nanotubo tem comportamento metálico. A imagem da esquerda não apresenta tal superposição em consequência o nanotubo é semicondutor. 30
Figura 7: Densidade de estados de um material com diferente confinamento. Em azul tamanho bulk (3D), cero confinamento, em vermelho um poso quântico (2D), 1 dimensão confinada, em verde um nanotubo (1D), duas dimensões confinadas 31
Figura 8: Densidade de estados calculados para um CNT a) metálico (13,1), b) semicondutor (10,5). 34
Figura 9: Crescimento tipo base-growth 38
Figura 10: Crescimento tipo Tip-growth 38
Figura 11: Esquema do Reator CVD 43
Figura 12: Esquema do reator PECVD usado na fabricação de CNT. Tem a particularidade de ter uma grade dupla. 44
Figura 13: Esquema do sistema massa-mola atômica. 45
Figura 14: Esquemas das interações Stokes, Rayleigh e anti-stokes 47
Figura 15: Esquemas do princípio de confocalidade 49
Figura 16: Esquema de funcionamento de um microscópio confocal 50
Figura 17: Modos vibracionais do a) RBM e b) banda G 52
Figura 18: Espectro Raman típico dos CNT 53
Figura 19: Espectros Raman de estruturas a base de carbono 54
Figura 20: Esquema do funcionamento do microscópio SEM 55
Figura 21: Nanoparticulas tipo core-shell. a) Imagem de TEM onde é possível ver as camadas de carbono em torno a nanoparticula de níquel. b) imagem de tem com seu respectivo analise EDS constatando que as partes brilhantes nestas imagens são o níquel e as estruturas mais translucidas são carbono. 57
Figura 22: Nanoparticulas de carbono tipo core-shell produzidas a 900°C durante 30 min . a) Processo feito a partir de um filme de 2nm, b) processo feito a partir de um filme de 15nm, C) e d) distribuição de tamanhos das amostras H1 e H15 respectivamente. 58
Figura 23: espectro Raman da amostra H4. È possível identificar a sinal característica de carbono cristalino com as intensidades D (1365 cm^{-1}) e G (1590 cm^{-1}). 60
Figura 24: SEM imagens das amostras produzidas a 800°C. a) amostra H5, b) amostra H6, c) amostra H7, d) amostra H8 62
Figura 25: distribuição de tamanhos de partícula para a amostra H5 63

Figura 26: Espectros Raman das amostras H6, H7 e H8. Note-se o incremento da intensidade das bandas com o incremento da espessura do metal catalizador. 64
Figura 27: Imagem SEM da amostra H9. No inset se tem os diâmetros de alguns MWCNT 66
Figura 28: Espectroscopia Raman da amostra H9. A intensidade D é maior que a intensidade G 66
Figura 29: SEM imagens das amostras a) H10, 5 nm b) H11 10 nm e c) H12 15 nm. Espectro Raman das amostras 68
Figura 30: Imagens SEM das amostras a) H1 e b)H9. A diferença do resultado obtido é devida unicamente a temperatura. 69
Figura 31: Imagens SEM das amostras : a) FM1, b) FM2, c) FM3, d) FM4. No inset é possível ver a distribuição de diâmetros de cada amostra. 71
Figura 32: espectros Raman das amostras FM1 (2nm), FM2 (5nm), FM3 (10nm), FM4 (15nm). 72
Figura 33: Imagens SEM das amostras: a) FM5, b) FM6, c) FM7, d) FM8. A única morfologia uniforme foi conseguida em uma espessura de 2 nm. 74
Figura 34: espectros Raman das amostras FM5 (2nm), FM6 (5nm), FM7 (10nm), FM8 (15nm) 75
Figura 35: Imagem SEM da amostra FM9. No inset se tem os diâmetros de alguns MWCNT ... 76
Figura 36: Espectro Raman das amostras com MWCNT obtidos até agora. È evidente seus valores próximos em as bandas D e G, e uma ligeira diferença na banda G´, assim como um pouco de interferência do espectro do fluxo meio, possivelmente devido a fluorescência da amostra. 77
Figura 37: SEM imagens das amostras a) FM10, 5 nm b) FM11 10 nm e c) FM12 15 nm. d) Espectro Raman correspondente das amostras 79
Figura 38: Espectro Raman das amostras com fluxo baixo e menor espessura. Não é possível observar as bandas características do Carbono. 81
Figura 39: Imagens SEM das amostras a) FB3 e b) FB4, e seus respectivos espectros Raman c) e d). 81
Figura 40: Espectros Raman das amostras com fluxo baixo tratadas a 800°C. 83
Figura 41: Imagens SEM das amostras de a) 2nm e b) 15 nm tratadas a 800°C com fluxo baixo. 84
Figura 42: Imagem SEM da amostra FB9. È possível ver a grande quantidade de CNT obtidos. No inset uma aproximação a os nanotubos, claramente os mostrados na foto foram crescidos segundo o modelo tip-growth. 85
Figura 43: espectro Raman da amostra de 2 nm tratada a 700°C com fluxo baixo. 86
Figura 44: Imagem SEM da amostra FB10.contrário ao acontecido com 5 nm foi obtido uma grande quantidade de MWCNT. No inset uma aproximação a os nanotubos, que tem um diâmetro que varia entre os 10 e os 20 nm. 87
Figura 45: espectro Raman da amostra de 5 nm tratada a 700°C com fluxo baixo. 88
Figura 46: Resumo das amostras de MWCNT obtidas ao longo do trabalho. a) H9, b) FM9, c) FB9, d) FB10. 91
Figura 47: Caracterização da amostra FB13. a) Nanoparticulas produzidas a partir de 1 nm de espessura de Ni. b) Espectro Raman indicando carbono cristalino possivelmente encapsulando as nanoparticulas produzidas. 93

Figura 48: Caracterização da amostra Fmin1. a) imagem SEM mostrando as nanoparticulas formadas. b) Espectro Raman da amostra em geral. No inset se apresenta um espectro de um ponto particular da amostra, que possivelmente pode ser atribuído a um SWCNT. 94
Figura 49: caracterização da amostra FB14. a) Imagem SEM das nanoparticulas formadas. b) espectro Raman que confirma que as nanoparticulas tem cobertura de carbono cristalino. ... 95
Figura 50: caracterização da amostra Fmin2. a) imagem SEM da amostra Fmin2. b) Resultado da varredura feita com o microscópio Raman, onde os pontos mais brilhantes apresentam o espectro que aparece no inset, a região mais escura não mostra sinal de carbono. 97
Figura 51: caracterização das amostras Fmin3 e Fmin 4. a) Imagem SEM da amostra Fmin3. b) espectro Raman da amostra Fmin3. c) imagem SEM da amostra Fmin4. d) espectro Raman da amostra Fmin4. 98
Figura 52: caracterização da amostra PECVD1. a) Imagem SEM da amostra. b) espectro Raman da amostra 101
Figura 53: caracterização SEM das amostras na série de pressão a) 0,8 Torr, b) 1,2 Torr, c) 1,6 Torr e d) 2 Torr. 102
Figura 54: caracterização das amostras da série P1 mediante microscopia Raman 103
Figura 55: Caracterização das amostras da serie de Potencia a) 20 Watt (amostra inicial)s. b)10 Watts, c) 40 Watts, e d) comparação dos espectros Raman das 3 amostras amostra..... 106
Figura 56: Caracterização das amostras PECVD 7,8 e 9. a) PECVD7 b) PECVD8 apresentarão CNT na imagem de SEM. c) PECVD9 apresento morfologia irregular na imagem SEM. d) comparação dos espectros Raman das amostras. 109
Figura 57: caracterização das amostras a 400 mTorr. a) PECVD7 b) PECVD8 c) PECVD9 imagens SEM das amostras de 1, 2 e 5 nm respectivamente. d) comparação dos espectros Raman das amostras..... 112
Figura 58: Caracterização das amostras da série P8. a) PECVD10 e b) PECVD11 apresentaram crescimento de CNT, em tanto c) PECVD12 morfologias irregulares. d) comparação dos espectros Raman. 113
Figura 59: Caracterização das amostras da série P9. a) PECVD13, b) PECVD14 e c) PECVD15 apresentam as imagens TEM das amostras. d) Comparação dos espectros Raman das amostras. 114
Figura 60: Caracterização das amostras PECVD 16 E PECVD17 a) e c) Imagem SEM e espectro Raman da amostra de 1 nm respectivamente. b) e d) Imagem SEM e espectro Raman da amostra de 2 nm respectivamente. 115
Figura 61: Caracterização das amostras com pressão de 4 Torr. a) e c) Imgem SEM e espectro Raman da amostra de 1 nm respeitivamente. b) e d) Imgem SEM e espectro Raman da amostra de 2 nm respeitivamente. 117
Figura 62: Caracterização das amostras com pressão de 10 Torr. a) e c) Imgem SEM e espectro Raman da amostra de 1 nm respeitivamente. b) e d) Imgem SEM e espectro Raman da amostra de 2 nm respeitivamente 118
Figura 63: Comparação da espessura mediante imagem com inclinação de 70° respeito a horizontal das amostras de 2 nm feitas com a) 2 Torr, b) 4 Torr e c) 10 Torr. Em d) imagem adicional da amostra de 2nm feita a 10 Torr; è possível ver olevantamento do filme de nanotubos. 120
Figura 64: caracterização das amostras do processo P5. a) PECVD16, b) PECVD17 e c) PECVD18, imagens TEM das amostras. d) Comparação dos espectros Raman das amostras 122

Figura 65: comparação dos espectros Raman das amostras de 2nm com 70 e 35 sccm 123
Figura 66: imagens SEM das amostras da série P11. a) PECVD19 e b) PECVD20 tomadas com as amostras totalmente horizontal. c) PECVD19 e d) PECVD20 tomadas com 60° de inclinação com a horizontal. 125
Figura 67: imagens SEM das amostras da série P12. a) PECVD21 e b) PECVD22 tomadas com as amostras totalmente horizontal. c) PECVD19 e d) PECVD20 tomadas com 60° de inclinação com a horizontal. 126
Figura 68: Esquema dos tipos de transferência testados usando PDMS. a) uma gota posta diretamente em estado liquido sob a amostra com CNT. b) uma fita de PDMS semi-curado em contato com a amostra de CNT..... 138
Figura 69: Fotografias das amostras de MWCNT depositadas em PDMS mediante a) gota e b) fita semi-curada. 139
Figura 70: teste de condutividade de uma amostra de MWCNT sob o substrato. 140
Figura 71: Espectros Raman das amostras com PDMS e sem PDMS (sob o substrato). Na esquerda a amostra feita com a gota, o fator I_D/I_G mostra que houve uma diminuição da relação das bandas de cerca de 0,34. Na direita a amostra feita com a fita semi-curada, o fator I_D/I_G mostra que houve uma diminuição da relação das bandas de cerca de 0,14. 141
Figura 72: Imagens SEM de uma amostra de aglomerados de MWCNT feita com um ângulo baixo. 142
Figura 73: imagens SEM da amostra com MWCNT diluídos em agua D.I. é possível observar áreas com menor densidade de nanotubos..... 144
Figura 74: Imagens SEM dos Nanotubos crescidos Sob chapa de Ti 146
Figura 75: Nanotubos crescidos Sem TT no PECVD. a) 1 nm e b) 2 nm tomadas com as amostras totalmente horizontal. c) 1 nm e d) 2 nm tomadas com 60° de inclinação com a horizontal.. 148
Figura 76: Imagens SEM acima e TEM embaixo de distintas nanoparticulas tipo core-shell. .. 149

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros estruturais dos nanotubos tipo A (armchair), Z(zig-zag) e C (quiral)..... 19
Tabela 2: propriedades de simetria dos nanotubos de carbono. A partir da posição r_{000} o nanotubo em sua totalidade pode ser construído usando as operações de simetria..... 24
Tabela 3: Propriedades mecânicas de fibras usadas na engenharia..... 24
Tabela 4: Algumas características dos SWCNT..... 25
Tabela 5: Parâmetros usados na primeira deposição 57
Tabela 6: Parâmetros usados na Segunda deposição 61
Tabela 7: Parâmetros usados na terceira deposição 65
Tabela 8: Parâmetros usados na Primeira deposição com o fluxo meio 70
Tabela 9: Parâmetros usados na segunda deposição com o fluxo meio 73
Tabela 10: Parâmetros usados na terceira deposição com o fluxo meio 75
Tabela 11: Parâmetros usados na primeira deposição com o fluxo baixo..... 80
Tabela 12: Parâmetros usados na segunda deposição com o fluxo baixo..... 82
Tabela 13: Parâmetros usados na terceira deposição com o fluxo baixo..... 84
Tabela 14: Valores dos parâmetros das amostras que apresentaram MWCNT 89
Tabela 15: Valores das razoes das intensidades medidas como área. 90
Tabela 16: Parâmetros usados na primeira deposição com o as novas condições 93
Tabela 17: parâmetros usados na série 11 94
Tabela 18: parâmetros usados na série 12 95
Tabela 19: parâmetros usados na série 13 96
Tabela 20: parâmetros usados nas séries 14 e 15 98
Tabela 21: Parâmetros usados nas condições inicias do PECVD..... 100
Tabela 22: Parâmetros usados na série P1 102
Tabela 23**:** Comparação das FWHM das bandas D e G das amostras da série P1 104
Tabela 24: parâmetros usados na Série de potência 105
Tabela 25: Comparação das FWHM das amostras com a variação da potência de RF..... 107
Tabela 26: Parâmetros estabelecidos para a deposição no PECVD 108
Tabela 27: parâmetros usados na série P7 110
Tabela 28: comparação das FWHM das amostras de 1 nm baixo diferentes pressões..... 116
Tabela 29: Segunda parte da série. Pressões muito maiores 116
Tabela 30: parâmetros usados no processo P5..... 121
Tabela 31: Parâmetros da série P11..... 124
Tabela 32: Parâmetros da série P12..... 125

SUMÁRIO

RESUMO 7

ABSTRACT 8

Keywords: Carbon Nanotubes, CVD, PECVD, Nanoparticles, Catalysis 8

LISTA DE FIGURAS 9

LISTA DE TABELAS 13

1. INTRODUÇÃO 16

2. TEÓRICA E JUSTIFICATIVA 16

2.1 Simetria dos Nanotubos de carbono 21

2.2 Propriedades generais dos CNT 24

2.2.1 Propriedades eletrônicas dos CNT 25

2.2.2 Produção dos CNT 34

2.3 Crescimento dos CNT 36

2.4 Situação atual 38

3. Objetivo 39

4. Metodologia 39

5. Técnicas experimentais 41

5.2 Deposição de filmes finos 41

5.2.1 Eléctron Beam 41

5.2.2 Magnetron Sputtering 42

5.3 Sínteses dos CNT (técnica cvd) 42

5.3.1 Reator CVD – Tratamento térmico 42

5.3.2 Reator PECVD 43

5.4 Técnicas de Caracterização 44

5.4.1 Espectroscopia Raman 44

5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura 54

5.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão 55

5.4.4 Dispersão de raios x (EDS) 55

6. Resultados e discussão 56

6.1 Processos em CVD 56

6.1.1 Fluxo Inicial (Maior) 56

6.1.2 Diminuição do fluxo total de gases para um fluxo meio 69

6.1.3 Diminuição do fluxo total de gases para um fluxo Baixo 80
6.1.4 Diminuição das espessuras do Ni e dos fluxos totais. 91
6.1.5 Aumento do tempo de processo 96
6.1.6 Aumento da temperatura de processo 97
6.1.7 Conclusões parciais dos processos em CVD 99
6.2 PROCESSOS EM PECVD 99
6.2.1 Condições iniciais. 100
6.2.2 Variação da Pressão de processo, série P1 101
6.2.3 Variação da potência RF. Serie P2 104
6.2.4 Variação de fluxo 107
6.2.5 Variação da pressão para a nova condição de fluxo, Série P4 110
6.2.6 Redução do fluxo, Processo P5 120
6.2.7 Aumento do tempo de Processo 123
7. Conclusões 127
REFERÊNCIAS 132
APÊNDICE 136
Transferência a outros substratos 137
Transferência mediante PDMS 137
Diluição em solvente 143
Crescimento direto em Outros substratos 144
Resultados secundários 148
Nanoparticulas Tipo Core-Shell 149

1. INTRODUÇÃO

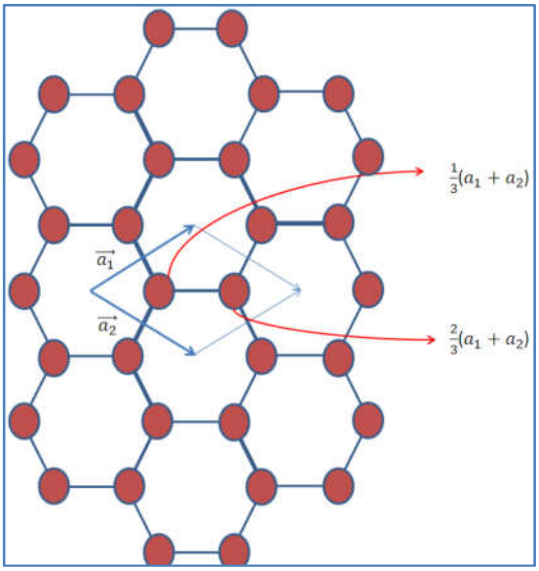
Com o descobrimento dos nanotubos de carbono (CNT) por Sumio Iijima (1991) no início dos anos 90, um amplo espectro de aplicações possíveis destas nanoestruturas foi aberto; as excelentes propriedades tanto mecânicas como elétricas e térmicas, fizeram que os CNT se tornassem uma ferramenta poderosa para diversos tipos de ciências. Hoje, os nanotubos de carbono são considerados como estruturas dominantes na nova geração de dispositivos eletrônicos devido às suas propriedades condutoras as quais apresentam um melhor desempenho comparado com os materiais tradicionais tais como o cobre (NAEEMI, 2005), além de oferecer comportamento tanto metálico como semicondutor dependendo da sua morfologia (Haamada, 1992); em adição eles não presentam problemas de perda de energia por efeitos térmicos tal como acontece com os materiais tradicionais (Flche, 2000), tudo isto sim mencionar a obviedade do seu tamanho o qual abre a porta a diversas aplicações não só elétricas, mas também como reforço de materiais, sensores, armazenagem de hidrogênio, células solares, e muitas outras tecnologias que fazem parte da vida cotidiana da sociedade (Baughman,2002). Desde o seu descobrimento, três técnicas diferentes têm sido utilizadas para aperfeiçoar sua síntese, estas são: descarga de arco, ablação por laser e deposição química a vapor CVD, sendo esta última a que tem mostrado melhores resultados em termos da relação entre quantidade e qualidade (Kumar, 2010). Com a importância e o potencial que tem os CNT na microeletrônica e a possibilidade de contar com a técnica de CVD (e PECVD) no laboratório do grupo de novos materiais e dispositivos (GNMD) da escola politécnica da USP, planteia-se pesquisar a síntese dos CNT mediante as técnicas de CVD e PECVD.

2. TEÓRICA E JUSTIFICATIVA

As nanoestruturas conhecidas como CNT são consideradas fulerenos alongados com diâmetros de até 0,7 nm e comprimentos de centenas de nanômetros até alguns milímetros (Xiong, 2006). A formação da estrutura do CNT pode ser vista como uma folha composta de átomos de carbono (grafeno) enrolada, formando um tubo. Devido à estrutura nanoscopica dos nanotubos de carbono, eles estão muito relacionados com o grafeno de

forma que podem ser etiquetados em termos dos vetores de rede do grafeno (Reich, 2004). Evidentemente existem restrições de como pode ser feito o enrolamento das lâminas de grafeno, ao enrolar o grafeno se distorce a orientação planar preferente dos enlaces sp^2, esta distorção tem uma energia elástica associada fazendo que exista um rádio de curvatura mínimo, por baixo do qual , energeticamente é mais favorável permanecer como folha de grafeno.

Figura 1: vetores de rede do grafeno



Fonte: Elaborado pelo Autor

A celda unitária dentro da rede do grafeno "honeycomb" está formada por dois vetores $\overline{a}_1$ e $\overline{a}_2$ e contem dois átomos de carbono nas posições $\frac{1}{3}(\overline{a}_1 + \overline{a}_2)$ e $\frac{2}{3}(\overline{a}_1 + \overline{a}_2)$, onde o comprimento dos vetores é igual a $|a_1| = |a_2| = |a_0| = 2.461$ Å, formando um ângulo de 60° entre eles.

Nos CNT a folha de grafeno é enrolada de tal forma que o vetor de rede do grafeno $\boldsymbol{c} = n_1 a_1 + n_2 a_2$ expressa a circunferência do tubo. Esse vetor de circunferência, o qual é denotado pelos inteiros (n_1, n_2), é chamado o vetor quiral e define de forma única um tipo de tubo particular. A direção daquele vetor quiral é medida pelo ângulo quiral θ, o qual é definido como o ángulo entre a_1 e c. O ângulo quiral pode ser calculado como:

$$\cos\theta = \frac{a_1\ c}{|a_1|\ |c|} = \frac{n_1+n_2/2}{\sqrt{n_1{}^2+n_1n_2+n_2{}^2}} \qquad (1)$$

os tubos do tipo (n,0) (θ=0°) são chamados tubos de zig-zag, já que eles exibem um padrão de zig-zag ao longo da circunferência. Os tubos (n,n) são chamados "armchair", onde seu ângulo quiral é θ=30°, qualquer outra configuração do vetor é chamado de quiral. A geometria da rede de grafeno e o vector quiral do tubo determinam parâmetros estruturais como o seu diâmetro, sua rede unitária, e o número de átomos de carbono, como também o tamanho e a forma da zona de Brillouin. Desta forma é possível calcular o diâmetro mediante a largura do vetor quiral, sendo:

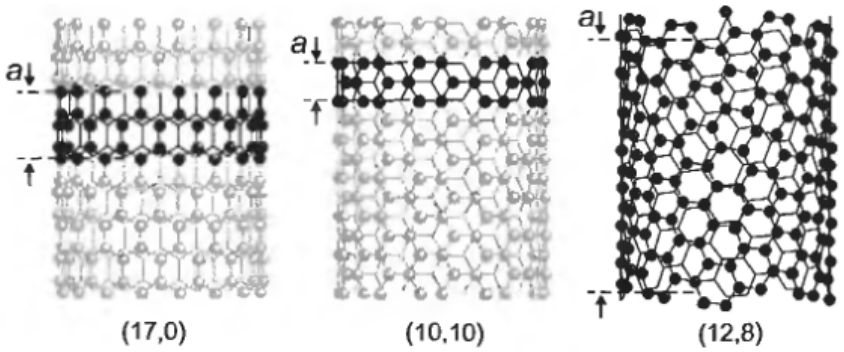
$$d = \frac{|c|}{\pi} = \frac{a_0}{\pi}\sqrt{n_1^2 + n_1n_2 + n_2^2} = \frac{a_0}{\pi}\sqrt{N} \qquad (2)$$

O período translacional a é definido pelo vetor de rede de grafeno mínimo perpendicular a c chamado **a**. Em geral, o período translacional a está determinado a partir dos índices quirales (n_1,n_2):

$$a = |\boldsymbol{a}| = \frac{\sqrt{3(n_1^2+n_1n_2+n_2^2)}}{nR}a_0 \quad (3)$$

Sendo R = 3 se (n_1-n_2)/3n é um inteiro, e R=1 de qualquer outro modo. Assim, a celda unitária do nanutubo está formada pela superfície cilíndrica com altura a e diâmetro d.

Figura 2: Nanotubos com estrutura zig-zag (17,0), armchair (10,10), quiral (12,8)



Fonte: Reich (2004)

È possível calcular o número de átomos de carbono numa celda unitária n_c a partir da área S_t = a c da superfície do cilindro, e da área hexagonal da celda unitária do grafeno S_g. A ração destas áreas oferece o número de hexágonos na celda unitária do nanutubo chamado q, assim:

$$q = \frac{s_t}{s_g} = \frac{2(n_1^2+n_1n_2+n_2^2)}{nR} \quad (4)$$

Como a celda unitária do grafeno contém dois átomos de carbono, então:

$$n_c = 2q = \frac{4(n_1^2+n_1n_2+n_2^2)}{nR} \quad (5)$$

Assim a varia notavelmente com a quiralidade do tubo (Fonte: Reich (2004)), onde geralmente é maior nos tubos quirales. Os parâmetros estruturais são resumidos na seguinte tabela:

Tabela 1: Parâmetros estruturais dos nanotubos tipo A (armchair), Z(zig-zag) e C (quiral).

	Tubo	**N**	**q=$n_c/2$**	**Diâmetro d**	**Período translacional**	**Ângulo quiral θ**
A	(n,n)	$3n^2$	$2n$	$\sqrt{3}na_0/\pi$	a_0	30°
Z	(n,0)	n^2	$2n$	na_0/π	$\sqrt{3}a_0$	0°
C	(n_1, n_2)	$n_1^2 + n_1n_2 + n_2^2$	$2N/(nR)$	$\sqrt{N}a_0/\pi$	$\sqrt{3N}a_0/(nR)$	$arcos(\frac{n_1n_2}{2})/\sqrt{N})$

Reich (2004)

Tendo a celda unitária dos CNT é possível (e útil mais adiante) construir sua zona de Brillouin (Reich, 2004).

Na direção do eixo do tubo, definida como eixo z, o vetor da rede reciproca k_z corresponde ao período translacional a, assim:

$$k_z = 2\pi/a \quad (6)$$

Como um CNT é considerado infinitamente comprido, o vetor de onda k_z é continuo. A primeira zona de Brillouin da direção z vem dada pelo intervalo (-π/a, π/a]. Ao longo da circunferência c, qualquer vetor $k_\perp$ vem quantizado de acordo com as seguintes condições de contorno

$$m \quad \lambda = |c| = \pi \quad d \qquad\qquad k_{\perp,m} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{|c|} \quad m = \frac{2}{d} \quad m \qquad (7)$$

Onde m é um inteiro tomando valores entre –q/2+1 e q/2. Estas condições de contorno estabelecem que uma função de onda de uma quase partícula (elétron ou fônon) deve ter um comprimento de onda de um inteiro múltiplo de 2π ao redor da circunferência do tubo. Qualquer outro tipo de comprimento de onda se desvanecerá devido à interferência. O valor máximo de $k_{\perp,m}$ vem dado pelo número de átomos (2q) na celda unitária, assim a primeira zona de Brillouin consiste em q linhas paralelas ao eixo z separadas por $k_{\perp,m} = 2/d$ com $k \in (\ \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$. O vetor de onda quantizado $k_{\perp,}$ e o vetor da rede reciproca k_z são obtidos das seguintes condições

$$k_{\perp,} \quad c = 2\pi \qquad\qquad k_\perp \quad a = 0 \qquad (8)$$

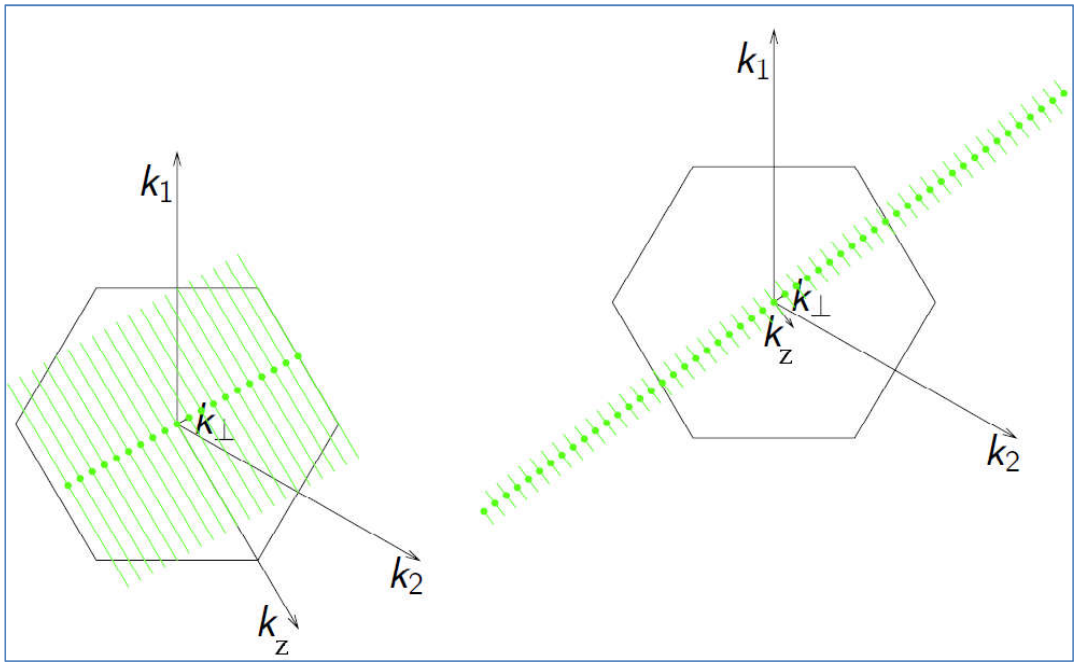
$$k_z \quad c = 0 \qquad\qquad k_z \quad a = 2\pi$$

Levando a

$$k_\perp = \frac{2n_1 + n_2}{qnR} k_1 + \frac{2n_2 + n_1}{qnR} k_2$$

$$k_\perp = \frac{n_2}{q} k_1 + \frac{n_1}{q} k_2 \qquad (9)$$

Figura 3: Zona de Brillouin de CNT (10,10) na esquerda, (12,8) na direita.



Fonte: Krumnow (2011)

Quando o diâmetro do nanotubo cresce, a quantidade de linhas cresce também, em tanto que sua distância decresce. Numa primeira aproximação, a grande maioria das propriedades dos nanotubos podem ser descritas por meio da sua relação com a estrutura do grafeno, assim, por exemplo, a estrutura de bandas eletrônica pode ser obtida fazendo um corte na estrutura bidimensional das bandas eletrônicas do grafeno usando as linhas q da zona de Brillouin dos nanotubos, esta aproximação é conhecida como zone folding, e é muito usada nas pesquisas com CNT.

2.1 Simetria dos Nanotubos de carbono

Com a finalidade de achar as simetrias de grupo dos nanotubos de carbono, novamente é necessário considerar o grafeno, já que suas simetrias de grupo são conservadas mesmo quando ele é enrolado. Translações em múltiplos de a na folha de grafeno paralelos ao **a,** continuam sendo translações no nanotubo paralelo ao eixe do tubo, Aquelas translações conformam o subgrupo de simetrias **T** contendo puramente translações no tubo. Translações paralelas ao **c** (perpendiculares ao **a**) são rotações do nanotubo ao longo do

seu eixe. Assim, tendo n pontos de rede do grafeno no vetor quiral **c**, o nanotubo pode rotar em múltiplos de 2π/n. Estas rotações formam um subgrupo $\mathbf{C_n}$ denotadas por C_n^s(s =0,1,...,n-1). Na folha de grafeno as translações em outra direção são consideradas como combinações das translações em **a** e **c**; por tanto, estas translações resultantes nos nanotubos são translações misturadas com rotações ao longo do eixe do nanotubo. A ordem de estas operações de eixo tipo "parafuso" é igual ao numero q de pontos de rede do grafeno na celda unitária do nanotubo. O operador é denotado por $\left(C_q^w \middle| an/q\right)^t$, com w sendo:

$$w = \frac{q}{n} Fr\left[\frac{n}{qR}\left(3 \quad 2\frac{n_1-n_2}{n_1}\right) + \frac{n}{n_1}\left(\frac{n_1-n_2}{n}\right)^{\varphi\left(\frac{n_1}{n}\right)-1}\right] \qquad (8)$$

Onde $Fr[x]$ é a parte fraccionaria do número rotacional x, e $\varphi(n)$ a função de Euler. O grupo lineal do nanotubo sempre contem o eixo parafuso (Reich, 2004). Das seis rotações do hexágono do grafeno, só duas rotações permanecem como uma operação de simetria nos CNT. Este eixo rotacional está presente tanto em tubos quirales como não quirales sendo perpendicular ao eixe do tubo, e denotado por U.

Os planos espelhos perpendiculares à folha de grafeno deveriam estar contidos no eixo do tubo (Plano espelho vertical σ_x), ou deveriam ser perpendiculares a ele (Plano espelho horizontal σ_h), com a finalidade de transformar o tubo nele mesmo. Mas só os tubos aquirales (zig-zag, armchair) tem os planos espelho verticais e horizontais. Em adição eles têm os planos verticais e horizontais através dos pontos médios entre dois átomos de carbono $\sigma_{x'}$ e $\sigma_{h'}$.

Finalmente o grupo linear de um CNT vem dado por:

$$l(t,u,s,v) = (C_q^w \frac{an}{q})^t C_n^s U^u \sigma_x^v \qquad (9)$$

Com:

$$t = 0, \quad 1, \dots;$$
$$s = 0,1, \dots, n \quad 1;$$
$$u = 0,1; \qquad (10)$$

$$v = \begin{cases} 0{,}1 \; aquiral \\ 0 \quad quiral \end{cases}$$

Para muitas aplicações não é necessário trabalhar inteiramente com o grupo lineal, devido a isso é possível usar o grupo pontual. Por exemplo, as transições óticas ou espalhamento Raman de primer ordem podem ser descritas a través do grupo pontual, devido a que esses processos não mudam o vetor de onda k. Os grupos pontuais isogonais aos grupos de linha dos nanotubos, com a mesma ordem do eixe principal de rotação, incluindo as operações de rotação tipo "parafuso", são:

$$\begin{aligned} &\boldsymbol{D}_q \quad Para\ Quiral \\ &\boldsymbol{D}_{2nh} \ Para\ aquirales \end{aligned} \qquad (11)$$

Desta forma é possível escrever os elementos do grupo lineal $\boldsymbol{L}$ em termos dos grupos pontuais $\boldsymbol{D}_n$ e $\boldsymbol{D}_{nh}$ (em forma geral), e do grupo axial $\boldsymbol{T}_q^w$:

$$\boldsymbol{L}_{AZ} = \boldsymbol{T}_{2n}^1 \boldsymbol{D}_{nh} = \boldsymbol{L}2n_n/mcm \ \ \textit{(armchair e zig-zag)}$$

$$\boldsymbol{L}_C = \boldsymbol{T}_q^w \boldsymbol{D}_n = \boldsymbol{L}q_p 22 \ \textit{(Quiral)} \qquad (12)$$

Usando os operadores de simetria dos CNT, é possível calcular as posições dos átomos de Carbono r na celda unitária. Escolhendo a posição do primeiro átomo de carbono na rede de grafeno (Figura 1) em $\frac{1}{3}(a_1 + a_2)$ e selecionando o eixe U para que coincida com o eixe x; então em coordenadas cilíndricas a posição do primeiro átomo no nanotubo vem dado por

$$r_{000} = (r_0 \phi_0 z_0) = (\tfrac{d}{2}, \tfrac{n_1+n_2}{2N}, \tfrac{n_1-n_2}{2\sqrt{3N}} a_0) \qquad (13)$$

Onde 2N = nqR = $2n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2$. Um elemento de simetria $(C_q^w \frac{an}{q})^t C_n^s U^u$atuando num átomo, mapeia esse numa nova posição

$$r_{tsu} = (C_q^{wt} C_n^s U^u | t \frac{an}{q}) r_{000}$$

$$= [\frac{d}{2}, (\quad 1)^u \phi_0 + 2\pi\left(\frac{wt}{q} + \frac{s}{n}\right), (\quad 1)^u z_0 + \frac{tn}{q} a] \qquad (14)$$

Onde u = 0,1, s = 0,1,...,n-1, e t = 0, ±1, ±2,.... Assim é possível calcular a posição de cada átomo do CNT. O resumo das propriedades de simetria dos CNT bem descrito na Tabela 2 Reich, 2004.

Tabela 2: propriedades de simetria dos nanotubos de carbono. A partir da posição r_{000} o nanotubo em sua totalidade pode ser construído usando as operações de simetria.

Tubo	Grupo linear	Grupo pontual	r_{000}
Armchair (n,n)	$T_{2n}D_{nh}$	D_{2nh}	$(r_0, \frac{2\pi}{3n}, 0)$
Zig-zag (n,0)	$T_{2n}D_{nh}$	D_{2nh}	$(r_0, \frac{\pi}{n}, \frac{a_0}{2\sqrt{3}})$
Quiral (n_1, n_2)	$T^r_qD_q$	D_q	$(r_0, 2\pi\frac{n_1+n_2}{2N}, \frac{n_1-n_2}{2\sqrt{3N}}a_0)$

Fonte: Reich (2004)

2.2 Propriedades generais dos CNT

As propriedades tanto mecânicas, térmicas como elétricas, fazem que os CNT sejam não só os melhores matérias dentro do grupo de fibras de carbono ou similares tipos de fibras (Tabela 3) (Reich, 2004), mas também que apresentem umas prestações muito maiores comparados com outro tipo de materiais usados para condução elétrica, isolação térmica e resistividade mecânica.

Tabela 3: Propriedades mecânicas de fibras usadas na engenharia

Material	Densidade especifica	E(TPa)	Resistencia (Pa)	Alargamento até rotura
CNT	1.3 – 2	1	10-60	10
Fibras de Aço	7.8	0.2	4.1	≤10
Fibra de Carbono – PAN	1.7 – 2	0.2 – 0.6	1.7 – 5	0.3 – 2.4
Fibra de Carbono – Pitch	2 – 2.2	0.4 – 0.96	2.2 – 3.3	0.27 – 0.6
Fibra de Vidro	2.5	0.07 – 0.08	2.4 – 4.5	4.8

Kevlar	1.4	0.13	3.6 – 4.1	2.8

Fonte: Reich (2004)

Eles são normalmente recozidos a temperaturas superiores aos 1200°C e podem suportar temperaturas acima de 1500°C, no entanto a coalescência de vários tubos pequenos em um tubo muito maior tem sido reportada. Devido à natureza não polar dos enlaces dos CNT, eles não são solúveis em agua, mas podem formar suspensões estáveis em alguns solventes orgânicos como o tolueno, dimethyl formamida (DMF) e o tetrahidrofuran (THF)

Tabela 4: Algumas características dos SWCNT

Diâmetro típico	**1-2 nm**
Comprimento típico	100-1000 nm
Bandgap intrínseco (Metálico/Semicondutor)	0 eV / ~0.5 eV
Função trabalho	~5 eV
Resistividade, 300K (Metálico/Semicondutor)	10^{-4}-10^{-3} Ω cm / 10 Ω cm
Densidade de corrente	10^{7} – 10^{8} A cm^{-2}
Densidade de corrente típica da emissão de campo	10-1000 mA cm^{-2}
Velocidade do sonido longitudinal	~20 km s^{-1}
Condutividade térmica, 300 K	20-3000 W m^{-1} K^{-1}
Potência termoelétrica, 300 K (amostra bulk).	200μ V K^{-1}
Módulo elástico	1000-3000 Gpa

Fonte: Reich (2004)

2.2.1 Propriedades eletrônicas dos CNT

Embora a composição química de todos os CNT seja a mesma, todos os nanotubos não são enrolados da mesma maneira, isso leva a pensar nos nanotubos não como uma única molécula, mas como uma classe inteira de moléculas com a capacidade de ter muitas propriedades distintas, afetando principalmente as propriedades elétricas. Fora isto lembrando que os CNT são estruturas baseadas no grafeno é oportuno calcular a estrutura eletrônica dele para posteriormente encontrar a dos CNT.

Os CNT têm dois tipos de enlaces. Ao longo da parede do cilindro o enlace σ, formando a rede hexagonal, e os enlaces π, perpendiculares à superfície do tubo, os quais são os responsáveis pelas interações de Van der Walls entre os CNT. As propriedades eletrônicas de uma molécula estão estreitamente ligadas com o gap entre o maior orbital

molecular ocupado (HOMO) e o menor orbital molecular sem ocupar (LUMO). Quando se tem dois átomos de carbono sp^2 e são juntados, os estados HOMO e LUMO são respetivamente os orbitais moleculares π e π produzidos pela sobreposição dos orbitais atômicos p_z. Mas no momento de agregar mais átomos de carbono como é o caso dos CNT os estados vão-se dividindo devido ao principio de exclusão de Pauli. Desta maneira o sobreposição dos orbitais p_z produz duas bandas, HOMO e LUMO (π e π), as quais são separadas pelo Band Gap.

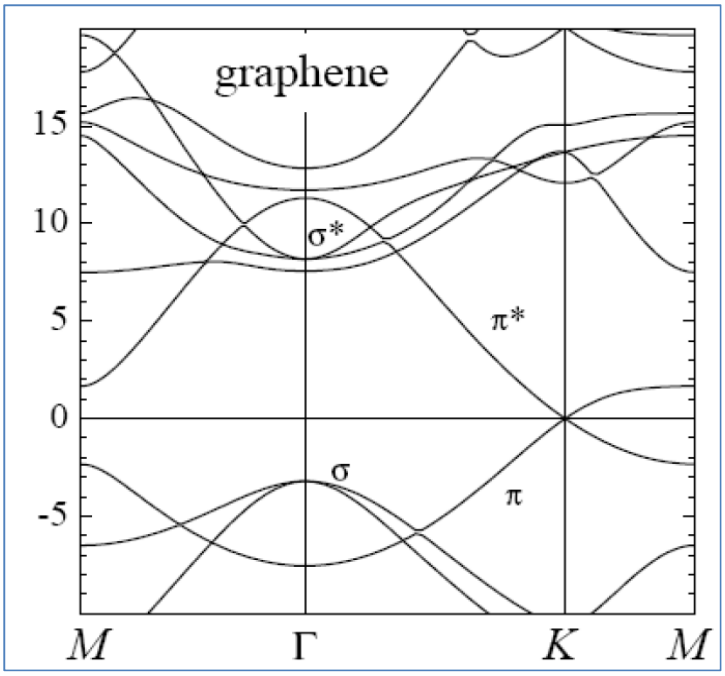
Intuitivamente se poderia pensar que os enlaces σ tem um papel mais importante dentro das propriedades eletrônicas dos CNT, mas isso não é o caso já que a bandas σ ficam muito longe do nível de Fermi; em tanto a banda π corta o nível de Fermi, fazendo que o grafeno e um terço dos CNT sejam metálicos ou semi-metalicos.

Para entender de uma maneira fácil as propriedades eletrônicas dos CNT a aproximação zone folding é a indicada, já que com ela é possível calcular a estrutura das bandas dos tubos de qualquer diâmetro e quiralidade. Porém para compreender e facilitar a aproximação zone folding é preciso conhecer a estrutura eletrônica do grafeno.(Reich, 2004; O`Connel, 2006; Ebbesen, 1997)

2.2.1.1 Estrutura eletrônica do grafeno

Como o grafeno é um material composto por uma única camada de átomos de carbono formando uma rede hexagonal, os estados σ e σ localizados no plano da rede estão formados pelos estados hibridizados s, p_x e p_y e o estado não hibridizado p_z e os estados π e π perpendiculares ao plano. A estrutura de bandas do grafeno é apresentada na Figura 4 a banda de valência π e de condução π se cruzam no ponto K da zona de Brillouin fazendo que o material seja um semicondutor de band gap zero. Como é possível observar no gráfico o menor gap entre as bandas σ e σ fica localizado no ponto Γ com uma energia perto dos 11 eV, mas não tem contribuição significativa nas propriedades, sendo despreciado algumas vezes em cálculos.

Figura 4: Estrutura eletrônica do grafeno



Fonte: Saito (1998)

Se tem duas aproximações básicas para calcular as bandas de energia eletrônica de um material, a primeira é a ideia da aproximação do elétron livre que considera que eles se movimentam ao longo do cristal como partículas livres, descritas como ondas planares que interagem com os potenciais produzidos pelos átomos do cristal e outros elétrons. A outra aproximação é a tight-binding, onde os elétrons são considerados parte dos átomos que constituem o sólido. Devido a que as distâncias interatomicas são muito pequenas, os elétrons das bandas de valência dos diferentes átomos interatuam entre si. Por causa dessas interações os autoestados eletrônicos se alargam e se envolvem em bandas continuas ao longo de todo o sólido. Este modelo de tight-binding funciona excepcionalmente bem quando se procura achar a estrutura de bandas eletrônicas do grafeno.

2.2.1.1.1 Aproximação Tight-binding para o grafeno

Para encontrar a estrutura de bandas eletrônicas do grafeno dos orbitais π (tratando os elétrons p_z independente dos outros elétrons da banda de valência, já que eles geram os enlaces π, além de que os enlaces σ estão muito longe dos níveis de Fermi e não jogam

um papel importante nas propriedades eletrônicas) é necessário resolver a equação de Schroedinger (Reich, 2002, 2004; Ando, 2009):

$$H\psi = ES\psi \qquad (15)$$

Onde H é o hamiltoniano, E são os autovalores e S a matriz de sobreposição. Se a interação é restrita só a os primeiros vizinhos e a sobreposição das ondas P_z está centrada nos átomos, a integração é feita só sob um átomo nos elementos da diagonal da matriz, sendo $H_{AA}= H_{BB}=\varepsilon_{2p}$. Para os restantes elementos da matriz são considerados os três primeiros vizinhos que tem cada átomo. Denotando as distâncias com cada vizinho como R_1, R_2 e R_3 então:

$$H_{AB,BA} = \gamma_0\{e^{-ik\,R_1} + e^{-ik\,R_2} + e^{-ik\,R_3}\} = \gamma_0 f(k) \qquad (16)$$

Onde γ_0 é a integral de transferência e $f(k)$ é uma função de soma dos fatores de fase. Usando os vetores unitários definidos anteriormente para a rede hexagonal do grafeno, se tem que:

$$f(k) = e^{ik_x\frac{a}{\sqrt{3}}} + 2e^{-ik_x\frac{a}{2\sqrt{3}}}\cos(\frac{k_y a}{2}) \qquad (17)$$

Obtendo as formas explicitas para H e S

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & tf(k) \\ tf(k) & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix} \qquad S = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k) & 1 \end{pmatrix} \qquad (18)$$

Onde s é a integral de sobreposição entre dois átomos vizinhos e t a integral de transferência entre átomos. Resolvendo a equação secular det(H-ES)=0, é possível obter os níveis de energia E(K):

$$E_g 2D(k) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm tw(k)}{1 \pm sw(k)} \qquad (19)$$

Sendo

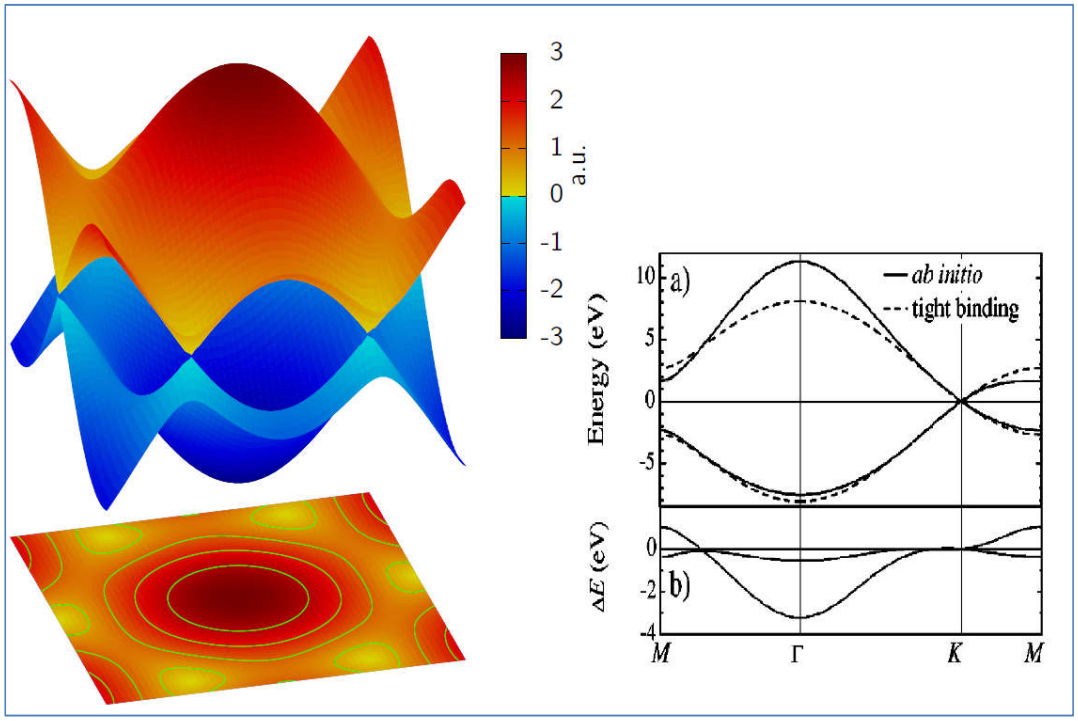
$$w(k) = \sqrt{|f(k)|^2} = \sqrt{1 + 4\cos(\frac{ak_x\sqrt{3}}{2})4\cos(\frac{ak_y}{2})4\cos^2(\frac{ak_y}{2})} \qquad (20)$$

Quando a integral de sobreposição é nula, se obtém a seguinte expressão para as bandas π do grafeno:

$$E(k) = \pm\gamma_0 w(k) = \pm\gamma_0\sqrt{1 + 4\cos(\frac{ak_x\sqrt{3}}{2})4\cos(\frac{ak_y}{2})4\cos^2(\frac{ak_y}{2})} \qquad (21)$$

Usando a Equação 21 é possível obter a estrutura de bandas bidimensional para o grafeno (Figura 5)(Reich, 2002).

