IGOR YAMAMOTO ABE

Síntese de nanotubos de carbono pela
técnica de deposição química a vapor

São Paulo
2014

IGOR YAMAMOTO ABE

Tecnólogo em Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos, FATEC-SP, 2009.

Síntese de nanotubos de carbono pela
técnica de deposição química a vapor

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

Área de Concentração:

Microeletrônica

Orientadora:

Prof^a Titular Inés Pereyra

São Paulo

2014

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 24 de setembro de 2014.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Catálogo-na-publicação

Abe, Igor Yamamoto

**Síntese de nanotubos de carbono pela técnica de deposição química a vapor / I.Y. Abe. -- versão corr. -- São Paulo, 2014.
89 p.**

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Nanotecnologia 2.Nanotubo de carbono I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

AGRADECIMENTOS

- A Prof. Dr. Inés Pereyra pela orientação e paciência durante todo o trabalho;
- Aos Profs. Drs. Marcelo Carreño, Marco Alayo e Gustavo Rehder pelas sugestões e apoio;
- A Adir José Moreira pelas medidas de SEM;
- Ao Brazilian Nanotechnology National Laboratory do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais pelas medidas de EDS e SEM;
- A todos os amigos e funcionários do LSI e LME – EPUSP pela descontração, conversas e dicas ao longo desses anos;
- Aos amigos da Unicamp.
- A minha namorada Verônica Christiano, por estar ao meu lado ao longo de todo o mestrado.

RESUMO

Neste trabalho, foi realizado o crescimento de nanotubos de carbono pela técnica de deposição química a vapor (CVD) térmica catalítica, utilizando-se filmes finos de níquel como material catalisador, gás metano (CH_4) como fonte de hidrocarboneto e nitrogênio (N_2) como gás de arraste. Amostras processadas sobre filmes de Ni de 15 nm de espessura, depositados sobre substrato de óxido de silício (SiO_2), com temperatura de processo de 900 °C e tempo de 15 minutos promoveram uma maior densidade de síntese de nanotubos de carbono, utilizando-se um fluxo na proporção de 2 partes de N_2 para 1 parte de CH_4 . Comprovou-se sua síntese através da visualização de sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), além da extração de seu espectro característico por espectroscopia Raman e espectroscopia de dispersão de raio-X (EDS). Em um segundo estudo, depositaram-se sobre substratos de vidro filmes transparentes e condutores (TCF) à base de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) comerciais, pela técnica de *dip coating*. Para isso, realizou-se a dispersão dos nanotubos sob diversas concentrações em água deionizada (DI) com o auxílio do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS), com posterior funcionalização através do ataque químico por ácido nítrico (HNO_3), visando sua aplicação na fabricação de células solares. Foram utilizados os equipamento de quatro pontas e curva corrente x tensão (IV) para caracterização elétrica, transmitância por espectrofotometria para caracterização óptica, SEM para a visualização de sua morfologia e espectroscopia Raman para a análise química de suas estruturas. Valores de resistência de folha de $2 \times 10^5 \Omega/\square$ e transmitância de 65% foram obtidos nas amostras mais concentradas, com 0,2 mg de nanotubos por ml de água DI. Uma etapa de limpeza em água DI pós deposição foi feita para remoção do excesso de surfactante presente no filme, o que prejudica tanto as características elétricas e ópticas, por ser um dielétrico e não ser transparente. Essa limpeza melhorou o valor de transmitância, porém aumentou a resistência de folha, devido à remoção parcial dos nanotubos presentes no filme, interrompendo em certos pontos a malha que promovia a passagem de corrente elétrica. O ataque químico por HNO_3 promoveu a criação de algumas quebras na estrutura do carbono, o que é verificado pelo aumento da banda D, característico da presença de defeitos.

Palavras-chave: Nanotubo de carbono. Filme transparente e condutor. Deposição química a vapor.

ABSTRACT

In this work, the growth of CNTs was investigated, using chemical vapor deposition (CVD) thermal catalytic technique, carried out by utilizing thin films of nickel as catalyst material, methane (CH_4) as hydrocarbon source and nitrogen (N_2) as carrier gas. Samples processed onto 15 nm thick Ni films, deposited on silicon oxide (SiO_2) substrates, at a temperature of 900 °C for 15 minutes, promoted a higher density of carbon nanotubes, using a gas mixture at the ratio of 2 parts of N_2 and 1 part of CH_4 . This was verified by analysing the nanotubes morphology by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electronic microscopy (TEM) and by the extraction of its characteristic spectrum by Raman spectroscopy and energy dispersive spectroscopy (EDS). In a second study, transparent conductive films (TCF) based on commercial multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were deposited on glass substrates by the dip coating technique. To do so, carbon nanotubes (CNTs) with different concentrations were dispersed in deionized water (DI) with the addition of the surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS), and subsequent functionalization through chemical attack by nitric acid (HNO_3), aiming their application in solar cell fabrication. The four point probe equipment and current x voltage curve (IV) was used for electrical characterization, transmittance for optical characterization, SEM to visualize their morphology and Raman spectroscopy for chemical analysis of their structures. Sheet resistance values of $2 \times 10^5 \Omega/\square$ and transmittance of 65% were obtained in the most concentrated samples, with 0.2 mg per ml of nanotubes in deionized water (DI). A cleaning stage in DI water after deposition was taken for removal of surfactant excess in the film, which harms both the electrical and optical characteristics, as it is a dielectric and not transparent. This cleaning improved the transmittance value, but increased the sheet resistance due to partial removal of the nanotubes in the film, interrupting at certain points the mesh of CNTs that promoted the passage of electric current. The chemical attack by HNO_3 promoted the functionalization by creating some breaks in the carbon structure, which is checked by the observation of the increasing in D band, which is characteristic of defects.