Figura 5: Calculo das bandas π e π usando a Eq. 21 (tight-binding), e comparado com os cálculos ab initio [d]. Embaixo dos níveis na figura de esquerda é mostrada a primeira zona de Brillouin



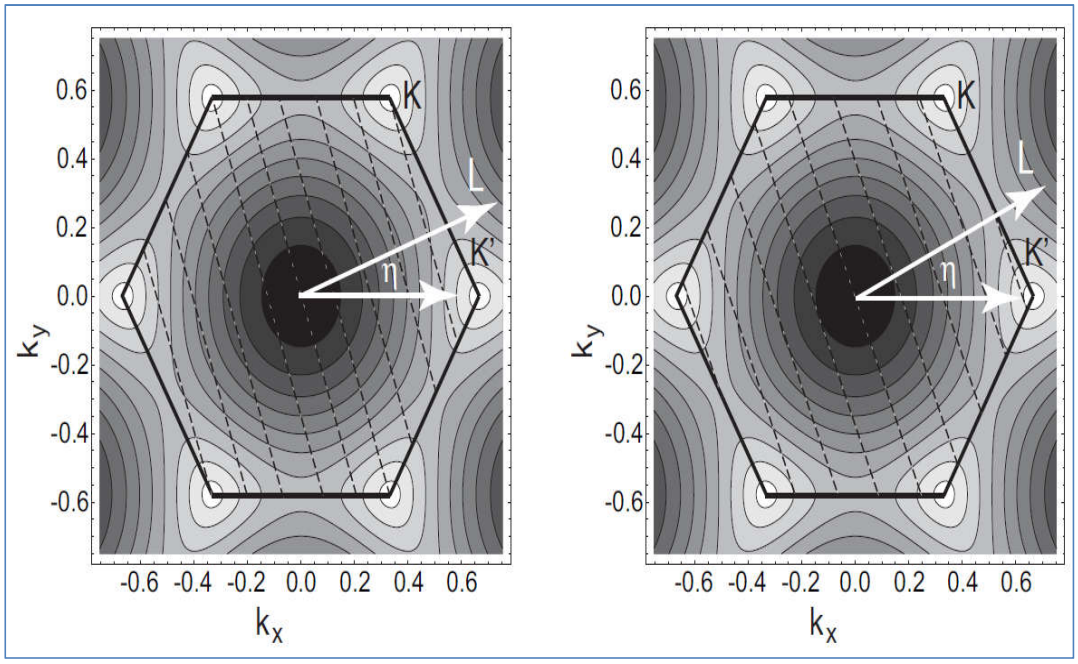
Fonte: Krumnow (2011)

2.2.1.2 Aproximação Zone-folding

Como foi discorrido anteriormente era necessário obter a estrutura de bandas eletrônica do grafeno já que ela será usada para achar as propriedades eletrônicas dos CNT. Foi visto já ao longo desta descrição que os vetores de onda ao longo de eixo k_z do nanotubo são contínuos, mas no contorno do tubo estão quantizados. Desenhando os vetores de onda ao longo do eixo k_z sob a zona de Brillouin do grafeno é possível achar uma série de linhas paralelas que dependem (comprimento, quantidade e orientação) dos índices quirales do tubo (n_1, n_2). A ideia básica da aproximação zone-folding é que a estrutura de bandas eletrônicas do nanotubo vem dada pela superposição da energia das bandas eletrônicas do grafeno com as linhas permitidas K do nanotubo (Krumnow, 2011).

Uma maneira de ver o potencial que tem a aproximação zone-folding é usando-a para definir o caráter metálico ou semicondutor de um CNT. Esta propriedade peculiar dos nanotubos pode ser explicada mediante a superfície de Fermi do grafeno. Na subsecção anterior foi observado que a banda de valência e a banda de condução do grafeno se cruzam no ponto k da zona de Brillouin; se o ponto k do grafeno fica superposto com os estados permitidos do nanotubo, ele é metálico. Se pelo contrario o ponto k não se superpõe com algum dos estados permitidos do nanotubo, então ele é um nanotubo semicondutor com um gap moderado (Figura 6)(Ando, 2009).

Figura 6: Aproximação zone-folding. As linhas descontinuas representam os vectores de onda permitidos dos nanotubos, o hexágono a primeira zona de Brillouin do grafeno, sendo L o vetor quiral e η o ângulo quiral. Na imagem da esquerda é possível observar como vetores de onda permitidos do nanotubo se superpõem com os pontos k da zona de Brillouin do grafeno, mostrando que o nanotubo tem comportamento metálico. A imagem da esquerda não apresenta tal superposição em consequência o nanotubo é semicondutor.



Fonte: Ando (2009)

Para quantificar o argumento tendo um nanotubo (n_1, n_2) e sabendo que os estados eletrônicos estão restritos a os vetores de onda os quais satisfazem a condição que $k \quad c = 2\pi m$, onde c é o vetor quiral e m é um inteiro, e que o ponto k do grafeno esta em $\frac{1}{3}(k_1, k_2)$, então um nanotubo é metálico se:

$$K \quad c = 2\pi m = \frac{1}{3}(k_1, k_2)(n_1 a_1 + n_2 a_2) = \frac{2\pi}{3}(n_1 \quad n_2) \qquad (22)$$

Ou

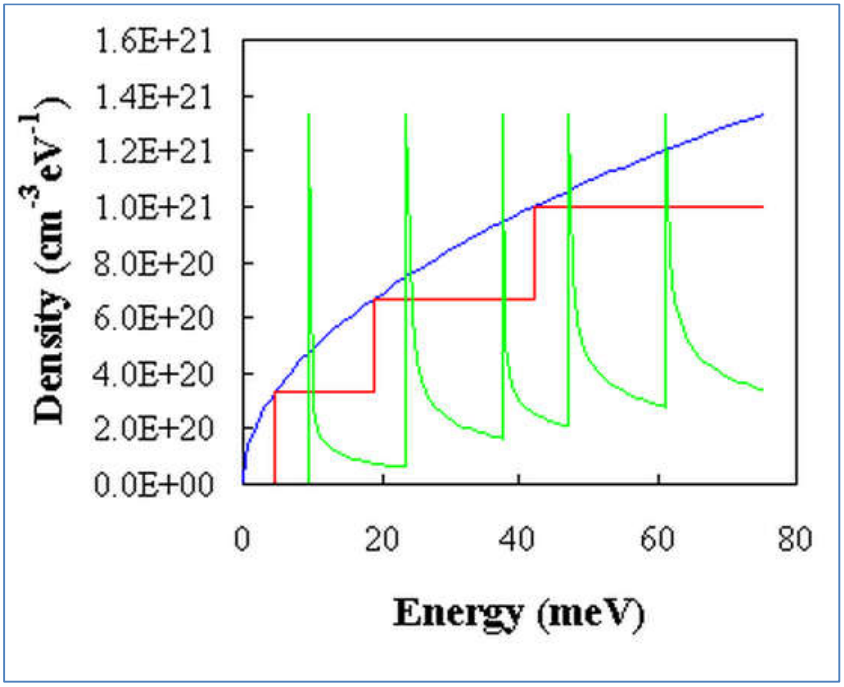
$$3m = n_1 \quad n_2 \qquad (23)$$

Este famoso resultado diz que um CNT é metálico se $n_1 \quad n_2$ é múltiplo de 3 (Reich, 2002, 2004).

2.2.1.3 Densidade de estados eletrônicos

Uma grandeza que tem um papel muito importante em estudos experimentais e consequentemente em aplicações é a quantidade de elétrons permitida por cada nível de energia, a densidade de estados eletrônicos, quanto maior é a densidade de estados maior a quantidade de elétrons permitidos. È sabido que a densidade de estados depende dramaticamente da dimensão do sistema (Figura 7), sendo este um dos efeitos mais importantes conhecidos na nanotecnologia.

Figura 7: Densidade de estados de um material com diferente confinamento. Em azul tamanho bulk (3D), cero confinamento, em vermelho um poso quântico (2D), 1 dimensão confinada, em verde um nanotubo (1D), duas dimensões confinadas



Fonte: Reich (2004)

As bandas parabólicas da densidade de estados são encontradas na grande maioria dos semicondutores, e são descritas como a raiz quadrada da energia sob o gap (Figura 7) (Reich, 2004), a função de escada se apresenta em sólidos de dois dimensões, diverge como o inverso da raiz quadrada da energia em sistemas unidimensionais e finalmente se comporta como um delta de Dirac em zero dimensões (quantum dots). Um nanotubo de carbono é uma estrutura 1D o que indica que entre seus estados mínimos e máximos é possível aproximar uma função parabólica; por tanto é de esperar que o comportamento de sua densidade de estados seja de tipo $1/\sqrt{E}$.

A densidade de estados n(E) para as bandas eletrônicas 1-dimensionais vem dadas por:

$$n(E) = \frac{2}{q\,|k_z|} \sum_i \int d\,k_z \delta(k_z \quad k_i) \left|\frac{\partial E^{\pm}(k_\perp, k_z)}{\partial k_z}\right|^{-1} \qquad (24)$$

Onde $k_i$vem dada por $E \quad E^{\pm}(k_\perp, k_z) = 0$ e $q|k_z|$ é a área total da zona de Brillouin do nanotubo. Para achar a derivada $\partial E^{\pm}/\partial k_z$perto do nível de Fermi são aproximadas as bandas eletrônicas do grafeno como linhas retas perto de k

$$E^{\pm}(\boldsymbol{k}) = \quad \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \gamma_0 |\boldsymbol{k} \quad \boldsymbol{k}_F| \qquad (25)$$

Como o vetor de onda permitido do nanotubo bem dado por $mk_\perp$mais o vetor ao longo de k_z, então:

$$|\boldsymbol{k} \quad \boldsymbol{k}_F| = \sqrt{\ k_m^2 + \quad k_z^2} \qquad (26)$$

Aqui k_m é o componente quantizado ao longo de $k_\perp$e k_z é o componente paralelo ao k_z. k_z Pode tomar valores contínuos. Para $k_m$se tem que achar a condição de quantização. Para isso é projetado $(k \quad k_f)$ ao longo de $k_\perp$ obtendo:

$$k_m = |\boldsymbol{k} \quad \boldsymbol{k}_F| \frac{k_\perp}{|k_\perp|} = \frac{4\pi}{3|c|} |3m \quad n_1 + n_2| = \frac{4}{3d} |3m \quad n_1 + n_2| \qquad (27)$$

O inverso da derivada parcial em (24) é

$$\left|\frac{\partial E^{\pm}(k_\perp, k_z)}{\partial k_z}\right|^{-1} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \gamma_0 \left|\frac{\partial \sqrt{\ k_m^2 + \quad k_z^2}}{\partial k_z}\right|^{-1}$$

$$= \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \gamma_0 \frac{|E^{\pm}|}{\sqrt{(E^{\pm})^2 - E_m^2}}, \qquad (28)$$

Com

$$E_m = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \gamma_0 \quad k_m = |3m \quad n_1 + n_2| \frac{a_0 \gamma_0}{\sqrt{3}\, d}, \qquad (29)$$

Se substituem a equação (29) na equação (28) e integrando em torno de k_z. Sendo $q|k_z| = 4\pi^2 d/\sqrt{3} a_0^2$ o volume da zona de Brillouin, assim

$$n(E) = \frac{8}{q\,|k_z|} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{2}{\sqrt{3} a_0 \gamma_0}\, g(E, E_m),$$

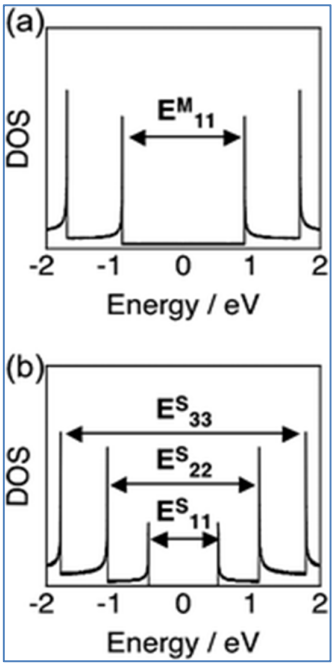
$$= \frac{4a_0}{\pi^2 d \gamma_0} \sum_{m=-\infty}^{\infty} g(E, E_m), \qquad (30)$$

Com

$$g(E, E_m) = \begin{cases} |E|/\sqrt{E^2 \quad E_m^2} & |E| > |E_m| \\ 0 & |E| < |E_m| \end{cases} \qquad (31)$$

$g(E, E_m)$ para $E_m \neq 0$ mostra a divergência em $E = E_m$, como é esperado para os pontos críticos em sistemas de uma dimensão (Reich, 2002, 2004). Segundo esta aproximação a estrutura de bandas eletrônicas de um CNT depende só do seu diâmetro. Os pontos mais energéticos das diferentes bandas eletrônicas vêm dadas por $E_m = i a_0 \gamma_0 / \sqrt{3d}$ com i = 1,3,6, ... para CNT metálicos, e i = 1,2,4,5,7,... para semicondutores. Esta simples expressão vem dada pela dependência linear de k assumida para as bandas do grafeno perto da região do ponto K. devido a que a densidade de estados é muito alta nas singularidades (Reich, 2002, 2004), elas dominam muitas propriedades físicas dos CNT. Por exemplo, a probabilidade de absorção ótica será muito maior quando a energia da fonte de luz seja igual a transição entre uma singularidade da banda de valência e a banda de condução.

Figura 8: Densidade de estados calculados para um CNT a) metálico (13,1), b) semicondutor (10,5).



Fonte: Umeyama (2008)

2.2.2 Produção dos CNT

Desde o descobrimento dos CNT em 1991, três técnicas diferentes têm sido utilizadas com o objetivo de aperfeiçoar sua síntese (Baughman, 2002). Quando Iijima observara pela primeira vez os nanotubos, ele estava usando uma técnica conhecida hoje como descarga de arco, técnica que consiste numa descarga eléctrica entre dois eléctrodos de grafite, de forma que o carbono no eléctrodo negativo se sublima devido às temperaturas elevadas produzidas pela descarga e passa a ser depositado em forma de CNT. O problema com esta técnica é a baixa quantidade de nanotubos que produz, embora a pureza do processo faz que os CNT fiquem com uma boa qualidade. Outra técnica utilizada é a ablação laser na qual um pulso de laser pode conter energia suficiente para evaporar um alvo feito de grafite; o carvão evaporado é depositado na forma de CNT em substratos devidamente preparados localizados nas paredes da câmara onde o processo tem lugar (Zhang, 1999). Como resultado, obtêm-se CNT com elevada pureza, mas, como na técnica anterior, a quantidade de nano-estruturas é baixa.

A terceira técnica utilizada para produzir nanotubos e a que tem mostrado melhores resultados em termos da relação entre quantidade e qualidade, é a chamada deposição química a vapor CVD (Kumar, 2010) sobre substratos catalíticos. Esta técnica utiliza geralmente uma mistura de dois gases, um dos quais é o precursor de carbono, responsável de fornecer o carbono a se depositar sobre o substrato como resultado da interação com o catalisador. A separação do carbono do gás precursor é diretamente dependente das diferenças na energia livre de Gibbs entre o gás e o catalisador, cada uma das energias livres de Gibbs varia de acordo com certos parâmetros, tais como o tipo de catalisador, a sua concentração, o gás precursor, a pressão do sistema, a temperatura do sistema etc. E o outro gás, é o responsável por manter uma atmosfera inerte e controlar a velocidade do processo, bem como a remoção dos subprodutos da decomposição do gás precursor de carbono, deste modo a velocidade do processo, e a completa eliminação de subprodutos dependem deste gás. Esta reação entre o carbono e o catalisador tem sido cuidadosamente estudada e analisada em várias pesquisas, mas ainda não existe um acordo sobre um modelo que explique este processo por completo, porém têm-se chegado a algumas conclusões sobre os tipos de metais que funcionam como material catalítico de forma mais eficaz do que outros, dependendo da sua configuração electrónica. No momento em que a nucleação é completada (Deposição da primeira camada de átomos de carbono no catalisador), o crescimento dos nanotubos (adesão de mais átomos de carbono na primeira camada) é controlado pelo fluxo dos gases envolvidos no processo, sendo, portanto, o fluxo, um parâmetro muito importante neste processo. Assim este método, além de levar aos melhores resultados em termos de qualidade e de quantidade, permite controlar diferentes parâmetros dos nanotubos de carbono, como o comprimento e número de paredes que formam a estrutura, isto devido ao fato de que os parâmetros utilizados nesta técnica (gases precursores, materiais catalíticos, temperatura, fluxo de gás, tempo de reação) têm um papel fundamental na estrutura do nanotubo resultante e, portanto, nas suas propriedades físicas. Este processo é realizado a temperaturas na faixa de 700 a 1000 ° C, quando a decomposição se baseia puramente em excitações térmicas. A técnica CVD pode ser modificada por meio de parâmetros externos que podem alterar o resultado do processo levando a características diferentes nas estruturas sintetizadas. Um exemplo é a deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD), em que o processo CVD é enriquecido por uma diferença de potencial eléctrico. A diferença de potencial eléctrico gera a ionização dos gases envolvidos no processo (plasma), criando uma série de choques inelásticos entre os elétrons e as moléculas dando origem a íons,

átomos e moléculas, deste modo à interação das energias livres de Gibbs entre o substrato e os subprodutos resultantes dos choques gera a deposição do carbono e posterior geração dos nanotubos. Basicamente os resultados utilizando sistemas PECVD mostram melhor alinhamento dos CNT que utilizando a técnica CVD, alguns pesquisadores atribuem esse resultado à tensão de alimentação utilizada para iniciar o plasma. Além disso, o papel do plasma no processo de separação do Carbono do gás precursor é incerto , acredita-se que ele ajuda a manter uma formação de íons de carbono fora do substrato, evitando assim a formação de uma camada que impeça o crescimento de nanotubos. Em última análise, verificou-se que com a técnica de PECVD o processo é mais eficiente, além de poder ser realizado a temperaturas mais baixas, embora ainda não esteja claro porque isto ocorre, e proporciona melhores resultados em termos de individualidade ou separação, na pureza, na quantidade e na estrutura dos CNT (Meypan, 2003).

É necessário sublinhar a dependência que existe entre o processo de obtenção de tais estruturas e as propriedades resultantes, assim como a importância de uma produção em maior escala (Naeemi,2005). Tendo em conta os esforços para conseguir um produto uniforme e alta produção, pode concluir-se que, até agora as técnicas de CVD e PECVD são as que mostraram os melhores resultados. Vários trabalhos focam seus esforços em pesquisar ao mesmo tempo tanto o CVD como o PECVD, bem seja na deposição de materiais como o silício (Dusane et al,1999), nanoestruturas não baseadas em carbono, tais como nanofios de Si (Colli et al, 2007), ou diretamente na síntese dos CNT (Aguiló-Aguayo, 2009); uma comparação direta permite ao pesquisador obter informação precisa de como as variáveis involucradas em um ou outro processo afetam o produto final, permitindo definir um roteiro de processamento para obter as propriedades desejadas do material a depositar.

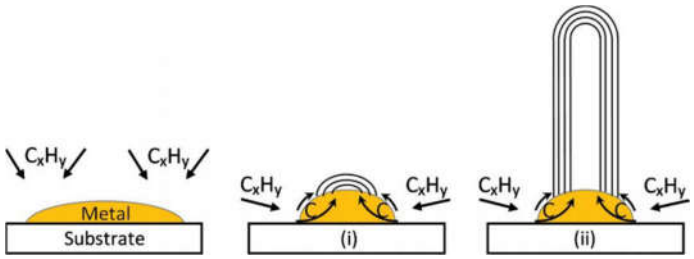
2.3 Crescimento dos CNT

O uso do catalizador para o crescimento dos nanotubos de carbono é uma ferramenta que permite o controle preciso do lugar de crescimento dos nanotubos, mas também é oportuno ter em conta que é possível sintetizar CNT sem usar catalizador solido (Nikolaev, 1999). O rol do catalizador dentro do processo de crescimento é basicamente atuar como agente dissociador da molécula do hidrocarboneto favorecendo uma quebra dos enlaces por baixo da temperatura de pirólise da molécula , posteriormente diluindo os átomos de carbono no seu interior até atingir a saturação , começando então a ejeção

do carbono e consequente crescimento dos CNT (Kumar 2010). O processo mediante o qual ocorre esse fenômeno é descrito na sua grande maioria pelo modelo do mecanismo vapor-liquido-sólido (VLS). Neste processo as nanoparticulas do metal catalizador são esquentadas acima da sua temperatura eutectica para metal-carbono. Neste ponto o catalizador absorve carbono formando um metal-carbeto, consumindo eventualmente toda a partícula catalizadora. Posteriormente a supersaturação é alcançada, a qual provoca a nucleação de carbono sólido com a finalidade de que o sistema recupere o equilíbrio (Wagner, Ellis, 1964). Para o crescimento de MWCNT, a grande maioria de métodos usam ou etileno ou acetileno como fornecedor de carbono, e uma temperatura de processo entre os 550-750°C. O ferro, o níquel e o cobalto são os metais mais usados como catalizadores principalmente porque o carbono é altamente solúvel neles. Notavelmente esses metais são muito usados em outras técnicas de crescimento tais como a ablação por laser e a descarga por arco , o que poderia indicar que o mecanismo de crescimento destas técnicas é muito similar. O maior problema do crescimento dos MWCNT hoje é a grande quantidade de defeitos que tem em sua estrutura, embora ainda não se tenha certeza da causa dos defeitos é muito provável que sejam devidos à baixa temperatura do processo, que brindaria uma quantidade insuficiente de energia térmica para formar os tubos com estruturas cristalinas perfeitas. O crescimento de MWCNT perfeitos mediante CVD é hoje no dia um desafio (Andreoni, 2000).

O mecanismo VLS descreve como o carbono é dissociado da molécula de hidrocarboneto e como ela é difundida na partícula do catalizador, ate a supersaturação, solidificação e posterior crescimento do nanotubo. Mas falando estritamente do crescimento do CNT, se tem duas formas mediante as quais o nanotubo é crescido, e elas dependem da adesão que tem a nanoparticula ao substrato que está relacionada com a forma da nanoparticula. Estas duas formas de crescimento são conhecidas na literatura como base-growth e tip growth. O base-growth se origina quando a partícula catalizadora tem um contato maior com o substrato, por tanto a partícula não é esférica, mas tem uma superfície aplanada. Devido a isso a solidificação do carbono ocorre na superfície exposta da nanoparticula originando que o nanotubo fique grudado com a nanoparticula e ela a sua vez fique grudada com o substrato (Figura 9).

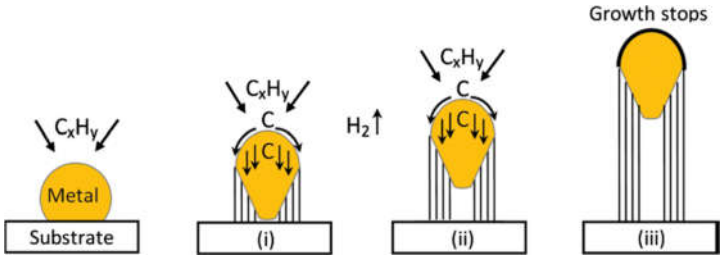
Figura 9: Crescimento tipo base-growth



Fonte: Yan. Y et al (2015)

O outro modelo de crescimento dos CNT tem a ver com o caso em que a nanoparticula tem uma forma mais perto de uma esfera, causando por tanto uma menor área de contato com o substrato, originando então uma baixa aderença. A solidificação da primeira capa de carbono no catalizador (nucleação) vai ser produzida em quase toda a superfície da nanoparticula, conseguindo destacar ela do substrato e formando o tubo com a nanoparticula na ponta dele.

Figura 10: Crescimento tipo Tip-growth



Fonte: Yan. Y et al (2015)

É importante ter em conta que o crescimento de uma ou outra maneira não só vai depender da geometria da nanoparticula, mas também vai depender do tipo de substrato e sua interação com o metal catalizador usado.

2.4 Situação atual

A pesquisa da síntese de nanotubos de carbono tem sido estudada por mais de 20 anos, desde as primeiras pesquisas de Iijima, mas ainda hoje se tem mais de 2000 artigos publicados no ano passado com mais de 8000 citaçoes (dados tomados de uma pesquisa feita no site web of Science da thomson Reuters para o ano de 2015) o que indica que se tem muito trabalho envolvido no processo de síntese de CNT. Isto basicamente porque ainda hoje não se tem uma forma de produção de CNT que esteja totalmente optimizada em termos de pureza e costo (Yang, 2015), além de ter problemas ao momento da

produção na escala industrial (Gavankar, 2014). O entendimento das técnicas de produção de CNT sem duvida é a solução para os desafios existentes para o aproveitamento tecnologico deste tipo de nanoestruturas, como o qual uma pesquisa nesta direção é fundamental e necessária. No caso do Brasil se tem tido esforços para alcanzar a produção de CNT com todas as características que se precisam a nível industrial, como é a formação do CTNANOTUBOS e o instituto Nacional de ciência e tecnologia em nanomateriais de carbono INCT, as duas no estado de minas gerais, porém o costo dos materiais oferecidos por eles demonstra que o processo não tem ainda uma forma bem-sucedida em termos de custo-beneficio. Na universidade de São Paulo se tem grupos de pesquisa que trabalham com este nanomaterial comercial, com as implicações evidentes do seu alto custo. Todo isto reafirma a intensão de conhecer profundamente o método de crescimento de CNT, para assim optimizar seu processo de produção e conseguir finalmente aplicar todas a propriedades que o caracterizan.

3. Objetivo

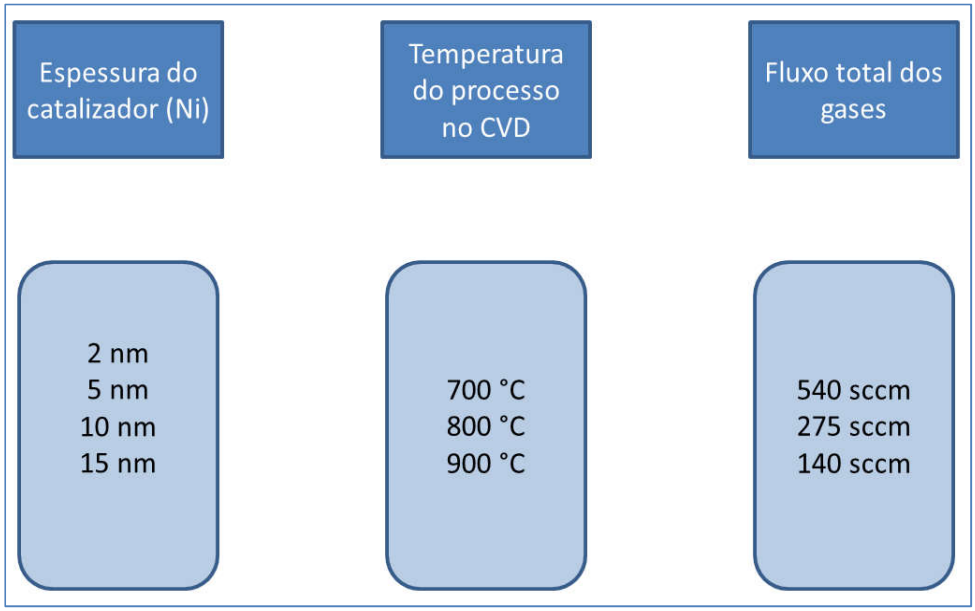
O objetivo principal deste projeto de doutorado é abordar e estudar a síntese e caracterização de nanotubos de carbono utilizando as técnicas de CVD e PECVD, com a finalidade de encontrar as vantagens de cada técnica em função da característica do nanotubo que se deseja obter.

4. Metodologia

A pesquisa será realizada em duas etapas. Na 1ª os nanotubos de carbono serão crescidos pela técnica de CVD utilizando como gases precursores uma mistura de N_2(White Martins, 99,999%), CH_4 (White Martins, 99,995%)e H_2 (White Martins, 99,996%) . Como substrato serão utilizadas lâminas de Si (1,0,0) com 500nm de SiO_2 crescido termicamente. No caso dos catalisadores foi escolhido um que tivera, de acordo com a literatura [10], um melhor desempenho em termos de nucleação e crescimento dos CNT, a saber: o níquel (Ni). As amostras foram preparadas depositando uma camada de metal catalítico sobre os substratos de Si/SiO_2 mediante RF sputtering ou eléctron beam indistintamente. A espessura do catalizador foi variada na faixa de 2 a 15 nm. Depois da

deposição da camada do catalisador as amostras devem ser tratadas termicamente numa atmosfera de N_2 e H_2 com a finalidade de formar as nanoparticulas que servem como "semente" para o crescimento dos nanotubos. O tratamento térmico foi feito a (700 ºC) já que num trabalho anterior feito no nosso grupo foram testadas diferentes temperaturas procurando obter os tamanhos de nanoparticulas resultantes numa faixa que permita o crescimento dos CNT, e a que melhor resultado brindou foi a de 700°C. Desta forma os parâmetros de processo que serão investigados são :

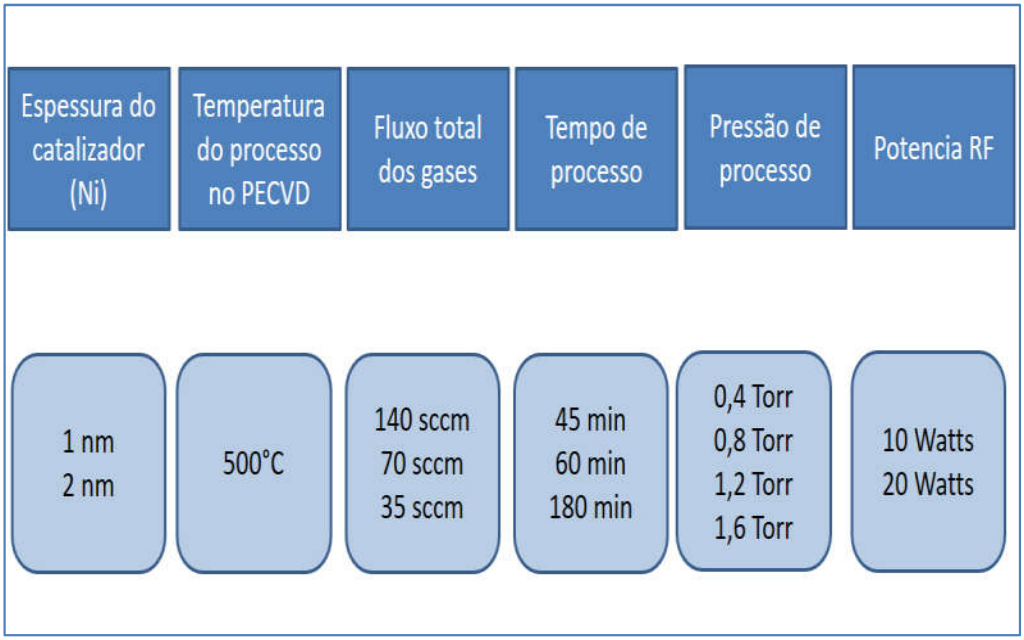
Ilustração 1: parâmetros usados no CVD



Fonte: Elaborado pelo autor

Numa segunda etapa estudaremos a síntese das nanoestruturas de carbono pela técnica de PECVD a partir dos mesmos catalisadores e gases precursores e analisando o efeito dos parâmetros típicos desta técnica como pressão de processo, potência de RF além do fluxo de gás e temperatura.

Ilustração 2: Parametros usados no PECVD



Fonte: Elaborada pelo autor

5. Técnicas experimentais

5.2 Deposição de filmes finos

Como falamos anteriormente a deposição dos filmes finos do metal catalizador Ni foi feita mediante duas técnicas principalmente, elas são Electron beam EB e Magnetron Sputtering.

5.2.1 Eléctron Beam

A técnica conhecida como "eléctron beam evaporation" é uma técnica física baseada principalmente na evaporação de um material mediante o bombardeio de um alvo por feixe de elétrons é a consequente deposição do material evaporado em capas finas em um substrato desejado. A câmera de deposição tem que atingir níveis de vácuo da ordem de 10^{-5} Torr para garantir o livre caminho médio dos elétrons comparável com a distância da fonte de geração até o material a ser depositado. Geralmente o feixe de elétrons é gerado

pelo aquecimento de um filamento de tungstênio situado numa câmera embaixo do alvo do material a ser depositado; depois de certa temperatura os elétrons do filamento atingem a energia suficiente para escapar do material e viajar em forma de feixe livremente pela câmera. O feixe é colimado e direcionado mediante campos magnéticos até alcançar o alvo do material, onde a energia cinética dos elétrons é transferida mediante choques com os átomos do material, produzindo um aquecimento e a posterior evaporação do mesmo. O vapor que é produzido naquele bombardeio atinge o substrato é o material é depositado.

5.2.2 Magnetron Sputtering

A segunda técnica utilizada para depositar o material catalisador foi a conhecida como Magnetron Sputtering, a qual assim como o EB é uma técnica de deposição física. O Sputtering e um equipamento conformado por uma câmara de deposição com distintos alvos onde e possível trocar o material que será depositado, o sistema está bajo alto vácuo produzido por uma bomba turbomolecular. A câmara está ligada com controladores de fluxo de massa e uma pre-câmara para o carregamento das amostras, o controle de temperatura do substrato é feito por um termopar colocado junto à porta amostras, e o aquecimento é feito por uma lâmpada halogena. Basicamente o alvo do material a ser depositado é bombardeado por iones obtidos de um plasma produzido em condições de pressão especiais, os átomos do material desejado são arrancados do alvo depositados sobre os substratos mantidos à temperatura controlada. A espessura é controlada com o tempo de processo que varia de acordo com o material.

5.3 Sínteses dos CNT (técnica cvd)

Como falamos anteriormente a produção dos nanotubos de carbono será feita utilizando a técnica de CVD térmico e a técnica PECVD.

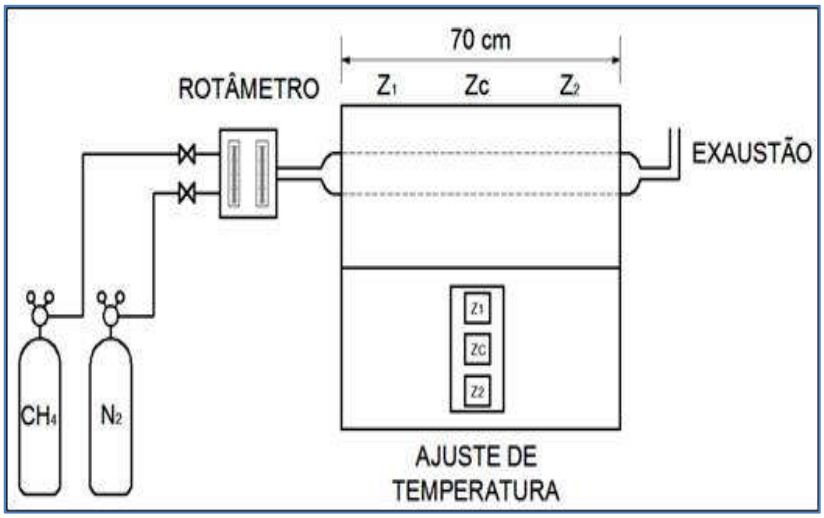
5.3.1 Reator CVD – Tratamento térmico

A técnica conhecida como deposição química por vapor é uma técnica química de alta pureza usada normalmente para a deposição de camadas finas de diversos materiais. Seu uso para a decomposição de hidrocarbonetos foi inicialmente usada para a formação de

filamentos de carbono [6]. A técnica CVD é baseada na decomposição térmica (pirólisis) de um gás precursor que contêm o elemento a depositar em um substrato adequado; a técnica usa outros gases tanto como para ter uma atmosfera favorável para a decomposição como para o arrastre dos subprodutos formados na decomposição química.

O reator de CVD utilizado baseia-se num forno kokusai, adequado para gerar temperaturas entre os 500 – 1100 °C mediante o uso de três resistências localizadas nos extremos e no centro do forno. No meio do forno se tem um tubo de quartzo de 2 polegadas de diâmetro e 70 cm de comprimento, ligado com um painel de controle de fluxos dos gases precursores e de arrastre. O outro extremo do tubo esta aberto para a entrada e saída das amostras e para a saída dos gases por médio do um extrator. Os processos som realizados a pressão atmosférica.

Figura 11: Esquema do Reator CVD



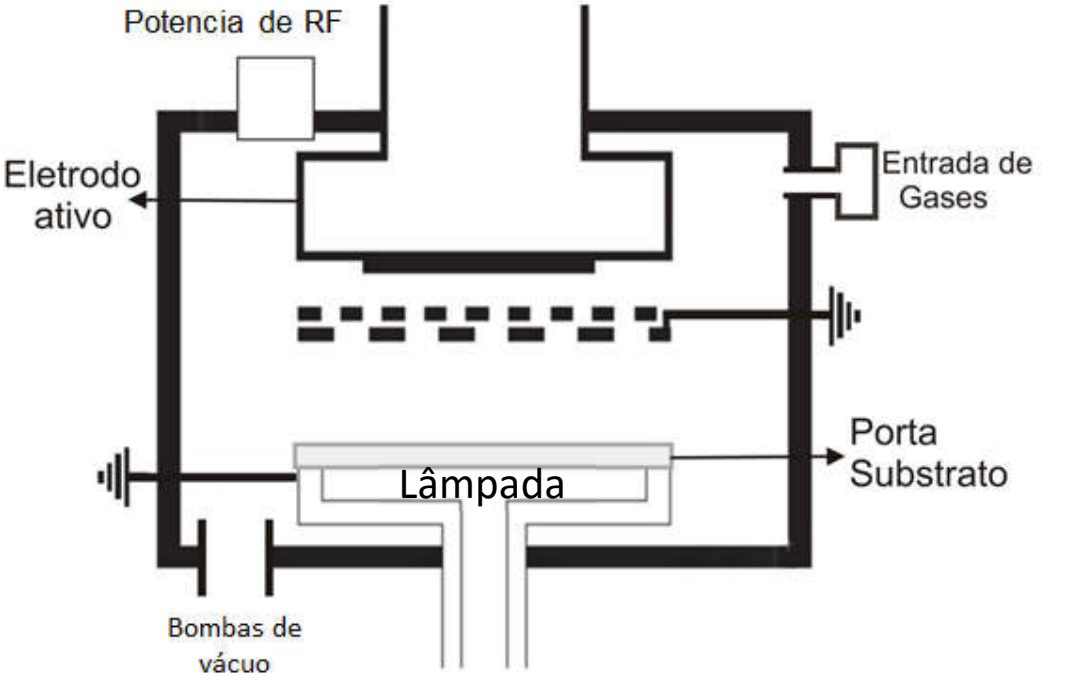
Fonte: Abe (2014)

5.3.2 Reator PECVD

O reator PECVD esta baseado também na deposição química por vapor, isto é, a decomposição de um gás precursor (hidrocarboneto no caso da deposição de carbono) para sua posterior deposição em forma de filmes finos, mas a diferença com o CVD tradicional é que esta decomposição do gas é assistida por um plasma gerado numa câmera a baixa pressão mediante uma tensão, RF no nosso caso. Este tipo de processo é

interessante, sobretudo na microeletrônica onde é preciso fazer os processos de deposição de filmes finos a baixas temperaturas. O reator de PECVD e constituído por uma Câmara de deposição ligada a um sistema de alto vácuo e a um sistema de admissão e controle de fluxo dos gases reagentes. Dentro da câmara tem um portasubstrato com controle de temperatura com a finalidade de manter a amostra à temperatura controlada requerida. O reator conta com um sistema de eletrodos onde e aplicada a tensão RF, de potência ajustável, gerando o plasma justo acima da amostra.

Figura 12: Esquema do reator PECVD usado na fabricação de CNT. Tem a particularidade de ter uma grade dupla.



Fonte: Elaborada pelo Autor

5.4 Técnicas de Caracterização

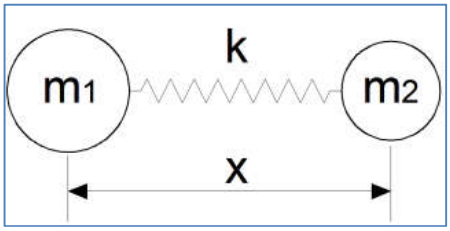
A caracterização dos nanotubos de carbono foi feita mediante espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, difração de raios X e EDS.

5.4.1 Espectroscopia Raman

Existem basicamente dois tipos de interação da matéria com a radiação eletromagnética. A primeira delas é a interação elástica, onde nem a radiação eletromagnética nem a matéria tem perda ou ganho de energia, o resultado desta interação

é uma mudança da direção de propagação da radiação eletromagnética. Essa interação é útil para certo tipo de técnicas de caracterização tal como os raios X ou a difração de elétrons. O segundo tipo de interação é a inelástica, onde se tem troca de energia entre as duas entidades, a radiação eletromagnética e a matéria. O espectro Raman é obtido da análise da radiação espalhada de forma inelástica ao se incidir uma fonte de radiação monocromática em um material ou numa molécula (SALA, 1996). Este fenômeno é decorrente de um processo de vibração molecular, que pode ser explicado utilizando-se um sistema de molas, como esquematizado na Figura 13

Figura 13: Esquema do sistema massa-mola atômica.



Fonte: Abe (2014)

.

Sendo m_1 e m_2 as massas dos átomos, x a distância entre elas na situação de equilíbrio e k a constante elástica da mola, representando a ligação química entre os átomos. A força F que atua no sistema é dada por:

$$F = k.x \qquad (32)$$

Esse modelo adotado é um oscilador harmônico simples, sendo sua frequência vibracional ν dada por:

$$\nu = \frac{1}{2.\pi}.\sqrt{\frac{k}{m}} \qquad (33)$$

Onde:

$$m = \frac{m_1.m_2}{m_1+m_2} \qquad (34)$$

Quanto maior a força de ligação entre os átomos, maior será a frequência vibracional, e quanto maior for a massa atômica envolvida, menor será ν.

No momento em que a radiação eletromagnética atinge a molécula gera um momento de dipolo induzido:

$$\mu = \alpha E \qquad (35)$$

Onde α é a polarizabilidade da molécula a qual não é constante devido a sua vibração característica e E é a radiação eletromagnética:

$$E = E_0 \cos(2\pi v_0 t) \qquad (36)$$

Reescrevendo (35):

$$\mu = \alpha E_0 \cos(2\pi v_0 t) \qquad (37)$$

Como a variação da polarizabilidade da molécula depende de sua vibração, ela pode ser expandida em series de Taylor e assim tomar os valores mais significativos:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial q} q + \qquad (38)$$

$$q = q_0 \cos(2\pi v_v t) \qquad (39)$$

Onde q é a coordenada generalizada da molécula. Assim reescrevendo (37) se obtém:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi v_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right) q_0 E_0 \cos(2\pi v_0 t) \cos(2\pi v_v t) \qquad (40)$$

Usando a identidade

$$\cos a \cos b = \frac{1}{2}[cos(a+b) + cos(a \quad b)] \qquad (41)$$

Finalmente pode se reescrever (40) como:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi v_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)[q_0 E_0 \{cos 2\pi(v_0 + v_v)t + cos 2\pi(v_0 \quad v_v)t\}] \qquad (42)$$

Onde é possível observar as 3 formas como a radiação é espalhada no Fenômeno Raman.

Ao se incidir radiação monocromática (laser) com uma determinada energia $h\nu_0$ sobre uma molécula, esta pode ser promovida de um nível fundamental a um nível excitado, separados por uma energia vibracional $h\nu_M$. Ao retornar ao estado inicial, há o espalhamento da radiação.

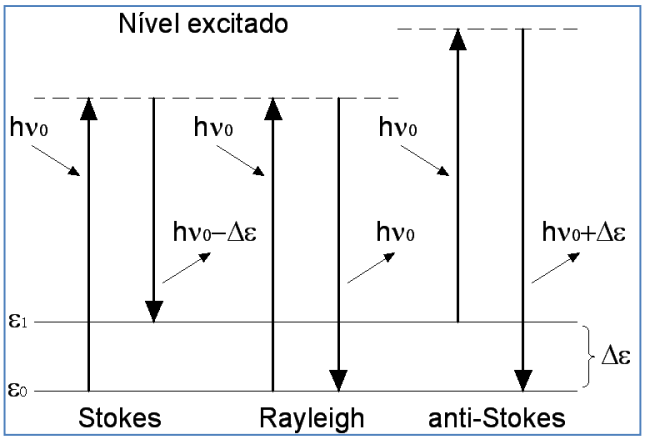
Esta radiação pode ser espalhada de três modos diferentes (Figura 14):

- Rayleigh: onde a radiação é espalhada de modo elástico, possuindo a mesma energia da luz incidente $h\nu_0$; Primeiro termo da equação 42

- Stokes: nesse caso, há uma perda $\Delta\varepsilon$ na radiação espalhada ficando com energia $h\nu_0$-$\Delta\varepsilon$; último termo da equação 42

- anti-Stokes: nesse caso, há um acréscimo $\Delta\varepsilon$ na radiação espalhada, ficando com energia $h\nu_0$+$\Delta\varepsilon$; segundo termo da equação 42

Figura 14: Esquemas das interações Stokes, Rayleigh e anti-stokes



Fonte: Abe (2014)

É importante notar que se não há variação da polarizabilidade $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)$ então só se apresentará espalhamento Rayleigh.

O espalhamento elástico Rayleigh é o fenômeno que tem maior probabilidade de ocorrer, porém não fornece nenhuma informação do material. Do espalhamento

inelástico, o espalhamento Stokes é o fenômeno mais comum de ocorrer, sendo o sinal utilizado na análise.

O valor de Δε é a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada, sendo característico de cada tipo de ligação química presente. A luz espalhada é constituída de diversas frequências, sendo adquirido assim o espectro Raman.

Em métodos de caracterização de espectroscopia vibracional, o número de onda é calculado por:

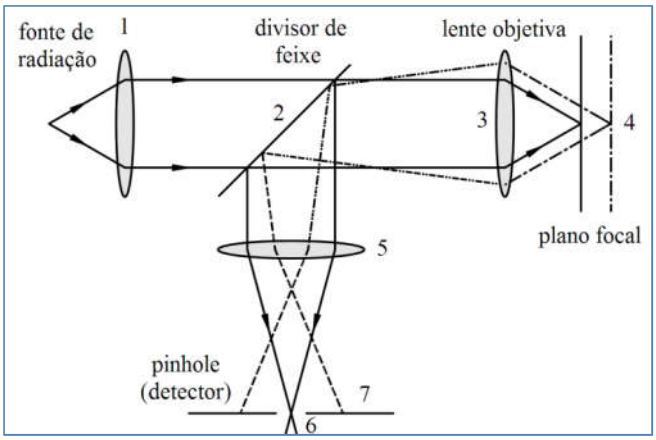
$$\overline{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \qquad (43)$$

Sendo λ o comprimento de onda e c a velocidade da luz no vácuo (WARTWIG, 2003).

5.4.1.1 Microscopia Raman Confocal

Em um microscópio confocal, um feixe de radiação é incidido sobre a amostra a ser analisada, cujo foco é controlado por uma lente objetiva. A luz refletida é então direcionada ao detector com o auxílio de uma segunda lente objetiva, sendo sua passagem limitada por uma abertura (*pinhole*), permitindo assim a obtenção apenas do sinal proveniente do plano focal, obtendo assim uma imagem com maior contraste, pois os feixes de luz fora do plano focal são eliminados da análise.

Figura 15: Esquemas do princípio de confocalidade



Fonte: Ibach (2002)

Na década de 1990, foi utilizado pela primeira vez um microscópio ótico juntamente com um espectrômetro Raman, criando o equipamento denominado micro Raman. O propósito de se usar o microscópio é focalizar o laser em um determinado spot de alguns micrômetros na amostra, possibilitando a obtenção do espectro Raman em uma área de alguns micrômetros quadrados. Ao se utilizar essa técnica, obtém-se uma maior taxa de coleta de sinal Raman, porém com o cuidado de se calibrar a potência do laser para não danificar o material analisado, devido ao aquecimento local ocasionado pelo spot reduzido da radiação incidida (JORIO, 2003).