Keywords: Carbon nanotubes. Transparent conductive films. Chemical vapor deposition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema da estrutura molecular de um a) SWCNT e b) MWCNT.....	15
Figura 1.2 - Estruturas do tipo a) armchair, b) zig zag e c) quiral.....	16
Figura 1.3 - modelo de crescimento tip-growth.	18
Figura 1.4 - Modelo de crescimento base-growth.	18
Figura 1.5 - Esquema do crescimento das CNCs.	20
Figura 1.6 - Mecanismo de crescimento do nanofio metálico.....	21
Figura 1.7 – Diversas formas de interação entre o surfactante e o CNT.....	23
Figura 3.1 - Desenho esquemático do forno KOKUSAI.	25
Figura 3.2 – Gráfico do perfil de temperatura do forno KOKUSAI.	26
Figura 3.3 - Esquema do sistema massa-mola atômica.	27
Figura 3.4 - Banda de energia para a interação da radiação e a matéria.	28
Figura 3.5 - Esquema de funcionamento de um microscópio confocal.....	29
Figura 3.6 - Esquema de funcionamento de um microscópio confocal.....	30
Figura 3.7 - Modos vibracionais do a) RBM e b) banda G.	32
Figura 3.8 - Espectro Raman típico dos CNTs.....	33
Figura 3.9 - Espectros Raman de estruturas a base de carbono.....	33
Figura 3.10 - Esquema de funcionamento de um SEM.....	34
Figura 3.11 - Esquema da disposição usual das bobinas defletoras de feixe de elétrons.....	35
Figura 3.12 - Sistema de detecção de sinais de um SEM.....	35
Figura 3.13 - Montagem padrão de um sistema de EDS.....	37
Figura 3.14 - Distribuição de eletrodos em um medidor Quatro Pontas.	37
Figura 3.15 - Curva IxV resistiva.	39
Figura 3.16 - Desenho esquemático do sinal captado.	40
Figura 5.1 - Desenho esquemático da disposição dos eletrodos.	45
Figura 5.2 - Gráfico IxV das 5 melhores amostras de 0,05 mg/ml de MWCNT a) como depositado e b) após limpeza em água DI.	45
Figura 5.3 - Gráfico IxV das 5 melhores amostras de 0,1 mg/ml de MWCNT a) como depositado e b) após limpeza em água DI.	46
Figura 5.4- Gráfico IxV das 5 melhores amostras de 0,2 mg/ml de MWCNT a) como depositado e b) após limpeza em água DI.	46
Figura 5.5 - Espectro da transmitância das 5 melhores amostras de 0,05 mg/ml de MWCNT a) como depositado e b) após limpeza em água DI.	47

Figura 5.6 - Espectro da transmitância das 5 melhores amostras de 0,1 mg/ml de MWCNT a) como depositado e b) após limpeza em água DI.	48
Figura 5.7- Espectro da transmitância das 5 melhores amostras de 0,2 mg/ml de MWCNT a) como depositado e b) após limpeza em água DI.	48
Figura 5.8 - Resultados de resistência de folha e transmitância obtidos até 2011.	49
Figura 5.9 - Espectro Raman do vidro de microscopia.	50
Figura 5.10 - Vista de topo da amostra, com aumento de 50x.	50
Figura 5.11 - Espectro Raman do MWCNT.....	51
Figura 5.12 - Distribuição de intensidade a) para a banda D e b) banda G.....	51
Figura 5.13: espectro Raman da amostra de 0,05 mg/ml de MWCNT, sob diversas condições.	52
Figura 5.14 - Espectro Raman da amostra de 0,1 mg/ml de MWCNT, sob diversas condições.	52
Figura 5.15 - Espectro Raman da amostra de 0,2 mg/ml de MWCNT, sob diversas condições.	53
Figura 5.16 - Imagens de SEM com 0,05 mg/ml de MWCNT (a,b,c) como depositado e (d,e,f) com limpeza de água DI.	54
Figura 5.17 - Imagens de SEM com 0,1 mg/ml de MWCNT (a,b,c) como depositado e (d,e,f) com limpeza de água DI.	55
Figura 5.18 - Imagens de SEM com 0,2 mg/ml de MWCNT (a,b,c) como depositado e (d,e,f) com limpeza de água DI.	55
Figura 5.19 – Etapas do processo lift-off.	57
Figura 5.20 - Imagens de SEM com diferentes ampliações.	58
Figura 5.21 - Espectro Raman da amostra de Ni fotografado por lift-off.....	59
Figura 5.22 - Imagens de SEM dos filmes de Ni de 15 nm a (a) 700 °C, (b) 900 °C e de 25 nm a (c) 700 °C e (d) 900 °C.....	60
Figura 5.23 - Parâmetros de processo das amostras da primeira etapa.	61
Figura 5.24 - Imagem de SEM da amostra de 2 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 5 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de Si.	62
Figura 5.25 - Espectro Raman da amostra de 2 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 5 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de Si.	62
Figura 5.26 - Imagem de SEM da amostra de 5 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 60 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de Si.	63