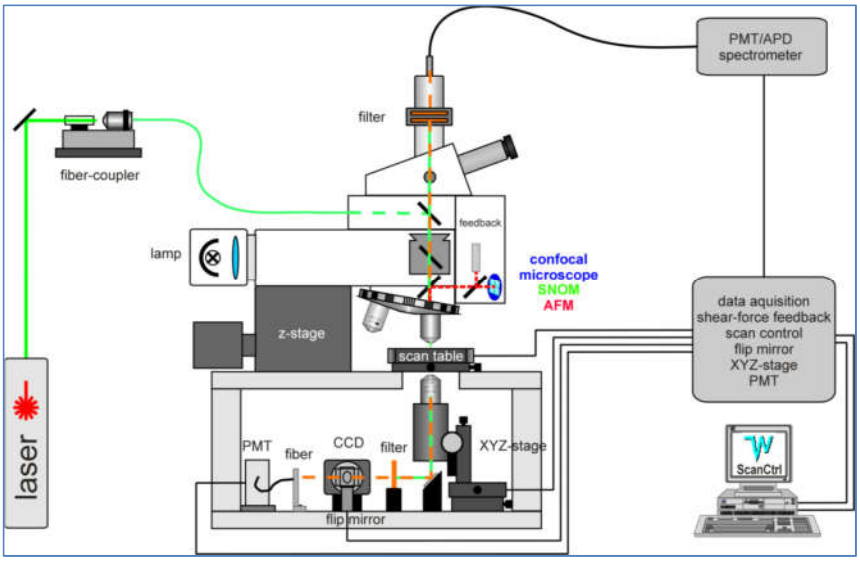
Um dos fatores que impedem uma boa análise na espectroscopia Raman é a fluorescência emitida pela amostra devida à interação com o laser utilizado, que pode chegar a ser 6 ordens de grandeza maior que o espectro Raman, resultando na impossibilidade de se detectar o sinal do material a ser analisado.

Pode-se evitar a fluorescência trocando-se o comprimento de onda do laser utilizado para um valor que não produza este efeito no material. Como isso nem sempre é possível, já que a fluorescência apresenta uma alta eficiência em relação ao espalhamento Raman, a montagem de um sistema confocal para a análise Raman representou um grande avanço, permitindo a obtenção do sinal Raman do material presente só no plano focal, bloqueando grande parte da fluorescência que estaria presente no background, principalmente se esta for causada por particulados.

Esta técnica permite o modelamento 3D de filmes transparentes, além da análise da seção transversal sem que haja a necessidade do corte físico da amostra.

.

Figura 16: Esquema de funcionamento de um microscópio confocal



Fonte: Ibach (2002)

A escolha do laser que irá ser utilizado apresenta grande importância nas medidas, já que comprimentos de onda próximos ao ultravioleta provocam efeito de fluorescência elevado em muitos tipos de material, enquanto o infravermelho minimiza esse efeito. Outro fator importante diz conta da resolução lateral mínima que pode ser observado pelo equipamento, que é dada pela fórmula:

$$\Delta_x = 0{,}61.\frac{\lambda}{NA} \qquad (44)$$

Onde Δ_x é a menor distância que pode ser distinguida entre dois pontos, e NA é a abertura numérica da lente utilizada.

No caso do equipamento utilizado (*WITEC, Confocal Raman Microscope Alpha300 R*, pertencente ao Grupo de Novos Materiais e Dispositivos do Laboratório de

Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), para as lentes com aumento de x10 e x50, com laser de 532 nm:

$\Delta_x = 0{,}61.\frac{532nm}{0{,}2} = 1{,}62\ \mu m$ (lente x10)

$\Delta_x = 0{,}61.\frac{532nm}{0{,}7} = 0{,}464\ \mu m$ (lente x50)

5.4.1.2 Espectroscopia Raman para nanotubos de carbono

A caracterização de CNTs por espectroscopia Raman permite obter diversas características do material analisado através de 4 bandas principais do espectro que podem ser geradas nessa análise:

- *Radial Breathing Mode* (RBM): essa banda se situa entre 120 e 250 cm^{-1}, e corresponde à expansão e contração, em fase, dos átomos de carbono de todo o tubo na direção radial da estrutura do material, sendo muito utilizada no cálculo da estimativa do diâmetro de SWCNT, caso este seja menor do que 2 nm. Para diâmetros maiores, o sinal se atenua, pois é necessária uma maior força para que haja a deformação da estrutura, ficando de difícil detecção.

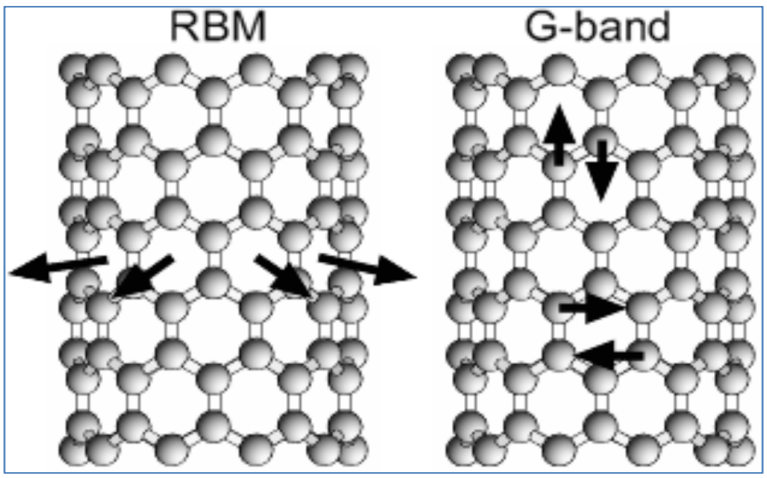
$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B \qquad (45)$$

Onde A e B são constantes, ω_{RBM} é a frequência do sinal e d_t é o diâmetro do CNT.

- Banda G: esse sinal é característico do carbono do tipo sp^2, com seu pico centrado em aproximadamente 1582 cm^{-1}, sendo referente à vibração planar das ligações do tipo C-C (BOKOBZA, 2012). Essa banda é sensível a alterações mecânicas exercidas no material e sofre alterações, como por exemplo, quando uma força externa provoca a deformação em uma folha de grafeno.

No estudo de nanotubos de carbono, essa banda é constituída de diversos picos individuais, provocados pela curvatura da estrutura e a interação entre as camadas de grafeno no caso de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (DRESSELHAUS, 2010), sendo os picos G^-, referente aos deslocamentos atômicos ao longo da circunferência da estrutura, sendo dependente do diâmetro do CNT, e G^+, que é determinada pela vibração atômica em relação ao comprimento do nanotubo, os mais intensos. O formato da banda nos dá a indicação da característica elétrica do CNT, sendo considerado semicondutor caso se apresente em uma curva lorentziana, e metálica, caso a banda G^- apresente uma faixa larga (JORIO, 2003).

Figura 17: Modos vibracionais do a) RBM e b) banda G



Fonte: Reich (2004)

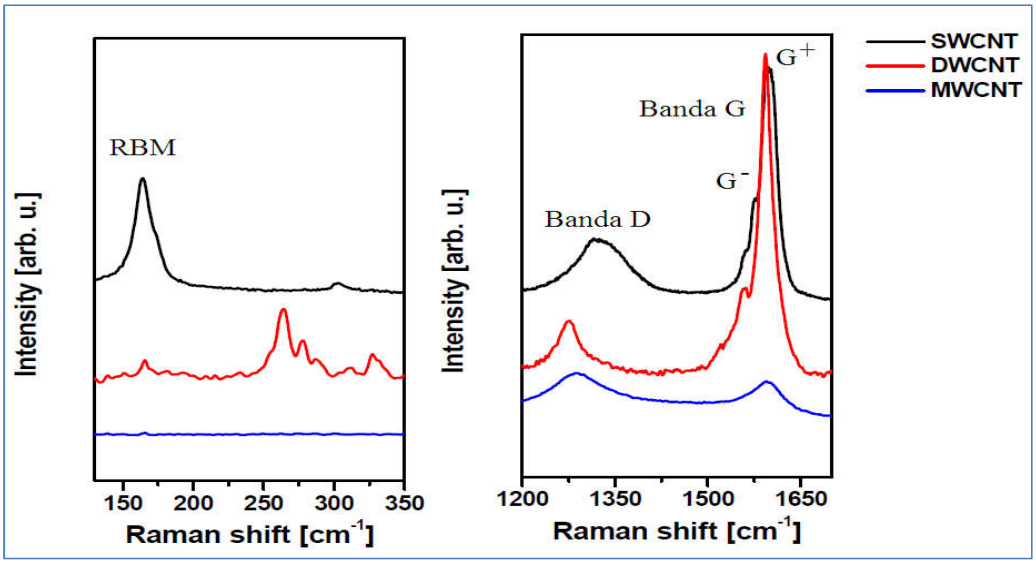
- Banda D: nesse caso, o sinal é devido a uma desordem na estrutura do grafite, como porosidade, impurezas, defeitos ou à interações entre as camadas no caso de formação de nanotubos de paredes múltiplas, sendo normalmente encontrado em 1350 cm^{-1} (SAITO, 2011).

- Banda G´ ou 2D: essa é uma banda característica de todos os materiais de carbono com ligações do tipo sp^2, situada entre 2500 e 2800 cm^{-1}, como nos espectros da Figura 18. Esse fenômeno é decorrente de um processo de segunda ordem de um fônon próximo à camada K no grafeno, ativado em um processo de dupla ressonância (DRESSELHAUS, 2010).

A relação entre as intensidades das bandas D e G fornece informação da qualidade e estrutura do material, sendo relacionado ao grau de cristalinidade do carbono ou à presença de defeitos ou desordem nas ligações químicas presentes. Quanto menor seu valor, mais cristalino é o material, ou apresenta menos defeitos (SAITO, 2011). No caso de nanotubos, indica a relação entre as estruturas de paredes simples e múltiplas.

Na Figura Figura 18 estão representados os espectros Raman típicos dos nanotubos de carbono. No caso do SWCNT, existe uma grande diferença de intensidade entre os picos das bandas D e G, além da presença do RBM. MWCNT apresentam bandas D e G com intensidades equivalentes.

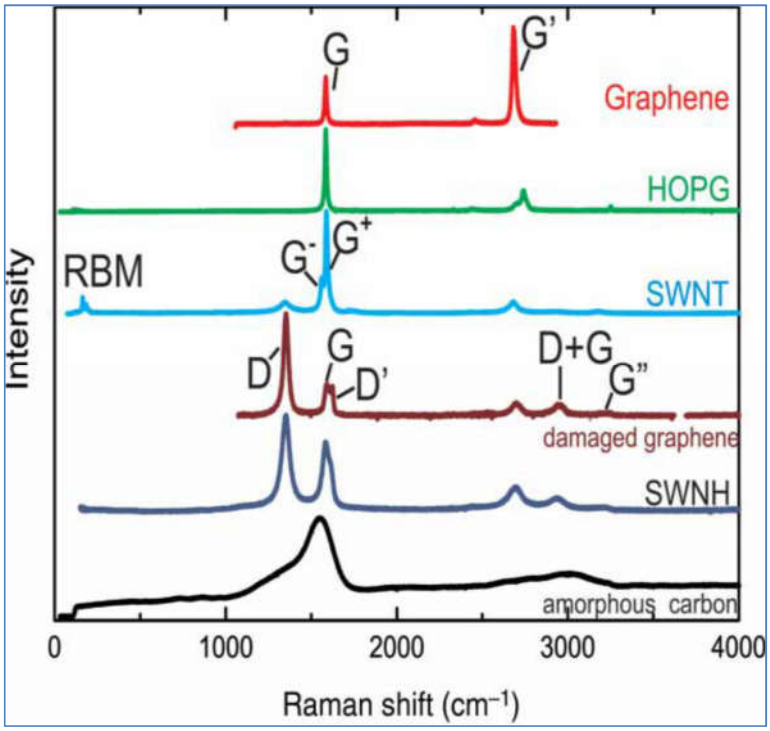
Figura 18: Espectro Raman típico dos CNT



Fonte: Costa (2008)

Os espectros correspondentes às demais variedades de estruturas estão demonstradas na Figura 19, como o grafeno, grafeno defeituoso, grafite pirolítico altamente orientado (HOPG), nanochifres de parede única (SWNH) e carbono amorfo.

Figura 19: Espectros Raman de estruturas a base de carbono

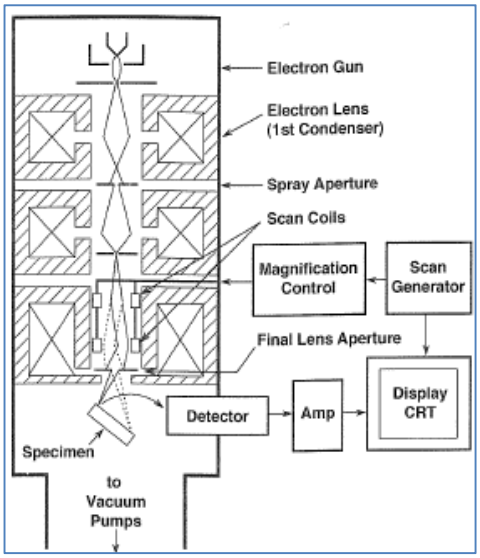


Fonte: Saito (2011)

5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Este tipo da microscopia pode lograr resoluções muito melhores comparado com os microscópios óticos, devido a principalmente a que eles operam com o comprimento de onda dos eléctrones mais no com o dela luz visível. Para o caso das análises dos nanotubos se precisa um microscópio MEV de alta resolução devido ao tamanho dos CNT. Foram usados dois tipos de MEV, um deles localizado no LSI, microscópio FEI, model NOVA NANOSEM 400, e o outro do LNNANO (Solicitado mediante a Proposta de Pesquisa SEM-FEG-15589) nas instalações do CNPEM, microscópio FEI Inspect F50.

Figura 20: Esquema do funcionamento do microscópio SEM



Fonte: Goldstein (2013)

5.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O microscópio eletrônico de transmissão é um tipo de microscopia que precisa de um tratamento de amostra anterior a medição, já que a espessura dessa deve ser ultra fina, além de ficar dentro de uma grade que serve como suporte. A resolução desta técnica e maior do que a dos SEM permitindo observar o número de folhas que conformam o CNT.

5.4.4 Dispersão de raios x (EDS)

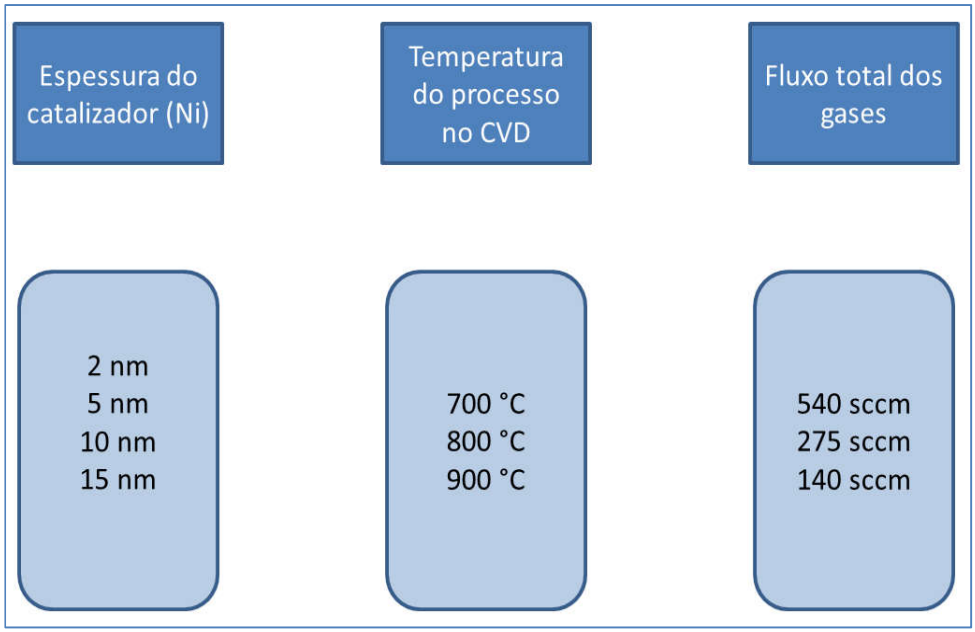
A dispersão de raios x é uma técnica comumente usada para conhecer a composição química dos matérias . Basicamente é baseada na interação que tem uma fonte de radiação eletromagnética, neste caso, raios x com o material a analisar, a interação provoca a promoção de um elétron de um nível de caroço do ãtomo à banda de condução do material, deixando um nível atómico desocupado que posteriormente vai ser coberto produzindo um fóton relacionado diretamente com dito átomo, devido a que a diferença de energia entre orbitais aumenta segundo o núumero de prótons no núcleo (peso atômico). Assim é possível associar os valores de energia emitidos com os elementos da tabela periódica e identificar qualitativa e quantitativamente os elementos presentes no material. O equipamento EDS vem ligado com o microscópio eletrônico de varredura (SEM) do LNNANO, o FEI Inspect F50.

6. Resultados e discussão

6.1 Processos em CVD

Lembrando os parâmetros descritos na metodologia (Diagrama 1), a continuação são apresentados os resultados obtidos nas diferentes condições de processo.

Diagrama 1: Resumo dos processos no CVD



Fonte: Elaborado pelo autor

6.1.1 Fluxo Inicial (Maior)

O primeiro fluxo usado foi baseado numa relação de duas partes de Nitrogênio para 1 de hidrogênio e 1 de metano.

6.1.1.1 Série 1

Um primeiro set de amostras foi realizado com as características descritas na Tabela 5

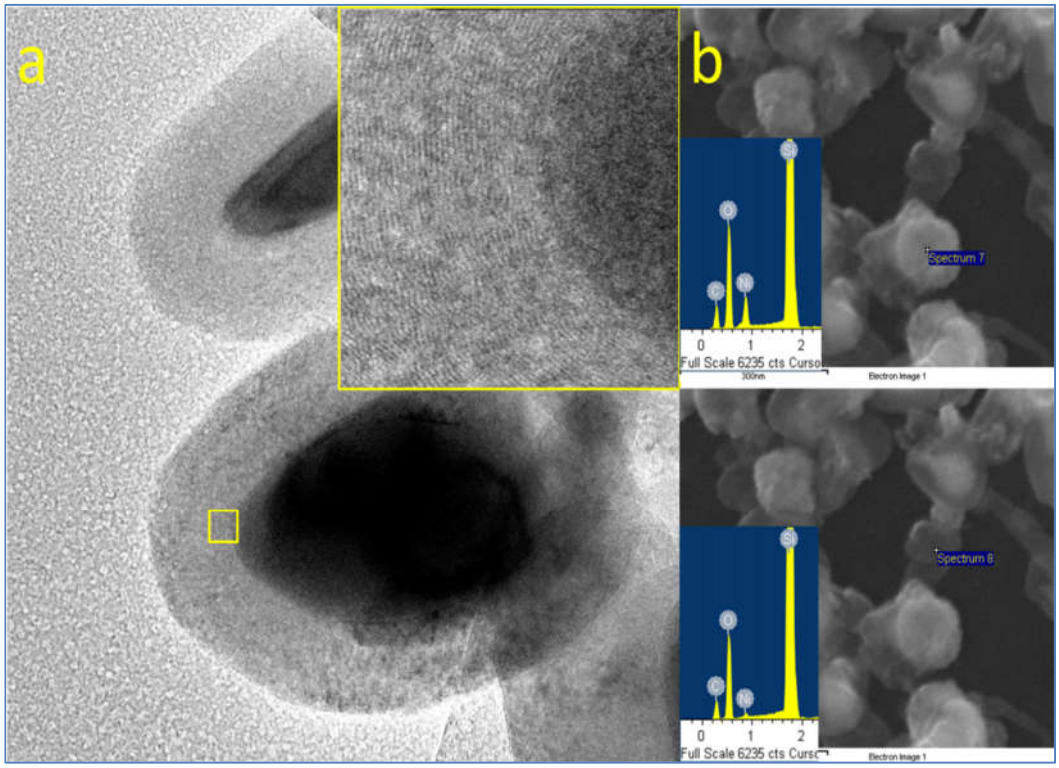
Tabela 5: Parâmetros usados na primeira deposição

Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Tempo de processo	Amostra
SiO2	700 °C	2 nm	900 °C	30 min	**H1**
SiO2	700 °C	5 nm	900 °C	30 min	**H2**
SiO2	700 °C	10 nm	900 °C	30 min	**H3**
SiO2	700 °C	15 nm	900 °C	30 min	**H4**

Fonte: Elaborado pelo autor

O fluxo total usado nesta deposição foi de 540 sccm numa proporção de 2-1-1 entre o Nitrogênio, o metano e o hidrogeno respectivamente. Se bem o resultado obtido não são nanotubos de carbono, foi obtido uma uniformidade de estruturas de carbono tipo core-shell, com um núcleo de Ni é uma capa de carbono cristalino, como é possível observar na Figura 21.

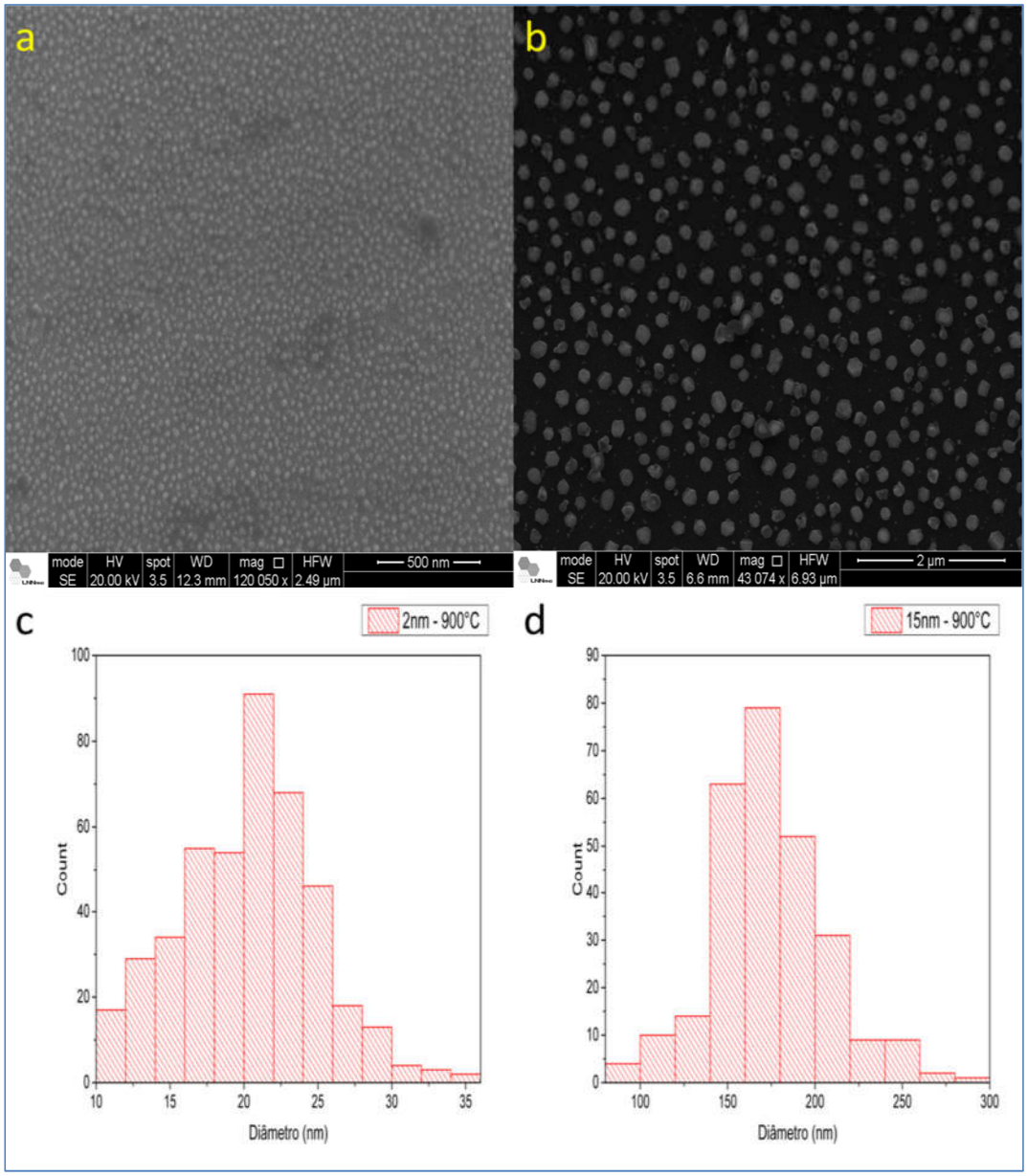
Figura 21: Nanoparticulas tipo core-shell. a) Imagem de TEM onde é possível ver as camadas de carbono em torno a nanoparticula de níquel. b) imagem de tem com seu respectivo analise EDS constatando que as partes brilhantes nestas imagens são o níquel e as estruturas mais translucidas são carbono.



Fonte: Elaborado pelo autor

O tamanho das nanoestruturas varia consideravelmente com a espessura do metal catalizador, quando maior a espessura, maior o diâmetro das nanoparticulas; o diâmetro aproximado das nanoparticulas do filme de 2 nm oscila entre 20 – 25 nm, tanto que o diâmetro resultante da amostra de 15 nm oscila entre 150 – 200 nm (Figura 22).

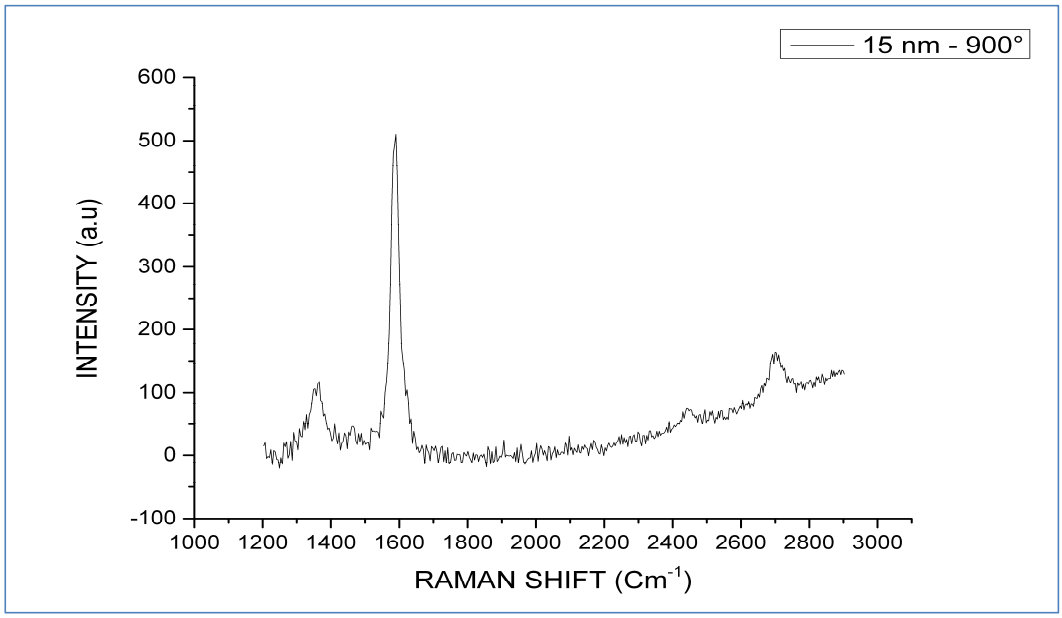
Figura 22: Nanoparticulas de carbono tipo core-shell produzidas a 900°C durante 30 min . a) Processo feito a partir de um filme de 2nm, b) processo feito a partir de um filme de 15nm, C) e d) distribuição de tamanhos das amostras H1 e H15 respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor

As medidas feitas mediante EDS e TEM confirmam o que se falou anteriormente, neste rango de temperaturas e fluxo total, foi obtido como resultado predominante nanoparticulas de Ni tipo core-shell com uma quantidade de folhas de carbono dependente do tamanho da nanoparticula (Figura 22). Assim é possível dizer que as nanoparticulas de tamanho menor saturam com uma quantidade menor de carbono devido possivelmente a área superficial que elas possuem, comparadas com as nanoparticulas de tamanho maior (obtidas a partir de filmes de 10 e 15nm). Para estudar a qualidade da cristalinidade das nanoestruturas de carbono obtidas foram analisados os seus espectros Raman e a relação de intensidade entre as bandas D e G. Na Figura 23é mostrado o espectro correspondente a amostra obtida a partir de espessura de Ni de 15 nm a ração entre I_D/I_G foi de 0,23 (quanto mais perto de 0, mais cristalino e organizado é o carbono depositado) mostrando uma grande quantidade de carbono cristalino sem defeitos formado em forma de capa recobrindo as nanoparticulas de Ni. Se bem o objetivo primordial do trabalho é o estudo da formação e caracterização de CNT, o resultado parcial do primeiro set de amostras resulta muito interessante já que é possível observar uma uniformidade em quanto a o tipo de estruturas que foram obtidas (nanoparticulas de tipo core-shell), deixando um ponto estável para variar parâmetros e ter uma comparação mais eficiente e produtiva; além de que as estruturas tipo core-shell obtidas no nosso caso são de alto interesse em aplicações medicas devido às propriedades magnéticas do Ni em a nanoescala é sua fácil funcionalização devido a capa de carbono cristalino que as envolve (Sun, 2004).

Figura 23: espectro Raman da amostra H4. È possível identificar a sinal característica de carbono cristalino com as intensidades D (1365 cm^{-1}) e G (1590 cm^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo autor

Tendo em conta que a grande maioria das amostras da primeira rodada possivelmente sofrerão uma rápida saturação de carbono evitando sua deposição, foi decidido baixar um pouco a taxa de deposição com a diminuição da temperatura do processo CVD (800°C), mantendo todos os outros parâmetros da primeira rodada iguais. Assim foram feitas as seguintes amostras:

6.1.1.2 Série 2

Tabela 6: Parâmetros usados na Segunda deposição

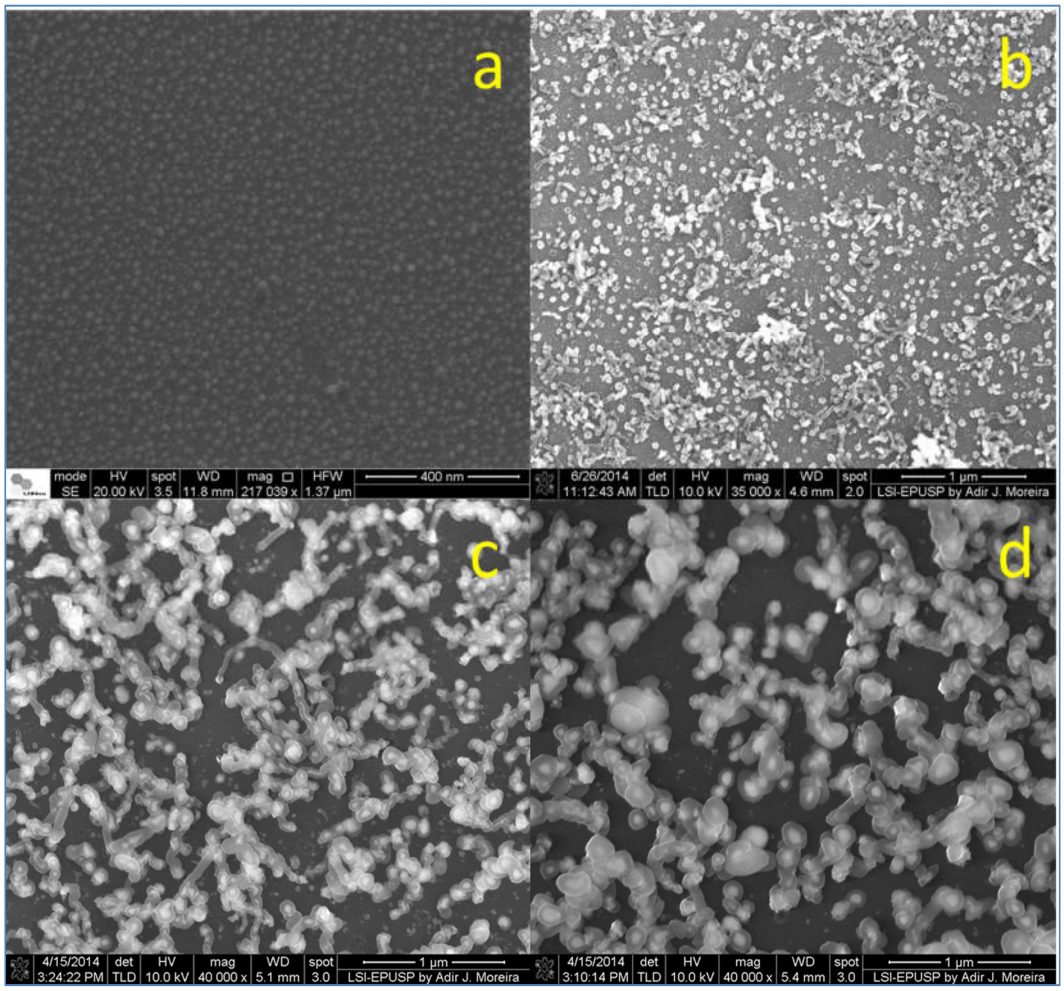
Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Tempo de processo	Amostra
SiO2	700 °C	2 nm	800 °C	30 min	**H5**
SiO2	700 °C	5 nm	800 °C	30 min	**H6**
SiO2	700 °C	10 nm	800 °C	30 min	**H7**
SiO2	700 °C	15 nm	800 °C	30 min	**H8**

Fonte: Elaborado pelo autor

Neste grupo de amostras os resultados mostrarão morfologias não tão definidas como na rodada anterior, a exceção da amostra com o filme de 2nm onde é evidente a formação preferencial de nanoparticulas C@Ni (Figura 24). As outras espessuras de Níquel apresentarão uma mistura entre nanoparticulas isoladas e aglomerados delas (5 nm), formações tubulares com diversas partículas de níquel no seu interior, assim como aglomerados de partículas (10 nm), e grandes aglomerados de níquel recobertos e ligados por carbono cristalino (15 nm). A pesar de a diversidade de morfologias expostas

nasamostras os espectros Raman mostraram sinais de carbono depositado com uma alta cristalinidade e sem nenhum sinal de carbono amorfo aparente.

Figura 24: SEM imagens das amostras produzidas a 800°C. a) amostra H5, b) amostra H6, c) amostra H7, d) amostra H8

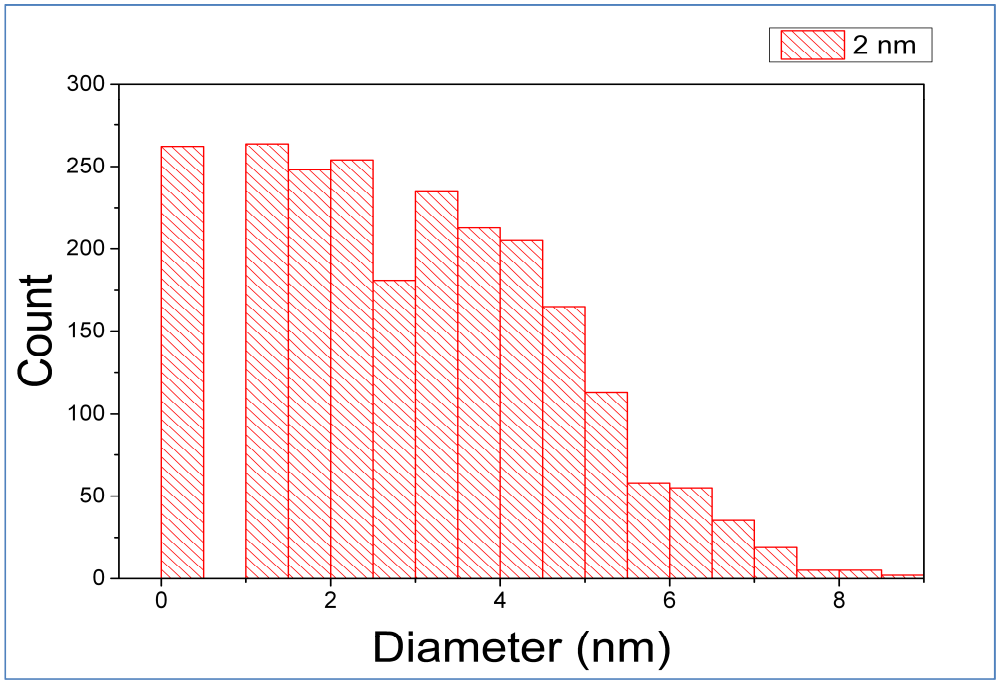


Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 24é fácil observar a variação do tamanho dos aglomerados nas amostras H6, H7 e H8, as quais tem uma magnificação muito próxima, além de observar-se uma densidade muito próxima também entre elas.

Novamente nesta rodada foi obtido em 2 nm de espessura de catalizador uma estrutura padrão ou constante em toda a amostra, nanoparticulas com uma distribuição de tamanho entre os 1 e os 8 nm (Figura 25).

Figura 25: distribuição de tamanhos de partícula para a amostra H5

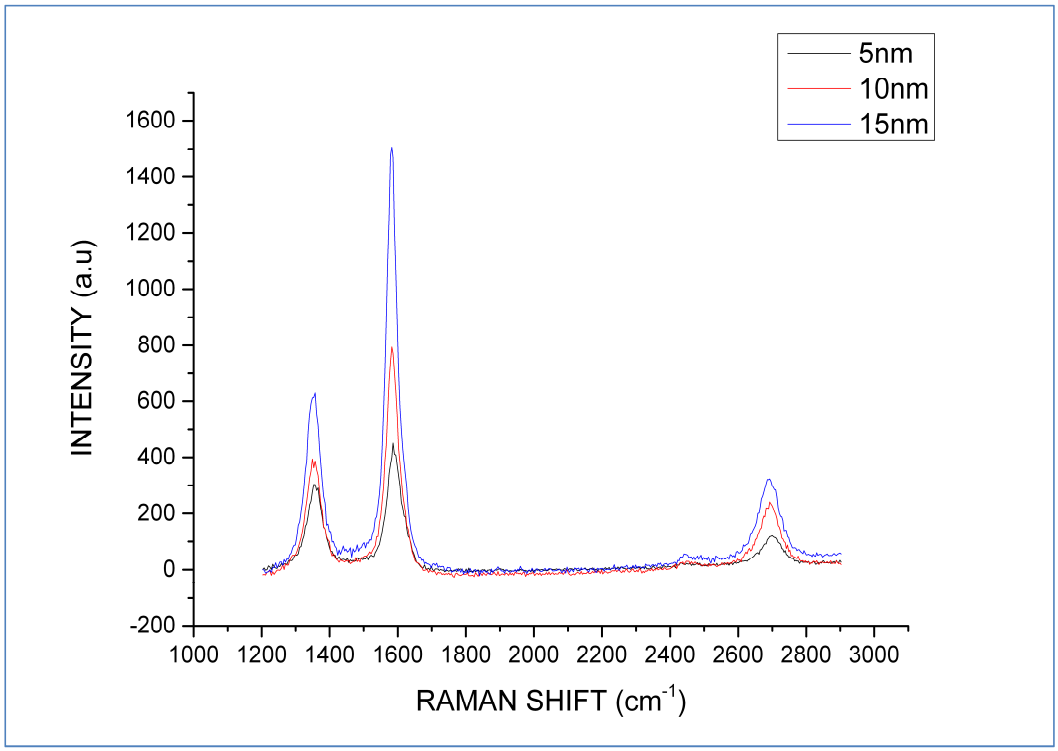


Fonte: Elaborado pelo autor

Comparado este resultado com o resultado obtido na amostra a 900°C (H1), as nanoparticulas resultantes tem um diâmetro muito menor, o que pode dever-se possivelmente a diferença de temperatura dos processos, mas o que define o tamanho da nanoparticula é a temperatura do processo térmico, o qual no trabalho é o mesmo para todas as amostras.

Em quanto as nanoestruturas obtidas nas outras espessuras de Ni, os espectros Raman presentam sinais características de carbono cristalino com uma diferença entre as intensidades ligada com a espessura do catalizador, quanto maior a espessura, maior a intensidade das bandas (Figura 26), o qual facilmente nos fala da quantidade de carbono que foi depositado, e ratifica o que foi falado anteriormente, a medida que o tamanho da nanoparticula se incrementa, uma quantidade maior de carbono pode-se separar da molécula de CH_4 já que se tem uma área maior de material catalizador, obtendo intensidades cada vez maiores a espessuras maiores de catalizador.

Figura 26: Espectros Raman das amostras H6, H7 e H8. Note-se o incremento da intensidade das bandas com o incremento da espessura do metal catalizador.



Fonte: Elaborado pelo autor

A ração I_D/I_G, não foi tomado devido principalmente a mistura de morfologia que tinham as amostras, mas claramente a intensidade da banda G é muito maior que a banda D, falando que aquela ração é menor que 1 em todos os casos, o qual indica que o carbono não apresenta defeitos em sua estrutura.

Se bem nesta temperatura ainda não foi possível obter CNT, o processo apresenta uma correta deposição de carbono em termos de cristalinidade, e uma condição certa onde é possível obter só nanoparticulas, o filme mais fino. Assim foi decidido baixar ainda mais a temperatura do processo CVD mantendo os outros parâmetros da mesma maneira que os passados dois grupos de amostras. O resumo dos parâmetros deste terceiro grupo é mostrado na Tabela 7.

6.1.1.3 Série 3

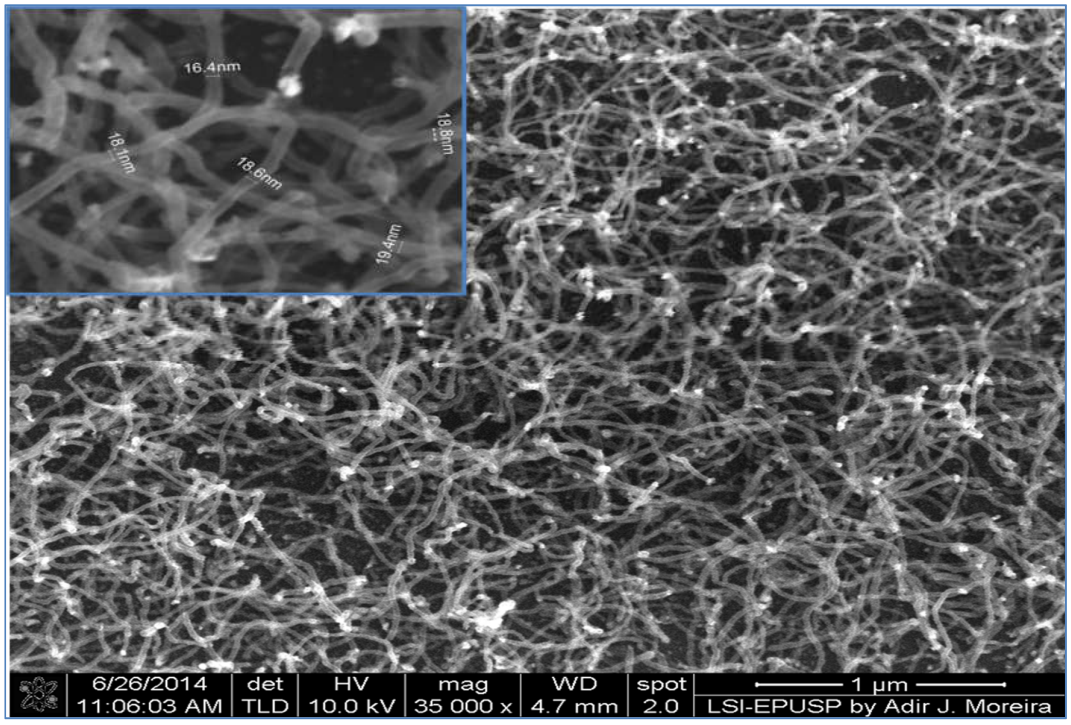
Tabela 7: Parâmetros usados na terceira deposição

Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Tempo de processo	Amostra
SiO2	700 °C	2 nm	700 °C	30 min	**H9**
SiO2	700 °C	5 nm	700 °C	30 min	**H10**
SiO2	700 °C	10 nm	700 °C	30 min	**H11**
SiO2	700 °C	15 nm	700 °C	30 min	**H12**

Fonte: Elaborado pelo autor

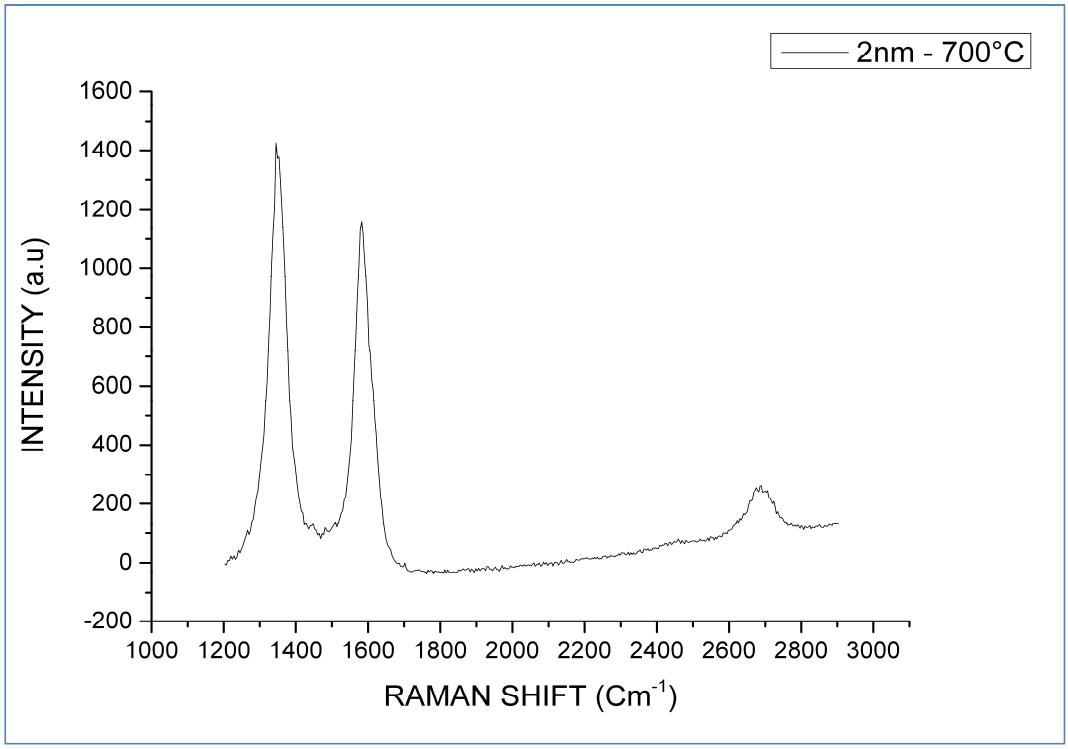
A diminuição da temperatura neste terceiro grupo de amostras é feito principalmente para obter um panorama maior de comparação entre temperaturas e seu efeito nas nanoestruturas de carbono, além de modificar a velocidade do processo tanto da quebra da molécula de CH_4, como da diluição do carbono na partícula de níquel e o posterior crescimento das nanoestruturas. Tal variação promove-o finalmente o crescimento de MWCNT em todas as amostras com uma densidade diferente de nanotubos, onde o melhor resultado foi obtido na amostra com espessura mais fina. Tal e como é possível observar nas imagens de SEM (Figura 27), a grande maioria dos nanotubos têm uma partícula de Ni (ponto mais brilhante) na parte superior de sua estrutura, com o qual é fácil pensar que o crescimento deles foi acorde ao modelo de tip-growth, onde a nanoparticula de Ni possui uma forma muito próxima a uma esfera, conseguindo assim ser facilmente destacada do substrato pelo carbono que vai sendo segregado do CH_4.