Figura 5.27 - Imagem de SEM da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 30 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO ₂ .	64
Figura 5.28 - Espectro Raman da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 30 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO ₂ .	64
Figura 5.29 - Imagem de SEM da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 900 °C, 30 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO ₂ .	65
Figura 5.30 - Espectro Raman da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 900 °C, 30 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO ₂ .	66
Figura 5.31 - Imagem de SEM da amostra de 25 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 60 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO ₂ .	66
Figura 5.32 - Espectro Raman da amostra de 25 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 60 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO ₂ .	67
Figura 5.33 - Imagem de SEM da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 30 min de processo CVD a 800 °C sobre substrato de SiO ₂ .	68
Figura 5.34 - Espectro Raman da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 30 min de processo CVD a 800 °C sobre substrato de SiO ₂ .	69
Figura 5.35 - Espectro Raman da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 30 min de processo CVD a 700 °C sobre substrato de SiO ₂ .	69
Figura 5.36: imagem de SEM da amostra de 10 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 30 min de processo CVD a 800 °C sobre substrato de SiO ₂ .	70
Figura 5.37 - Espectro Raman da amostra de 10 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 30 min de processo CVD a 800 °C sobre substrato de SiO ₂ .	70
Figura 5.38 - Espectro Raman da amostra de 10 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 30 min de processo CVD a 700 °C sobre substrato de SiO ₂ .	71
Figura 5.39 - Parâmetros de processo das amostras da segunda etapa.	72
Figura 5.40 - Imagem de SEM da amostra de 2 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 15 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO ₂ .	73
Figura 5.41 - Espectro Raman da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 15 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO ₂ .	73
Figura 5.42 - Imagem de SEM da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 15 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO ₂ .	74
Figura 5.43 - Espectro Raman da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 15 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO ₂ .	74

Figura 5.44 - Imagem de SEM da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 15 min de processo CVD a 800 °C sobre substrato de SiO ₂ .	75
Figura 5.45 - Espectro Raman da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 15 min de processo CVD a 800 °C sobre substrato de SiO ₂ .	76
Figura 5.46 - Imagem de SEM da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 15 min de processo CVD a 700 °C sobre substrato de SiO ₂ .	76
Figura 5.47 - Espectro Raman da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 15 min de processo CVD a 700 °C sobre substrato de SiO ₂ .	77
Figura 5.48 - Imagens de SEM das amostras de 15 nm de Ni sob diferentes parâmetros.	78
Figura 5.49 - Imagem de SEM de nanoestruturas de carbono com as medidas EDS.	79
Figura 5.50 - Imagem de SEM de um CNT com as medidas EDS.	80
Figura 5.51 - Imagem de SEM de uma nanocápsulas de carbono com as medidas EDS.	81
Figura 5.52 - Imagem de SEM de amostras de 15 nm de Ni, processadas com mistura gasosa de a) hidrogênio, metano e nitrogênio e b) metano e hidrogênio.	82
Figura 5.53 - Espectro Raman da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 60 min de processo CVD a 900 °C com H ₂ na mistura gasosa, sobre substrato de SiO ₂ .	82
Figura 5.54 - Imagens de TEM de uma nanocápsula de carbono.	83
Figura 5.55 - Imagens de TEM de um CNT.	84

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CNC	Nanocápsula de Carbono (<i>Carbon Nanocapsule</i>)
CNT	Nanotubo de Carbono (<i>Carbon Nanotube</i>)
CVD	Deposição Química a Vapor (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
DI	Água Deionizada
EB	Feixe de Elétrons (<i>Electron Beam</i>)
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raio-X (<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>)
ITO	Óxido de Índio dopado com Estanho (<i>Indium Tin Oxide</i>)
IV	Curva Corrente x Tensão
MWCNT	Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas (<i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i>)
sccm	Centímetro Cúbico Padrão por Minuto (<i>Standard Cubic Centimeter per Minute</i>)
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio (<i>Sodium Dodecil Sulfate</i>)
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>Scanning Electronic Microscopy</i>)
SWCNT	Nanotubo de Carbono de Parede Simples (<i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i>)
TCF	Filmes Transparentes e Condutores (<i>Transparent Conductive Film</i>)
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (<i>Transmission Electronic Microscopy</i>)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Conceitos de nanotubos de carbono.....	15
1.2. Crescimento por CVD térmico	16
1.2.1. Síntese de nanotubos de carbono.....	17
1.2.2. Síntese de nanocápsulas de carbono com núcleo metálico.....	19
1.2.3. Síntese de nanofios metálicos encapsulados com carbono.....	20
1.3. Produção de filmes finos à base de CNT	21
2. OBJETIVOS	24
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	25
3.1. Forno para Tratamento Térmico e CVD.....	25
3.2. Técnicas de caracterização de CNT.....	26
3.2.1. Espectroscopia Raman – conceitos básicos.....	26
3.2.2. Microscopia Raman Confocal	28
3.2.3. Espectroscopia Raman para nanotubos de carbono.....	31
3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	33
3.2.5. Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raio-X (EDS)	36
3.3. Caracterização de filmes finos de CNT	37
3.3.1. Medida de Quatro Pontas	37
3.3.2. Curva Corrente x Tensão.....	39
3.3.3. Transmitância por Espectrofotometria na região do visível.....	39
4. METODOLOGIA.....	41
4.1. Produção de filmes finos.....	41
4.2. Crescimento de Nanotubos de Carbono.....	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1. Filmes de MWCNT	44
5.1.1. Resistência de folha	44
5.1.2. Transmitância	47
5.1.3. Espectroscopia Raman.....	49
5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura	53
5.2. Crescimento de CNT	56
5.2.1. Verificação da eficiência catalítica do Níquel.....	56

5.2.2.	Tratamento Térmico do filme de níquel	60
5.2.3.	Amostras do primeiro grupo.....	61
5.2.4.	Amostras do segundo grupo	71
5.2.5.	Espectroscopia por dispersão de Raio-X (EDS).....	79
5.2.6.	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	81
6.	CONCLUSÕES	85
7.	BIBLIOGRAFIA.....	87

1. INTRODUÇÃO

Desde sua descoberta em 1991 por Iijima, os nanotubos de carbono (CNT) tem-se constituído num material de grande interesse de pesquisa na atual era da nanotecnologia. Existe uma grande expectativa na aplicação desse novo material em diversas áreas, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas e químicas, sendo dezenas de vezes mais resistente que o aço, porém mais leve, suporta uma densidade de corrente elétrica cerca de mil vezes maior que o cobre e possui estabilidade térmica até 3700 °C.