Figura 27: Imagem SEM da amostra H9. No inset se tem os diâmetros de alguns MWCNT



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 28: Espectroscopia Raman da amostra H9. A intensidade D é maior que a intensidade G

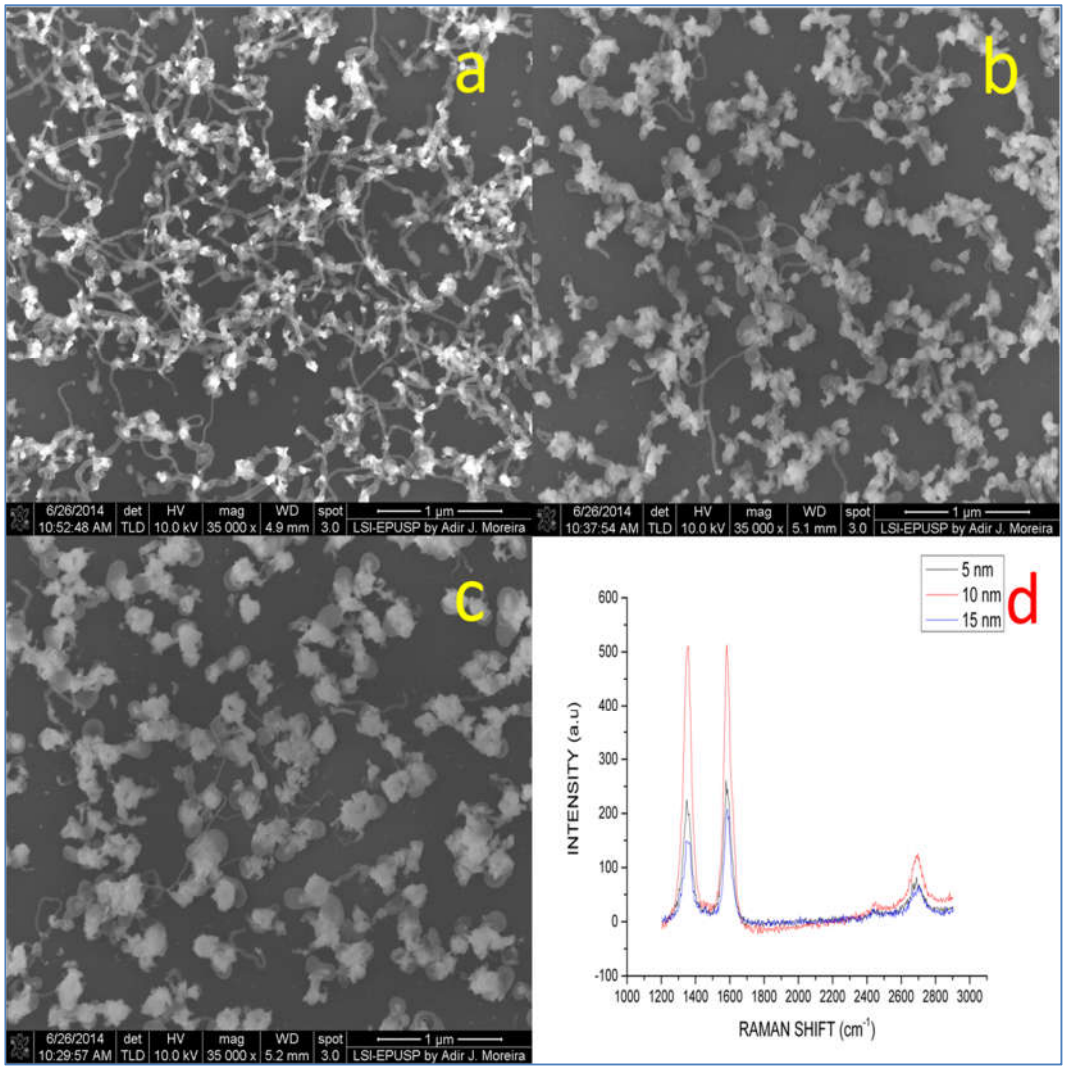


Fonte: Elaborado pelo autor

O diâmetro externo medido mediante o SEM da para ver que os tubos têm uma dispersão oscilando entre os 15 e os 20nm, o qual pode indicar que os tamanhos das nanoparticulas do catalizador obtidas como semente tinham uma distribuição de tamanho bem definido. No espectro Raman (Figura 28), se têm as três bandas características dos MWCNT bem definidas, a banda D localizada em 1345 cm^{-1}, a banda G localizada em 1582 cm^{-1}, e a banda G' localizada em 2699 cm^{-1}. A Ração I_D/I_G da amostra tem um valor de 1,22, mostrando que os CNT podem ter certa quantidade de defeitos.

Comparando os 3 processos feitos com a espessura de Ni catalizador de 2 nm (900°, 800°, 700°), e mantendo os outros parâmetros fixos, é evidente que a temperatura tem um papel muito importante dentro do crescimento destas nanoestruturas. Tanto a 900° como a 800°C, as amostras apresentarão só uma configuração de nanoparticulas core-shell e com um diâmetro menor para aquelas feitas a 800°C; nenhuma delas apresento estruturas diferentes ou algum tipo de mistura ou aglomeração de morfologias, mas a 700°C o padrão que se tinha para essa espessura virou completamente dando como resultado uma amostra completamente coberta de MWCNT. A possível ração dessa mudança, é que a temperatura não só afeita o tamanho das nanoparticulas, mas também, afeita a velocidade do processo em relação da velocidade e o tempo de contato que pode ter o gás precursor CH_4 com o metal catalizador, assim, diminuendo a temperatura a velocidade do gás pode-se diminuir, aumentando o contato que tem as moléculas de gás com as nanoparticulas de Níquel. Observando as outras espessuras feitas com a menor temperatura (Figura 29), é possível evidenciar o crescimento de MWCNT junto com outras estruturas sem forma definida, assim como com nanoparticulas tipo core-shell, corroborando que a diminuição da temperatura e suas possíveis consequências no processo de crescimento de nanotubos de carbono é a chave do processo.

Figura 29: SEM imagens das amostras a) H10, 5 nm b) H11 10 nm e c) H12 15 nm. Espectro Raman das amostras

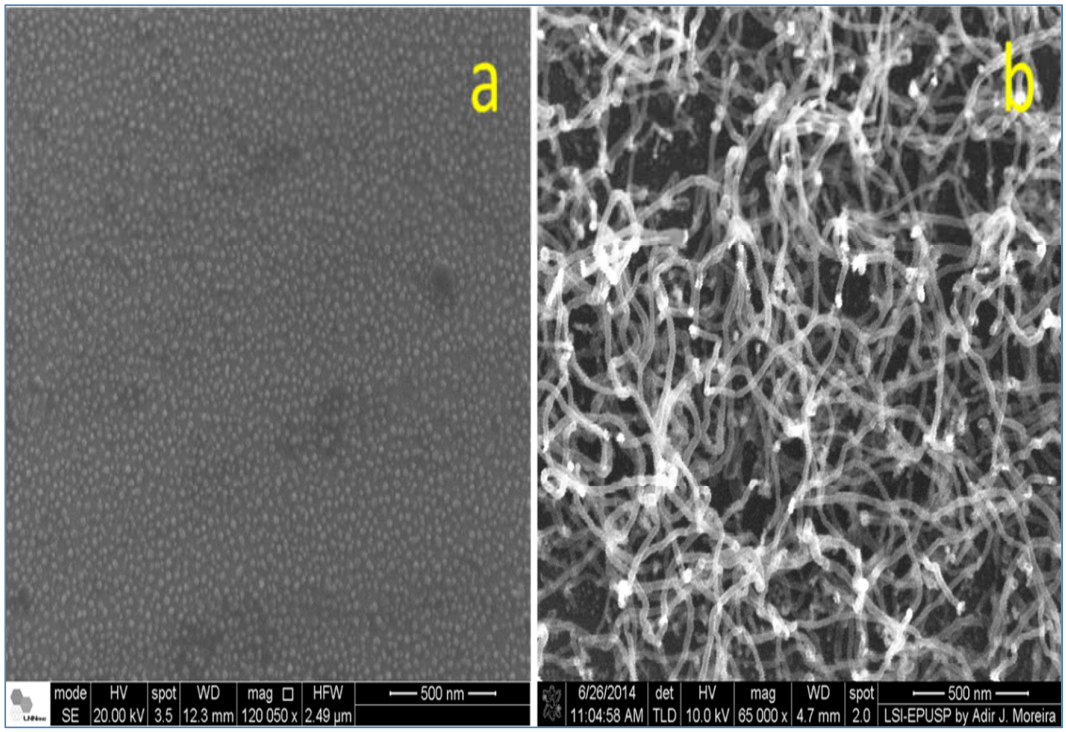


Fonte: Elaborado pelo autor

Observando a diferencia dos resultados obtidos a 700°C da para concluir facilmente que a espessura do filme de catalizador é importante uma vez que se tem ajustada a temperatura do processo, assim para a espessura de 5 nm, ainda se tem um quantidade consideravelmente alta de MWCNT, de um diâmetro menor, e em alguns lugares tubos de dimensões visivelmente maiores (Figura 29a). Já nas espessuras de 10 e 15nm o resultado é muito similar entre eles, onde a parte de alguns poucos MWCNT espalhados ao longo da amostra, se tem estruturas sem forma definida composta possivelmente por nanoparticulas de um tamanho maior, ligadas ou grudadas umas com outras mediante folhas de carbono depositado. Comparando os espectros Raman dessas amostras (Figura 29d), as amostras de 10 e 15nm tem uma relação I_D/I_G claramente menor que 1,

possivelmente devido a mistura de estruturas, onde as estruturas de forma no definida podem ter uma quantidade menor de defeitos na estrutura do grafeno. Nas diferenças entre as intensidades de cada amostra da para perceber que a espessura que propicio uma maior quantidade de carbono depositado foi 10 nm. Até este ponto foi possível observar que a temperaturas maiores se obtém Nanoparticulas tipo Ni@C, mas descendo a temperatura é possível encontrar uma alta densidade de MWCNT (Figura 30).

Figura 30: Imagens SEM das amostras a) H1 e b)H9. A diferença do resultado obtido é devida unicamente a temperatura.



Fonte: Elaborado pelo autor

È evidente que o efeito da temperatura tem uma importância transcendental dentro da síntese dos CNT, mas para corroborar seu efeito e entender sua importância foi decidido mexer com uma variável mais e repetir o procedimento anteriormente descrito.

6.1.2 Diminuição do fluxo total de gases para um fluxo meio

Como foi falado anteriormente, e comprovado no primeiro set de amostras, as variáveis imersas no processo de fabricação de nanotubos de carbono mediante CVD conseguem

ter um impacto drástico no resultado final, assim, a conjugação de certos parâmetros podem ser inerentes a uma característica única da técnica, a velocidade do processo. Quando se varia a temperatura do processo e o fluxo nos gases, se esta variando a velocidade do processo, em nosso caso, a velocidade com a qual a molécula de CH_4 é quebrada por efeito do catalizador e a velocidade de sua posterior deposição nas nanoparticulas. Observando o resultado obtido no primeiro set, a temperatura baixa propício a formação de CNT, o qual indica que quanto menor é a velocidade melhor é produção dessas nanoestruturas. Em consequência foi decidido baixar o fluxo total de gases sempre mantendo a relação de duas partes de Nitrogênio para uma de hidrogênio e metano. Assim o fluxo total desse de 540 sccm, para 275 sccm, distribuídos em 135 sccm para o N_2, para o H_2 de 70 sccm, ao igual que para CH_4.

6.1.2.1 Série 4

Com a finalidade de ter uma comparação certa do papel do fluxo total, foi decidido repetir os parâmetros de temperatura, tempo de processo e espessura do Ni da rodada anterior. Desta maneira o primeiro grupo de amostras feitas a 900°C com os novos fluxos estão resumidas na Tabela 8. Onde o nome FM faz referência a um fluxo meio em comparação com a utilizada anteriormente.

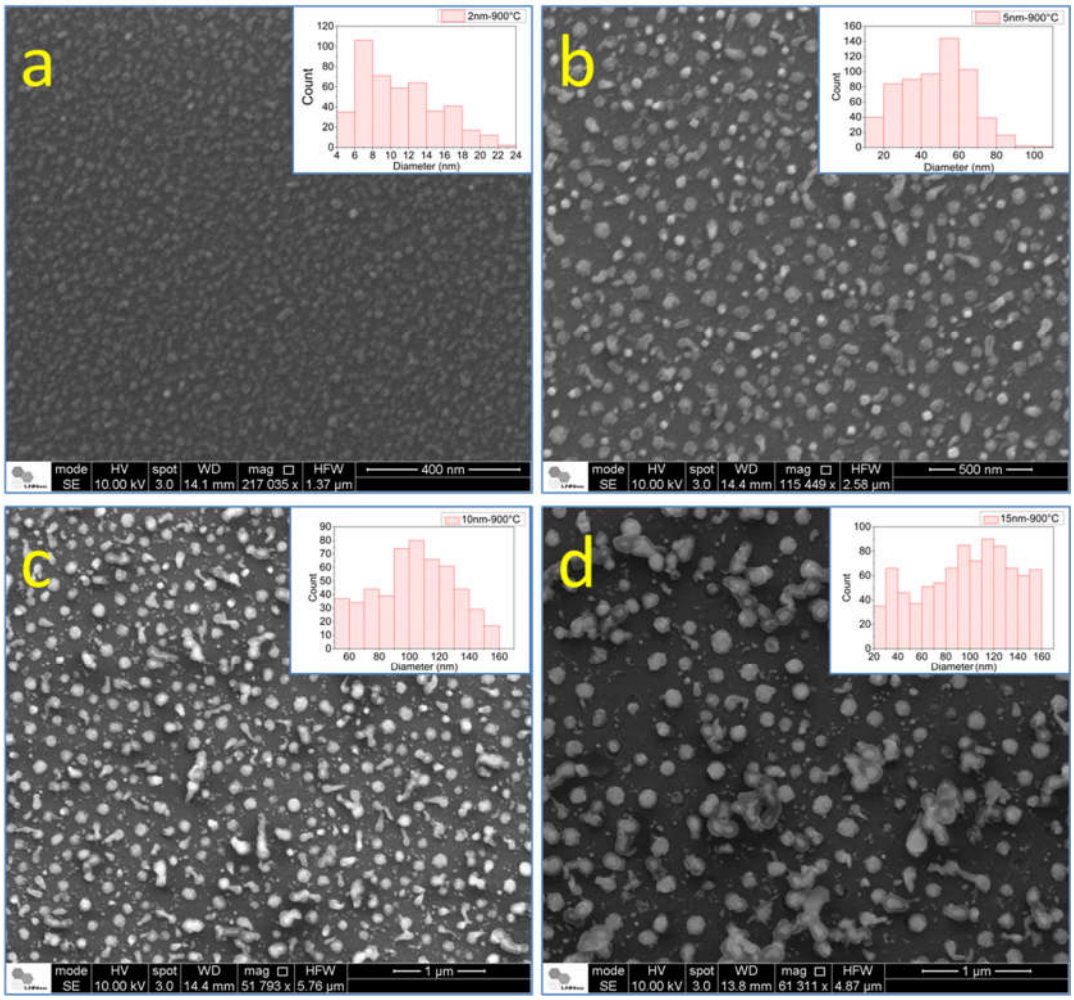
Tabela 8: Parâmetros usados na Primeira deposição com o fluxo meio

Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Tempo de processo	Amostra
SiO2	700 °C	2 nm	900 °C	30 min	**FM1**
SiO2	700 °C	5 nm	900 °C	30 min	**FM2**
SiO2	700 °C	10 nm	900 °C	30 min	**FM3**
SiO2	700 °C	15 nm	900 °C	30 min	**FM4**

Fonte: Elaborado pelo autor

Observando os resultados obtidos nesta primeira rodada do novo fluxo, é possível falar de um aumento da deformidade das nanoestruturas resultantes, se bem a grande maioria de estruturas formadas nesta temperatura foram nanoparticulas tipo Core-shell, muitas delas não tinham uma estrutura muito simétrica comparadas com as obtidas com o fluxo maior.

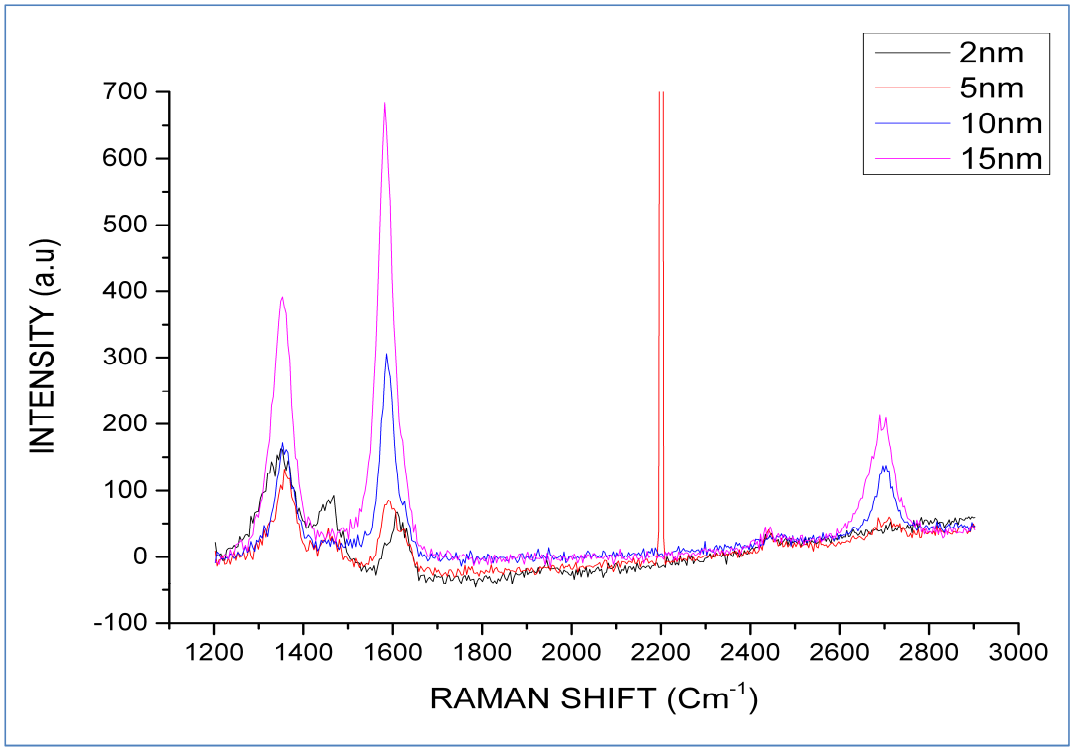
Figura 31: Imagens SEM das amostras : a) FM1, b) FM2, c) FM3, d) FM4. No inset é possível ver a distribuição de diâmetros de cada amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor

Muitas das estruturas apresentaram formações alongadas maioritariamente em espessuras de 10 e 15 nm (Figura 31), devido a isso a distribuição de tamanhos foi muito dispersa nesses casos; a pesar disso é possível comparar globalmente os tamanhos resultantes, assim para 2 nm de Ni os diâmetros passaram de uma faixa de 20-25 nm com fluxo alto (Figura 22a) para uma faixa de 6-14 nm com fluxo meio (inset Figura 31a); do mesmo jeito, com uma espessura de 15nm, os diâmetros virarão de 150-200 nm (Fluxo alto) para 100 – 150 no fluxo meio. Se bem o resultado morfologicamente falando não foi muito melhor que o resultado do primeiro fluxo, no espectro Raman é possível ver uma intensidade maior das bandas D e G, onde, no caso de 15 nm a intensidade da banda D passou de 500 a.u no fluxo maior, a 700 no fluxo meio, indicando que nestas condições se tive uma maior quantidade de carbono depositado (Figura 32).

Figura 32: espectros Raman das amostras FM1 (2nm), FM2 (5nm), FM3 (10nm), FM4 (15nm).



Fonte: Elaborado pelo autor

Comparando as relações I_D/I_G das duas amostras de 15 nm feitas a 900°C com fluxos diferentes da para perceber que foi obtido um grau de cristalinidade melhor com um fluxo maior com um I_D/I_G= 0,23, em tanto que com o fluxo médio o I_D/I_G=0,57. Essa maior qualidade do carbono depositado pode ser visto diretamente proporcional com a quantidade de carbono depositado, assim, quanto maior quantidade de folhas de grafeno cobrindo as nanoparticulas de Ni, maior a quantidade de possíveis defeitos ou desordenes na sua estrutura cristalina, e consequentemente maior a relação I_D/I_G.

6.1.2.2 Série 5

Seguindo com o roteiro estabelecido no fluxo anterior, é o turno de testar e analisar os resultados obtidos com uma temperatura 100°C menor. Os parâmetros são resumidos na Tabela 9.

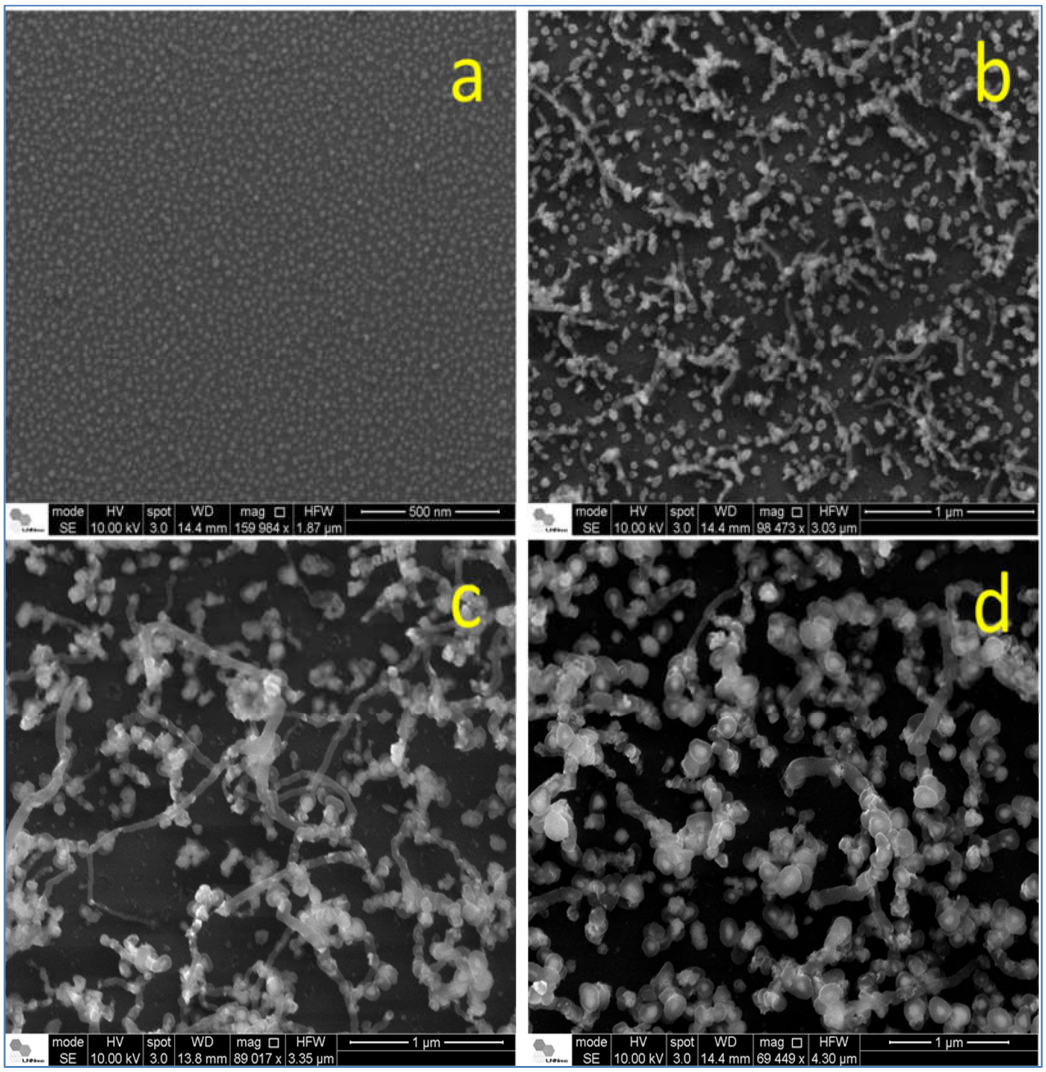
Tabela 9: Parâmetros usados na segunda deposição com o fluxo meio

Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Tempo de processo	Amostra
SiO2	700 °C	2 nm	800 °C	30 min	**FM5**
SiO2	700 °C	5 nm	800 °C	30 min	**FM6**
SiO2	700 °C	10 nm	800 °C	30 min	**FM7**
SiO2	700 °C	15 nm	800 °C	30 min	**FM8**

Fonte: Elaborado pelo autor

O resultado obtido com a diminuição de temperatura foi muito similar ao obtido no fluxo maior, a medida que a espessura de Ni vai crescendo, a mistura de formas vai acrescentando-se; assim com espessura de 2 nm, se obtém só nanoparticulas, e com as outras 3 espessuras restantes estruturas sem forma que variam seu tamanho, acompanhadas de poucos CNT e nanoparticulas core-shell (Figura 33). Como já é costume o espectro Raman destas amostras apresentam sinais muito similares, onde predomina as intensidades das bandas D, G e G´(Figura 34). O fato mais resgatável deste set de espetros Raman é a maior intensidade obtida em a amostra de 5 nm, onde seus valores dobram em magnitude a amostra de 15 nm. Esse fato como já foi discutido anteriormente, indica uma maior quantidade de carbono depositado, o que deixa como resultado duas consequências significativas, a primeira, que baixo essas condições (5 nm – 800°C – fluxo meio), a quebra e posterior deposição de carbono é mais eficiente, embora essa maior quantidade produz a segunda consequência, a menor qualidade de cristalinidade da amostra, um I_D/I_G grande, neste caso de I_D/I_G= 0,91. Se bem a amostra não apresenta uma única morfologia ao longo da sua superfície, é possível observar uma distribuição de estruturas ou CNT ou nanoparticulas core-shell, mostrando que não se tem mais que algumas poucas estruturas sem forma definida revelando que comparado com o fluxo anterior o processo tem menor quantidade de estruturas sem relevância.

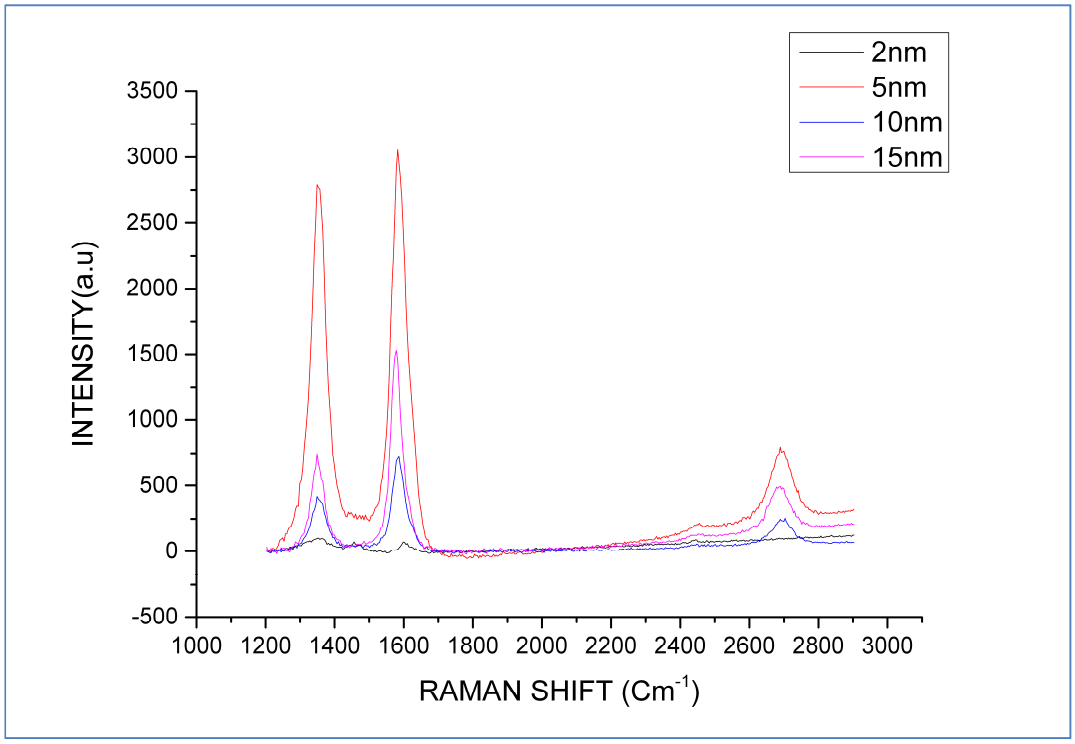
Figura 33: Imagens SEM das amostras: a) FM5, b) FM6, c) FM7, d) FM8. A única morfologia uniforme foi conseguida em uma espessura de 2 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor

A diminuição de temperatura em 100°C deixa como resultado uma mistura mais marcada entre CNT e nanoparticulas comparando o resultado obtido no fluxo maior. Se bem são observados alguns CNT em as espessuras de 5, 10 e 15 nm, o resultado não é tão ótimo como o obtido na amostra H9 (fluxo alto – 700°C), por tanto, e seguindo o roteiro inicialmente proposto a temperatura é diminuída em 100 graus mais, e feitas amostras com as espessuras de 2, 5, 10 e 15 nm.

Figura 34: espectros Raman das amostras FM5 (2nm), FM6 (5nm), FM7 (10nm), FM8 (15nm)



Fonte: Elaborado pelo autor

O resumo desta ultima rodada de amostras com um fluxo meio é resumido na Tabela 10. Assim como foram obtidos CNT com uma grande eficiência na amostra H9, neste caso a amostra FM9 apresenta uma eficiência muito alta obtendo só MWCNT ao longo de toda a superfície (Figura 35).

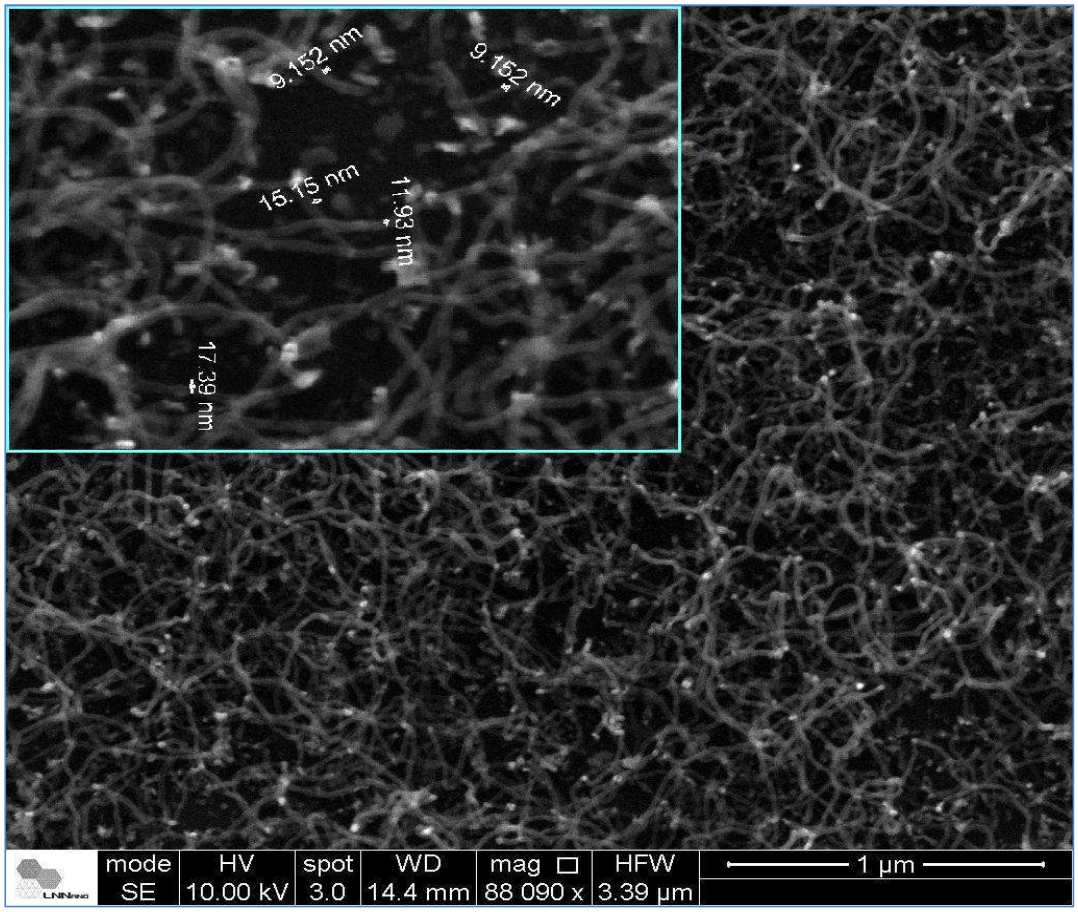
6.1.2.3 Série 6

Tabela 10: Parâmetros usados na terceira deposição com o fluxo meio

Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Tempo de processo	Amostra
SiO2	700 °C	2 nm	700°C	30 min	**FM9**
SiO2	700 °C	5 nm	700°C	30 min	**FM10**
SiO2	700 °C	10 nm	700°C	30 min	**FM11**
SiO2	700 °C	15 nm	700°C	30 min	**FM12**

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 35: Imagem SEM da amostra FM9. No inset se tem os diâmetros de alguns MWCNT

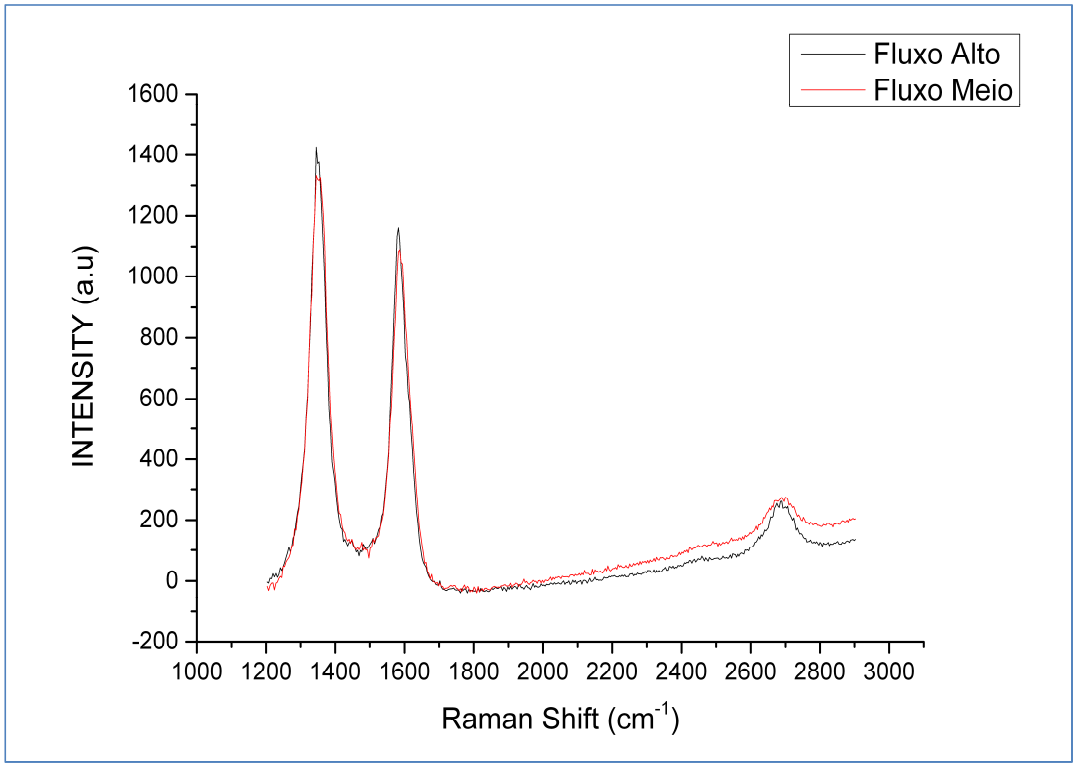


Fonte: Elaborado pelo autor

Do mesmo modo que com o grupo de amostras feitas com fluxo alto, a 700°C e 2 nm de espessura do metal catalisador foram obtidos nanotubos de carbono com uma configuração de parede múltipla. A condição de que eles sejam constituídos com mais de 2 folhas enroladas de carbono evita que poda ser medido o diâmetro mediante o espectro Raman com a intensidade conhecida como RBM, mas as medições feitas com o SEM fornecem uma faixa entre os 10 e os 15 nm de diâmetro externo aproximadamente(Inset Figura 35). A pesar de que a medição não tem uma alta confiabilidade, é trata-se de uma mera aproximação, usando as medidas feitas com os CNT obtidos com fluxo maior e fazendo a comparação com nestas condições de fluxo, é possível estabelecer que os CNT com uma velocidade menor (fluxo menor), tem um diâmetro externo menor, o que possivelmente diz que tem uma menor quantidade de folhas de grafeno constituindo-os. A pesar de que os nanotubos resultantes ainda não são tratados para a eliminação das nanoparticulas no topo o na base deles, e que estão ainda sob o substrato de SiO_2, a razão

I_D/I_G, pode falar de uma maneira geral da qualidade da pureza dos MWCNT obtidos (Figura 36). O I_D/I_G conseguido nesta amostra de fluxo médio foi de I_D/I_G=1,22, o qual é idêntico ao obtido no fluxo maior, indicando ter uma qualidade boa comparada com outros MWCNT comerciais, alguns inclusos já com purificação (Murphy, 2006).

Figura 36: Espectro Raman das amostras com MWCNT obtidos até agora. È evidente seus valores próximos em as bandas D e G, e uma ligeira diferença na banda G´, assim como um pouco de interferência do espectro do fluxo meio, possivelmente devido a fluorescência da amostra.



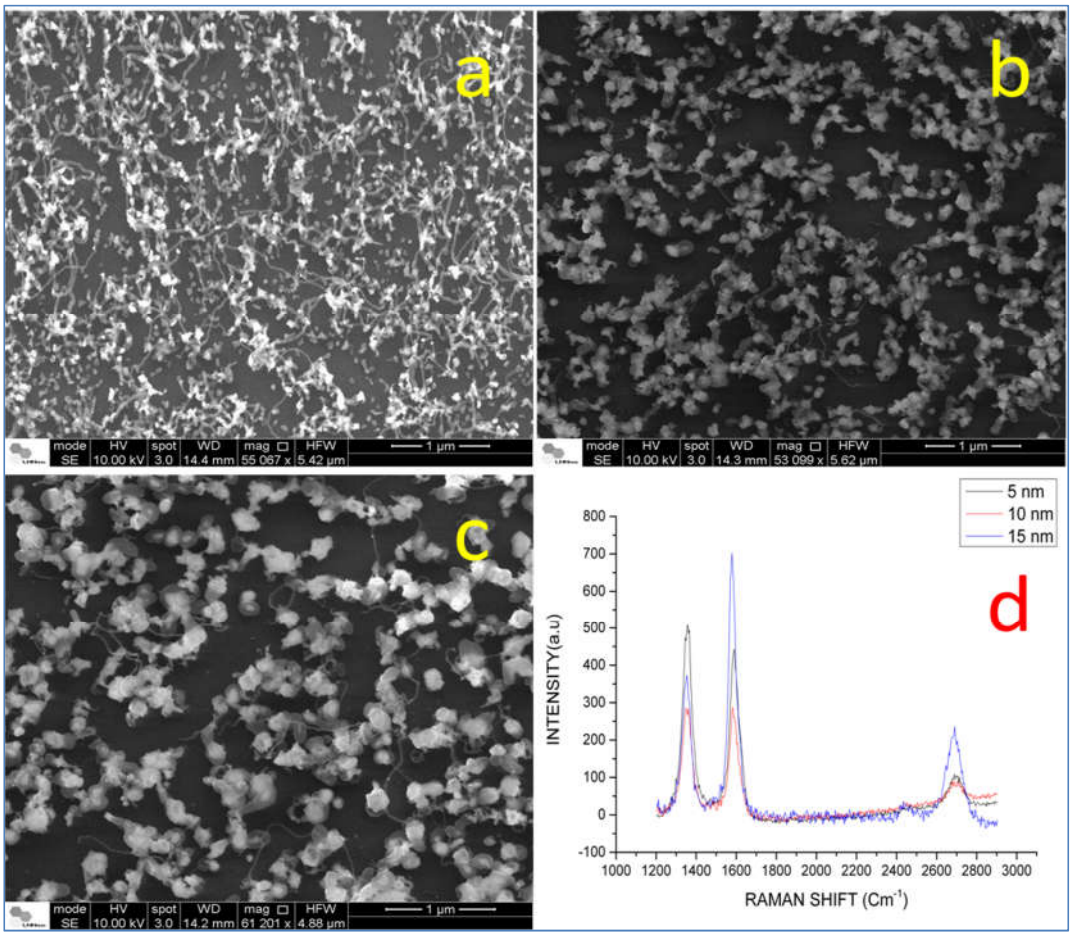
Fonte: Elaborado pelo autor

Devido a que os valores de I_D/I_G foram iguais para as duas amostras, foi medida então a intensidade G´ localizada geralmente aos 2700 cm^{-1} já que ela resulta de um processo de dois fônons. É adequado asseverar que sua intensidade pode decrescer quando maior desordem na cristalinidade mostrem os CNT[Dresselhaus, 2005 -2010]. Desta maneira a intensidade $I_{G'}$ para a amostra de maior fluxo foi de 261,45 a.u em tanto que o $I_{G'}$ da amostra em fluxo baixo foi de 274,1; Devido a que os valores podem variar devido a razoes de medição (Figura 36) se tem uma forma para normalizar a intensidade $I_{G'}$ mediante a ração com as bandas D ou G. Assim se obtém valores para $I_{G'}/I_G$ que brindam uma maior seguridade no momento da comparação dos espectros, desta forma o $I_{G'}/I_G$ para os CNT obtido em fluxo alto é de 0,22, em tanto que para o fluxo meio foi de

0,25 o qual indica que os MWCNT obtidos com o fluxo meio tem um grau maior de pureza, lembrando que as medições foram feitas ainda sob o substrato e com as nanoparticulas de Ni. Tendo como resultado da comparação entre os dos grupos de MWCNT obtidos ate o momento que o grupo obtido mediante um fluxo meio tem um diâmetro menor e que seu grau de cristalinidade é melhor, parcialmente se poderia falar que o fluxo meio produz MWCNT de melhor qualidade, mas seria preciso fazer mais medições em condições mais favoráveis (tratados para a eliminação do Ni e depositados em outro substrato para medição elétrica).

As outras espessuras de Ni feitas baixo as condições de 700°C e fluxo baixo mostraram Resultados muito similares com os observados no fluxo maior. Em Todas as espessuras foi possível visualizar CNT junto com nanoparticulas e aglomerados sem forma definida. A medida que a espessura aumenta a quantidade de CNT decresce (Figura 37), do mesmo modo que ocorre com o fluxo maior, porém os espectros Raman variam tanto em intensidade como em relação I_D/I_G. Cabe ressaltar a grande intensidade que apresentam tanto em fluxo alto como em fluxo meio a banda G´ em as amostras de 5 nm. Essa intensidade poderia falar de uma melhor cristalinidade destas amostras, mas como não é uma amostra puramente de CNT não é possível fazer essa asseveração.

Figura 37: SEM imagens das amostras a) FM10, 5 nm b) FM11 10 nm e c) FM12 15 nm. d) Espectro Raman correspondente das amostras



Fonte: Elaborado pelo autor

Em resumo até agora os dois fluxos usados mostram em forma geral uma dependência direta entre a temperatura do processo e a nanoestrutura resultante, ajustado de maneira ainda mais fina com a espessura do metal catalizador; apesar de que as medidas de Raman feitas para observar a qualidade dos MWCNT obtidos não são tão certeiras devido às condições das amostras explicadas anteriormente (existência ainda do metal catalizador e permanência sob o substrato de silício), é possível obter uma pequena diferença em termos de cristalinidade e pureza dos CNT obtidos com um fluxo meio, o qual de novo, brinda mais ferramentas para ter um pouco mais de certeza no momento de asseverar que a velocidade do processo (dependendo nosso caso da temperatura e do fluxo) é o elemento chave na síntese dos CNT. Para ter mais elementos de julgamento respeito a esta primeira conclusão parcial foi decidido baixar ainda mais o fluxo usado e repetir as condições dos dois processos anteriores.

6.1.3 Diminuição do fluxo total de gases para um fluxo Baixo

O trabalho começou com um fluxo inicial chamado de fluxo alto, o qual tinha um valor de 540 sccm, com uma ração de gases de duas partes de N_2, para uma tanto de H_2 como de CH_4, depois foi reduzido para 275 sccm, chamado de fluxo meio com a mesma ração de gases, agora nesta ultima rodada será usado um fluxo ainda menor, perto da metade do usado na rodada anterior. Com um fluxo total de 140 sccm distribuídos em 70 sccm para o N_2, e de 35 sccm para o H_2, ao igual que para CH_4, este fluxo foi chamado de fluxo baixo. Esta redução no fluxo total de gases obedece as características observadas nos fluxos anteriores, onde os resultados em quanto a cristalinidade dos CNT obtidos foi proporcional a diminuição da velocidade do processo, o qual a sua vez depende diretamente da temperatura do processo e evidentemente do fluxo total de gases.

6.1.3.1 Série 7

As variáveis de espessura de filme catalizador, temperatura de tratamento térmico, variações de temperatura do processo CVD e tempo do processo serão mantidas ao longo deste novo fluxo, assim o resumo da primeira deposição usando um fluxo baixo é resumido na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros usados na primeira deposição com o fluxo baixo

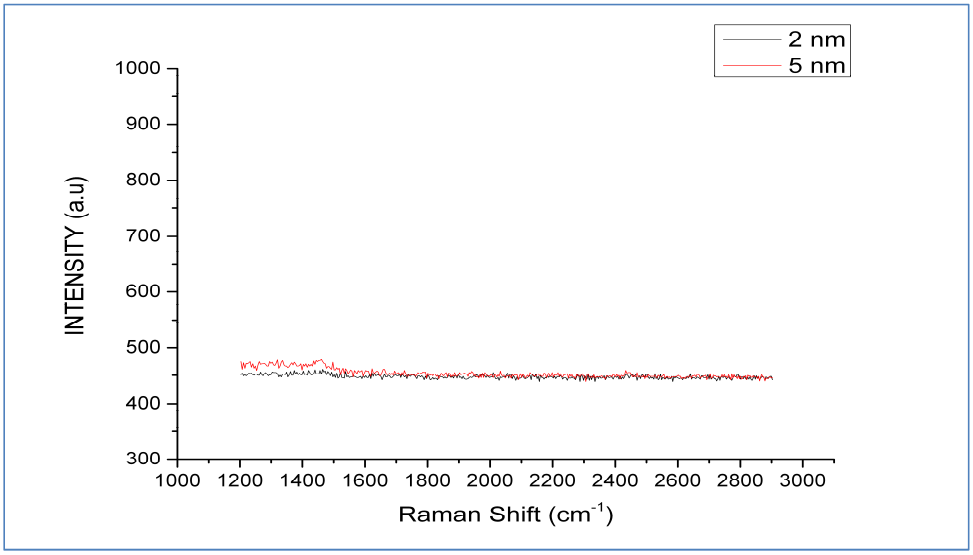
Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Tempo de processo	Amostra
SiO2	700°C	2 nm	900°C	30 min	**FB1**
SiO2	700°C	5 nm	900°C	30 min	**FB2**
SiO2	700°C	10 nm	900°C	30 min	**FB3**
SiO2	700°C	15 nm	900°C	30 min	**FB4**

Fonte: Elaborado pelo autor

Com surpresa foram obtidos sinais nulos nos espectros Raman tirados das amostras FB1 e FB2 (Figura 38); Se bem não se tem certeza da causa da não deposição de carbono nestas duas amostras, o principal causante pode ser uma ineficácia do efeito catalizador, o que a simples analise parece estranho, já que anteriormente baixo as mesmas condições de temperatura e espessura de Ni houve efeito catalizador. Da mesma maneira resultam

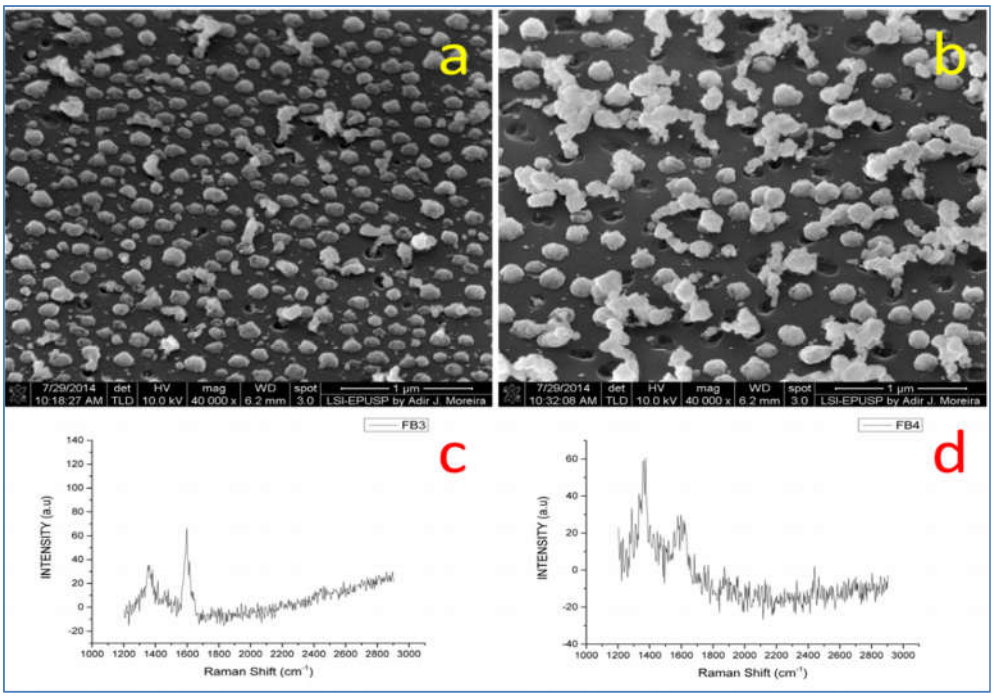
interessantes os resultados obtidos nas duas espessuras maiores, onde foi obtida uma resposta de carbono em forma de nanoparticulas tipo core-shell (Figura 39).

Figura 38: Espectro Raman das amostras com fluxo baixo e menor espessura. Não é possível observar as bandas características do Carbono.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 39: Imagens SEM das amostras a) FB3 e b) FB4, e seus respectivos espectros Raman c) e d).



Fonte: Elaborado pelo autor

Nos espectros Raman é possível observar que as intensidades das bandas D e G são muito baixas em comparação com as outras amostras que apresentaram nanoparticulas core-shell, devido a isso os espectros apresentam muito ruído (Figura 39). Também é visível a diferença entre as duas espessuras em termos de qualidade da morfologia, já que com 10 nm (FB3), se obtém maioritariamente nanoparticulas com algumas formações alongadas, mas com o aumento de 5 nm, é evidente que a situação varia a ter maioritariamente aquelas estruturas alongadas e uma minoria de nanoparticulas. Assim as estruturas alongadas têm um defeito o desordem maior na sua estrutura tal e como o mostra o espectro Raman onde a banda D é maior em comparação com a G, em tanto que nas nanoparticulas a relação cambia. Deste modo pode-se concluir que com um fluxo baixo a 900°C a quebra de C da molécula do hidrocarboneto foi sucedida só em espessuras maiores (10 e 15 nm), além de que a qualidade das estruturas encontradas foi melhor em 10 nm. Por tanto a temperatura será decida 100°C baixo as mesmas condições de processo.

6.1.3.2 Série 8

O resumo desta segunda rodada de amostras com fluxo baixo é resumido na Tabela 12

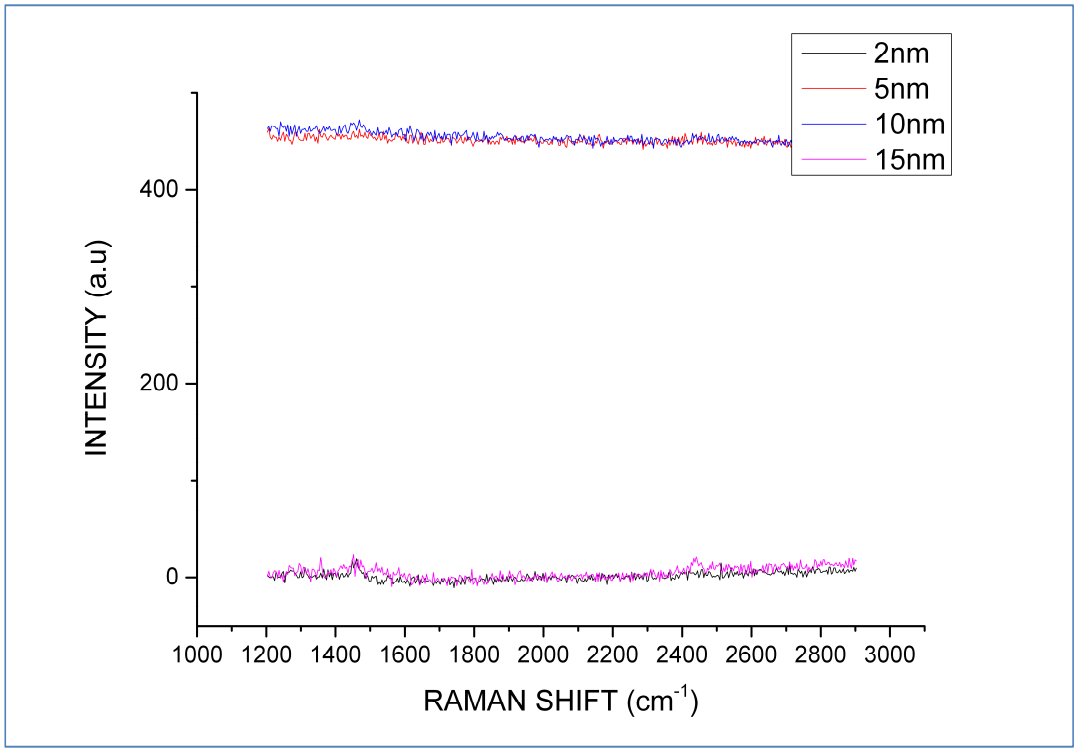
Tabela 12: Parâmetros usados na segunda deposição com o fluxo baixo

Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Tempo de processo	Amostra
SiO2	700°C	2 nm	800°C	30 min	**FB5**
SiO2	700°C	5 nm	800°C	30 min	**FB6**
SiO2	700°C	10 nm	800°C	30 min	**FB7**
SiO2	700°C	15 nm	800°C	30 min	**FB8**

Fonte: Elaborado pelo autor

Ao longo de todos os fluxos usados, a temperatura que apresentou os resultados menos favoráveis com a consecução de nanoestruturas de carbono bem definidas é 800°C. a mistura de estruturas sem forma definida com algumas aglomerações de nanoparticulas e algumas quantas isoladas dominaram ao longo dos distintos fluxos e espessuras estudadas. Neste caso não é a exceção, já que surpreendentemente não foi encontrado carbono depositado em nenhuma das espessuras tai e como se pode corroborar nos espectros Raman das amostras (Figura 40).

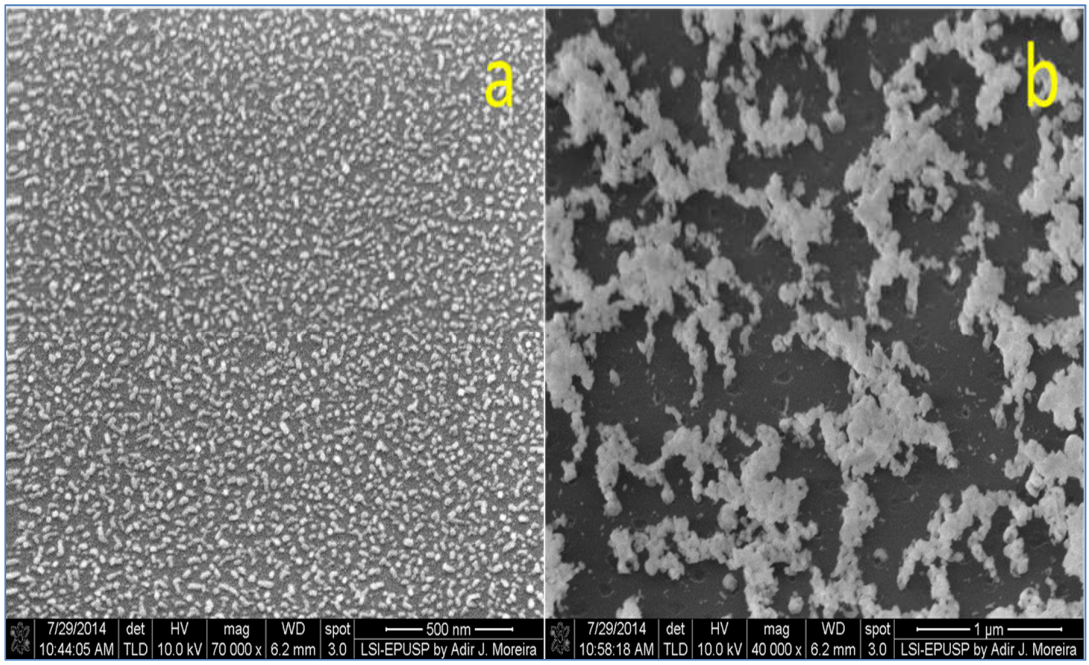
Figura 40: Espectros Raman das amostras com fluxo baixo tratadas a 800°C



Fonte: Elaborado pelo autor

Se bem como foi falado anteriormente os 800°C não foi uma temperatura que apresentara bons resultados, neste caso surpreende que o resultado seja uma total ausência de carbono depositado. Morfologicamente falando nas fotos SEM é possível observar um particulado em 2 nm, mas sem uma circularidade aparente; e no caso de 15 nm foram formadas estruturas sem forma definida muito semelhantes às formadas na amostra FB4, mas sem nenhum sinal de carbono aparente (Figura 41).

Figura 41: Imagens SEM das amostras de a) 2nm e b) 15 nm tratadas a 800°C com fluxo baixo.



Fonte: Elaborado pelo autor

Apesar de que os resultados obtidos até o momento não são os esperados já que a tendência indicava que diminuindo a velocidade a formação das nanoestruturas iria melhorar, foram tratadas as amostras a 700°C para fechar todas as condições estabelecidas nos outros fluxos, e assim ter certeza da viabilidade o não deste fluxo baixo.

6.1.3.3 Série 9

O resumo das amostras feitas nesta temperatura é apresentado na Tabela 13.

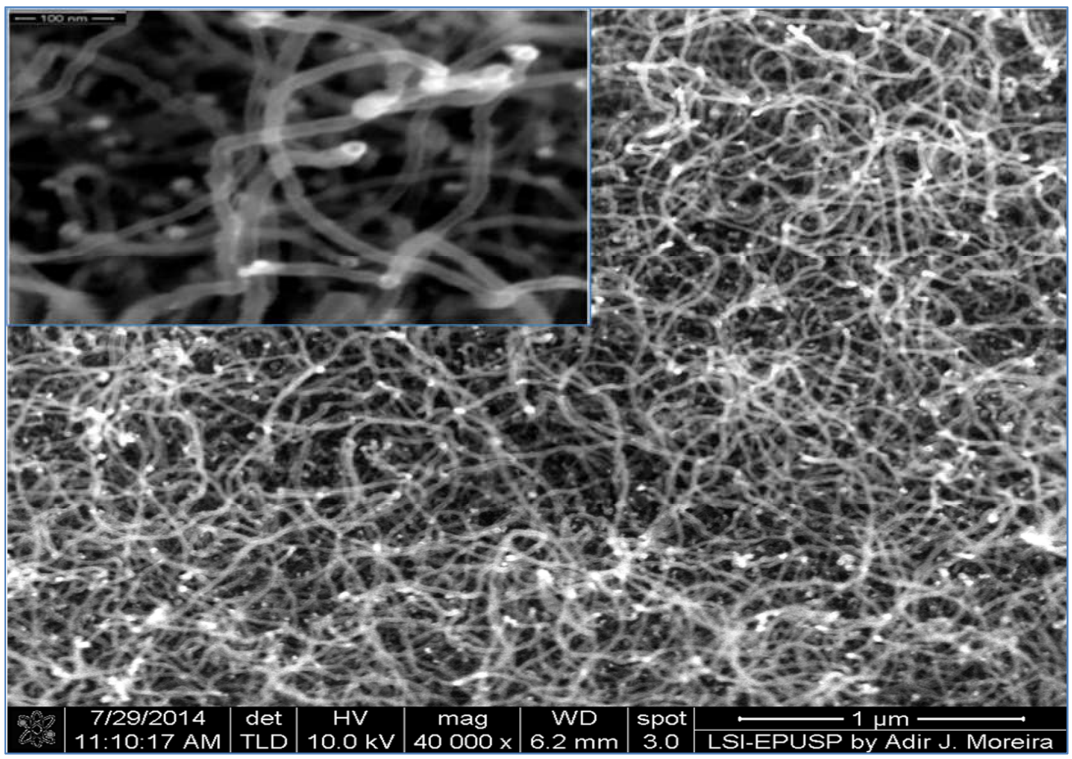
Tabela 13: Parâmetros usados na terceira deposição com o fluxo baixo

Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Tempo de processo	Amostra
SiO2	700°C	2 nm	800°C	30 min	**FB9**
SiO2	700°C	5 nm	800°C	30 min	**FB10**
SiO2	700°C	10 nm	800°C	30 min	**FB11**
SiO2	700°C	15 nm	800°C	30 min	**FB12**

Fonte: Elaborado pelo autor

Assim como foi uma surpresa os resultados pouco favoráveis obtidos a 800°C, os resultados obtidos com 700°C foram inesperados tendo em conta o que tinha acontecido nas rodadas anteriores feitas em fluxo baixo, apesar de que ao longo do trabalho o melhor resultado foi sempre obtido aos 700°C. Em 2 nm foram obtidos MWCNT com uma grande eficiência ao longo de toda a amostra (Figura 42). A pesar de que os diâmetros não foram medidos com a ferramenta do SEM, é possível observar que o diâmetro externo está em torno dos 10 – 15 nm, localizando-os na faixa daqueles obtidos com fluxo meio. Em quanto as medidas de cristalinidade feitas mediante as relações das intensidades das bandas D, G e G´os resultados variam um pouco. A razão I_D/ I_G teve um valor de 1,28, o que indicaria que os nanotubos resultantes neste processo tem ligeiramente uma cristalinidade inferior comparado com os nanotubos fabricados anteriormente. Lembrando o que se fez antes não só a razão I_D/ I_G é usada para achar a cristalinidade de uma amostra de MWCNT, mas também a ração $I_G/ I_{G'}$ indica que tão cristalino é um nanotubo, neste caso esta ração foi de 0,48 (Figura 43).

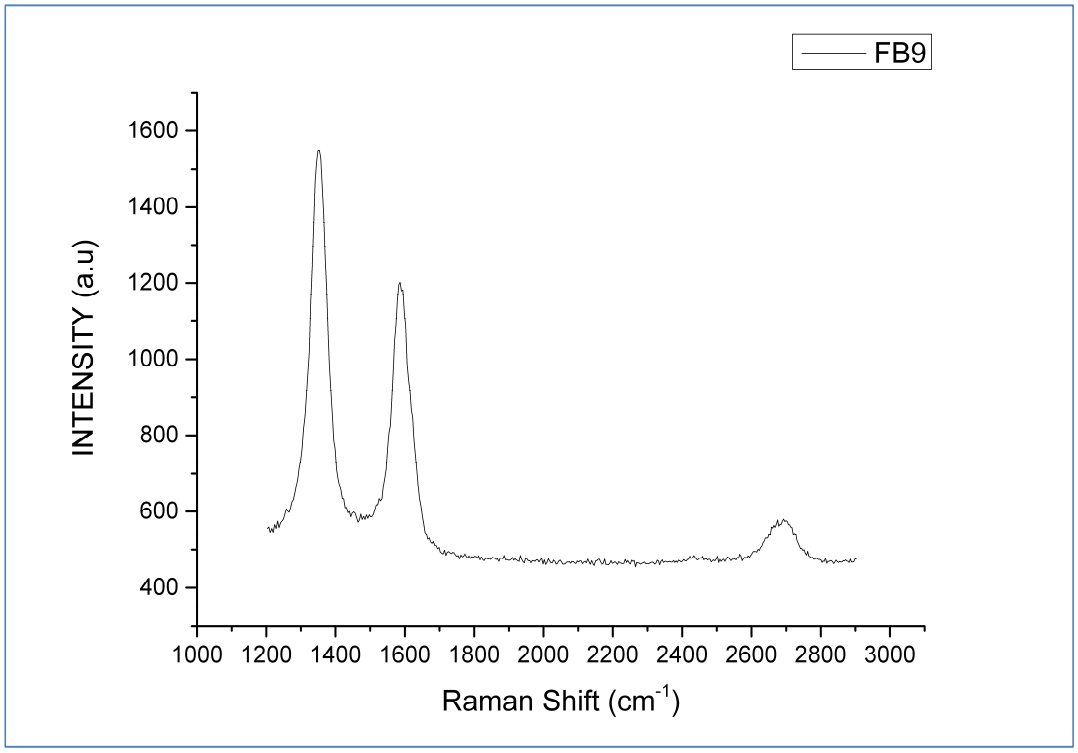
Figura 42: Imagem SEM da amostra FB9. È possível ver a grande quantidade de CNT obtidos. No inset uma aproximação a os nanotubos, claramente os mostrados na foto foram crescidos segundo o modelo tip-growth.



Fonte: Elaborado pelo autor

Contraditoriamente os resultados são opostos em quanto as duas rações, por um lado um indicador diz que a cristalinidade desta amostra não é tão boa como as anteriores y a outra indica que é melhor, assim é preciso fazer um estudo mais minucioso dos espectros para poder comparar de uma maneira mas detalhada os CNT obtidos. Observando as imagens de SEM é possível evidenciar que a grande maioria dos nanotubos tem a partícula catalizadora de Ni em seu extremo final, o que diz que o modelo de crescimento mais comum foi o tip-growth, deixando também como resultado que a grande maioria das nanoparticulas obtidas tenham uma boa circularidade o que gera que sejam facilmente desprendidas da superfície de SiO_2.

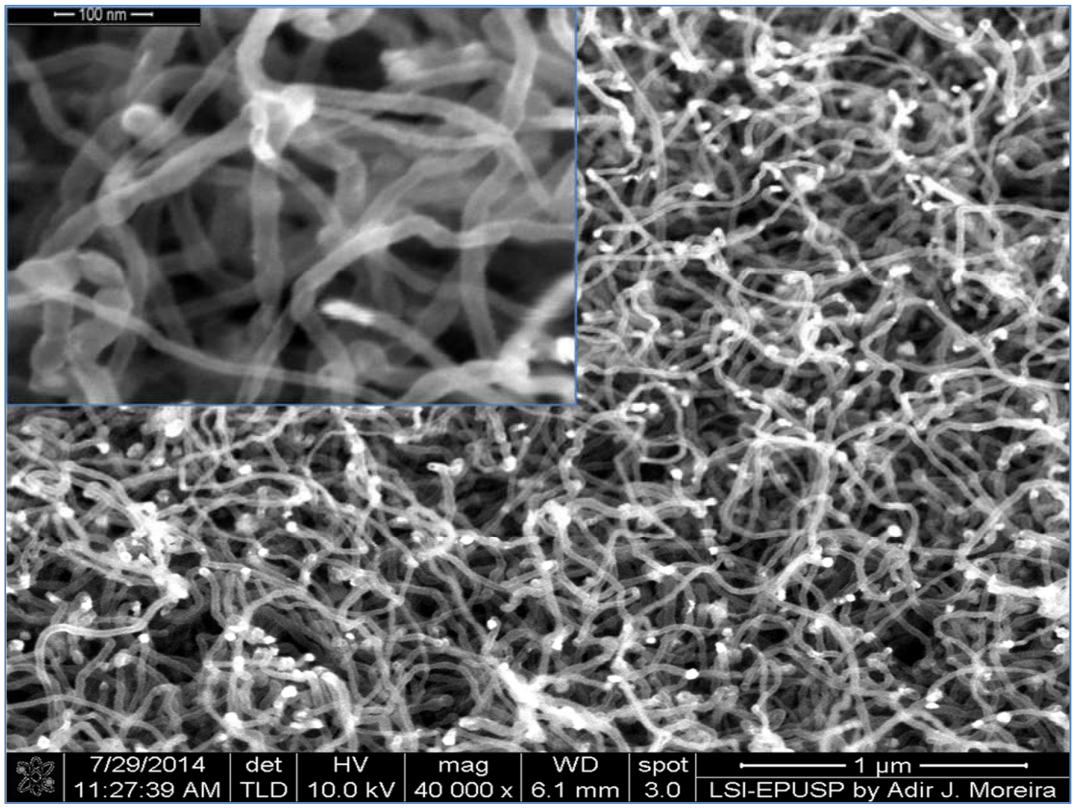
Figura 43: espectro Raman da amostra de 2 nm tratada a 700°C com fluxo baixo.



Fonte: Elaborado pelo autor

Nos fluxos anteriores normalmente as espessuras maiores tratadas a 700°C apresentaram misturas entre CNT e nanoparticulas, mas neste caso a situação virou, já que com 5 nm foram obtidos MWCNT com uma alta densidade (Figura 44). Como se tem visto ao longo do trabalho as condições para obter CNT dependem de pequenos câmbios nas variáveis inerentes à técnica com a finalidade de achar uma relação estável entre a velocidade do processo, ajustada pelo fluxo e a temperatura, e o diâmetro das nanoparticulas obtidas.

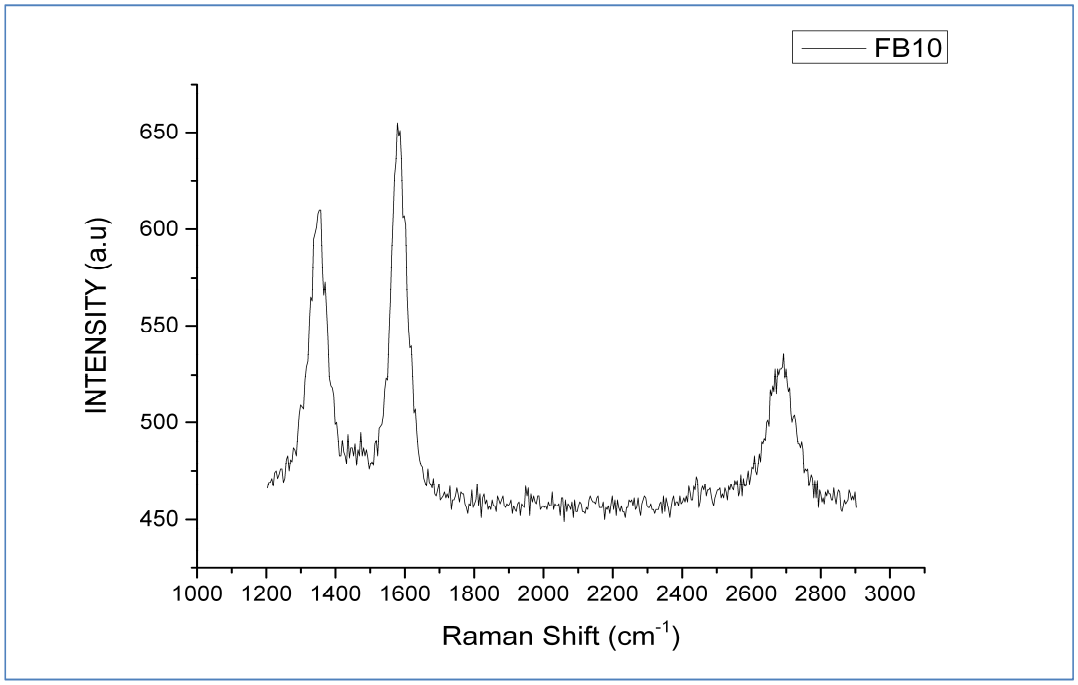
Figura 44: Imagem SEM da amostra FB10.contrário ao acontecido com 5 nm foi obtido uma grande quantidade de MWCNT. No inset uma aproximação a os nanotubos, que tem um diâmetro que varia entre os 10 e os 20 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor

O espectro Raman presenta uma relação de intensidades muito melhor do que as anteriores amostras com CNT (Figura 45). Claramente a intensidade da banda D e menor que a intensidade da banda G o que garante que a relação I_D/I_G vai ser menor que 1. Lembrando que os resultados até agora foram em torno de 1,22 e que comparados com a literatura estavam num rango bom de cristalinidade em termos do I_D/I_G o fato de que esta amostra tenha o valor por baixo de 1 nos diz que a cristalinidade da amostra é muito melhor que as apresentadas até agora. Outro fato já mencionado para a medição da cristalinidade de uma amostra com CNT é a intensidade da banda G´, a qual, nesta amostra aparece muito maior comparada com as amostras anteriores. Sim embargo como o espectro Raman brinda muitas ferramentas para analisar os CNT resultantes, e em alguns casos é preciso ter mais de um parâmetro de medida, é preciso fazer outros analises para ter certeza do grau de cristalinidade da amostra.

Figura 45: **espectro Raman da amostra de 5 nm tratada a 700°C com fluxo baixo**



Fonte: Elaborado pelo autor

Tendo como resultado agora 4 situações onde foram obtidos MWCNT é possível fazer uma comparação detalhada de seus espectros Raman e avaliar qual dos processos usados oferece uma melhor qualidade em termos de cristalinidade de MWCNT. A largura meia altura tem sido usada como uma medida da cristalinidade das amostras analisadas por Raman já á tempo, quanto menor é essa medida maior é a cristalinidade de uma amostra. Usando essa ferramenta junto com as razões já usadas neste trabalho e as condições de obtenção foram comparadas as 4 amostras na Tabela 14.

Como é possível observar na Tabela 14 os valores dos parâmetros das amostras que apresentaram CNT estão pertos uns dos outros, o que produz que seja mais complicado escolher um processo que tenha como resultado os melhores MWCNT em termos de cristalinidade. Mas a amostra que obteve em principio a melhor relação entre as intensidades D e G foi a amostra FB10, já que foi a única que apresento esta razão por embaixo de 1; além as FWHM de todas suas bandas foi menor em comparação com as outras amostras (com a exceção da amostra H9 que foi ligeiramente menor) o que inefavelmente diz que a cristalinidade dessa amostra é melhor.

Tabela 14: Valores dos parâmetros das amostras que apresentaram MWCNT

Parâmetros	Amostra H9 (Fluxo alto)	Amostra FM9 (Fluxo meio)	Amostra FB9 (Fluxo Baixo)	Amostra FB10 (Fluxo Baixo)
Espessura Ni	2 nm	2 nm	2 nm	5 nm
Temperatura de processo	700°C	700°C	700°C	700°C
Localização da banda D	1345 cm^{-1}	1345 cm^{-1}	1353 cm^{-1}	1353 cm^{-1}
Intensidade da banda D	1425,86 a.u	1334,66 a.u	1548 a.u	610 a.u
Localização da Banda G	1582 cm^{-1}	1586 cm^{-1}	1586 cm^{-1}	1578 cm^{-1}
Intensidade da banda G	1159,44 a.u	1090,28 a.u	1202 a.u	655 a.u
Localização da Banda G´	2689 cm^{-1}	2699 cm^{-1}	2692 cm^{-1}	2692 cm^{-1}
Intensidade da banda G´	261,45 a.u	274,25 a.u	580 a. u	536 a.u
I_D/I_G	1,22	1,22	1,28	0,93
$I_{G'}/I_G$	0,22	0,25	0,48	0,81
$I_{G'}/I_D$	0,18	0,20	0,37	0,87
FWHM(D)	53,9 cm^{-1}	60,38 cm^{-1}	62,19 cm^{-1}	56,25 cm^{-1}
FWHM(G)	56,39 cm^{-1}	56,36 cm^{-1}	64,38 cm^{-1}	48,36 cm^{-1}
FWHM(G´)	136,23 cm^{-1}	129,30 cm^{-1}	45,41 cm^{-1}	62,92 cm^{-1}

Fonte: Elaborada pelo autor

As intensidades medidas na Tabela 14 foram obtidas a partir dos pontos maiores fornecidos pela folha de dados do microscópio Raman, basicamente a altura da banda, mas como nosso caso os valores medidos estão muito próximos entre as amostras e a finalidade é estabelecer um processo no qual se tenha unos CNT de alta qualidade, foi decidido medir as intensidades como a área baixo a curva, onde intrinsicamente é medida também as FWHM de cada, e assim fazer as razoes das intensidades de novo e avaliar possíveis diferencias com os dados tomados da forma anterior. Os dados tomados a partir das áreas de cada curva são resumidos na Tabela 15

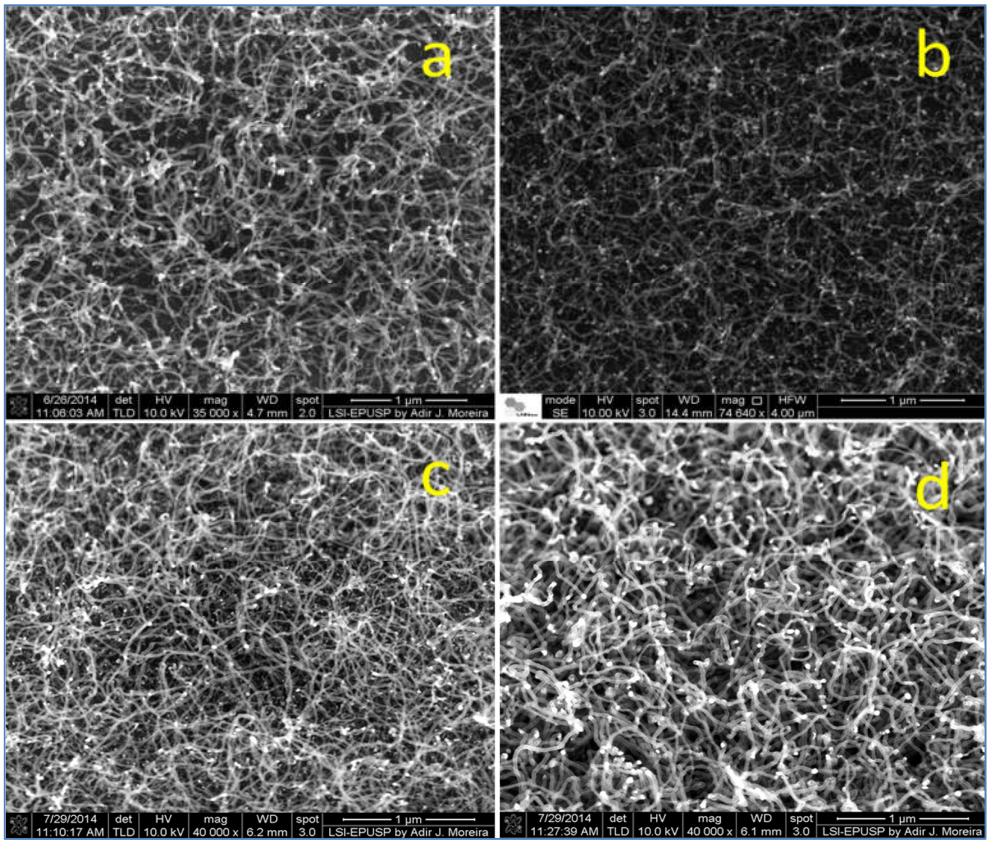
Tabela 15: Valores das razoes das intensidades medidas como área.

Intensidades (area)	Amostra H9 (Fluxo alto)	Amostra FM9 (Fluxo meio)	Amostra FB9 (Fluxo Baixo)	Amostra FB10 (Fluxo Baixo)
I_D/I_G	1,32	1,36	1,45	0,84
$I_{G'}/I_G$	0,34	0,16	0,15	0,37
$I_{G'}/I_D$	0,26	0,11	0,10	0,44

Fonte: Elaborado pelo autor

Com as medidas tomadas usando as áreas das intensidades das bandas características dos MWCNT é evidente a diferença encontrada entre os dados tomados só com as alturas das mesmas. È claro que se tiveram duas amostras muito próximas entre elas, as amostras H9 e FM9, que apresentaram uns valores que podem ser considerados dentro da media em relação com a literatura; se tive um resultado com uma razão maior o qual indica que sua cristalinidade não é a melhor, e foi no fluxo baixo FB0, mas simultaneamente o melhor resultado em termos de cristalinidade medidos como as relações das intensidades (tomadas como área) das bandas características foi para 5nm em fluxo baixo FB10. Este resultado deixa muitas interrogantes que se espera responder ao longo do trabalho, principalmente a razão pela qual com uma espessura maior foram obtidos os melhores resultados em termos de cristalinidade, ainda mas sendo ao longo das amostras a única em 5 nm que apresento uma grande quantidade de MWCNT. È necessário fazer testes de reprodutibilidade assim como testes dos distintos tipos de nanotubos obtidos baixo as diferentes condições com a finalidade de avaliar seu desempenho em distintas aplicações.

Figura 46: Resumo das amostras de MWCNT obtidas ao longo do trabalho. a) H9, b) FM9, c) FB9, d) FB10.



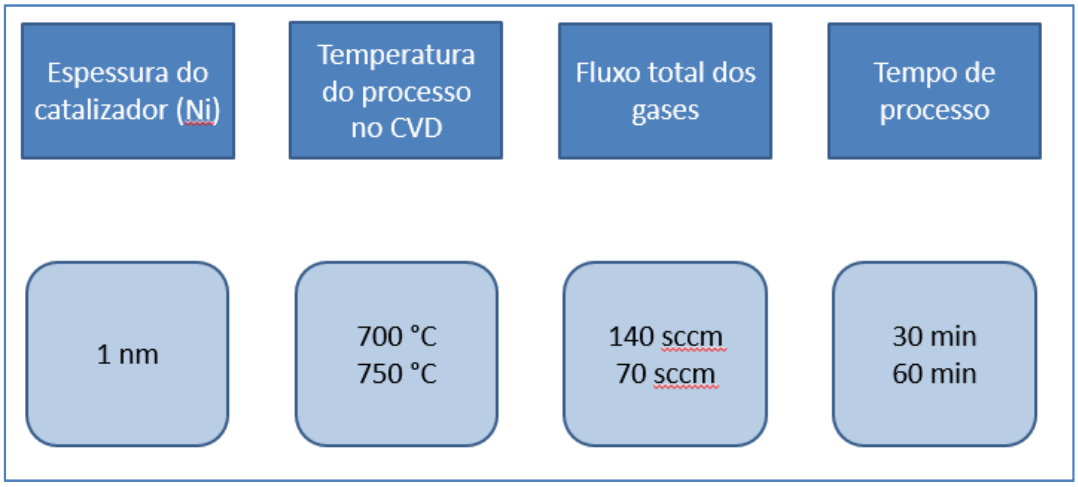
Fonte: Elaborado pelo autor

6.1.4 Diminuição das espessuras do Ni e dos fluxos totais.

Tendo obtido MWCNT e analisado os resultados mostrados anteriormente é possível notar a relação entre as espessuras de Ni (e consequentemente o tamanho das nanoparticulas) e os fluxos usados para a formação dos CNT. A medida que o fluxo foi menor a quantidade e a qualidade dos CNT foi melhorando, inclusive com o menor fluxo usado foram obtidos CNT com espessuras de 5 nm de catalizador, além dos CNT obtidos a 2 nm; de maneira oposta quando foram usados fluxos maiores o resultado mais recorrente foram nanoparticulas tipo core-shell, produzidas pelo encapsulamento das nanoparticulas de Ni por capas de carbono cristalino inibindo seu efeito catalizador , assim se poderia inferir que quanto menor seja o fluxo, melhor o processo de absorção-dessorção de carbono por parte do metal catalizador, inclusive é possível pensar que essa relação tem a ver com o tamanho das nanoparticulas, porem dos filmes de Ni. Tendo

estas conclusões parciais foi decidido diminuir as espessuras dos filmes de Ni com a finalidade de obter diâmetros de nanoparticulas menores e assim obter nanotubos de carbono de diâmetro menor visando obter nanotubos de parede simples ou duplas SWCNT ou DWCNT.

Diagrama 2: Novos parâmetros de deposição



Fonte: Elaborado pelo autor

Mas como foi dito anteriormente uma redução do tamanho das nanoparticulas requeriría a redução do fluxo total dos gases, assim no diagrama 2 são resumidos os novos parâmetros usados para produzir SWCNT. Até agora não tinha sido mudado o parâmetro tempo de processo nas séries de deposições anteriores, mas como os novos parâmetros implicam uma quantidade menor de carbono disponível para o processo de crescimento dos nanotubos, foi decidido aumentar o tempo de processo para o dobro do valorusado até agora, 60 minutos. A temperatura foi mantida ao rededor dos 700° C já que foi a que melhor resultado apresentara nas espessuras anteriores

6.1.4.1 Série 10

Nesta primeira série com os novos parâmetros estabelecidos a partir dos resultados parciais obtidos anteriormente se usou a seguinte condição:

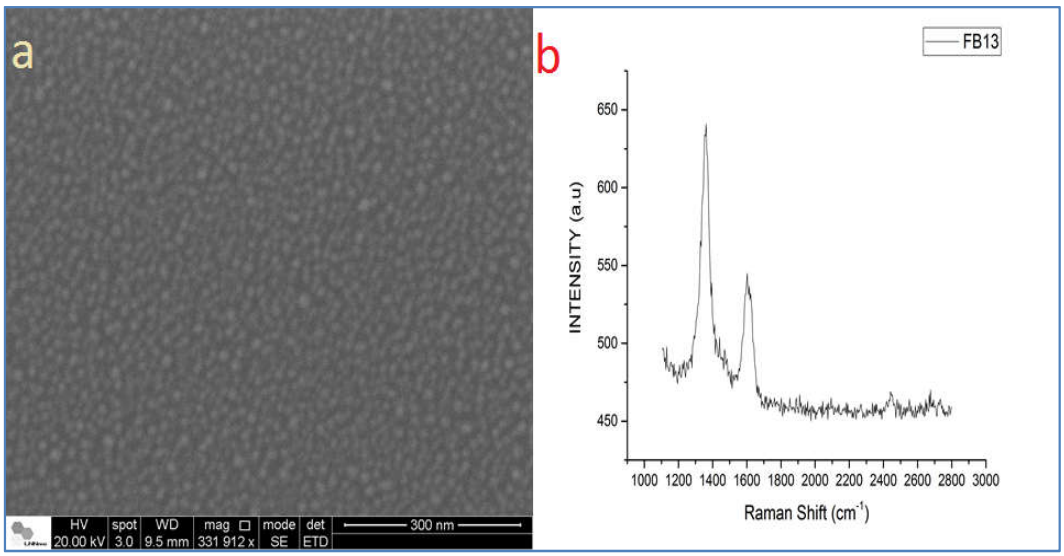
Tabela 16: Parâmetros usados na primeira deposição com o as novas condições

Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Tempo de processo	Amostra
SiO2	700°C	1 nm	700°C	30 min	**FB13**

Fonte: Elaborado pelo autor

Foi mantido o fluxo baixo usado nas últimas séries das espessuras anteriores, para ter como comparar o efeito da espessura. Além de ter obtido sinal de carbono cristalino as imagens SEM mostram que foram obtidas nanoparticulas tipo core-shell com uma distribuição homogênea ao longo da amostra. O espectro Raman evidencia as bandas D e G confirmando a presência de carbono cristalino contornando as nanoparticulas de Ni; como já foi discutido anteriormente a intensidade maior da banda D pode ser causada pela grande curvatura produzida pelo pequeno diâmetro das nanoparticulas.

Figura 47: Caracterização da amostra FB13. a) Nanoparticulas produzidas a partir de 1 nm de espessura de Ni. b) Espectro Raman indicando carbono cristalino possivelmente encapsulando as nanoparticulas produzidas.



Fonte: Elaborado pelo autor

6.1.4.2 Série 11

O resultado obtido na série 10 de alguma maneira já era previsto, já que o tamanho das nanoparticulas é menor agora, por tanto o fluxo usado deveria ser suficientemente alto para encapsular totalmente as nanoparticulas. Assim que nesta série 11, foi usado um fluxo ainda menor que os fluxos utilizados até agora. O fluxo usado nesta série é o menor

fluxo possível de controlar com os nossos rotâmetros, por este motivo as amostras tratadas com este fluxo são chamadas de Fmin (fluxo mínimo).

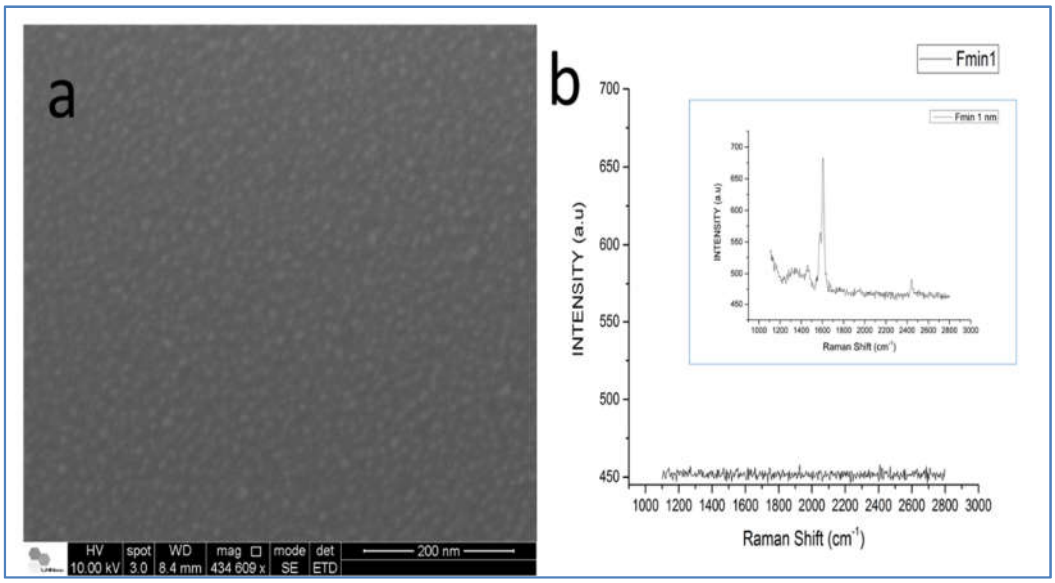
Tabela 17: parâmetros usados na série 11

Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Tempo de processo	Amostra
SiO2	700°C	1 nm	700°C	30 min	**Fmin1**

Fonte: Elaborado pelo autor

Assim como a anterior amostra, a Fmin1 apresentou nanoparticulas de Ni de um diâmetro difícil de enfocar num microscópio eletrônico de varredura field emission, o que indica que o tamanho deve ser em torno de alguns poucos nanômetros. Mas com este fluxo mínimo a amostra apresentara sinal de carbono, só em alguns poucos lugares onde o espectro obtido foi muito similar ao característico dos SWCNT(inset Figura 48). Uma das causas pode ser atribuída ao tempo de processo, já que como se está usando um fluxo muito baixo a velocidade de reação pode ser menor, desta maneira as seguintes duas séries foram feitas com um tempo maior.

Figura 48: Caracterização da amostra Fmin1. a) imagem SEM mostrando as nanoparticulas formadas. b) Espectro Raman da amostra em geral. No inset se apresenta um espectro de um ponto particular da amostra, que possivelmente pode ser atribuído a um SWCNT.



Fonte: Elaborado pelo autor

6.1.4.3 Série 12

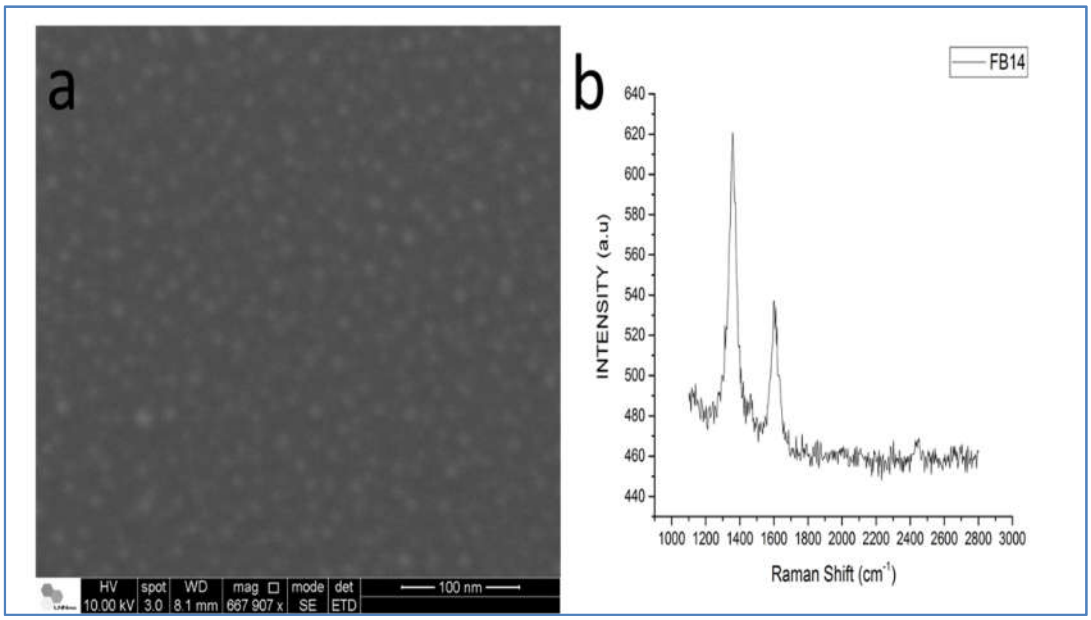
Com o aumento do tempo de processo se busca neste caso avaliar se com o fluxo baixo e uma espessura de 1 nm é possível atingir o crescimento aumentando o tempo. Assim a série 12 tem as mesmas características da série 10 por um tempo maior. Tanto as imagens como os espectros tomados da amostra FB14 são muito parecidos com os respectivos da amostra FB13, com o qual pode-se induzir que para estas condições 30 minutos de processo foram suficientes para o total encapsulamento da nanoparticulas, já que uma vez sucede o total encapsulamento por causa do carbono, o efeito catalizador é parado completamente.

Tabela 18: parâmetros usados na série 12

Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Tempo de processo	Amostra
SiO2	700°C	1 nm	700°C	60 min	**FB14**

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 49: caracterização da amostra FB14. a) Imagem SEM das nanoparticulas formadas. b) espectro Raman que confirma que as nanoparticulas tem cobertura de carbono cristalino.



Fonte: Elaborado pelo autor

6.1.5 Aumento do tempo de processo

6.1.5.1 Série 13

A série 13 conserva os parâmetros estabelecidos na série 11, com 30 minutos a mais de processo chegando aos 60 min; isto, como foi explicado anteriormente com a finalidade de avaliar o tempo de processo usando espessura e fluxos menores; as condições desta série estão resumidas na tabela 19. O aumento do tempo de processo deu como resultado maior quantidade de pontos onde foi catalisado o carbono, mas não foi um resultado homogêneo ao longo da amostra como pode ser visto na Figura 50.

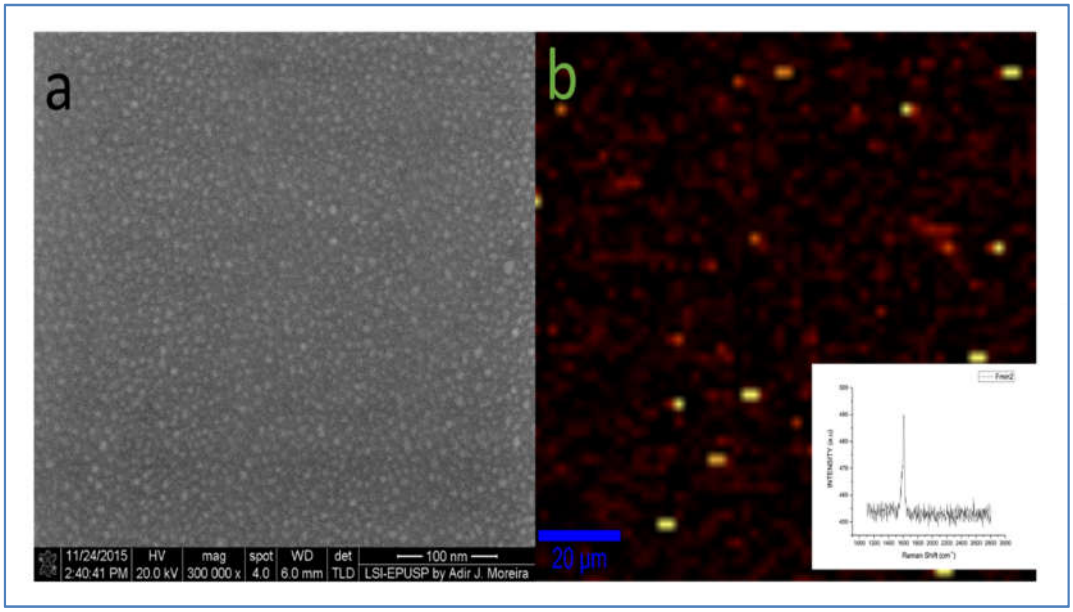
Tabela 19: parâmetros usados na série 13

Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Tempo de processo	Amostra
SiO2	700°C	1 nm	700°C	60 min	**Fmin2**

Fonte: Elaborado pelo autor

A pouca quantidade de carbono catalisado em estas condições pode ser causado pela baixa quantidade de carbono e o tamanho reduzido das nanoparticulas, assim, baseados em descrições teóricas que asseveram que o processo catalítico do carbono por parte de um metal, vem descrito pela diferença de energias de Gibbs entre a energia da formação do hidrocarboneto e a energia de formação do carboneto , é possível intuir que um aumento de temperatura aumentaria a diferença de energias entre as duas estruturas e poderia favorecer a catálise com tais condições.

Figura 50: caracterização da amostra Fmin2. a) imagem SEM da amostra Fmin2. b) Resultado da varredura feita com o microscópio Raman, onde os pontos mais brilhantes apresentam o espectro que aparece no inset, a região mais escura não mostra sinal de carbono.



Fonte: Elaborado pelo autor

Assim duas últimas seéries foram propostas para concluir o estudo referente ao crescimento de CNT usando a técnica de CVD. Estas, últimas séries foram feitas à uma temperatura de 750°C.

6.1.6 Aumento da temperatura de processo

Com o aumento da temperatura se buscava melhorar o efeito catalítico do Ni para a faixa de fluxo e naquele diâmetro de nanoparticulas em análise, tendo cuidado de não produzir um aumento tal que provocasse o encapsulamento das nanoparticulas

6.1.6.1 Séries 14 e 15

O aumento da temperatura foi feito unicamente em 50°C para dois tempos de processo, 30 e 60 minutos, correspondendo às respectivamente.