No referente à sua produção, existem diversas técnicas utilizadas atualmente, dentre as quais destacam-se: descarga por arco, que envolve a evaporação de eletrodos de grafite pela passagem de corrente de grande intensidade e posterior reestruturação dos átomos de carbono na forma de CNTs; *laser ablation*, onde há a sublimação pontual de um bloco de grafite pela incidência de um laser de alta potência; e deposição química a vapor (CVD), uma das mais difundidas na obtenção dos CNTs, devido fundamentalmente à sua fácil implementação e baixo custo.

As possíveis aplicações desse novo material envolvem a fabricação de displays, transistores, sensores, capacitores de alta potência, armazenamento de energia, filtros moleculares e a produção de filmes transparentes e condutores (TCF) à base de CNTs, visando o seu uso em células solares, painéis, OLEDs, etc, devido à sua alta condutividade, alta transparência, estabilidade química e resistência mecânica.

Neste trabalho, será estudada a obtenção de nanotubos de carbono utilizando a técnica de deposição química a vapor, analisando os principais parâmetros de processo relacionados a esta técnica, e uma aplicação do material na fabricação de TCFs à base de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), sendo estes uma possível alternativa ao uso do óxido de índio dopado com estanho (ITO), que é o material mais usual na tecnologia atual, possuindo alta transparência na região do espectro visível e baixa resistividade. Porém, é um material que envolve grandes custos de equipamento para a sua produção, além de ser mecanicamente frágil e requerer alta temperatura na sua produção inviabilizando assim aplicações com substratos poliméricos.

1.1. Conceitos de nanotubos de carbono

Um nanotubo de carbono (CNT) é idealmente uma estrutura tubular constituída por uma folha de grafeno enrolada, fechada em sua extremidade com meia molécula de fulereno, apresentando um diâmetro de alguns nanômetros e comprimento na ordem de micrômetros (FERREIRA, 2009; KUMAR, 2010). Podem existir na forma de nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), que consistem de diversos nanotubos concêntricos, possuindo uma distância de 0,34 nm entre as camadas de grafeno (NARAGHI, 2011). Este material é muito estudado na tecnologia atual em função de suas extraordinárias propriedades físicas e químicas, como elevada dureza, resistência mecânica e condutividade elétrica (KUMAR, 2010).

Figura 1.1 - Esquema da estrutura molecular de um a) SWCNT e b) MWCNT.

Fonte: Ferreira (2009).

Dependendo do ângulo como a folha de grafeno é enrolado sobre seu eixo, este material possui 3 denominações, conforme visto na Figura 1.2: estrutura *armchair*, apresentando propriedades metálicas; estrutura *zig zag*, apresentando propriedades semicondutoras; ou estrutura *quiral*.

Figura 1.2 - Estruturas do tipo a) armchair, b) zig zag e c) quiral.

Fonte: Scarselli (2012).

As técnicas utilizadas para o crescimento dos CNTs podem ser físicas, com a aplicação de altas energias para a ejeção e reestruturação do carbono, como a descarga por arco, ou químicas, onde há a decomposição de uma fonte de hidrocarboneto em um material catalisador, como o CVD (MOISALA, 2003).

1.2. Crescimento por CVD térmico

A técnica por deposição física a vapor é a mais utilizada atualmente na obtenção de CNTs, devido, entre outros fatores, ao seu baixo custo de implementação e alta produtividade.

De forma geral, este tipo de processo consiste na passagem de um fluxo de hidrocarbonetos na forma de vapor (de 15 a 45 minutos) por um forno aquecido (de 600 a 1200 °C), utilizando um material catalisador depositado sobre um substrato de forma a favorecer a decomposição térmica do carbono sobre o mesmo (KUMAR, 2010, 2011).

O CVD térmico é a técnica mais simples das utilizadas a pressão atmosférica e relativamente à baixa temperatura, em comparação, como por exemplo, a técnica de descarga por arco em eletrodos de grafite, de aproximadamente 4000 °C (KUMAR, 2011). Este processo propicia a formação de diversas estruturas à base de carbono, como SWCNT, MWCNT, nanofibras de carbono e nanocápsulas de carbono (CNC) (NARKIEWICZ, 2010; ZIEBRO, 2009), além do carbono amorfo (MOISALA, 2003). SWCNTs fabricados por esta técnica apresentam uma maior cristalinidade em relação aos produzidos por descarga por arco

ou laser, o que não acontece com os MWCNTs, que apresentam cristalinidade inferior. Além disso, possui uma maior taxa de produção e pureza (KUMAR, 2010, 2011).

Esta técnica permite uma grande flexibilidade nos parâmetros de processo. A fonte de hidrocarbonetos pode ser na fase gasosa (metano, acetileno), líquida (álcool, benzeno) ou sólida (cânfora, naftalina). As fontes líquidas são aquecidas fora do forno, e seu vapor é carregado por um gás de arraste inerte até o reator. No caso de materiais voláteis sólidos, estes são posicionados em uma região de menor temperatura do forno, e passam diretamente do estado sólido para o gasoso (KUMAR, 2010, 2011).