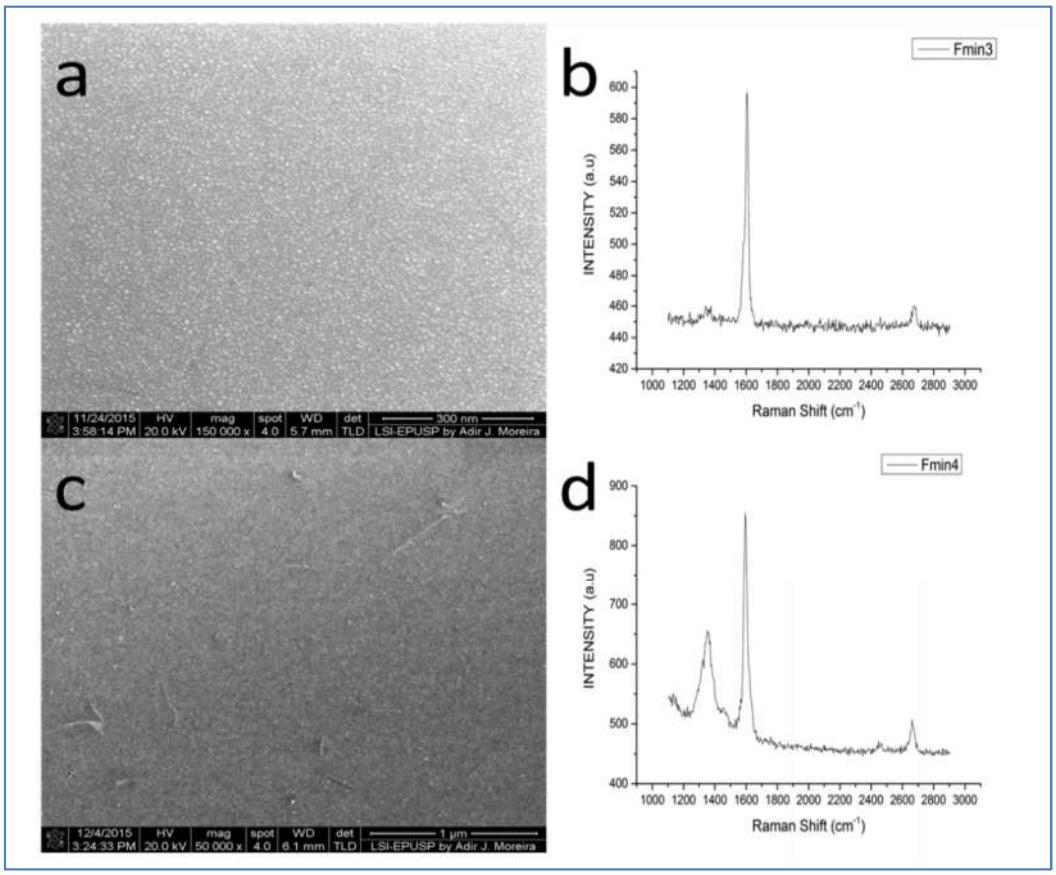
Tabela 20: parâmetros usados nas séries 14 e 15

Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Tempo de processo	Amostra
SiO2	700°C	1 nm	750°C	30 min	**Fmin3**
SiO2	700°C	1 nm	750°C	60 min	**Fmin4**

Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados mostraram que a cataálise do Ni melhorou consideravelmente, já que ao longo de toda a amostra se obteve sinal de carbono cristalino e não em pequenos lugares pontuais como nas séries anteriores (Figura **51**), tanto em 30 como em 60 minutos. Porém os dados obtidos evidenciaram que só se tinham formado nanoparticulas na amostra de 30 min, e alguns poucos nanotubos na amostra de 60 min, o que indica claramente que o fluxo usado nestas duas últimas séries de crescimento de nanotubos por CVD ainda não é o suficientemente baixo como para evitar o encapsulamento das nanoparticulas de

Figura 51: caracterização das amostras Fmin3 e Fmin 4. a) Imagem SEM da amostra Fmin3. b) espectro Raman da amostra Fmin3. c) imagem SEM da amostra Fmin4. d) espectro Raman da amostra Fmin4.



Fonte: Elaborado pelo autor

menor diâmetro, e evitando assim o crescimento dos CNT. Como falamos anteriormente nosso sistema CVD não permite diminuir ainda mais o fluxo dos gases.

6.1.7 Conclusões parciais dos processos em CVD

A análise dos resultados obtidos com a variação de parâmetros no CVD permite obter as seguintes conclusões parciais do trabalho.

- Comparando os resultados com os resultados obtidos anteriormente no grupo, o efeito que tem o hidrogênio sobre o processo de produção é indiscutível, as nanoestruturas foram obtidas com uma melhor qualidade e quantidade.
- A temperatura é uma variável chave dentro do processo, já que uma variação dela permite passar de gerar nanoparticulas tipo Core-shell a gerar CNT. As temperaturas maiores produzem o aumento da velocidade do processo obtendo como resultado o encapsulamento das nanoparticulas de Ni, entanto que a diminuição deste parâmetro permite a obtenção de CNT.
- Os filmes finos produzem nanoparticulas catalizadores mais finas e consequentemente se tem uma maior quantidade de CNT em aquestas espessuras.
- Os fluxos do processo em relação com o tamanho das nanoparticulas produzidas pode determinar se há encapsulamento ou não do metal catalizador e, portanto, o que decidirá se há crescimento ou não de nanotubos de carbono.
- A Comparação do efeito da temperatura e do fluxo sugere que a velocidade do processo é o parâmetro que determina se há encapsulamento ou formação de NT.

6.2 PROCESSOS EM PECVD

Depois de ter obtido resultados importantes que permitiram concluir aspectos esclarecedores do crescimento de nanotubos de carbono mediante o uso da técnica de CVD, foi planejado o uso do reator de CVD assistido por plasma, o PECVD, para avaliar as suas próprias variáveis e a função que tem dentro do crescimento destas nanoestruturas de carbono. Tendo percorrido um longo caminho com os processos em CVD foi decidido começar com os mesmos parâmetros usados no melhor resultado obtido com esta técnica. Evidentemente não foi possível replicar todos os parâmetros já que além de ter alguns parâmetros a mais no PECVD (basicamente potência do gerador RF e pressão de

processo), nosso reator consegue atingir no máximo 600°C. Isto no começo não foi planteado como um problema já que um dos efeitos conhecidos da fabricação de CNT mediante PECVD é o crescimento a menor temperatura que com o CVD. Como para que o crescimento dos CNT aconteça é preciso ter nanoparticulas que façam a função de "semente", e dito processo é feito a 700°C, as amostras antes de irem para o reator PECVD, passam por um tratamento térmico no CVD a 700°C para a reorganização do filme do catalizador em nanoparticula. Em algumas amostras este tratamento térmico não foi feito, mas a razão será ressaltada em cada caso.

6.2.1 Condições iniciais.

Uma das amostras que melhor resultado apresento no CVD foi a amostra FB9 (Figura 42), por dita razão foram selecionadas as condições nas quais essa amostra foi processada. Como o Reator PECVD além de ter os parâmetros usados no CVD tem dois parâmetros a mais que não se tinham usado anteriormente, foi decidido usar dois valores arbitrários para a pressão e para a potência de RF, para posteriormente avaliar o efeito de variar cada um deles. O resumo dos valores dos parâmetros da amostra inicial são descritos na Tabela 21.

Tabela 21: Parâmetros usados nas condições inicias do PECVD

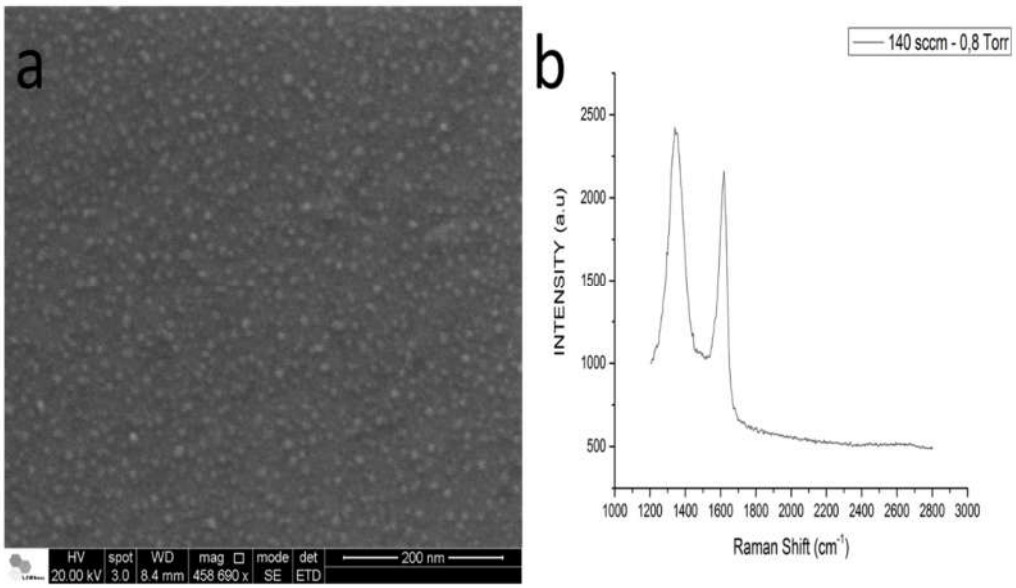
Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Tempo de processo	Pressão	Potência RF	Amostra
SiO2	700°C	2 nm	≈500°C	30 min	0,8 Torr	20 W	**PECVD1**

Fonte: Elaborado pelo autor

As condições inicias mostraram uma enorme diferencia com o resultado obtido com o CVD, neste caso, no reator PECVD encontrou-se sinal de carbono no espectro Raman, mas claramente a banda D e muito mais larga em comparação com os espectros no CVD, o que significa que a quantidade de defeitos é maior no processo do PECVD (Figura 52). Na imagem SEM é possível evidenciar que o resultado obtido foi uma regularidade de nanoparticulas de Ni muito provavelmente cobertas por esse carbono depositado.

A partir de agora é possível mudar parâmetros relacionados a técnica de PECVD e avaliar os efeitos que tem de uma maneira mais fácil tudo isso por causa da homogeneidade que a amostra inicial apresento.

Figura 52: caracterização da amostra PECVD1. a) Imagem SEM da amostra. b) espectro Raman da amostra



Fonte: Elaborado pelo autor

6.2.2 Variação da Pressão de processo, série P1

Como foi dito anteriormente a técnica de PECVD tem variáveis a mais comparada com a técnica de CVD, uma delas é a pressão de processo. Para avaliar a função dentro do processo e os efeitos que pode ter na deposição de carbono e o posterior crescimento de CNT foram feitos 3 processos com as mesmas condições da amostra PECVD1, só que desta vez mudando a pressão de processo.

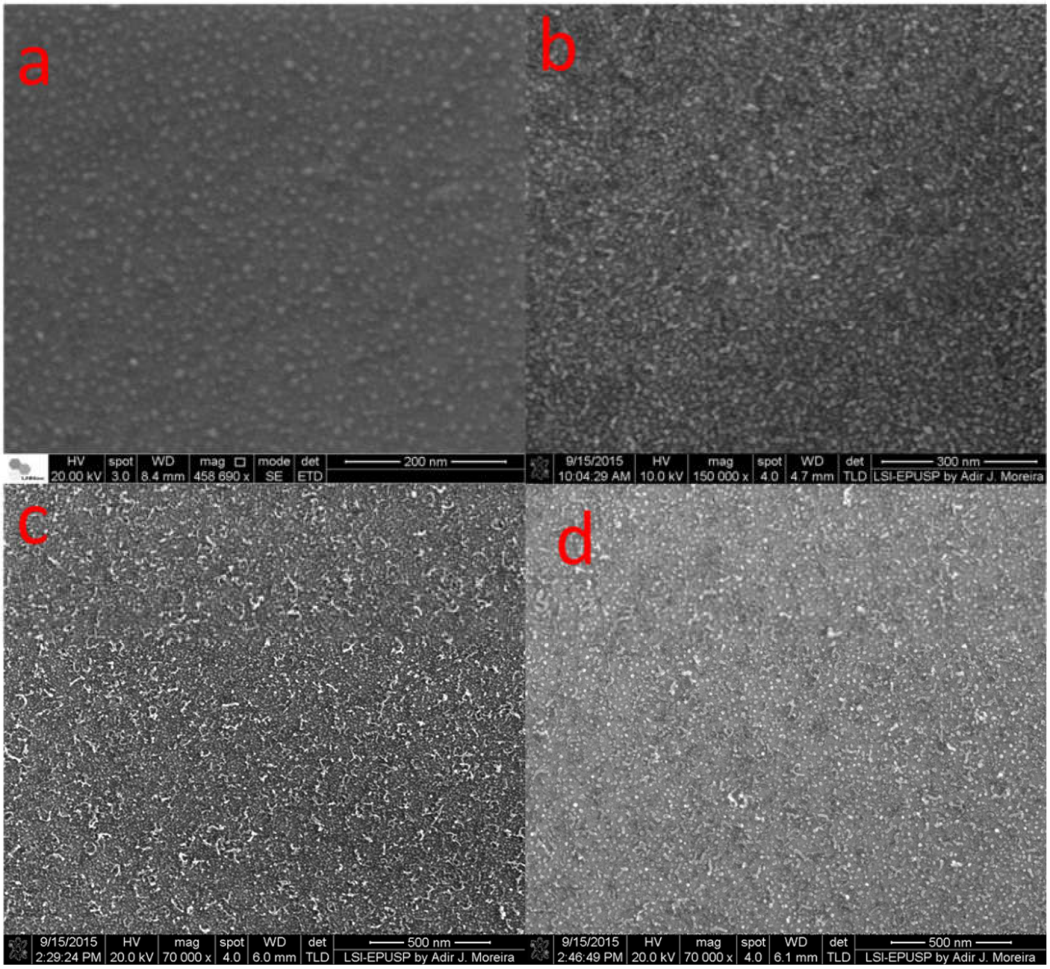
A série de P1 (plasma 1) foi feita usando pressoes maiores que a usada na amostra PECVD1 (0,8Torr), assim os parâmetros usados nesta série estão resumidos na seguinte tabela:

Tabela 22: Parâmetros usados na série P1

Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Fluxo Total	Tempo de processo	Pressão	Potencia RF	Amostra
SiO2	700°C	2 nm	≈500°C	140 sccm	30 min	1,2 Torr	20 W	**PECVD2**
SiO2	700°C	2 nm	≈500°C	140 sccm	30 min	1.6 Torr	20 W	**PECVD3**
SiO2	700°C	2 nm	≈500°C	140 sccm	30 min	2 Torr	20 W	**PECVD4**

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 53: caracterização SEM das amostras na série de pressão a) 0,8 Torr, b) 1,2 Torr, c) 1,6 Torr e d) 2 Torr.

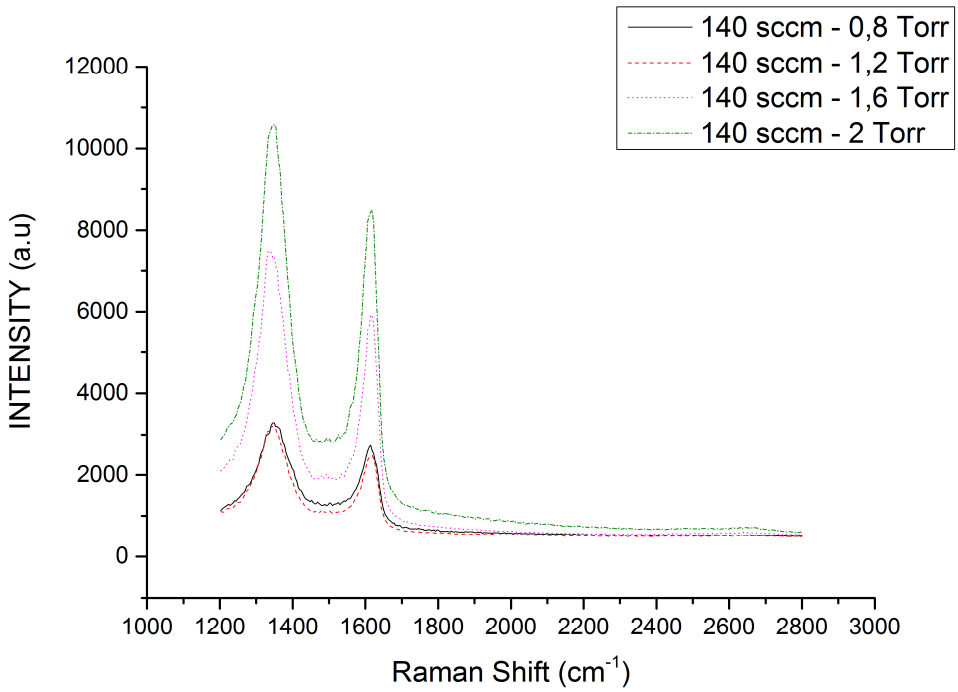


Fonte: Elaborado pelo autor

Como as nanoparticulas de Ni tem um diâmetro pequenho e uma separação considerável, estando sobre um filme de SiO_2 aislante, as imagens SEM não tem qualidade suficiente para ter uma comparação razoável, mas é possível diferenciar um pouco entre as estruturas. A diferença gerada pelo aumento da pressão de processo de 0,4 em 0,4 Torr

pode ser medianamente perceptível na imagem SEM (Figura 53), é possível observar estruturas ovaladas e algumas mais finas a medida que a pressão vai em aumento, mas evidentemente não são nanoparticulas encapsuladas com carbono. Da mesma maneira é possível observar no espectro Raman que a largura da Banda D vaidiminuindo, e sua intensidade aumentando junto com a banda G. A diminuição da largura da banda pode ter relação ao melhoramento da cristalinidade do carbono depositado; da mesma forma a intensidade das bandas sugere uma quantidade maior de carbono nestas amostras, indicando um aumento da velocidade de catálise a medida que a pressão aumenta. Na amostra de 1,2 Torr foram obtidos alguns poucos nanotubos de pouco comprimento, mas espalhados ao longo de todo a amostra. Evidentemente o processo está ainda longe de ser eficiente, devido basicamente à grande quantidade de Ni nanoparticulado que ainda sobra na superfície da amostra, assim novamente é interessante aumentar ainda mais a pressão e avaliar os resultados.

Figura 54: caracterização das amostras da série P1 mediante microscopia Raman



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 23: Comparação das FWHM das bandas D e G das amostras da série P1

Amostra	FWHM Banda D	FWHM Banda G	I_D/I_G (Area)
PECVD1(0,8 Torr)	94,23875	50,45554	2,5633
PECVD2 (1,2 Torr)	84,26227	44,43723	3,01578
PECVD3 (1,6 Torr)	83,8661	42,53442	2,9579
PECVD4 (2,0 Torr)	82,8622	44,51225	2,6336

Fonte: Elaborado pelo autor

Na Tabela 23 é possível comprovar que o aumento da pressão de processo gera uma melhoria na qualidade cristalina do carbono depositado, quanto maior vai sendo a pressão menor vai se tornando a largura meia altura (FWHM) das bandas nos espectros. É importante sinalizar que a comparação dos espectros Raman também deixa como conclusão que quanto maior seja a pressão de processo, maior a quantidade de carbono depositado, isto visto a partir da comparação das intensidades dos espectros na

Tendo obtido resultados tão amplamente esclarecedores respeito ao efeito que a pressão tem no processo de crescimento de CNT mediante PECVD é necessário conhecer o efeito que podem ter os outros parâmetros para assim descobrir um caminho ideal para a formação destas nanoestruturas. Assim o seguinte parâmetro a ser avaliado é a potência do RF.

6.2.3 Variação da potência RF. Serie P2

Após a variação da pressão e os resultados obtidos passou-se a estudar o efeito da potência do gerador de RF. Assim como foi feito com a variação da pressão, tomou-se como ponto zero a amostra PECVD1 (Figura 52); a potência de RF que foi usada nessa primeira amostra foi de 20W, assim em torno desse valor vai se variar a potência nesta parte de trabalho.

Nesta série vai ser diminuída a potência do gerador RF, para a metade da potência usada na amostra PECVD1, é após aumentada para o dobro (Tabela 24), mas os valores dos outros parâmetros vão ser mantidos, como é descrito a continuação:

Tabela 24: parâmetros usados na Série de potência

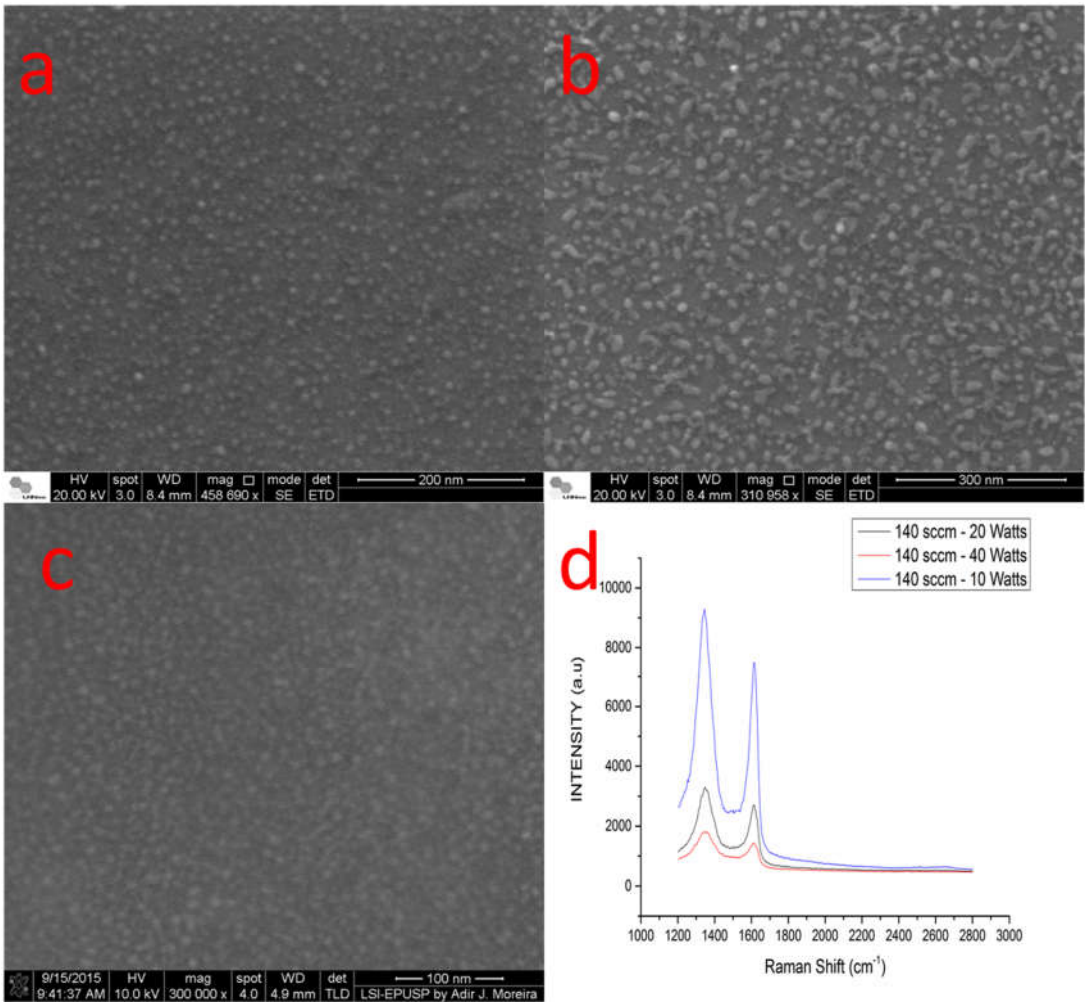
Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Fluxo Total	Tempo de processo	Pressão	Potencia RF	Amostra
SiO2	700°C	2 nm	≈500°C	140 sccm	30 min	0,8 Torr	10 Watt	**PECVD5**
SiO2	700°C	2 nm	≈500°C	140 sccm	30 min	0,8 Torr	40 Watt	**PECVD6**

Fonte: Elaborado pelo autor

Novamente não foi possível obter boa qualidade nas imagens SEM destas amostras, por causa disso é dificil fazer uma comparação razoável em termos de morfologia. Porém a com a diminuição da potência do RF para 10Watt foi possível observar de uma maneira um pouco mais clara a morfologia da amostra. Observam-se formações tubulares crescendo a partir das nanoparticulas de Ni, e não só como no caso da amostra PECVD1, nanoparticulas cobertas por carbono; em quanto ao espectro Raman a Banda G se apresenta mais fina o que indica uma melhor qualidade em termos de cristalinidade do carbono depositado (**Figura 55**d). Em relação à potência de RF maior que aquela usada na

primeira amostra do PECVD.a qualidade das imagens SEM não facilitou a comparação morfológica, assim que a anáalise tem que ser feita a partir dos espectros Raman.

Figura 55: Caracterização das amostras da serie de Potencia a) 20 Watt (amostra inicial)s. b)10 Watts, c) 40 Watts, e d) comparação dos espectros Raman das 3 amostras amostra



Fonte: Elaborado pelo autor

Uma comparação quantitativa das FWHM das bandas D e G dos espectros Raman das amostras com a variação da potência RF pode fornecer melhor informação do processo.

Tabela 25: Comparação das FWHM das amostras com a variação da potência de RF

Amostra	FWHM Banda D	FWHM Banda G	I_D/I_G (Area)
PECVD 1(20 Watts)	94,23875	50,45554	2,5633
PECVD 5 (10 Watts)	83,55532	42,76553	3,0070
PECVD 6 (40 Watts)	110,01786	52,78127	3,4562

Fonte: Elaborado pelo autor

Quanto menor a potência de RF melhor a cristalinidade do Carbono depositado em termos das FWHM das bandas D e G. A pesar de que a razão entre as bandas foi melhor na amostra com 20 Watts, aquela de 10Watts apresentara uma morfologia mais alongada, mais semelhante a do processo de crescimento de CNT. Da mesma forma comparando as intensidades das bandas dos espectros das amostras é evidente que se teve uma maior quantidade de carbono depositado com 10 Watts (PECVD5), isto devido a que provavelmente essa condição favorece o processo de catálise por parte das nanoparticulas de Ni (Figura 55d).

6.2.4 Variação de fluxo

Depois de ter variado os dois parâmetros a mais dentro de nosso processo de crescimento de CNT, e ter dados importantes do efeito que tem na deposição do carbono é possível começar a variar os outros parâmetros comuns com o CVD para melhorar o processo e conseguir uma amostra de CNT homogênea. Com a amostra PECVD1 foi visto que os parâmetros usados no CVD produziram o encapsulamento das nanoparticulas de Ni, e que aumentando a pressão de processo e diminuindo a potência de RF a morfologia se assemelha mais a nanotubos de carbono, mas ainda com uma grande maioria de nanoparticulas tipo core-shell. Seguindo os resultados obtidos ao longo do trabalho podemos inferir que o encapsulamento da grande maioria das nanoparticulas é produzido por uma grande quantidade de espécimenes de carbono e sua rápida catálises por parte do metal, assim foi decidido diminuir o fluxo para diminuir a velocidade do processoe assim evitar o encapsulamento das nanoparticulas.

6.2.4.1 Processo P3

O fluxo usado na amostra PECVD1 e as demais amostras testadas até agora no reator assistido por plasma foi de 140 sccm, agora as novas amostras serão feitas com um fluxo

reduzido até a metade do fluxo anterior, conservando a mesma relação entre eles, ou seja, duas partes de nitrogênio, para uma de hidrogênio e metano, os outros parâmetros são tomados dos melhores resultados apresentados no estudo de pressão e potência RF. O resumo dos parâmetros é apresentado na Tabela 26:

Tabela 26: Parâmetros estabelecidos para a deposição no PECVD

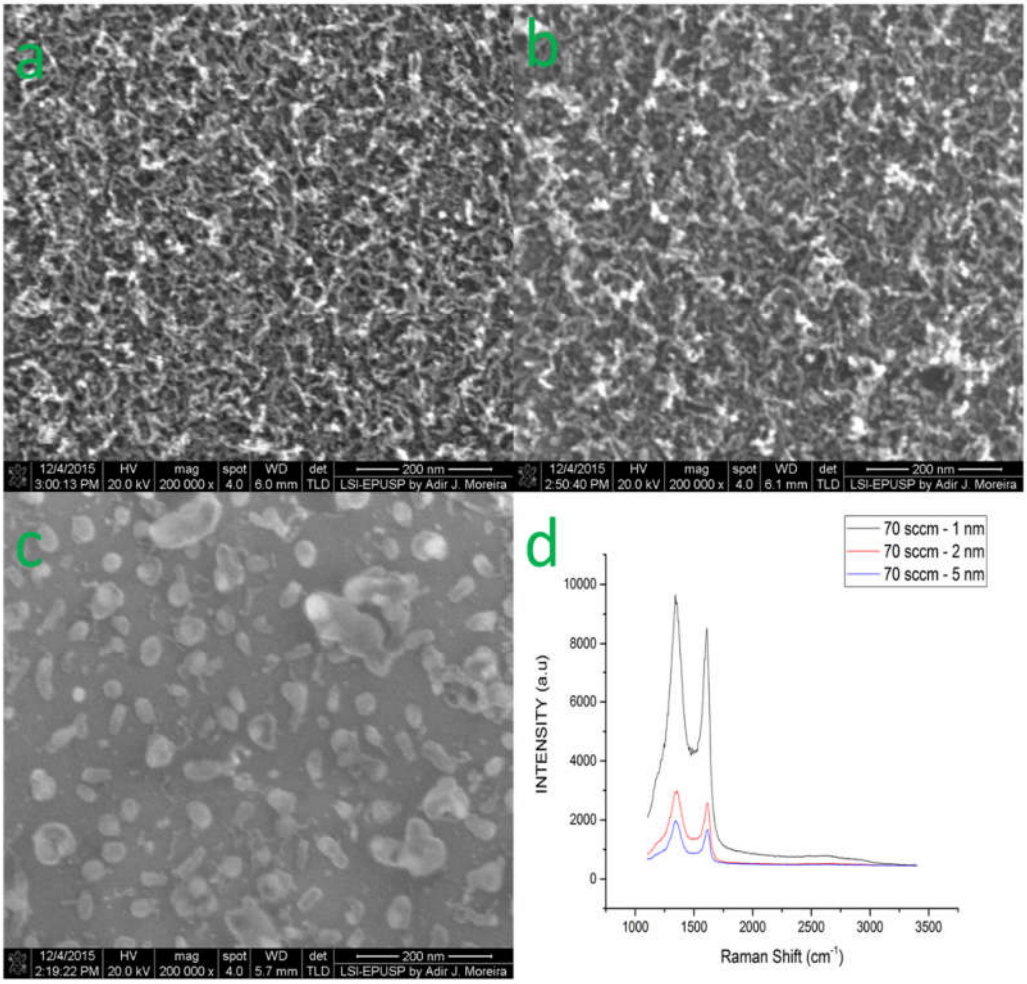
Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Fluxo Total	Tempo de processo	Pressão	Potencia RF	Amostra
SiO2	700°C	1 nm	≈500°C	70 sccm	45 min	1,6 Torr	10 W	**PECVD7**
SiO2	700°C	2 nm	≈500°C	70 sccm	45 min	1,6 Torr	10 W	**PECVD8**
SiO2	700°C	5 nm	≈500°C	70 sccm	45 min	1,6 Torr	10 W	**PECVD9**

Fonte: Elaborado pelo autor

Além de mudar o parâmetro do fluxo, e escolher os parâmetros com os melhores resultados nos testes de pressão e potência RF, foi decidido aumentar o tempo de processo para 45 min já que se espera que com o uso de um fluxo menor a catáalise será mais lenta e consequentemente tomará mais tempo em crescer os nanotubos. Também , com a informação recolhida até agora já é possível fazer testes em diferentes espessuras de metal catalizador, assim nesta série serão usadas 3 espessuras de Ni, 1, 2 e 5 nm.

O resultados do ajuste dos parâmetros e do entendimento deles em termos do efeito no processo, indicaram amostras com CNT para 1 como para 2 nm ao longo de toda a amostra (Figura 56). A pesar do curto comprimento deles é possível ver que o processo foi continuo e que a grande da maioria das nanoparticulas geraram CNT. A comparação dos espectros Raman deixa ver a enorme diferençcia entre a quantidade de carbono na amostra de 1 nm comparado com as outras duas (Figura 56d). A amostra de 5 nm gerou alguns pequenos nanotubos, mas a grande maioria da amostra apresentou morfologias irregulares de carbono cristalino.

Figura 56: Caracterização das amostras PECVD 7,8 e 9. a) PECVD7 b) PECVD8 apresentarão CNT na imagem de SEM. c) PECVD9 apresento morfologia irregular na imagem SEM. d) comparação dos espectros Raman das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor

É importante ressaltar que o diâmetro dos nanotubos produzidos a partir do filme de 1nm é tão pequeno que o microscópio SEM dificilmente consegue uma boa resolução consequentemente as imagens não ficaram tão claras quanto as imagens dos nanotubos produzidos em CVD.

Após ter condições onde foi possível obter nanotubos mediante o processo PECVD, foi decidido mudar alguns parâmetros para otimizar o processo e conseguir nanotubos de um comprimento maior. O parâmetro selecionado a variar foi a pressão, já que ele apresentou grande diferença entre as distintas faixas de pressão com as condições anteriores, assim seria interessante avaliar o efeito que tem nestas novas condições.

6.2.5 Variação da pressão para a nova condição de fluxo, Série P4

Na seguinte série será variada a pressão de processo novamente, basicamente para avaliar o efeito que ela tem no processo de crescimento de nanotubos de carbono. Anteriormente se tinha feito uma variação de pressão, mas em esse momento verificou-se o efeito que tem este parâmetro no processo de deposição do carbono, mas não era possível observar o efeito que tem direitamente no crescimento dos CNT. Mas como com o novo fluxo foram obtidos CNT, agora sim é possível evidenciar o efeito que tem a pressão no processo todo de crescimento dos CNT no PECVD. A variação será feita de 400 em 400 mTorr na faixa de 0,4 a 2 Torr, exetuando 1,6 que já foi feito no processo 3. Numa segunda parte desta série serão feitas duas pressões muito maiores (4 e 10 Torr) visando um aumento significativo na quantidade de carbono depositado.

Nesta primeira parte da série foi variada a pressão de processo a cada 0,4 Torr mantendo as condições do processo P3. O resumo dos parâmetros é descrito a continuação:

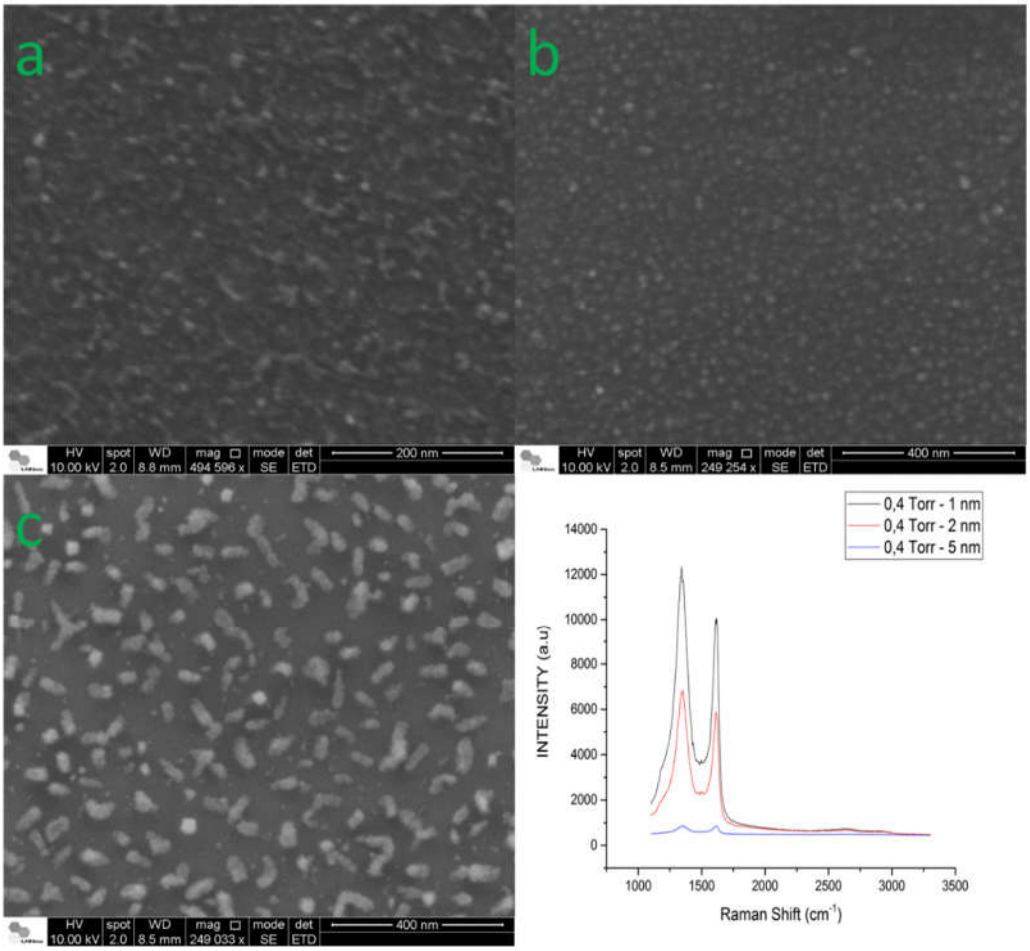
Tabela 27: parâmetros usados na série P7

Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Fluxo Total	Tempo de processo	Pressão	Potencia RF	Amostra
SiO2	700°C	1 nm	≈500°C	70 sccm	45 min	0,4 Torr	10 W	**PECVD7**
SiO2	700°C	2 nm	≈500°C	70 sccm	45 min	0,4 Torr	10 W	**PECVD8**
SiO2	700°C	5 nm	≈500°C	70 sccm	45 min	0,4 Torr	10 W	**PECVD9**
SiO2	700°C	1 nm	≈500°C	70 sccm	45 min	0,8 Torr	10 W	**PECVD10**
SiO2	700°C	2 nm	≈500°C	70 sccm	45 min	0,8 Torr	10 W	**PECVD11**
SiO2	700°C	5 nm	≈500°C	70 sccm	45 min	0,8 Torr	10 W	**PECVD12**
SiO2	700°C	1 nm	≈500°C	70 sccm	45 min	1,2 Torr	10 W	**PECVD13**
SiO2	700°C	2 nm	≈500°C	70 sccm	45 min	1,2 Torr	10 W	**PECVD14**
SiO2	700°C	5 nm	≈500°C	70 sccm	45 min	1,2 Torr	10 W	**PECVD15**
SiO2	700°C	1 nm	≈500°C	70 sccm	45 min	2 Torr	10 W	**PECVD16**
SiO2	700°C	2 nm	≈500°C	70 sccm	45 min	2 Torr	10 W	**PECVD17**

Fonte: Elaborado pelo autor

O resultados indicam que que as amostras produzidas com pressão menor que 1,6 Torr (0,4) apresentam menor qualidade em termos de crescimento de CNT comparado com a série P3. Na amostra de 1 nm a 0,4 Torr foram obtidos alguns poucos CNT, de comprimento muito baixo e uma grande quantidade de nanoparticulas com morfologias um pouco mais alongadas, mas sem chegar a ser CNT; claramente o espectro Raman desta amostra indica a presença de maior quantidade de carbono comparado com as outras amostras produzidas com esta pressão (0,4 Torr) (Figura 57), sem dúvida causado por aqueles poucos nanotubos que apresenta na sua superfície. Respeito as outras amostras da mesma pressão (0,4 Torr), a de 2 nm apresentou mais quantidade de nanoparticulas com carbono, em tanto que para 5 nm se obtiveram morfologias mais difusas. O espectro Raman deixa claro que a medida que se tem menor quantidade de CNT menor quantidade de carbono se tem na amostra. E interessante também observar quanto vai aumentando de intensidade a Banda D quanto mais nanotubos se tem na amostra, isto confirma uma vez mais que tanto o diâmetro como a aglomeração do nanotubo geram aumento dessa banda.

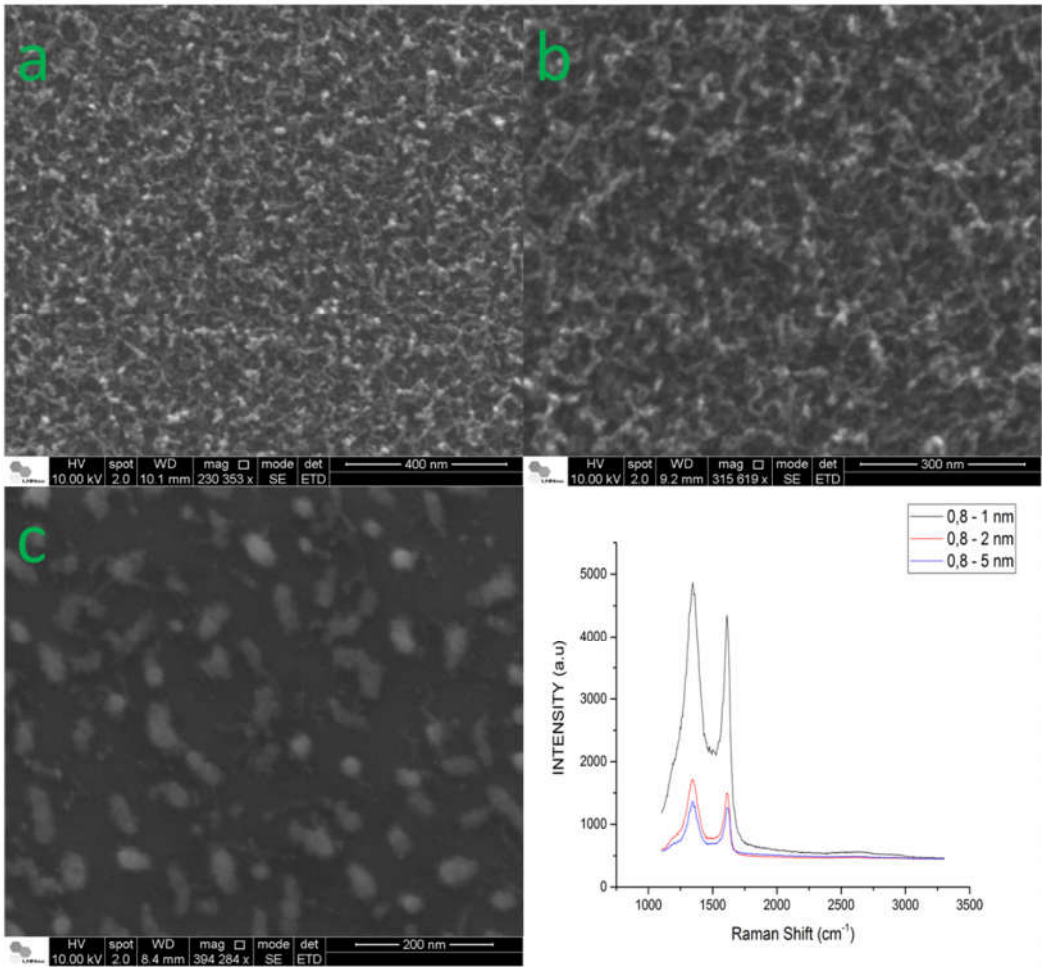
Figura 57: caracterização das amostras a 400 mTorr. a) PECVD7 b) PECVD8 c) PECVD9 imagens SEM das amostras de 1, 2 e 5 nm respectivamente. d) comparação dos espectros Raman das amostras



Fonte: Elaborado pelo autor

Analizando as amostras a 0,8 Torr, tanto a amostra PECVD10 como a amostra PECVD11 apresentaram crescimento de CNT com uma grande quantidade, mas o problema do processo continua sendo o curto comprimento dos tubos. A amostra com filme de 1 nm teve uma maior quantidade deles, em tanto que aquela de 2 nm apresentara lugares onde ficam algumas poucas nanoparticulas além de espaços vazios. A diferença de quantidade de CNT fica evidente analisando o espectro Raman, onde a intensidade é bem maior para a amostra PECVD10. Por outro lado, a amostra de 5 nm deixou ver alguns poucos nanotubos , mas a grande maioria das morfologias , são partículas alongadas de um tamanho muito maior do que aqueles poucos nanotubos. Sem dúvida o aumento da pressão vai melhorando paulatinamente o processo de crescimento dos CNT.

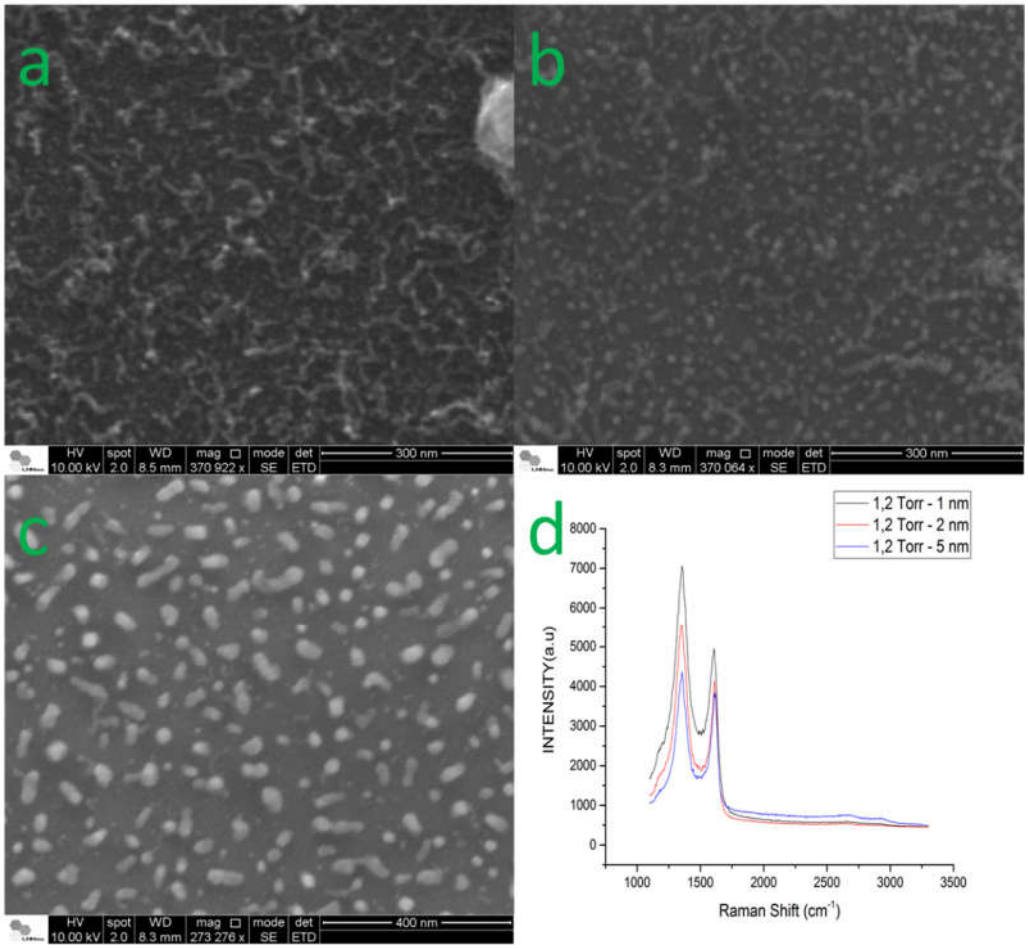
Figura 58: Caracterização das amostras da série P8. a) PECVD10 e b) PECVD11 apresentaram crescimento de CNT, em tanto c) PECVD12 morfologias irregulares. d) comparação dos espectros Raman.



Fonte: Elaborado pelo autor

O aumento para 1,2 Torr apresentou imagens que não são muito conclusivas, e que deixam algumas dúvidas , pouca quantidade de CNT, mas é apresurado concluir só com a imagem; assim para 1 nm foi feita uma análise mais rigurosa mediante o Raman para poder comparar o efeito da variação da pressão no crescimento dos CNT .