1.2.1. Síntese de nanotubos de carbono

Apesar da intensa pesquisa sobre nanotubos que vem sendo desenvolvida desde o seu descobrimento, não há ainda um consenso sobre o mecanismo de crescimento dos CNTs no processo CVD, sendo uma das hipóteses mais aceitas descrita a seguir.

A fonte de hidrocarbonetos na fase gasosa é transportada até entrar em contato com o material catalisador, na forma de nanopartículas, aquecido à temperatura ajustada no forno, sendo então decomposta em moléculas de hidrogênio, que é liberado na forma de gás, e carbono, que se dissolve no catalisador. Quando o limite de solubilidade a uma determinada temperatura é atingido, o excesso de carbono presente no catalisador é precipitado na forma de uma estrutura cilíndrica, sendo livre de defeitos e energeticamente estável. A quebra da molécula de hidrocarboneto é um processo exotérmico, que libera calor para a superfície do catalisador exposta ao fluxo, enquanto a cristalização do carbono é um processo endotérmico que absorve calor na interface catalisador/nanotubo. Este gradiente de temperatura interna da nanopartícula mantém o processo ativo. Assim o mecanismo de crescimento dos CNTs em um processo de CVD térmico com catalisador pode ser resumido em 2 casos:

- *Tip-growth*: quando há uma fraca interação substrato/catalisador, o hidrocarboneto se decompõe na superfície superior da nanopartícula, havendo então a difusão do carbono para o interior do metal. Ao se saturar o carbono, este se precipita na parte inferior, destacando o catalisador da superfície do substrato. Enquanto houver a difusão de carbono no metal, há o crescimento do CNT, até o limite onde há o recobrimento de catalisador por uma camada de excesso de carbono.

Figura 1.3 - modelo de crescimento tip-growth.

Fonte: Kumar (2010).

- *Base-growth*: acontece quando há uma forte ligação entre o catalisador e o substrato. O processo é inicialmente igual ao *tip-growth*, porém o carbono precipitado não consegue provocar o descolamento do metal, sendo então emergido da parte superior da nanopartícula, não havendo interação com o substrato. O excesso de carbono forma uma espécie de capa esférica, que é levantada com subseqüentes camadas de carbono, provenientes de sua dissolução pela lateral da partícula catalisadora.

Figura 1.4 - Modelo de crescimento base-growth.

Fonte: Kumar (2010).

A dimensão da nanopartícula utilizada como catalisador irá determinar o diâmetro do nanotubo formado. Consequentemente isso é um fator determinante para o crescimento de SWCNT, partículas com dimensões de alguns nanômetros, ou MWCNT, partículas com dimensões de algumas dezenas de nanômetros.

Em um processo utilizando-se um reator CVD, diversos parâmetros podem ser alterados de modo a se otimizar o resultado, tais como a fonte de hidrocarboneto, tempo de processo, temperatura, fluxo de gases, material catalisador, geometria do forno, etc. Os resultados obtidos nas pesquisas demonstram uma tendência de se formar MWCNT com baixas temperaturas, entre 600 e 900 °C, e SWCNT em temperaturas mais altas, entre 900 e 1200 °C. Isto indica uma necessidade de maiores energias para a obtenção dos SWCNTs, o que fica de acordo com a tendência de se obter MWCNTs mais facilmente utilizando a

maioria das fontes de hidrocarbonetos. Já os SWCNTs são obtidos com hidrocarbonetos como o metano e monóxido de carbono, que possuem estabilidade a maiores temperaturas (entre 900 e 1200 °C), enquanto fontes como o acetileno e benzeno são instáveis, formando outras estruturas compostas à base de carbono além dos CNTs.

Como material catalisador, normalmente são utilizadas nanopartículas metálicas, que promovem a quebra das moléculas de hidrocarbonetos a temperaturas mais baixas. Para se obter CNTs com maior qualidade, é desejado uma maior decomposição do hidrocarboneto no catalisador, e uma menor taxa de pirólise. Os metais mais utilizados são o ferro, níquel e cobalto, que possuem grande solubilidade e difusão do carbono a altas temperaturas (KUMAR, 2010).

1.2.2. Síntese de nanocápsulas de carbono com núcleo metálico

Este é um novo tipo de material utilizado principalmente na pesquisa de nanomateriais ferromagnéticos, como o ferro, níquel e cobalto, nas áreas de fluidos magnéticos e medicina.

Devido à escala manométrica desses metais, eles possuem alta área superficial e reatividade, o que acarreta em uma taxa de oxidação e degradação elevada, e uma tendência de formar grãos maiores devido à sua aglomeração. Isso pode ser evitado depositando-se uma camada de carbono na forma de grafite em sua superfície, criando assim uma camada passivante (NARKIEWICZ, 2010; ZIEBRO, 2009).

De forma semelhante ao processo descrito no item 1.2.1., as CNCs podem ser produzidas pelo processo de CVD, porém novamente, não há um consenso sobre o seu mecanismo de crescimento.

Numa das hipóteses, descrita na Figura 1.5, o CNT é formado quando o carbono absorvido pela nanopartícula catalisadora não obtém energia suficiente provinda da temperatura do forno (aproximadamente 600 °C), ficando próximo da superfície do material. Quando há a saturação do carbono, esse se precipita de forma pelicular, formando o nanotubo.

Figura 1.5 - Esquema do crescimento das CNCs.

Fonte: Ziebro (2009).

No caso das nanocápsulas, um aumento na temperatura (de 650 a 750 °C) promove uma maior difusão de carbono para o interior do material catalisador, obtendo uma distribuição mais homogênea ao longo de seu volume. No momento em que atinge o limite de solubilidade de carbono, há a criação das camadas de carbono sólido sobre toda a superfície do metal, encapsulando-o (ZIEBRO, 2009).

Em outra hipótese, CNCs são formados a baixas temperaturas, de 400 a 600 °C, através da decomposição do metano na superfície do metal, gerando um átomo de carbono absorvido e 2 moléculas de hidrogênio, que causa a redução do óxido metálico e dando continuidade ao efeito catalítico. Utilizando-se temperaturas mais altas, de 650 °C, há a formação de CNTs, onde o aumento de energia fornecida provoca o crescimento de filmes de grafeno na direção tangencial da partícula catalisadora, camada por camada, gerando MWCNTs (LU, 2010).

1.2.3. Síntese de nanofios metálicos encapsulados com carbono

De forma parecida com a descrita no item anterior, no processo CVD, há também uma variação do nanotubo de carbono, que em vez de um tubo oco, fica preenchido com o metal utilizado como material catalisador, sendo sua geometria alterada para a forma de um nanofio. Novamente devido às propriedades magnéticas de nanomateriais metálicos como Fe, Ni e Co, são materiais de interesse nas áreas de gravação magnética e sensores (LI, 2008).

Figura 1.6 - Mecanismo de crescimento do nanofio metálico.

Fonte: Li, 2008.

Como nos processos descritos anteriormente, há a dissociação da molécula de hidrocarboneto na superfície da nanopartícula catalisadora, seguida da difusão de átomos de carbono. Ao se atingir o limite de solubilidade, ocorre a precipitação dos átomos de carbono na fase sólida. Devido às dimensões nanométricas do Ni, é descrito uma diminuição da temperatura necessária para a sua fusão, no caso de 1314 °C. Sendo assim, mesmo durante um processo CVD a 600 °C, há a possibilidade de fusão e aglomeração das partículas catalisadoras e, em processos lentos, o molde do metal no interior do nanotubo de carbono.

1.3. Produção de filmes finos à base de CNT

Filmes finos transparentes e condutores à base de nanotubos de carbono podem ser produzidos depositando-se CNTs sobre substratos isolantes e transparentes por diversas técnicas, a se destacar:

- filtração a vácuo;
- *spray coating*;
- *dip coating*;

Nesses tipos de processo, é necessária a preparação dos CNTs em solução aquosa, visando sua posterior deposição.

Além disso, também pode-se realizar o crescimento direto dos CNTs em substrato transparente, como o quartzo, utilizando a técnica de CVD, descrita no item 1.2. Como os nanotubos podem alcançar comprimentos de alguns milímetros, é possível se obter filmes com alta percolação, mesmo com uma baixa concentração de CNTs. Porém, no processo de crescimento, há a deposição de outros sub produtos na reação, que prejudicam as propriedades óticas e elétricas, resultando em resultados finais comparáveis a filmes depositados pós crescimento (ANDRADE, 2007; LIU, 2012).

O processo de filtração a vácuo possui a limitação do tamanho final da amostra, que irá depender do diâmetro do filtro utilizado, além de ser necessária mais uma etapa de processo, para a transferência do filme. A técnica de *spray coating* permite a deposição em amostras com grandes áreas, porém sendo difícil se obter uniformidade ao longo do filme.

Amostras produzidas por *dip coating* fornecem uma rede de CNTs com boa uniformidade em grandes áreas, através da imersão e retirada do substrato em uma solução contendo nanotubos de carbono, fornecendo os melhores resultados em termos de resistência de folha, comparado com os demais processos (ANDRADE, 2007; Liu, 2012).

Independente da técnica utilizada, a relação da condutividade pela transparência é um ponto chave na produção desse material, já que uma maior concentração de CNT no filme provoca um aumento da condutividade e uma diminuição em sua transmitância. Uma rede de CNTs uniformemente depositada sobre o substrato é desejada, criando-se assim uma malha por onde os elétrons serão transportados. Estas características podem ser alteradas na técnica de *dip coating*, modificando-se: a quantidade de camadas depositadas no processo, a concentração de CNTs na solução e a velocidade de retirada do substrato da solução (JANG, 2010).

Nesse tipo de deposição, é necessário o uso de um surfactante, que auxilia na dispersão dos nanotubos de carbono em solução aquosa (ANDRADE, 2007), sendo o dodecil sulfato de sódio (SDS) um dos mais utilizados. Esse material consiste em uma cadeia de átomos que possui 2 extremidades distintas; uma cauda hidrofóbica, que irá ser adsorvida na superfície dos CNTs; e uma cabeça hidrofílica, que irá se ligar a uma molécula de água (VAISMAN, 2006).

Figura 1.7 – Diversas formas de interação entre o surfactante e os CNT.

Fonte: Vaisman, 2006.

Outro parâmetro de processo que pode ser alterado para se melhorar o material obtido é o substrato. Através do tratamento por plasma de O_2 , pode-se aumentar a molhabilidade do vidro, além de mudanças na rugosidade do mesmo. Propriedades dos nanotubos, como o número de paredes, técnica de obtenção, morfologia superficial do filme e tratamentos pós-deposição afetam as características opto eletrônicas do material.

2. OBJETIVOS

O objetivo fundamental deste trabalho é a produção de filmes finos condutores transparentes à base de MWCNTs e a produção de CNT pela técnica de CVD.

Este trabalho está dividido em 2 partes: na primeira fase, serão produzidos filmes transparentes e condutores através de nanotubos de carbono comerciais de paredes múltiplas (MWCNT), através da técnica de *dip coating*.