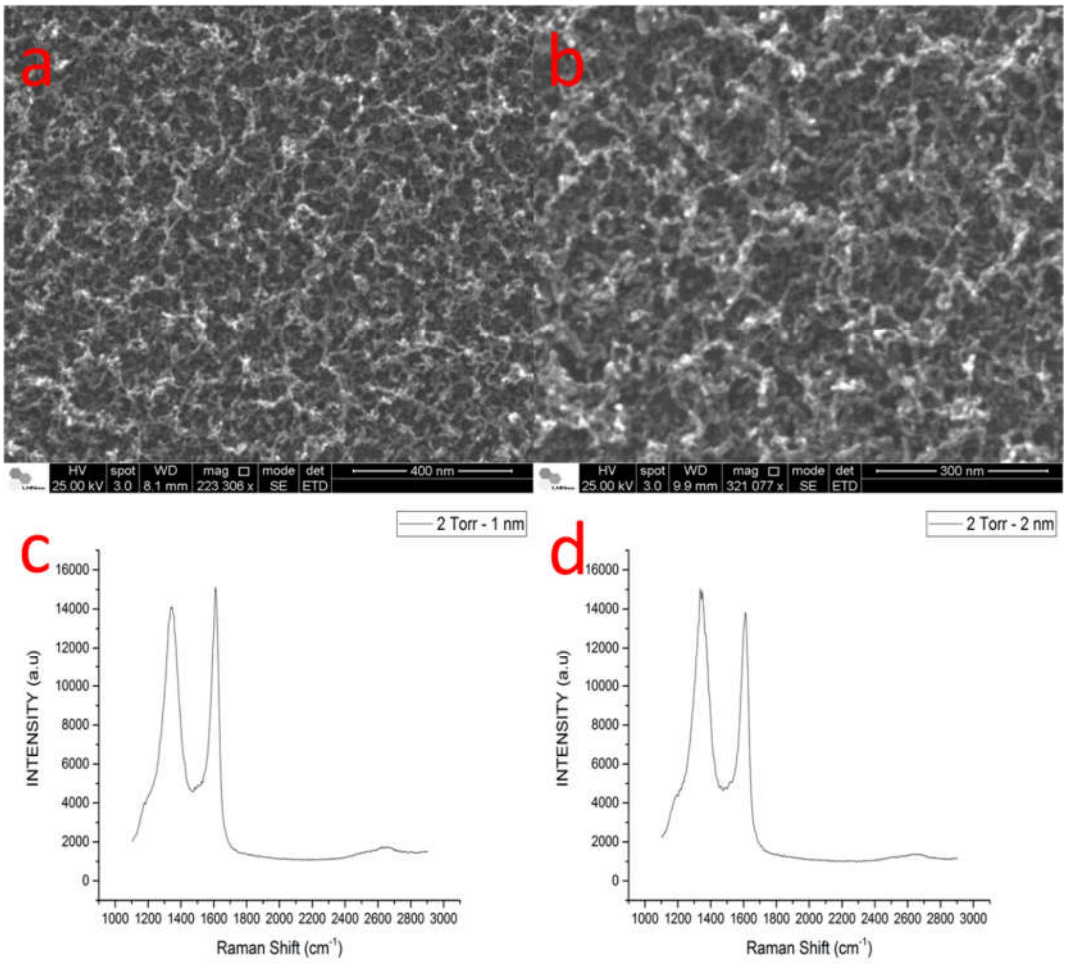
Figura 59: Caracterização das amostras da série P9. a) PECVD13, b) PECVD14 e c) PECVD15 apresentam as imagens TEM das amostras. d) Comparação dos espectros Raman das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor

O mesmo acontece com as amostras feitas a 2 Torr, onde se teve crescimento de CNT nas duas espessuras, mas mediante o análise com SEM não é perceptível uma variação significativa comparado com o processo a 1,6 Torr. É de ressaltar nesta amostra a diferença em quanto às intensidades das bandas D e G, por um lado, na amostra de 1nm a intensidade G é maior que a D o que claramente sugere uma melhor cristalinidade, ou um aglomeramento menor dos CNT resultantes; o contrário acontece com a amostra de 2 nm onde a intensidade D é maior que a G. A partir destas condições foi decidido seguir testando só com espessuras de 1 e 2 nm já que são as amostras que melhor resultando estão apresentando em tremos de crescimento dos nanotubos.

Figura 60: Caracterização das amostras PECVD 16 E PECVD17 a) e c) Imagem SEM e espectro Raman da amostra de 1 nm respectivamente. b) e d) Imagem SEM e espectro Raman da amostra de 2 nm respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor

Como foi dito anteriormente as imagens SEM não apresentam com claridade uma diferença perceptível com a variação da pressão no processo de crescimento dos CNT, assim como já foi sugerido um estudo dos espectros Raman pode ajudar a entender os efeitos. Essa anáalise pode ser feita mediante as FWHM das 4 amostras de 1nm nas 4 condiçoes diferentes de pressão, sendo 0.4, 0.8, 1,2 e 2 Torr é avaliar tanto as intensidades como as larguras das bandas e assim é assim obter uma análise mais detalhada.

Tabela 28: comparação das FWHM das amostras de 1 nm baixo diferentes pressões

	FWHM Banda D	FWHM Banda G	Razão ID/IG
0,4 Torr	108,17	56,016	1,93
0,8 Torr	138,70	65	2,1
1,2 Torr	119,08	85,48	1,39
2 Torr	106,00	50,53	2,09

Fonte: Elaborado pelo autor

A comparação dos dados fornecidos pelo Raman sugere que a cristalinidade (medida mediante a razão ID/IG) melhora indo de 0,4 Torr para 1,2 Torr. Em 0,8 Torr, esperaria-se que a razão fosse menor que a 0,4 Torr, mas pelo contrário foi maior; isto acontece também na amostra a 2 Torr onde a razão ID/IG parece com a obtida na amostra de 0,8 Torr. Embora isto poderia parecer contraditório com o que se tem falado ate agora em relação ao efeito da pressão dentro do processo, deveria melhorar o crescimento amedida que vai aumentando a pressão, é importante lembrar que a pressão afeta também o confinamento do plasma e a mobilidade dos gases ao rededor do metal catalisador, assim algun resultado desse tipo não poderia tomarse como erro ou resultado dissonante. Por outro lado também é necessário lembrar que da análise de dados de nas séries iniciais de variação de pressão foi concluído que para maior pressão, maior é a quantidade do carbono depositado, com isto para maior pressão se teria maior aglomeração de CNT o que provoca um aumento da desordem no espectro resultante. Para esclarecer este ponto foi decidido fazer aumentos muito mais significativos de pressão e avaliar seu efeito.

Na segunda parte da série entaõ foram feitos doi processos a pressão muito maior, 4 Torr e 10 Torr. Os resultados são mais claros desta vez nas análises das imagens SEM, já que evidenciam uma maior quantidade de formação de CNT a pressões maiores, especialmente nas imagens obtidas com um ângulo de inclinação respeito a horizontal.

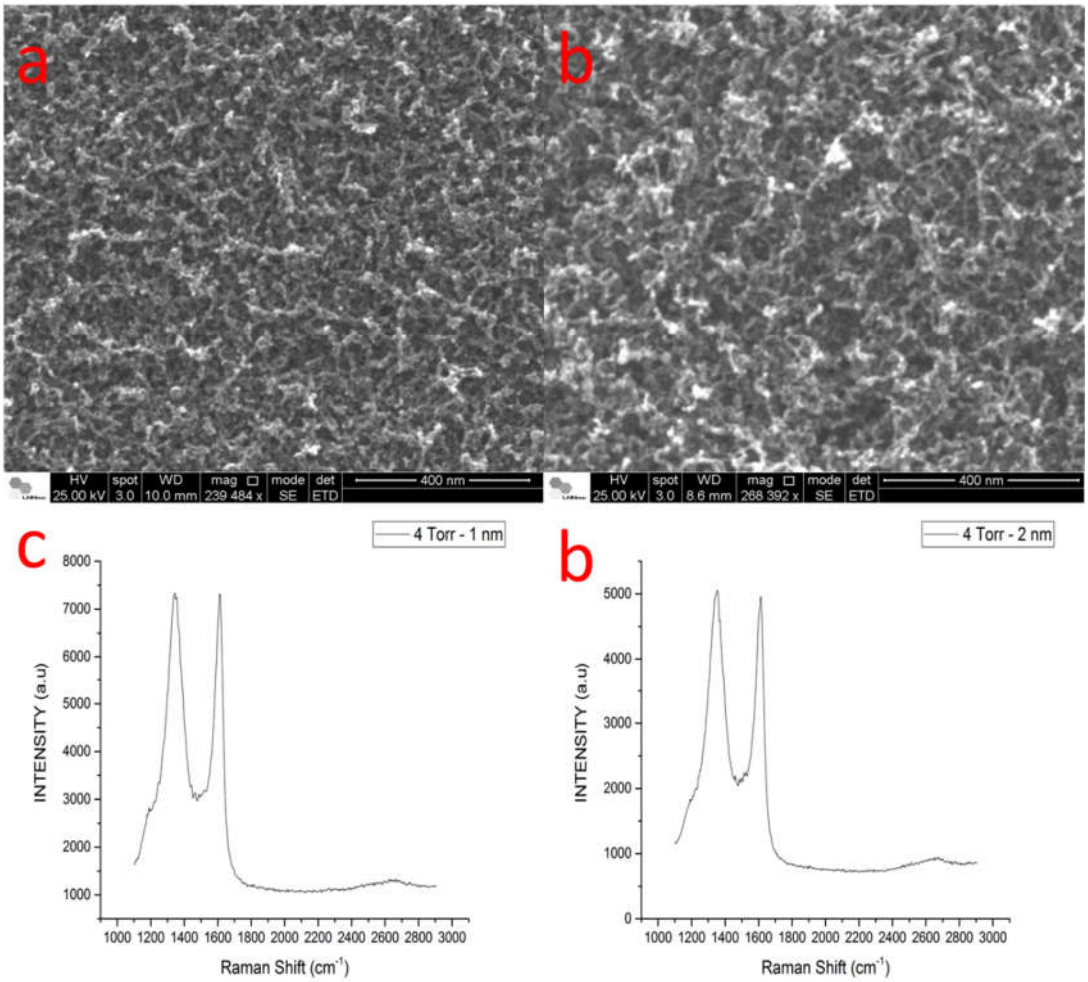
Tabela 29: Segunda parte da série. Pressões muito maiores

Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Fluxo Total	Tempo de processo	Pressão	Potência RF	Amostra
SiO2	700°C	1 nm	≈500°C	70 sccm	45 min	4 Torr	10 W	**PECVD18**
SiO2	700°C	2 nm	≈500°C	70 sccm	45 min	4 Torr	10 W	**PECVD19**
SiO2	700°C	1 nm	≈500°C	70 sccm	45 min	10 Torr	10 W	**PECVD20**
SiO2	700°C	2 nm	≈500°C	70 sccm	45 min	10 Torr	10 W	**PECVD21**

Fonte: Elaborado pelo autor

Esperariase que as intensidades das bandas Raman foram aumentando quanto maior fosse a quantidade de carbono, mas é importante lembrar que nosso aparelho Raman é um microscópio confocal, com o qual o foco poderia estar sendo feito na superfície da amostra, desta maneira se se tem uma grande quantidade de carbono não conseguiria medir a totalidade do carbono depositado, só uma quantidade superficial.

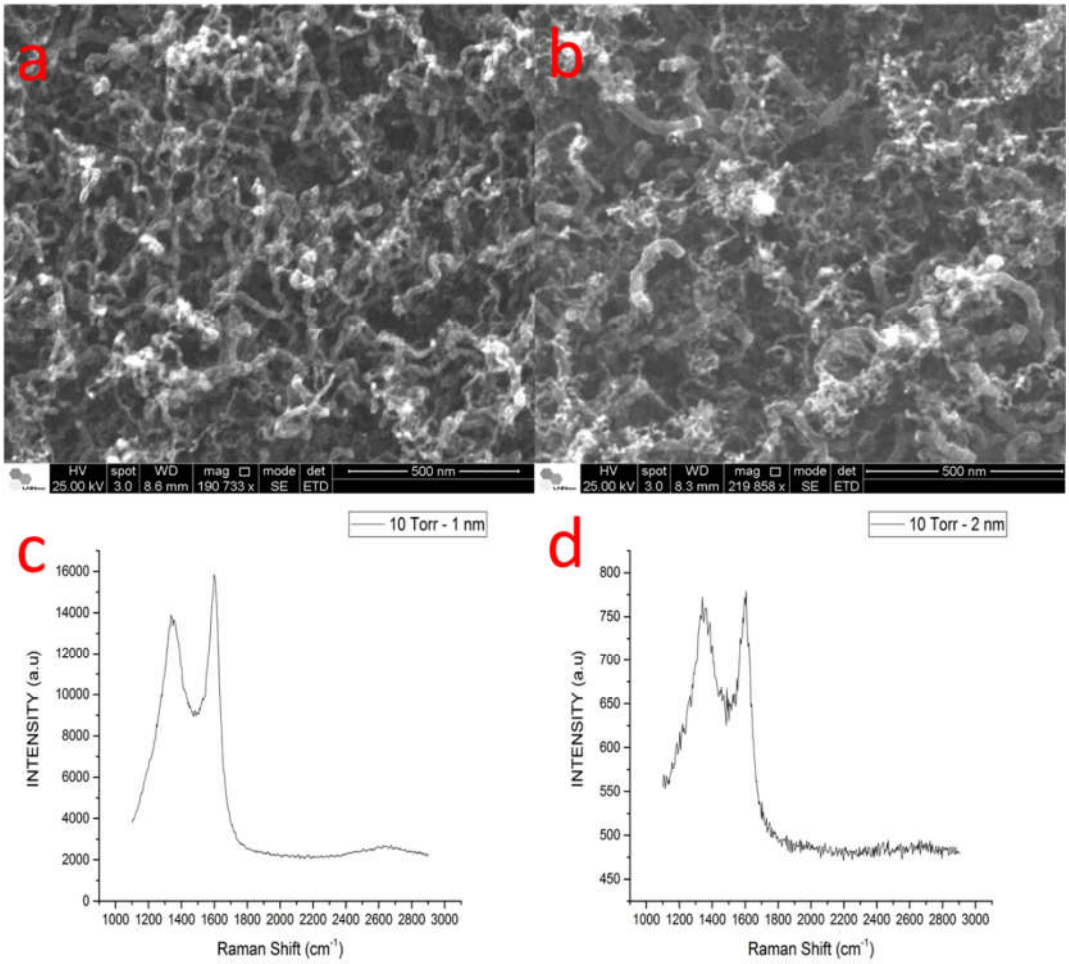
Figura 61: Caracterização das amostras com pressão de 4 Torr. a) e c) Imgem SEM e espectro Raman da amostra de 1 nm respeitivamente. b) e d) Imgem SEM e espectro Raman da amostra de 2 nm respeitivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor

Nos espectros Raman das amostras feitas com 4 Torr é possível observar que são muito similares em quanto a formato da banda e intensidades relativas entre as bandas D e G, assim o processo esta sendo equilibrado para as duas espessuras.

Figura 62: Caracterização das amostras com pressão de 10 Torr. a) e c) Imgem SEM e espectro Raman da amostra de 1 nm respeitivamente. b) e d) Imgem SEM e espectro Raman da amostra de 2 nm respeitivamente



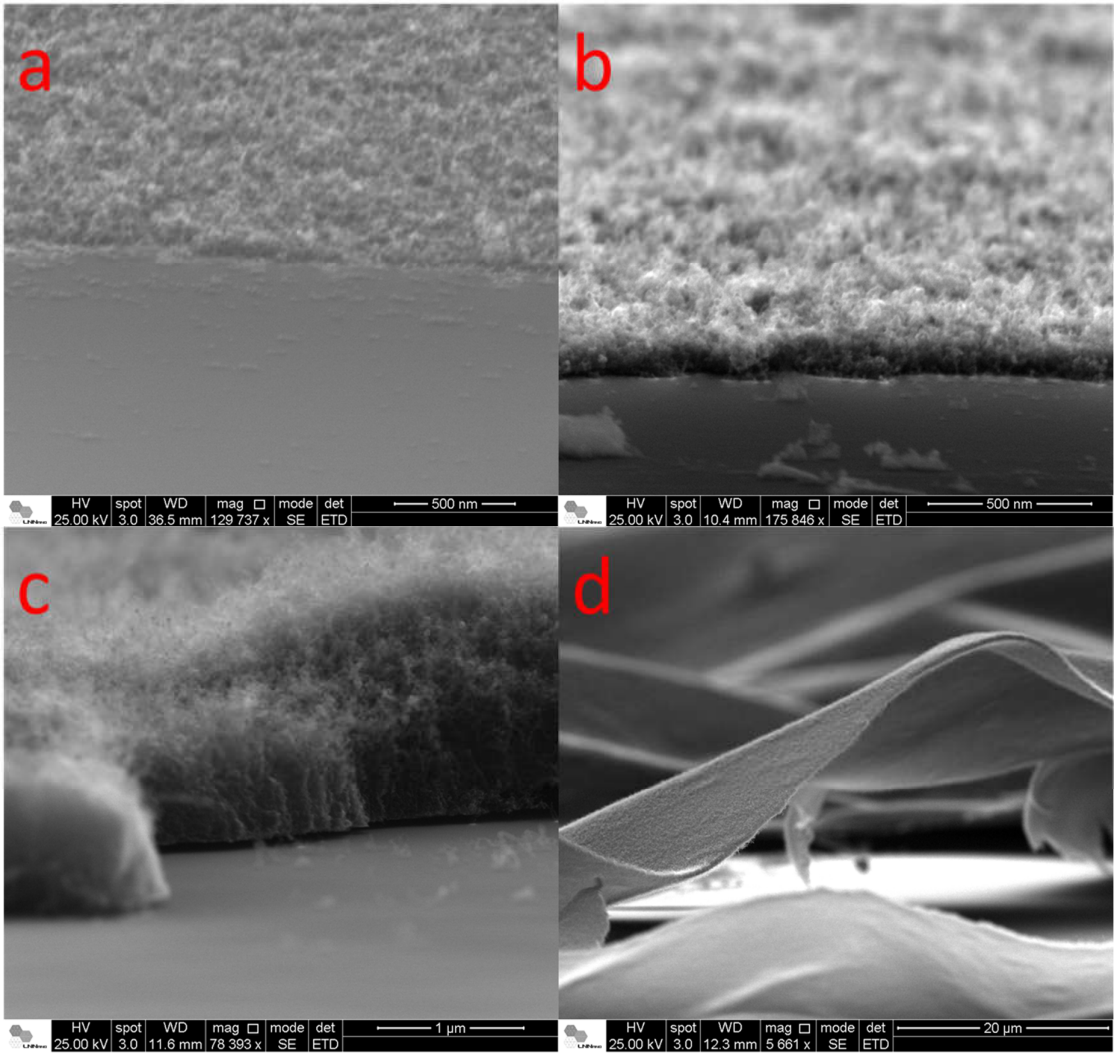
Fonte: Elaborado pelo autor

Nas amostras de 10 Torr apresentaram uma quantidade muito maior de CNT comparado com todos os processos anteriores, tanto em 1 nm como em 2 nm . Um fato especial aconteceu principalmente na amostra de 2 nm, onde claramente se observam duas faixas de diâmetros de CNT bem diferenciadas ao longo de toda a amostra, isto a pesar de não estar contemplado em nossas expectativas poderia ser explicado como produto da aglomeração de metal catalizador usado como semente para os tubos de menor diâmetro gerando um cluster de diâmetro maior gerando o crescimento destes nanotubos. Os espectros Raman apresentaram bandas D muito largas o que indica que se tem um aglomerado grande de nanotubos de carbono com boa cristalinidade indicado pelo comprimento fino da banda G. O espectro Raman da amostra de 2 nm, evidentemente não tem uma qualidade boa comparado com os outros espectros, possivelmente causado como

já se tinha dito anteriormente por causa do foco feito no microscopia, mas também pode ser explicado mediante as imagens tomadas com uma inclinação respeito a horizontal, onde claramente é possível intuir o acontecido na amostra. Provavelmente o Raman foi feito em alguma das regiões onde o filme de nanotubos de carbono se destaco do substrato gerando assim uma pequena quantidade de carbono em contato com o laser usado para medir o efeito Raman provocando uma menor quantidade de fótons indo para o detetor, comparado com a quantidade real de carbono na amostra.

Na Figura 63 é possivel evidenciar facilmente o aumento considerável de carbono depositado quando se tem um aumento significativo da pressão. Na mesma figura na imagem da amostra de 10 Torr é possível observar como os nanotubos vão crescendo de manera vertical com uma orientação definida, terminando no topo com um aglomerado menos orientado. Também é importante ressaltar que em estas amostras a temperatura de processo esteve em torno de 60 graus a menos, isto devido ao desgaste da lampada usada como aquecedor no reator PECVD; isto quer dizer que os resultados apresentados nesta segunda parte da serie P4, ouseja os CNT produzidos com pressão maior foram fabricados a uma temperatura em torno dos 440°C o que sem dúvida é um resultado importante visando aplicações futuras dos CNT produzidos.

Figura 63: Comparação da espessura mediante imagem com inclinação de 70° respeito a horizontal das amostras de 2 nm feitas com a) 2 Torr, b) 4 Torr e c) 10 Torr. Em d) imagem adicional da amostra de 2nm feita a 10 Torr; è possível ver olevantamento do filme de nanotubos.



Fonte: Elaborado pelo autor

6.2.6 Redução do fluxo, Processo P5

O que tem mostrado até agora o processo de crescimento de CNT a traves do reator PECVD é basicamente que brinda um melhor controle do processo em termos de ajuste fino, não unicamente por causa dos aparelhos de controle, mas também pelas variáveis a mais que envolvem o processo; assim, com o estudo da pressão e da potência foi possível crescer CNT para espessuras de catalizador tão pequenas como 1 nm, coisa que não foi possível usando o CVD.

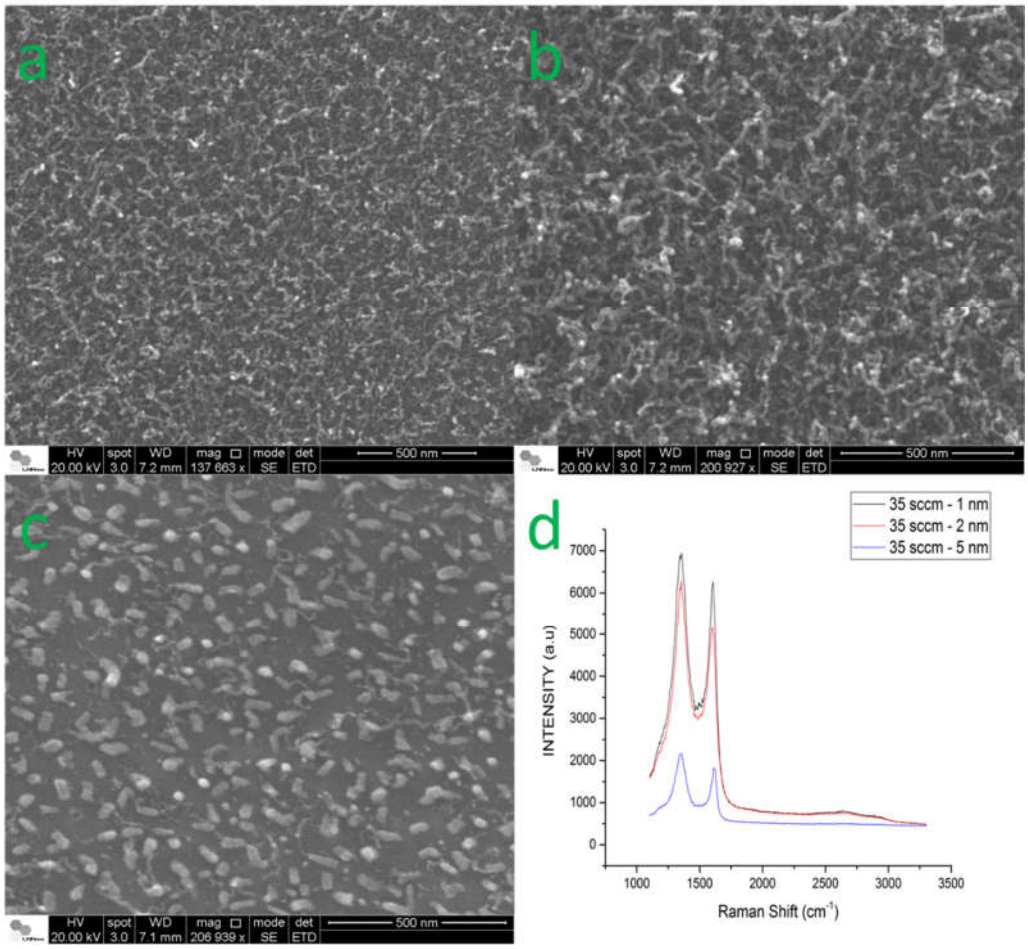
Tendo em conta o que se tem visto ao longo do trabalho a diferença entre obter nanoparticulas tipo core-shell e CNT é basicamente a velocidade com a qual a nanoparticula catalisa o carbono, e tal velocidade depende basicamente de duas variáveis, a temperatura do processo e da concentração do gás precursor na superfície do catalizador esta concentração depende de dois parâmetros do processo PECVD, a pressão e do fluxo dos gases. Desta forma encontrando a relação certa de fluxo será possível produzir nanotubos de comprimento maior pela técnica PECVD. Consequentemente foi decidido fazer uma nova série com um fluxo ainda menor daquele usado nos processos anteriores. Assim se rebaixo o fluxo total de gases perto do limite que os controladores de gases instalados no reator atingem; o fluxo é a metade do fluxo usado nas series anteriores, ou seja 35 sccm no total.

Tabela 30: parâmetros usados no processo P5

Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Fluxo Total	Tempo de processo	Pressão	Potência RF	Amostra
SiO2	700°C	1 nm	≈500°C	35 sccm	45 min	1,6 Torr	10 W	**PECVD16**
SiO2	700°C	2 nm	≈500°C	35 sccm	45 min	1,6 Torr	10 W	**PECVD17**
SiO2	700°C	5 nm	≈500°C	35 sccm	45 min	1,6 Torr	10 W	**PECVD18**

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 64: caracterização das amostras do processo P5. a) PECVD16, b) PECVD17 e c) PECVD18, imagens TEM das amostras. d) Comparação dos espectros Raman das amostras

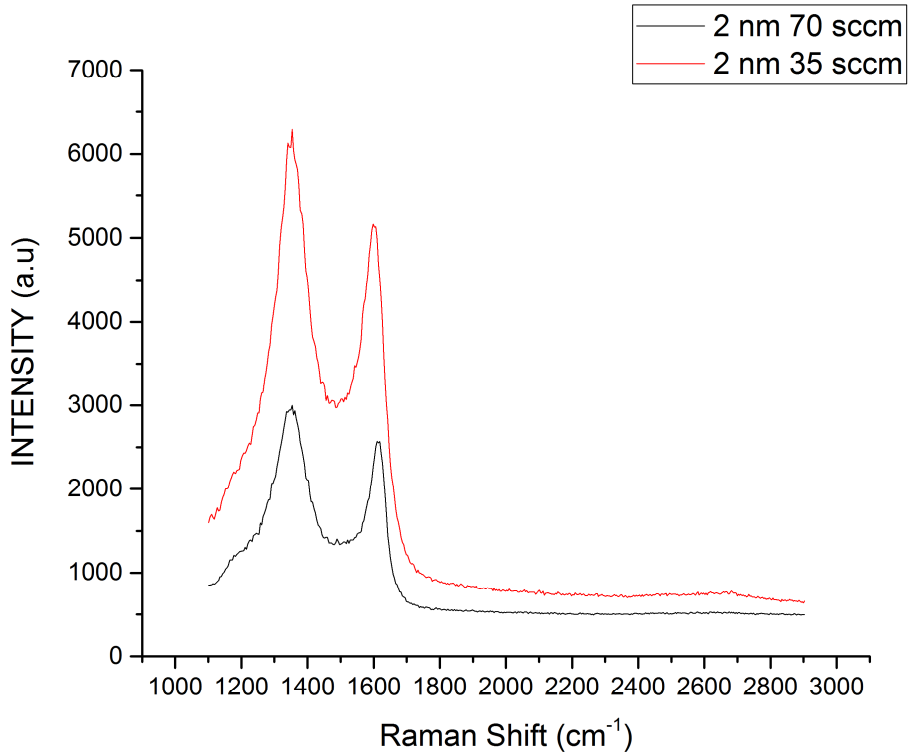


Fonte: Elaborado pelo autor

Como aconteceu no processo a 70 sccm as amostras de 1 e 2 nm apresentaram crescimento de CNT, nesta vez com uma quantidade de carbono muito similares (Figura 64d) .Novamente o uso das imagens SEM não permite observar claramente as diferenças entre os comprimentos dos CNT obtidos a 70 sccm e a 35 sccm, assim foi feita a comparação dos espectros Raman que mostra uma quantidade de carbono depositado maior (Figura 65) para 35 sccm.Essa quantidade de carbono a mais só pode ser devida a um comprimento maior dos CNT obtidos a 35 sccm comparados com os feitos a 70 sccm. Em 5 nanometros aqueles poucos nanotubos que cresciam anteriormente tiveram também comprimento maior, mas é evidente que com nanoparticulas desse diâmetro não vão crescer CNT nas condições atuais. Os espectros Raman confirmam que o que se vem dizendo desde faz já algumas series, quanto mais CNT apresente a amostra, maiores são as intensidades das bandas, evidentemente porque tem maior quantidade de carbono.

Usando a ferramenta para medir comprimentos no SEM se tentou medir o diâmetro dos CNT produzidos, mas como não é uma medida muito adequada não foram apresentadas as imagens aqui, mas os valores aproximados dos diâmetros são entre 2 e 5 nm, o que sugere que os nanotubos podem ser tanto SWCNT como DWCNT ou alguns com algumas poucas camadas a mais.

Figura 65: comparação dos espectros Raman das amostras de 2nm com 70 e 35 sccm



Fonte: Elaborado pelo autor

6.2.7 Aumento do tempo de Processo

A pesar de ter melhorado consideravelmente o comprimento dos CNT produzidos com as condições usadas na série anterior, foi decidido fazer uma série a mais com tempos maiores e as mesmas condições para avaliar o tempo do processo de deposição no PECVD.

6.2.7.1 Série de tempo P11 e P12

A série 11 terá os seguintes parâmetros

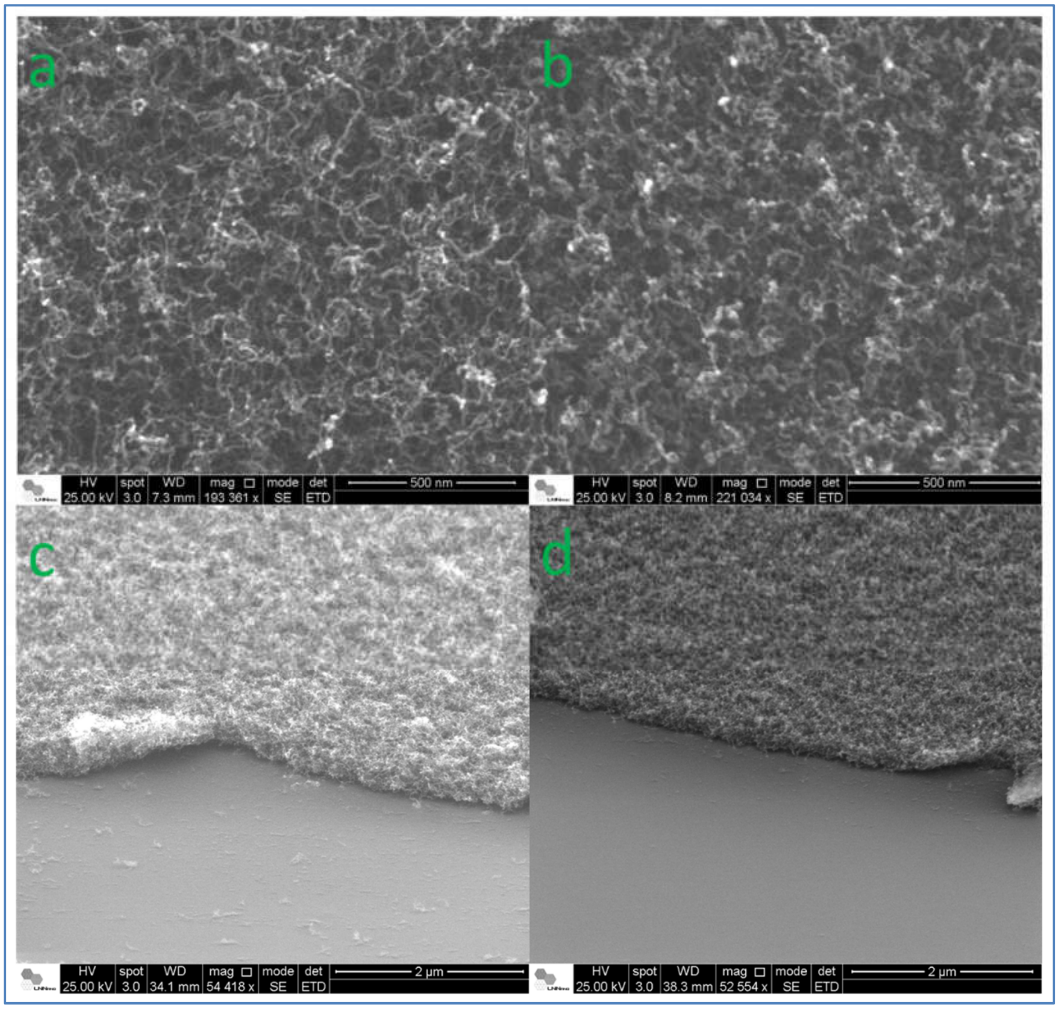
Tabela 31: Parâmetros da série P11

Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Fluxo Total	Tempo de processo	Pressão	Potência RF	Amostra
SiO2	700°C	1 nm	≈500°C	35 sccm	120 min	1,6 Torr	10 W	**PECVD19**
SiO2	700°C	2 nm	≈500°C	35 sccm	120 min	1,6 Torr	10 W	**PECVD20**

Fonte: Elaborado pelo autor

Com o aumento do tempo de processo foi finalmente possível obter CNT de um maior comprimento tanto em 1 como em 2 nm de espessura de Ni. Nesta série não se teve em conta as amostras de 5 nm de espessura já que como foi dito anteriormente os tamanhos das nanoparticulas para essa espessura de metal nas atuais condições, são um tamanho com o qual nas condições de processo que estão se trabalhando não vão gerar CNT. Este resultado implica que o processo de catálise dentro das condições em PECVD é mais lento comparado com o processo em CVD, já que é necessário um tempo maior para obter CNT de um comprimento aceitável comparado com aqueles produzidos no CVD.

Figura 66: imagens SEM das amostras da série P11. a) PECVD19 e b) PECVD20 tomadas com as amostras totalmente horizontal. c) PECVD19 e d) PECVD20 tomadas com 60° de inclinação com a horizontal.



Fonte: Elaborado pelo autor

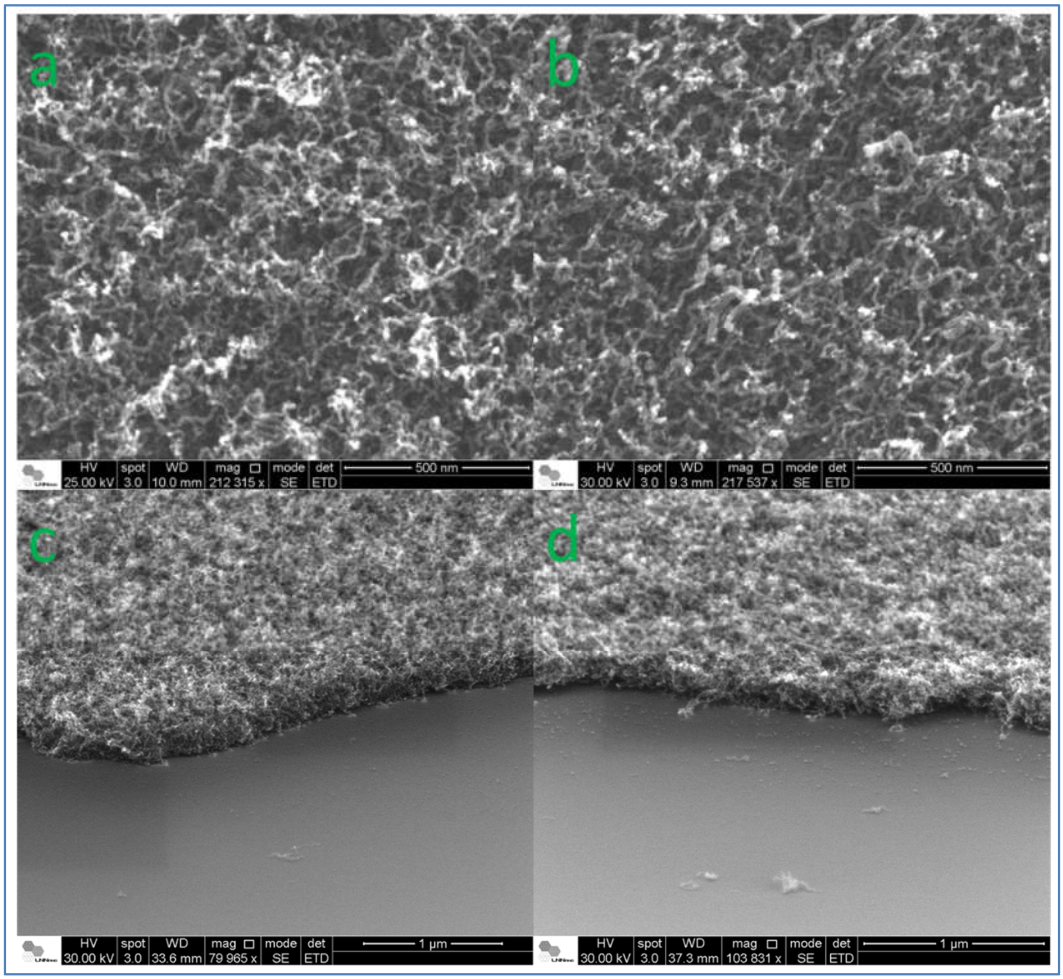
A última série tem os parâmetros seguintes:

Tabela 32: Parâmetros da série P12

Substrato	Tratamento térmico	Espessura do níquel	Temperatura CVD	Fluxo Total	Tempo de processo	Pressão	Potencia RF	Amostra
SiO2	700°C	1 nm	≈500°C	35 sccm	240 min	1,6 Torr	10 W	**PECVD21**
SiO2	700°C	2 nm	≈500°C	35 sccm	240 min	1,6 Torr	10 W	**PECVD22**

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 67: imagens SEM das amostras da série P12. a) PECVD21 e b) PECVD22 tomadas com as amostras totalmente horizontal. c) PECVD19 e d) PECVD20 tomadas com 60° de inclinação com a horizontal.



Fonte: Elaborado pelo autor

È difícil comparar as imagens e deduzir se o aumento de tempo teve algum aumento significativo do comprimento dos CNT comparado com os 120 min de processo; observando as imagens com os 60 graus de inclinação pareceria que não teve muita diferença no aglomerado de nanotubos resultante provavelmente porque perto desse tempo se encapsulo completamente a nanoparticula de Ni e parou o efeito catalizador, mas sem embargo evidentemente o processo de catalise em PECVD resulta mais lento comparado com o processo em CVD.

7. Conclusões

Ao longo do trabalho foi possível obter nanotubos de carbono com as duas técnicas tanto CVD como PECVD, pero ainda mais importante foi compreender e conhecer o papel que tem os parâmetros e a dinâmica do crescimento, assim nós podemos concluir basicamente o seguinte:

- O controle oferecido pelas técnicas de CVD e PECVD permite identificar as condições de crescimento mais adequadas para cada tipo de nanoparticulas, em termos de diâmetro
- É possível obter nanotubos de carbono em diferentes condições de processo o que brinda uma grande versatilidade ao momento de vincular as nanoestruturas a outros processos
- A temperatura de processo pode ser usada como um parâmetro para diferenciar o crescimento de nanotubos de carbono ou nanoparticulas tipo core-shell dependendo do requerimento.
- A diminuição do fluxo de processo permite o crescimento de nanotubos de carbono com uma melhor qualidade cristalina baixo as condições ideais.
- A velocidade do processo de crescimento de nanotubos de carbono é maior na técnica de CVD comparado com a técnica de PECVD
- A técnica de PECVD permite um ajuste mais fino da velocidade da catalise comparado com a técnica CVD
- Com os parâmetros adequados as técnicas de CVD e PECVD aproveitam quase o 100% do metal catalizador usado para o crescimento dos nanotubos de carbono.

O método de crescimento de nanotubos de carbono baseado num processo “bottom up” oferece a oportunidade de ter um controle do fenômeno por meio da variação dos parâmetros que envolvem a técnica selecionada. Tal é o caso das técnicas de deposição química a vapor (CVD) e a deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD); mas a simples variação deles não gera um conhecimento cientifico e também não gera uma compreensão do fenômeno, ou seja, cada variação de parâmetro e cada resultado obtido deve ser analisado e contrastado para ir armando o quebra cabeça que significa um processo de tal complexidade e de tal sensibilidade.

O crescimento de nanotubos de carbono mediante o uso de um metal catalizador pode ser resumido como a quebra da molécula de metano na superfície do metal devido à diferença de energias de Gibbs do carbono ligado com o hidrogênio formando a molécula do metano e o carbono ligado com o metal formando o carbeto; após essa quebra o carbono difunde através do metal, até que ele alcança um estado de supersaturação, após o qual, os átomos de carbono existentes no metal começam a se precipitar, aglomerar e se ligar dando início a formação de uma camada de carbono na superfície do metal, o que é conhecido como dessorção, posteriormente vão se recebendo mais espécimes de carbono o que vai fazendo "crescer" o nanotubo. Claramente este processo depende basicamente de parâmetros como a energia tanto da molécula do hidrocarboneto, como da energia do metal catalizador; a variação de tais energias podem depender basicamente da temperatura do ambiente no qual é feito o processo; o crescimento depende também da quantidade de espécimes de carbono que se tenha a disposição para a absorção por parte do metal e claramente da morfologia e tamanho do metal catalizador; tais dependências podem ser controladas a partir dos fluxos de gases, sua relação e das espessuras e morfologias do metal catalizador usado. Outros parâmetros como a pressão podem afeitar a mobilidade das moléculas de gás e a energia do metal catalizador necessária para a troca de fase. Tal dependência do fenômeno com as variáveis que podem ser ajustadas nas técnicas de CVD e PECVD faz que ditas tecnologias sejam uma ferramenta tremendamente sensível com a qual é possível controlar totalmente o processo.

A catálise heterogênea descreve processos cinéticos de catálise entre reativos e catalizadores em fase diferente, tal como o caso do crescimento dos CNT por CVD. Dentro deste modelo existem vários métodos que tentam descrever a velocidade do processo da catálise, a qual é para nós, um ponto crucial dentro do controle do crescimento destas nanoestruturas. Um dos métodos existes é o modelo de Langmuir – Hinshelwood – Hougen –Watson (LHHW). O método propõe que todas as etapas da catálise tem quase a mesma velocidade porém uma energia similar, mas no processo se tem um passo que tem uma velocidade menor, e por tanto controla a velocidade total da catálise. Uma forma de entender este método é fazer uma analogia com uma linha de produção numa empresa, dividida por etapas, se por exemplo a linha de embalagem do produto é a linha mais lenta, inevitavelmente ela vai governar a velocidade com a qual o produto está listo, não adianta

ter uma grande quantidade de produto terminado se vai ficar represado aguardando a embalagem.

Uma das etapas da catalise do carbono por parte da nanoparticula e o posterior crescimento do nanotubo de carbono deverá governar a cinética do processo. Tanto a absorção como a dessorção são etapas que dependem dos "sítios" (lugares específicos onde é feita a catalise) como da quantidade de carbono disponível para dito processo, como a morfologia de nosso metal catalisador é aproximadamente esférica, em teoria, as velocidades das duas deveriam ser aproximadas, por tanto quem deveria controlar a velocidade do processo poderia ser a difusão do carbono uma vez absorvido. Essa difusão pode depender basicamente da quantidade do metal catalizador (diâmetro), a temperatura e por tanto a energia da partícula. Quanto maior o diâmetro da nanoparticula menor a velocidade de difusão, já que evidentemente se tem uma maior quantidade de moléculas que obstaculizam a difusão e por tanto mais lento o processo de catalise, por conseguinte menor probabilidade de se sobressaturar rapidamente e de ser recoberta completamente com o carbono, inibindo o efeito catalizador e formando nanoparticula tipo core-shell. Da mesma maneira se se tem uma nanoparticula muito pequena essa velocidade deveria aumentar e consequentemente o risco de encapsular o catalizador é muito maior.

Uma variável igualmente importante dependente do diâmetro da nanoparticula é a relação da porcentagem de átomos na superfície, quanto maior é aquela porcentagem maior a capacidade de catalise; é sabido que quanto menor seja a nanoparticula maior dita porcentagem. Em nosso caso fazendo um cálculo aproximado, as nanoparticulas resultantes de filmes de 5 nm tinham um 5% de átomos na superfície, contra cerca do 10% das nanoparticulas resultantes dos filmes de 2nm, o que aumentaria a capacidade de catálise das nanoparticulas dos filmes de 2 nm.

Nossos experimentos reafirmam os fatos anteriormente descritos, quando foi usado um fluxo alto junto com uma temperatura alta, o resultado foi uma encapsulação das nanoparticulas com carbono, mas no momento de diminuir a temperatura em 300°C se observou o crescimento de CNT. Esse crescimento foi mantido quando foi diminuído o fluxo em duas ocasiones, e o resultado foi uma melhor qualidade e quantidade de CNT. Esse comportamento nos diz que a velocidade da difusão era o suficientemente alta como para que o processo de catálise fosse tão rápido como para encapsular a nanoparticula, assim que a maneira de diminuir dita velocidade era diminuindo a temperatura; além disso

diminuindo a concentração de carbono a partir da diminuição do fluxo era possível diminuir a absorção de carbono e deixar mais lenta a catalise para evitar o encapsulamento do metal catalizador depois de certo tempo, o que possivelmente também melhorou a cristalinidade dos CNT obtidos. Um caso interessante foi o resultado obtido na amostra FB10 (Tabela 13), a qual com 5 nm de filme, ou seja com nanoparticulas maiores, e 700°C e fluxo baixo, gerou o crescimento de nanotubos de carbono. Foi visto que a porcentagem de átomos na superfície das nanoparticulas geradas a partir do filme de 5 nm era menor comparado com as formadas por os filmes de 2 nm, assim que a capacidade de catalise é menor, além disso a difusão em teoria deveria ser mais lenta o que diminuiria a possibilidade de encapsulamento, mas a 900 e 800 graus foram encapsuladas ditas nanoparticulas, mas a 700° gerou alguns nanotubos em fluxo alto e meio, e uma grande quantidade em fluxo baixo. Porque as nanoparticulas menores (geradas a partir de 2 nm de filme) não foram encapsuladas com fluxos alto e médio e sim aconteceu isso com nanoparticulas maiores (geradas a partir de 5 nm de filme), onde teoricamente deveria ter menos probabilidade de ocorrer? Porque em fluxo baixo as nanoparticulas resultantes das duas espessuras (2 e 5 nm) tiveram resultados semelhantes? A resposta necessariamente tem a ver com a difusão dentro da nanoparticula, e algum fato que acelerou a catalise em 5 nm e fez que fosse maior que em 2 nm, mas por enquanto não temos informação suficiente para responder dita questão.

É importante lembrar que a difusão do carbono dentro do metal catalizador é uma difusão dada entre um gás e um liquido, já que na faixa entre 700° e 900° o Ni em tamanho nanométrico encontra-se nesse estado, assim que a difusão tem uma velocidade maior o que faz com que o processo de crescimento seja mais rápido; mas e no caso do reator PECVD? Todos os experimentos feitos neste trabalho no reator PECVD foram feitos a 500°C o que com certeza não é uma temperatura o suficientemente alta como para ter o Ni em estado líquido embora esteja na faixa de alguns poucos nanômetros de diâmetro. Além de ter uma temperatura menor, o que sem dúvida vai diminuir a catalise do carbono, a pressão menor vai mudar a cinética dos gases que intervém no processo, o tempo de contato entre o catalizador e o gás vai ser reduzido o que é indispensável para que aconteça a catalise; tudo isto sem contar o efeito que tem no plasma, onde valores baixos de pressão fazem com que o plasma tenha um volume maior de ação devido ao maior livre caminho médio das moléculas dos gases.

O estudo do PECVD começa com a premissa de que a catalise vai acontecer numa menor medida comparado com o CVD, pois os processos foram feitos a menor temperatura, mas em nossos experimentos foi visto que rapidamente que as nanoparticulas de 2 nm foram totalmente encapsuladas com o fluxo baixo usado no CVD. Basicamente esse efeito deve ter a ver com a baixa pressão e com o plasma produzido na câmera. Como foi dito anteriormente a baixa pressão iria reduzir o tempo de contato do metano com o catalizador com o qual o efeito catalizador diminuiria consideravelmente, mas esse efeito está sendo mais que compensado pelo efeito que deve produzir o plasma, o qual sem nenhuma dúvida está energizando a molécula de metano. Tendo uma da molécula de metano excitada por causa da energia suministrada por o plasma, o carbono é dissociado do metano e fica livre e disponível para a absorção por parte do metal catalizador, o qual, embora não tenha a energia proporcionada pela temperatura tem suficiente para gerar o processo de absorção dessorção. A quantidade de carbono disponível para a absorção por parte do Ni deve ultrapassar a capacidade ou a velocidade da partícula para dita tarefa com o qual acaba se encapsulando. A solução óbvia é a diminuição da quantidade de metano como o qual o equilíbrio do processo de absorção e dessorção é atingido. Mas como a velocidade da catalise é mais lenta comparada com o CVD um aumento de tempo resulta indispensável para obter nanotubos de um comprimento maior. Aumentando o controle da velocidade da catálise com os parâmetros de pressão e plasma, é possível acertar as condições ideais para o crescimento em filmes ainda menores como o que nós conseguimos de 1nm.