Na segunda fase, realizamos o crescimento de nanotubos de parede simples (SWCNT) e múltipla pela técnica de deposição química a vapor (CVD) térmica catalítica, realizando ajustes nos parâmetros de processo e observando as alterações no resultado final do material.

A importância deste trabalho se dá por ser um material inédito a ser estudado dentro do Grupo de Novos Materiais e Dispositivos (GNMD), desde sua fabricação até suas aplicações.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

A seguir serão descritos os equipamentos utilizados para a produção e caracterização das amostras estudadas.

3.1. Forno para Tratamento Térmico e CVD

Para o tratamento térmico dos filmes catalisadores e o crescimento dos CNTs foi utilizado um forno de aquecimento por resistências revestido em cerâmica refratária (*Kokusai – Tokyo Japan*, pertencente ao Grupo de Novos Materiais e Dispositivos do Laboratório de Micro Eletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), provido de um tubo de quartzo de 2 polegadas de diâmetro e 70 cm de comprimento.

O tratamento térmico é realizado a pressão atmosférica, com fluxo de nitrogênio (N_2 – White Martins 99,999% de pureza mínima) como gás inerte. O crescimento dos CNTs também é feito em pressão atmosférica, com a inserção de metano (CH_4 – White Martins 99,995% de pureza mínima) como fonte precursora de carbono, e o N_2 como gás de arraste. Os fluxos utilizados são controlados pelo uso de rotâmetros individuais para cada gás. Em todos os processos, as lâminas são posicionadas na horizontal em relação ao comprimento do tubo, na região central do tubo, onde a rampa de temperatura é mais estável.

Figura 3.1 - Desenho esquemático do forno KOKUSAI.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Esse forno é constituído de 3 zonas de aquecimento controladas separadamente pelo painel de ajuste de temperatura. Através do monitoramento de cada trecho do tubo de quartzo por um termopar em intervalos de 5 cm, é feito um perfil das curvas de temperatura em relação à distância da boca do tubo.

Figura 3.2 – Gráfico do perfil de temperatura do forno KOKUSAI.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi realizada a manutenção e atualização do sistema de controle eletrônico do forno, e a construção e adaptação do sistema de gases para que o forno fosse utilizado exclusivamente para processos de deposição química a vapor.

3.2. Técnicas de caracterização de CNT

3.2.1. Espectroscopia Raman – conceitos básicos

O espectro Raman é formado com a aquisição 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 3.3:

Figura 3.3 - Esquema do sistema massa-mola atômica.

Fonte: Elaborado pelo autor.

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:

$$F = -k \cdot x \quad (1)$$

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

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2)$$

Onde:

$$m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (3)$$

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 .

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

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (4)$$

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

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:

- Rayleigh: onde a radiação é espalhada de modo elástico, possuindo a mesma energia da luz incidida $h\nu_0$;
- Stokes: nesse caso, há uma perda $\Delta\varepsilon$ na radiação espalhada ficando com energia $h\nu_0 - \Delta\varepsilon$;
- anti-Stokes: nesse caso, há um acréscimo $\Delta\varepsilon$ na radiação espalhada, ficando com energia $h\nu_0 + \Delta\varepsilon$.

Figura 3.4 - Banda de energia para a interação da radiação e a matéria.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O espalhamento elástico Rayleigh é o fenômeno de 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 $\Delta\varepsilon$ 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.

3.2.2. 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 3.5 - Esquema de funcionamento de um microscópio confocal.

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 onde não ocorra 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 3.6 - 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:

— (5)

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

— (lente x10)

— (lente x50)

3.2.3. Espectroscopia Raman para nanotubos de carbono

A caracterização de CNTs por espectroscopia Raman nos dá a possibilidade de se 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.

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B \quad (6)$$

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, provocado 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 3.7 - Modos vibracionais do a) RBM e b) banda G.

Fonte: Jorio (2003).

- Banda D: nesse caso, o sinal aparece 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 3.9. 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, nos possibilita diferenciar a formação de estruturas de paredes simples e múltiplas.

Na Figura 3.8 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 com intensidades equivalentes.

Figura 3.8 - Espectro Raman típico dos CNTs.

Fonte: Costa (2008).

Os espectros correspondentes às demais variedades de estruturas estão demonstradas na Figura 3.9, como o grafeno, grafeno defeituoso, grafite pirolítico altamente orientado (HOPG), nanochifres de parede única (SWNH) e carbono amorfo.

Figura 3.9 - Espectros Raman de estruturas a base de carbono.

Fonte: Saito (2011).

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A técnica de SEM é baseada na aceleração de um feixe de elétrons em direção à superfície da amostra a ser analisada. Este feixe é gerado aplicando-se uma diferença de

potencial entre um cátodo, geralmente um filamento de tungstênio que é alimentado por uma fonte de alta tensão (entre 0,1 e 30 kV), e o ânodo. Essa diferença de potencial acelera o feixe de elétrons, que percorre uma coluna mantida a pressões na ordem de 10^{-6} Torr.

O diâmetro do feixe que chega à superfície da amostra é demasiadamente grande para permitir que sejam feitas imagens com boas resoluções. Para se melhorar isso, são utilizadas bobinas ao longo do caminho percorrido pelos elétrons, que funcionam como lentes eletrônicas, aumentando ou diminuindo o diâmetro do feixe de elétrons. Dessa forma, é possível se obter feixes de até 10 nm.

Figura 3.10 - Esquema de funcionamento de um SEM.

Fonte: Goldstein, (2003).