REFERÊNCIAS

ABE, I. **Síntese de nanotubos de carbono pela técnica de deposição química a vapor**., 89p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2014

AGUILÓ-AGUAYO, N. et al. Magnetic response of CVD and PECVD iron filled multi-walled carbon nanotubes, *Diamond and Related Materials*, v. 18, n. 5-8, p. 953–956, 2009.

ANDO, T. The electronic properties of graphene and carbon nanotubes, *Asia Materials*, v. 1, p. 17–21, 2009.

ANDREONI, W. **The physics of fullerene-based and fullerene-related materials.** Netherlands: Springer, 2000.

BANSMANN, J. Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters, *Surface Science Reports*, v. 56, p 189–275, 2005.

Battle. X, Labarta. A, Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties, Journal of Physics. D: Applied. Physics, v. 35, p 15–42, 2002

Baughman. R, Zakhidov. A, De Heer. W, Carbon nanotubes-the route toward application, *Science*, v. 297, p. 787-792, 2002

Bokobza. L, Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites. *eXPRESS Polymer Letters*, v. 6 n. 7, p. 601–608, 2012

Colli. A et al, Thermal and chemical vapor deposition of Si nanowires: Shape control, dispersion, and electrical properties, *Journal of Applied. Physics*, v. 102, n. 3, 2007

COSTA, S. et al. Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy *Materials Science*-Poland. V. 26, p 433, 2008

DIEING, T.; HOLLRICHER, O.; TOPORSKY, J. **Confocal raman microscopy**. London: Springer, 2010.

DRESSELHAUS, M. et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Physics Reports*, v. 409, p. 47–99, 2005.

Dresselhaus. M, et al, Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy, *Nano Letters*., v.10, n. 3, p 751–758, 2010

Dusane. S et al, Electron exo-emission study of PECVD and thermal CVD silicon rich silicon oxide, *Solid State Comunications*, v. 111, n. 8, p 431-435, 1999

EBBESEN, T. **Carbon nanotubes preparation and properties**. Florida: CRS press, 1997

FLCHE, J.; ÇAGIN, T.; GODDARD III, W. Thermal conductivity of carbon nanotubes. *Nanotechnology*, v.11, p. 65-69, 2000.

GAVANKAR, S. et al. The role of scale and technology maturity in life cycle assessment of emerging technologies a case study on carbon nanotubes, *Journal of Industrial Ecology*, v. 19, n. 1, 2014.

GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis**. New York: springer, 2003.

HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. *Physics Review Letters*, v. 68, n. 10, p. 1579-1581, 1992.

IBACH, W.; HOLLRICHER, O. **High resolution optical microscopy**, New York: springer, 2002.

IIJIMA, S. Helical microtubes of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, p. 56-58, 1991.

JORIO, A. et al. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering, *New Journal of. Physics*. v. 5, p 139, 2003.

KRUMNOW, C. From graphene to nanotubes zone folding and quantum confinement at the example of the electronic band structure.Accesed: May 2014 em: <http://www.physik.fu-berlin.de/einrichtungen/ag/ag-reich/lehre/Archiv/ss2011/docs/Christian_Krumnow-Presentation.pdf, >2011.

KUMAR, M.; ANDO, Y. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 10, p. 3739-3758, 2010.

KUNDO, S. et al. Morphology of thin silver film grown by dc sputtering on Si (001), *Journalof Physics. D: Applied. Physics*, v. 31, 1998.

MEYYAPPAN, M. et al. Carbon nanotube growth by PECVD: a review*, Plasma Sources Sci. Technol*. v. 12, p. 205–216, 2003.

Murphy. H, et al, Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 24, 715, 2006

Naeemi. A, Sarvari. R, Meindl. J, Performance Comparison between Carbon Nanotube and Copper Interconnects for Gigascale Integration (GSI), *IEEE electron device letters*, v. 26. N. 2, p 84-86, 2005

Nikolaev. P et al, Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide, *Chemical Physics Letters,* v 313, p. 91–97, 1999.

O`Connel. M, **Carbon nanotubes properties and applications**, *Taylor and Francis*, Florida, 2006.

Reich. S, et al, **Carbon nanotubes Basic concepts and physical properties**, *Wiley-vch*,

Weinheim, 2004.

Reich. S, et al, Tight- Binding description of graphene, *Physical review b,* v. 66, n. 035412, 2002

Rodriguez. A, et al, Size-Dependent Spin Structures in Iron Nanoparticles, Physical review letters, v. 104, n. 12, p 127201, 2010.

Saito. R, et al, **Physical properties of carbon nanotubes**, *Imperial College Press*, London, 1998

Saito. R, et al, Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes, *Advances in Physics*, v. 60, n. 3, 2011

Sun. X, et al, Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles, *Angewandte Chemie International*, v. 43, p. 597 –601, 2004

Umeyama. T, Imahori. H, Carbon nanotube-modified electrodes for solar energy conversion, *Energy Environ. Science*., v. 1, p 120–133, 2008.

Wagner. R, Ellis. W, Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth, *Applied physics letters*, v. 4, n.5, 1964

Xiong. G, Wang. D.Z, Ren. Z.F, Aligned millimeter-long carbon nanotube arrays grown on single crystal magnesia**,** *Carbon,* 44, 969-973, 2006

Yan. Y et al, Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications, *Chemical. Society. Review*., v. 44, p 3295-3346, 2015

Yang. N, et al, Carbon nanotube based biosensors*, Sensors and Actuators B*, v. 207, p 690–715, 2015

Zhang. Y, Formation of single-wall carbon nanotubes by laser ablation of fullerenes at low temperature, *Applied. Physics. Letters*., 75(20), 1999.

Lista de publicações:

[1] D. E. L. Silva, I. Y. Abe, I. Pereyra, "Synthesis of carbon nanotubes on Ni/Si-Ni/SiO2 substrates by thermal CVD", ICANS 25 (2013).

[2] I. Y. Abe, D. E. L. Silva, I. Pereyra, "Synthesis of Carbon Nanotubes by Thermal CVD", XII Encontro da SBPMat (2013).

[3] Y. Abe, D. E. L. Silva, I. Pereyra, "Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD térmico", Workshop do NAP-NN (2013).

[4] D. Lopez, I.Y. Abe, I. Pereyra, "Temperature effect on the synthesis of carbon nanotubes and core–shell Ni nanoparticle by thermal CVD", *Diamond and Related Materials*,Volume 52, february (2015), pp 59-65

[5] D. Lopez, D. J. Feria, I. Pereyra, "Synthesis of carbon nanotubes by PECVD adjusted by total flux of process gases" XV Encontro da SBPMat (2016).

[6] D. J. Feria, D. Lopez, I. Pereyra, "Synthesis of graphene at low temperature by PECVD" XV Encontro da SBPMat (2016).

APÊNDICE

Tendo atingido um controle adequado do crescimento dos Nanotubos de carbono pela técnica de CVD e PECVD, é preciso funcionaliza-los para as diversas aplicações que eles podem ter. Como primeiro passo poder ser estudado o processo de transferência a distintos substratos com a finalidade de fazer sensores, filmes condutores transparentes, contatos elétricos e demais dispositivos possíveis. Além da transferência é preciso eliminar qualquer resíduo do metal catalizador usado como semente no crescimento, já que aquelas impurezas podem interferir no rendimento dos nanotubos como contatos elétricos assim como mudar outras propriedades relativas a sua estrutura.

Transferência a outros substratos

A transferência é um ponto chave dentro de la funcionalização dos CNT, assim que até o momento temos testado duas técnicas com muito potencial. A primeira e mediante o uso do polidimetilsiloxano (PDMS), e a segunda mediante uma simples remoção mediante o uso de um solvente e sua posterior deposição em outro substrato.

Transferência mediante PDMS

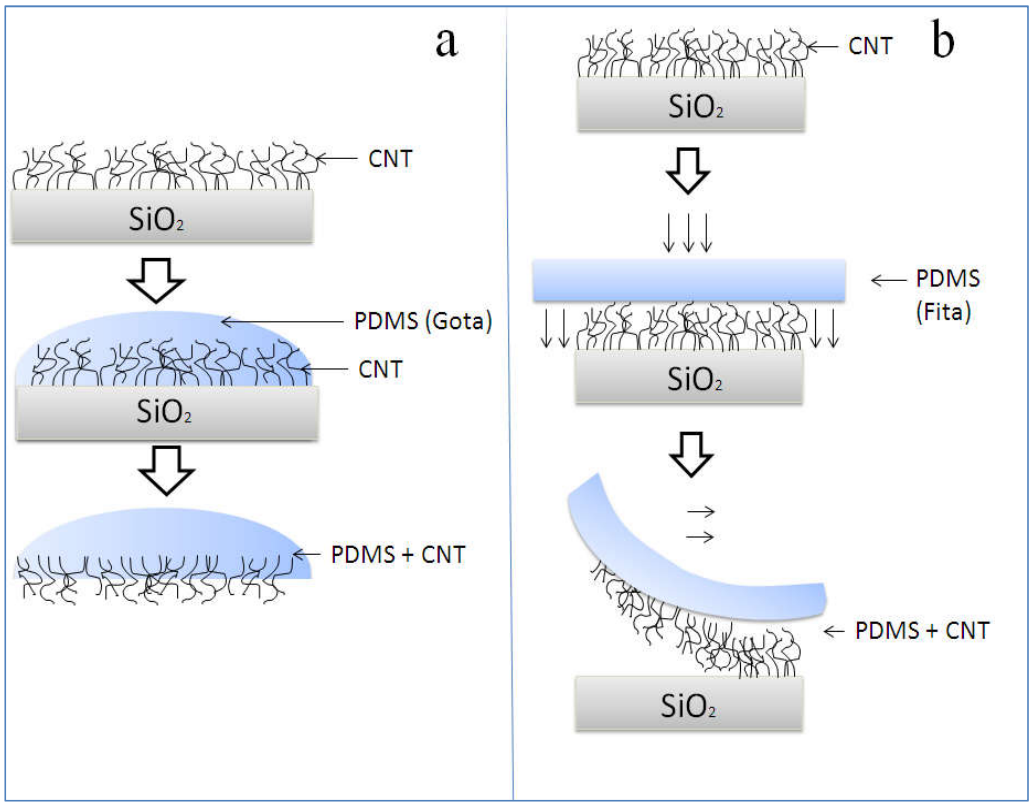
No primeiro teste foram destacados os nanotubos de carbono do substrato de silício/dióxido de silício mediante o uso de PDMS (polidimetilsiloxano), o qual é um polímero de uma reologia muito peculiar que faz que ele atue como líquido baixo certas condições de temperatura e fluxo, e como sólido baixo outras, o que provocaria que o PDMS se estenda sob a superfície dos nanotubos e fique preenchendo espaços livres entre os CNT, posteriormente solidificando-se em forma de sólido elástico com os nanotubos presos na superfície dele. Outra grande vantagem do PDMS é que ele é um material transparente e flexível, propriedades muito apetecíveis em muitas aplicações.

Com a finalidade de testar a capacidade que tem o PDMS para amoldar-se e grudar-se na superfície criada pelos MWCNT, foram feitos dois tipos de transferência com PDMS. Basicamente a diferença radicou na forma de aplicaro PDMS e sua interação com os CNT.

A primeira amostra de CNT foi recoberta com uma gota de PDMS em estado líquido e foi deixada a uma temperatura de 60°C com a finalidade de acelerar o processo de solidificação (Figura 68) (curado). A segunda amostra foi colocada em contato com uma folha de PDMS "semi-curada" e levada posteriormente para uma temperatura de 60°C junto com a primeira, por um tempo de 60 min (Figura 68)

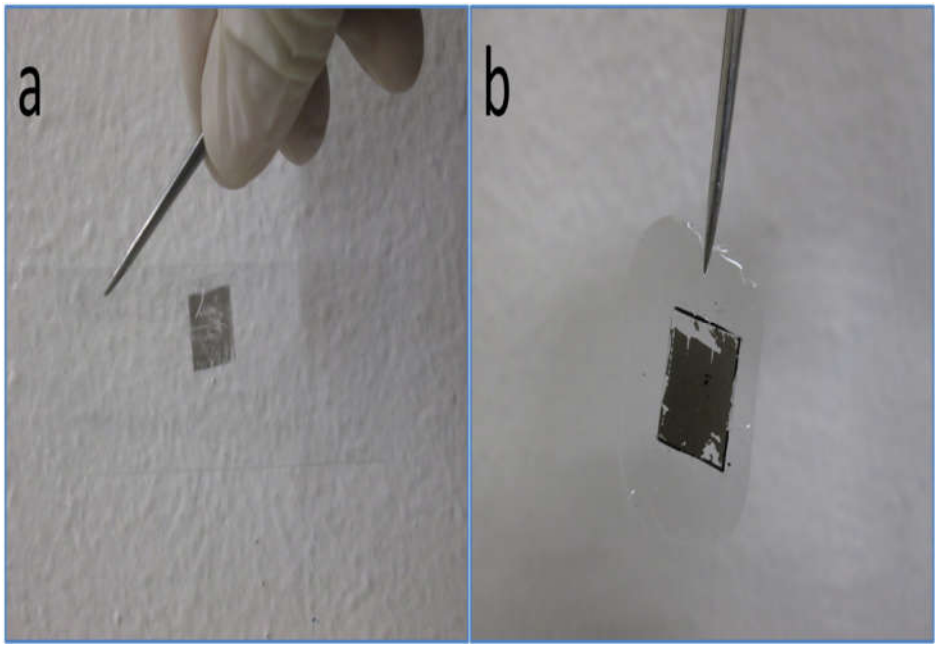
Depois de passado o tempo foram retiradas com cuidado as respectivas amostras de PDMS+MWCNT para análise. Como é possível observar nas imagens a transferência dos CNT foi levada a cabo com alguns problemas no momento de retirar o PDMS do Substrato, produzindo alguns cortes das amostras, mas a maior parte do PDMS conservou sua estrutura (Figura 69). É evidente que neste primeiro teste o resultado não tem a transparência esperada de um material potencial para o uso em contatos transparentes, mas cabe ressaltar que a amostra usada de nanotubos já mostrava um color preto muito

Figura 68: Esquema dos tipos de transferência testados usando PDMS. a) uma gota posta diretamente em estado liquido sob a amostra com CNT. b) uma fita de PDMS semi-curado em contato com a amostra de CNT



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 69: **Fotografias das amostras de MWCNT depositadas em PDMS mediante a) gota e b) fita semi-curada.**

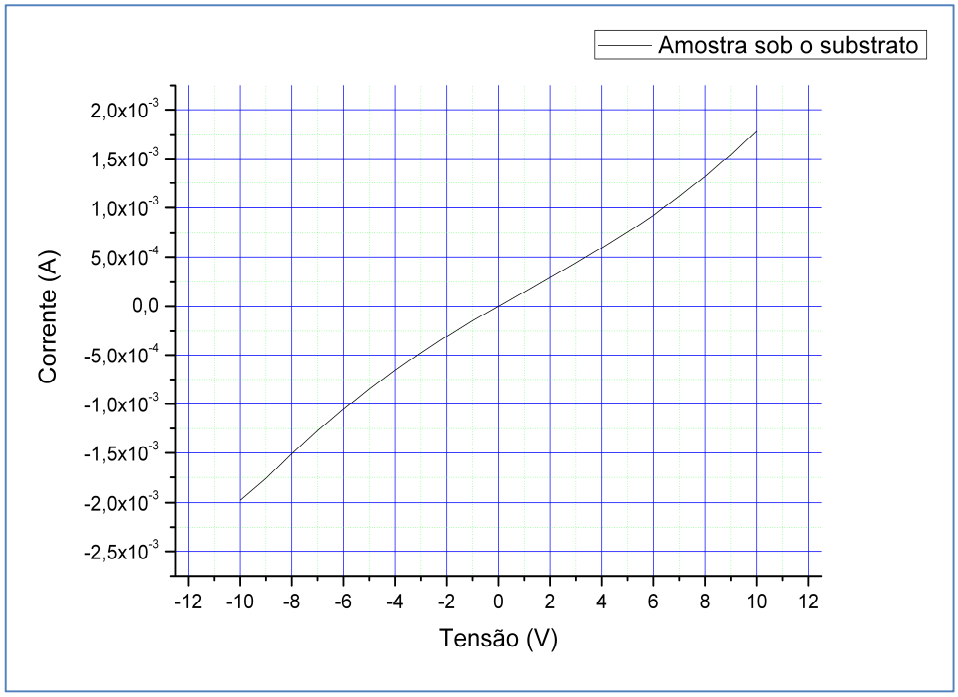


Fonte: Elaborado pelo autor

maior que as outras amostras, o qual poderia deixar a porta aberta para posteriores testes com esse tipo de amostras onde foram obtidos MWCNT mas não adquiriram uma tonalidade preta na sua superfície. Mas um fato interessante foi a posterior medida de Raman realizada sob as amostras de PDMS + MWCNT já que os efeitos do PDMS modificam ou espectro Raman das amostras. Visualmente (imagens SEM) era evidente que os aglomerados de MWCNT tinham uma alta percolação, o que garante que os aglomerados poderiam conduzir uma corrente elétrica. Assim que o teste de condução foi feito obtendo uma boa condutividade dos nanotubos sob o substrato (Figura 70).

Ao longo dos resultados foi discutido que nos aglomerados de MWCNT, a curvatura dos nanotubos e sua percolação poderiam ser raçoes pelas quais a banda D tinha uma intensidade alta. Assim que no momento de comparar os espectros Raman das amostras sob o substrato e sob o PDMS foi encontrado que a intensidade D decresce quando os CNT são transferidos no PDMS (Figura 71).

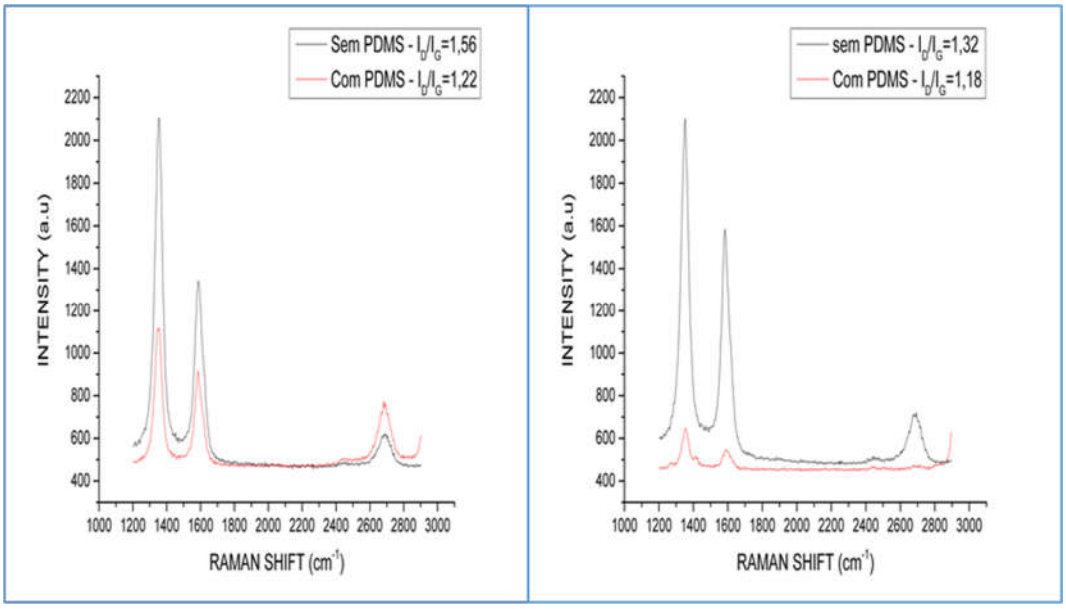
Figura 70: teste de condutividade de uma amostra de MWCNT sob o substrato.



Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 71 é possível observar que houve uma diminuição maior da banda D (em consequência da relação I_D/I_G) em a amostra onde foi depositada uma gota de PDMS em estado liquido. Possivelmente essa diminuição foi devido a perdida de percolação dos MWCNT na amostra no momento de solidificação do PDMS, o qual em estado liquido seguramente introduz nos espaços vazios entre os nanotubos e posteriormente com o curado termino separando-os e fazendo que o desordem mostrado no espectro Raman decrescera. Este resultado em termos de condutividade elétrica não é muito alentador, já que se o aglomerado de MWCNT perde percolação a condutividade decresce inevitavelmente.

Figura 71: Espectros Raman das amostras com PDMS e sem PDMS (sob o substrato). Na esquerda a amostra feita com a gota, o fator I_D/I_G mostra que houve uma diminuição da relação das bandas de cerca de 0,34. Na direita a amostra feita com a fita semi-curada, o fator I_D/I_G mostra que houve uma diminuição da relação das bandas de cerca de 0,14.

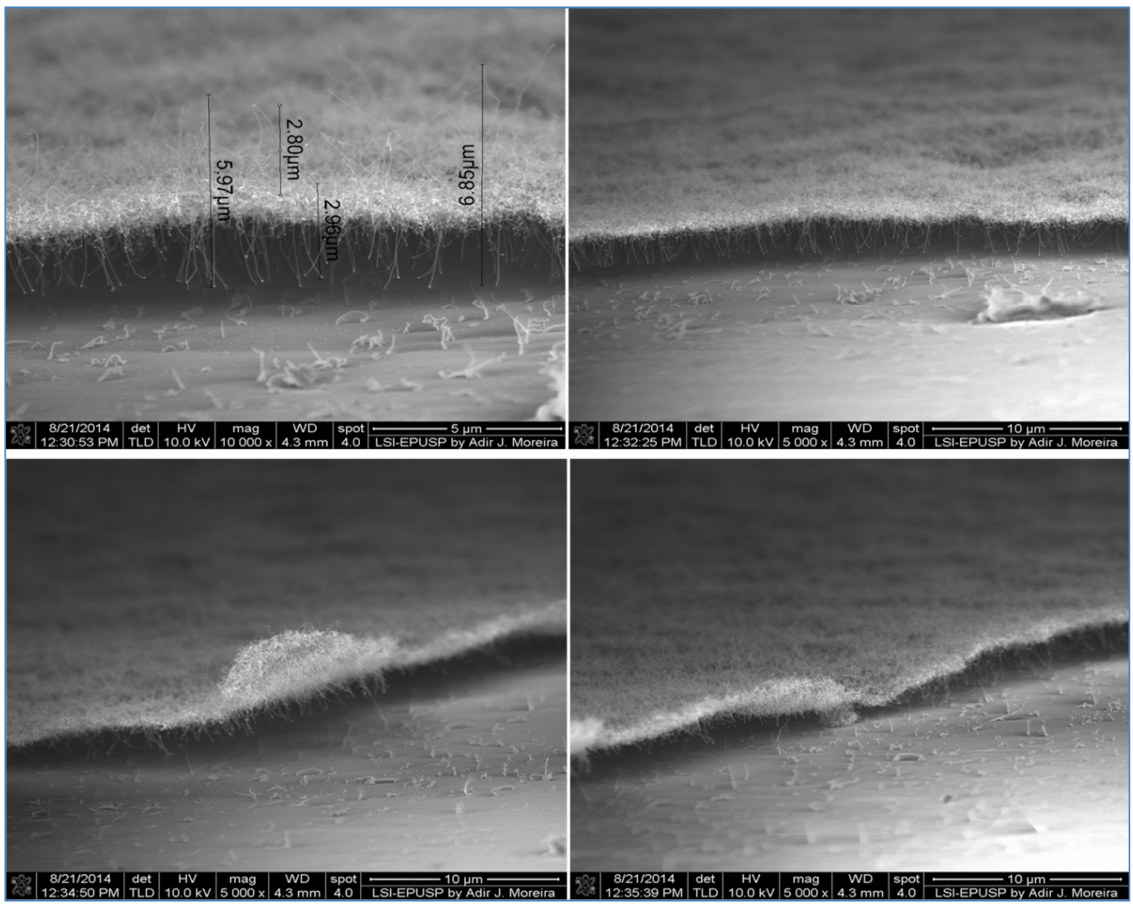


Fonte: Elaborado pelo autor

Porém é preciso fazer medições de condutividade sob o PDMS para corroborar se a percolação foi perdida por completo. Voltando aos resultados morfológicos das duas amostras com PDMS, foi obtida uma diferença substancial em quanto a localização dos nanotubos no PDMS. Embora se poderia pensar que as moléculas que compõem o silicone dificilmente poderiam permear e ocupar todos os espaços entre os nanotubos (talvez os espaços de maior tamanho os quais contribuiriam à posterior diminuição da razão entre intensidades), a amostra que foi feita com o silicone liquido mostrou que os nanotubos ficaram presos no meio do solido elástico resultante. O que em principio diz que o silicone conseguiu permear totalmente o aglomerado de MWCNT e envolve-los completamente ate ficar no meio dele. Posteriormente foi desmentida essa explicação mediante uma série de imagens de SEM que brindam uma explicação mais plausível, as quais serão analisadas mais adiante. Porém esse resultado evita conseguir fazer uma medida da condutividade elétrica dos nanotubos no PDMS usando-o em estado liquido. Mas o método de transferência mediante o uso da fita do silicone parcialmente curado não apresentou tal problema já que ela atua como uma fita adesiva a qual permite que os aglomerados fiquem na superfície.

Com a finalidade de ter uma medida da altura que atingem os aglomerados de CNT foram feitas imagens SEM das amostras com um pequeno ângulo de inclinação. Assim além de obter uma medida aproximada de altura, foi obtida a resposta do fenômeno ocorrido com o PDMS em estado líquido. Como é possível observar nas imagens SEM (Figura 72), o aglomerado de MWCNT forma uma configuração tipo carpete suspenso possivelmente por nanotubos que foram mantidos grudados no substrato. Observando as imagens é possível ver que os nanotubos que mantém o carpete tem uma configuração maioritariamente de base-growth, o que explicaria porque estão grudados ainda no substrato. A altura aparente da base do substrato até o carpete é de aproximadamente 3 μm, mas a partir do carpete é possível observar nanotubos que crescem quase 3 μm, a mais. Observando essa configuração que tomam os nossos aglomerados de MWCNT é fácil concluir o motivo pelo qual o PDMS conseguiu encapsular os nanotubos.

Figura 72: Imagens SEM de uma amostra de aglomerados de MWCNT feita com um ângulo baixo.



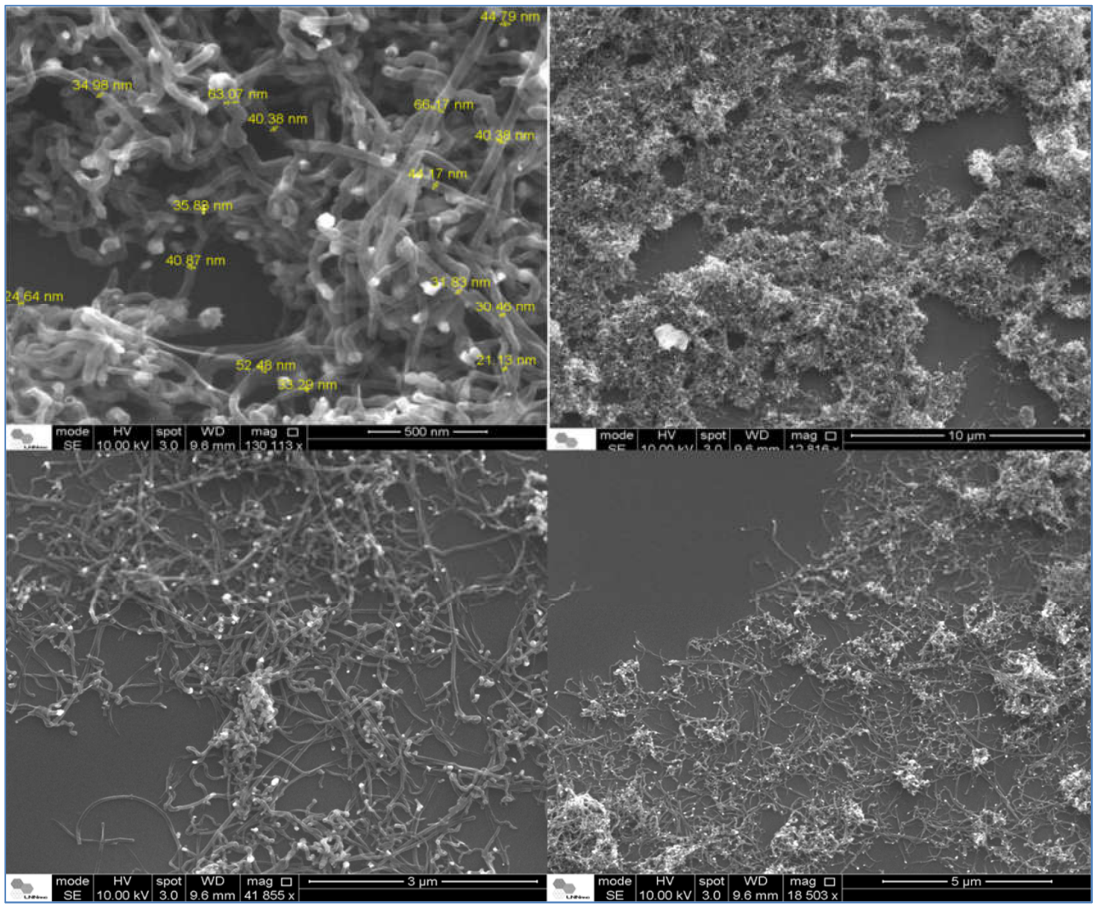
Fonte: Elaborado pelo autor

Embora estes sejam resultados muito interessantes são considerados como trabalhos futuros porque foi apenas o primeiro teste usando PDMS, o qual indica que é possível melhorar bastante os processos, já que partindo de estes dados é presumível obter bons resultados.

Diluição em solvente

No trabalho feito por Igor Yamamoto anteriormente no grupo, foram testados MWCNT comerciais com a finalidade de fazer filmes condutores transparentes. A técnica usada para depositar os nanutubos no substrato foi mediante diluição em agua D.I. Naquele trabalho foi sistematizado um processo de dip-coating com certos parâmetros controlados tais como quantidade de soluto (nanotubos em pó), quantidade de solvente, quantidade de dips, temperatura de secagem, e incluso uso de um agente externo. Devido a que nosso caso ainda não se tem uma quantidade de MWCNT suficiente para conseguir medir uma quantidade exata foi decidido fazer um primeiro teste para avaliar esta técnica com os nossos nanotubos. Deste modo foi produzido um aglomerado de MWCNT com um área de 1 polegada quadrada, o qual foi removido mecanicamente e diluído em 20 ml de agua D.I. Posteriormente a solução foi tratada com um sonicador por 10 segundos com a finalidade de dispersar os MWCNT. Posteriormente foi depositada uma gota da aquela solução num substrato de silício e esquentado por 10 min até evaporar completamente o solvente.

Figura 73: imagens SEM da amostra com MWCNT diluídos em agua D.I. é possível observar áreas com menor densidade de nanotubos.



Fonte: Elaborado pelo autor

Apesar de que, como já foi falado anteriormente foi um primeiro teste, o resultado mostra que foram obtidas áreas com baixa densidade de nanotubos com uma alta percolação (visualmente), condições muito importantes se se pretende produzir filmes condutores transparentes. Este teste fornece assim um bom ponto de partida para melhorar o processo e conseguir uma transferência exitosa dos MWCNT, mas também mostrou um problema ainda latente em nossos nanotubos obtidos, o qual é a existência ainda do metal catalizador nos nanotubos.

Crescimento direto em Outros substratos

As amostras feitas ao longo do trabalho foram feitas usando o silício como substrato com uma camada crescida de oxido de silício na sua superfície para evitar a formação de ligas entre o nosso metal catalizador Ni e o Silício e mudar o efeito catalizador das nanoparticulas resultantes; além disso o silício junto com o oxido de silício suportam altas

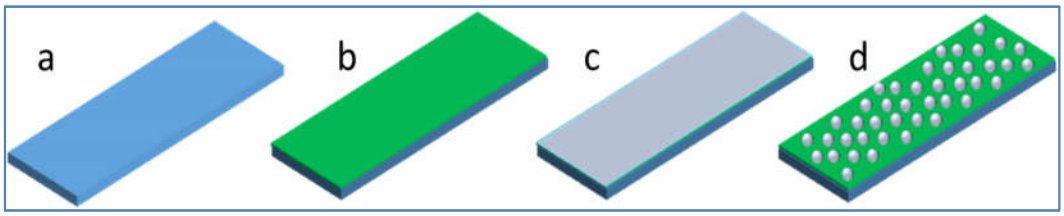
temperaturas sem se evaporar e sem se derreter, devido a isso também foram escolhidos como substratos, mas como se tem discutido nesta última parte do trabalho é interessante para muitas aplicações na microeletrônica, transferir os nanotubos ou mesmo assim, cresce-los num outro substrato.

Conhecendo já os parâmetros nos quais os CNT crescem tanto em CVD como em PECVD agora nos é possível pensar em outros substratos para fazer o processo mais barato ou mesmo obter CNT em superfícies desejáveis. É assim como se fizeram dois testes para avaliar a viabilidade do crescimento de CNT em outros substratos.

Folha de Ti

O primeiro teste teve lugar no CVD, e precisávamos um material que pudesse aguentar uma temperatura de 700°C sem ter derretimento ou evaporação e que fosse de fácil acesso. A ideia inicial foi usar uma chapa de aço inoxidável, mas em nosso laboratório já se tinha uma chapa de Ti usada para a fabricação de nanotubos de TiO_2, de forma que foi decidido fazer o teste nesta superfície.

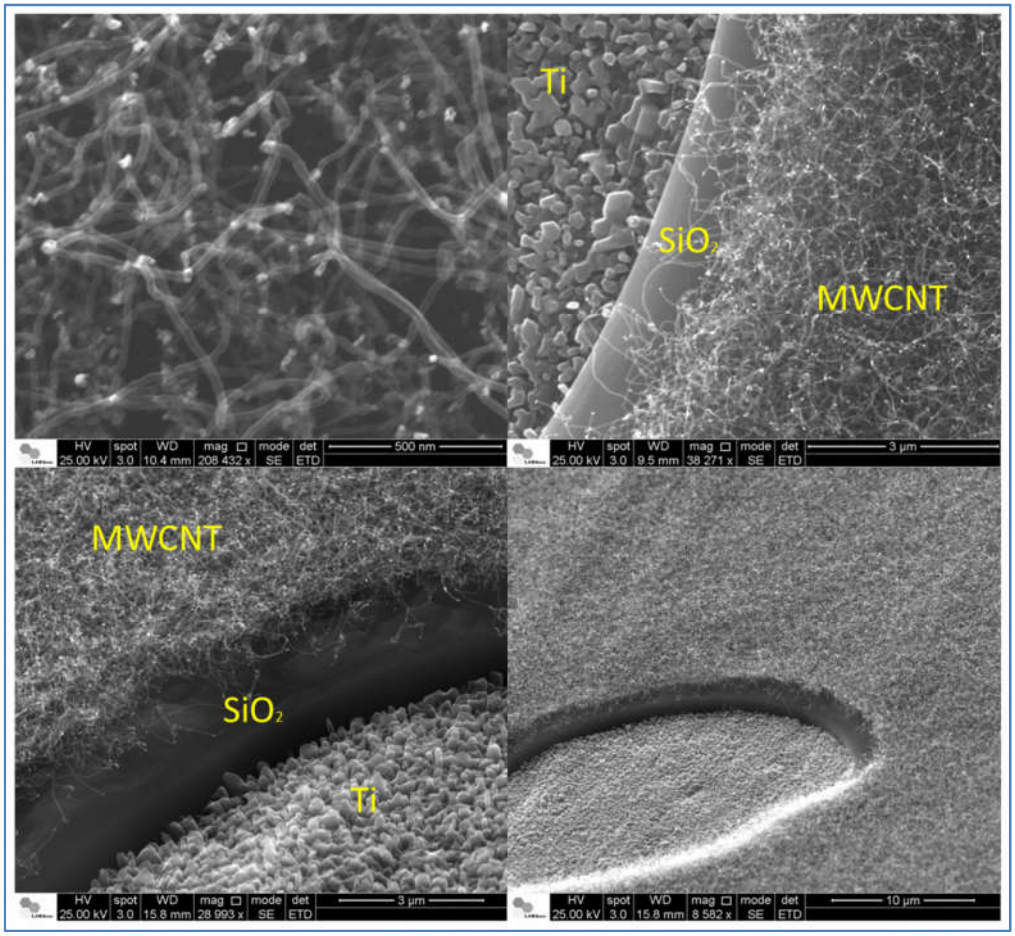
Diagrama 3: Formação das nanoparticulas de Ni na folha de Ti. a) Folha de Ti. b) Deposição de SiO_2 mediante sputtering. c) Deposição de Ni 5nm mediante sputtering. d) filme de Ni após tratamento térmico a 700°C



Fonte: Elaborado pelo autor

No Diagrama 3 se apresentam os passos usados para a formação das nanoparticulas e o posterior crescimento. O teste foi feto com as condições de crescimento do Fluxo baixo a 700°C e 5 nm de espessura de metal catalizador.

Figura 74: Imagens SEM dos Nanotubos crescidos Sob chapa de Ti



Fonte: Elaborado pelo autor

O resultado do teste apresentou bons resultados, os CNT cresceram sem nenhum problema ao longo de toda a amostra. Em alguns lugares ficou exposto o Ti por causa das garras usadas para sujeitar as amostras no momento de deposição do SiO_2, e foi possível evidencias as "camadas" dos distintos matérias (Figura 74). Se bem o Ti não é um material que possa ter uma aplicação evidente em conjunto com os CNT, o teste serve para usar matérias de mais baixo custo como substratos dos CNT; além disso as chapas de metais o suficientemente finas podem adotar formas suaves, como por exemplo o contorno do diâmetro do tubo do forno CVD, com o qual se aproveitaria uma área efetiva muito maior que com o uso do Si como substrato.

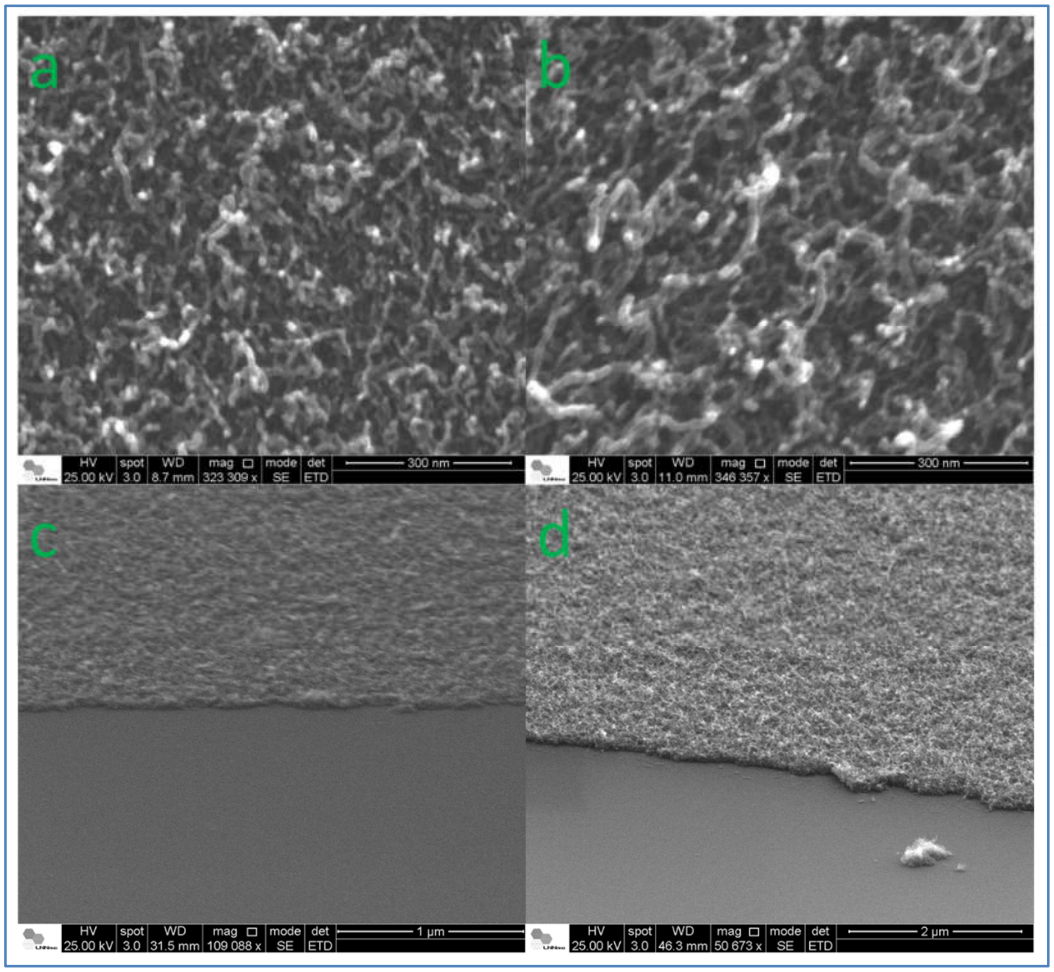
Substratos Transparentes

A maior vantagem do crescimento de CNT a traves do reator PECVD é a temperatura de processo na qual podem crescer estas nanoestruturas. Nossos resultados apresentam uma diferencia de 200°C a menos respeito a nosso mesmo processo em CVD, assim seria possível o crescimento destas nanoestruturas sob substratos que fossem menos resistentes a altas temperaturas. Se bem 500°C ainda é uma temperatura alta para ter um amplo espectro de possibilidades em quanto a materiais usados como substrato, é o suficientemente baixo como para fazer processo diretamente em alguns tipos de materiais transparentes que resistem dita temperatura, vidro soda-lima, vidro de Boro-silicato e mais amplamente o vidro de Corning.

Um possível inconveniente para usar este Processo em ditos matérias é o referente a formação das nanoparticulas para o posterior crescimento dos CNT (Diagrama 3d). Este processo era feito previamente no CVD já que era preciso atingir os 700°C para a formação das nanoparticulas, de forma que se o objetivo é crescer nanotubos em substratos que não aguentam tal temperatura não seria possível fazer este tratamento ao filme. Mas como já é conhecido quando um filme é o suficientemente fino e se tem determinadas condições o crescimento deste não produz diretamente um filme, mas sim um grupo de ilhas (Kundo et al, 1998). Assim que foi testado o crescimento de CNT sob um filme de 1 nm e 2 nm depositados sobre oxido de silicio com as condições de processo da série 11 (Tabela 17).

Na Figura 75 pode se evidenciar que além de não ter o tratamento térmico as ilhas formadas na deposição do filme no sputtering são suficientes para gerar as condições necessárias para o crescimento do CNT; isto deixa o caminho livre para crescer estas nanoestruturas sob substratos mais sensíveis termicamente falando, e visar diversas aplicações.

Figura 75: Nanotubos crescidos Sem TT no PECVD. a) 1 nm e b) 2 nm tomadas com as amostras totalmente horizontal. c) 1 nm e d) 2 nm tomadas com 60° de inclinação com a horizontal.



Fonte: Elaborado pelo autor

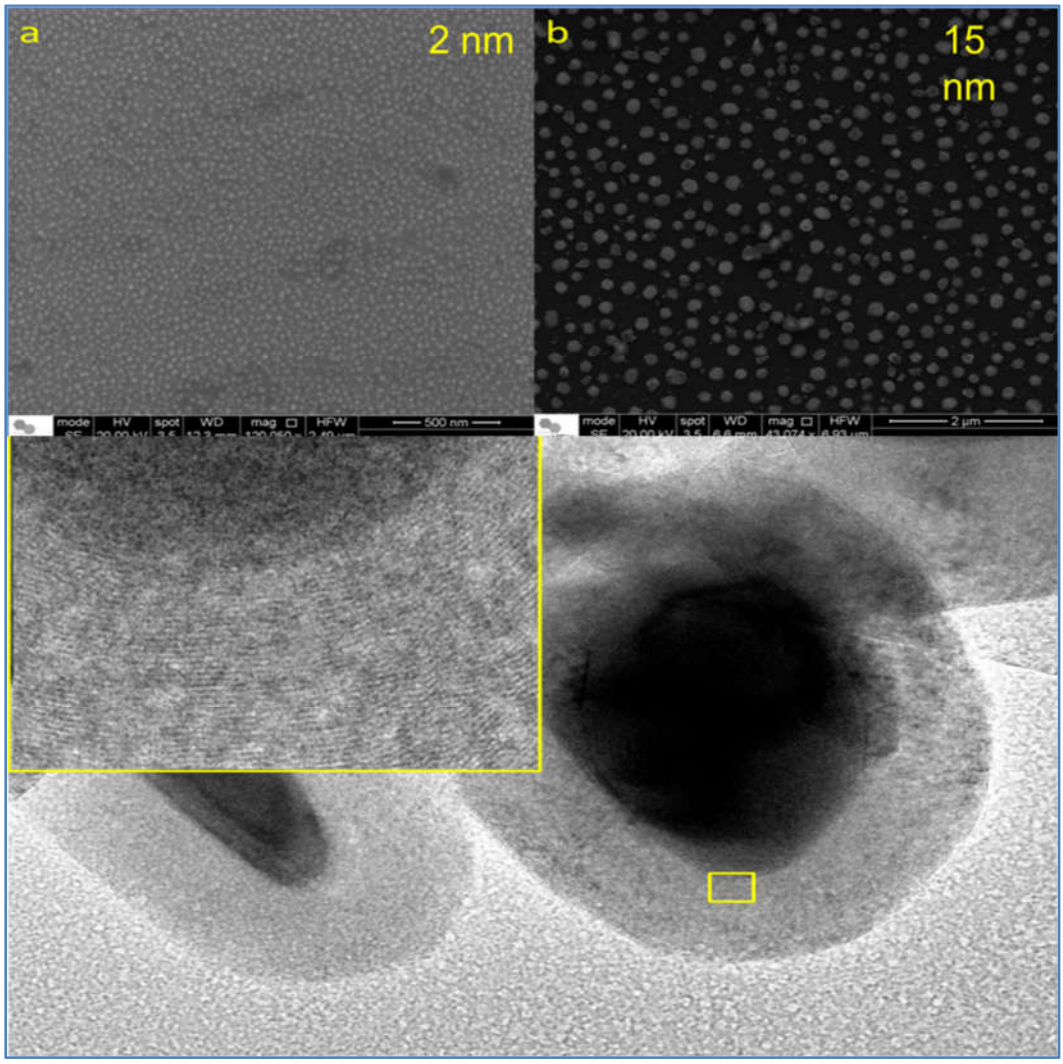
Resultados secundários

Como é quase uma constante nos estudos científicos, é possível obter resultados secundários que não necessariamente podem ser classificados como erros, já que podem ter aplicações ou utilidade para outro tipo de pesquisadores ou mesmo para o próprio grupo de pesquisa. tal é o nosso caso, onde variando as condições de processo ou as técnicas de deposição foram obtidos resultados que podem ser muito uteis.

Nanoparticulas Tipo Core-Shell

Nas primeiras series de deposições com CVD foi obtido sinal de carbono cristalino nos espectros Raman, , que prévio à visualização elas no microscópio de varredura era atribuído à CNT por causa do espectro, mas ao momento da caracterização mediante SEM mostrou a formação de nanoparticulas tipo core-shell (Figura 76). Este tipo de nanoparticulas se caracteriza por ter uma parte central (core) de um metal magnético (Ni) e uma cobertura de um material facilmente funcionalizável, como lo é o carbono.

Figura 76: Imagens SEM acima e TEM embaixo de distintas nanoparticulas tipo core-shell.



Fonte: Elaborado pelo autor

Em nossas experiências foram obtidas nanoparticulas deste tipo com diferentes diâmetros, desde os 5 nm até 2 ou 1 nm as quais tem um interesse tremendo hoje em áreas

como a nanomedicina, ou o armazenagem e leitura de informação e marcadores (Bansmann, 2005; Battle. Et al, 2002). Devido a que nossas nanoparticulas apresentaram tamanhos muito uniformes assim como uma boa morfologia, elas são boas candidatas para muitas das áreas anteriormente descritas, por tanto, com a ajuda de grupos de pesquisa no instituto de física da USP seria possível fazer medições magnéticas mediante diversas técnicas como SQUID, para avaliar as propriedades magnéticas e as consequências das interações com as folhas de grafeno que as envolve. Se fosse possível seria interessante fazer medição magnética individual mediante a técnica de XMCD (Rodriguez, 2010).