Após a incidência dos elétrons sobre a amostra, há uma interação e penetração em sua estrutura a uma profundidade de 1 μm , gerando-se diversos efeitos, entre eles a emissão de elétrons secundários e elétrons retro espalhados, sendo esses os principais sinais coletados pelos detectores. Essa leitura é feita ponto a ponto seguindo uma linha, sendo então feita uma nova varredura na linha abaixo da primeira, formando uma matriz de pontos coletados, montando assim a imagem da superfície da amostra. As diferentes intensidades de sinal, resultantes da interação com as estruturas presentes em cada ponto da amostra durante a varredura, nos dão a percepção de sua topografia.

Figura 3.11 - Esquema da disposição usual das bobinas defletoras de feixe de elétrons.

Fonte: Goldstein, (2003).

É possível se realizar a mudança da trajetória do feixe de elétrons utilizando-se um par de bobinas, que então promove a varredura no espaço desejado pelo operador. A taxa de ampliação obtida nessa técnica corresponde à distância L , demonstrada na Figura 3.11, percorrida sobre a amostra e a dimensão final vista no monitor do aparelho. Quanto maior for o fator de ampliação desejado, menor será o trecho percorrido L . Para isso, as bobinas são menos excitadas, provocando um menor deslocamento do feixe.

Ao se aplicar um sinal positivo no coletor, ambos os elétrons, secundários e retro espalhados, são coletados pelo detector. Com uma tensão negativa, apenas elétrons retro espalhados serão capazes de chegar ao detector.

Por essa técnica, é possível realizar a ampliação de centenas de milhares de vezes, possibilitando a visualização de estruturas de alguns nanômetros, o que é essencial para o estudo de CNTs, cujos diâmetros podem ser até da ordem de 1 nm no caso de SWCNT.

Figura 3.12 - Sistema de detecção de sinais de um SEM.

Fonte: Goldstein, (2003).

Neste trabalho, foram utilizados microscópios do Laboratório de Sistema Integráveis da Escola Politécnica de São Paulo (*FEI, modelo NOVA NANOSEM 400*) e do Brazilian Nanotechnology National Laboratory do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (*SEM-FEG HR (FEI Inspect)*).

3.2.5. Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raio-X (EDS)

Esta técnica se baseia na aquisição de uma distribuição de sinais de Raio-X, gerados após a incidência de um feixe de elétrons na amostra, sendo estes captados por um detector de estado sólido *lithium-drifted silicon* Si(Li), montado em um SEM. Este medidor permite a leitura de Raio-X com energias entre 0,2 e 12 keV.

Em uma rede de silício intrínseco, ao se aplicar um campo elétrico, não haverá condução de corrente a menos que haja a absorção de energia externa, permitindo a promoção de um elétron da camada de valência à camada de condução. Sendo assim, este dispositivo se comporta como um detector de radiação.

Caso o Si seja dopado, tanto tipo N como tipo P, haverá a passagem de corrente na presença de um campo elétrico, o que impossibilita seu uso como um detector, já que o sinal emitido pela incidência do Raio-X seria sobreposto pela corrente já percorrida pela aplicação do campo elétrico.

Um modo de se obter um detector com características intrínsecas foi desenvolvido por Pell (1960), que consiste na deposição e difusão de um filme de lítio (material do tipo N) sobre um substrato de Si tipo P, gerando uma junção P-N. Ao se polarizar reversamente, uma região de característica intrínseca é criada. É necessária a refrigeração deste dispositivo com nitrogênio líquido, já que o Li possui mobilidade à temperatura ambiente, o que também causaria leituras incorretas.

O modo de funcionamento dessa técnica está ilustrado na Figura 3.13. Fótons de Raio-X emitidos pela amostra após a incidência do feixe de elétrons são captados pelo detector de Si(Li), que é mantido sob refrigeração de nitrogênio líquido. Esses fótons provocam a ejeção de um fotoelétron, que determina a formação de um par elétron-lacuna, que é convertido em um sinal de tensão e amplificado. Os dados são então processados por um computador, organizando os sinais na forma de um histograma.

Figura 3.13 - Montagem padrão de um sistema de EDS.

Fonte: Goldstein, (2003).

O microscópio utilizado pertence ao Brazilian Nanotechnology National Laboratory do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (*SEM-FEG HR (FEI Inspect)*).

3.3.Caracterização de filmes finos de CNT

3.3.1. Medida de Quatro Pontas

Nesse método de ensaio elétrico, quatro eletrodos são distribuídos linearmente sobre uma superfície, de modo a se injetar uma corrente I nos dois eletrodos externos (1 e 4), fazendo-se a medida da queda de tensão V nos eletrodos centrais (2 e 3), conforme Figura 3.14:

Figura 3.14 - Distribuição de eletrodos em um medidor Quatro Pontas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Essa técnica nos permite realizar medidas de resistividade e resistência de folha em filmes finos, usualmente utilizados em micro eletrônica, de modo simples, sendo necessário somente pressionar os eletrodos sobre a amostra, o que pode provocar danos mecânicos (OKA, 2000).

No caso das distâncias (S) entre os eletrodos serem iguais ($S_1=S_2=S_3$) a resistividade ρ (Ωm) do material será dada por:

$$\rho = 2. \pi. S. \left(\frac{V}{I} \right) \quad (7)$$

Onde V e I são a tensão e a corrente fornecidas pelo equipamento, respectivamente.

No caso do estudo de filmes finos, utilizamos a medida de resistência de folha R_s ($\Omega/\square$) do material, dada por:

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (8)$$

Onde t é a espessura do filme a ser estudado. A relação da resistência R e a resistência de folha pode ser calculada pela equação (9):

$$R = R_s. \frac{l}{w} \quad (9)$$

Sendo l o comprimento e W a largura do filme analisado. A resistência de folha é a resistência de um dado material com medidas geométricas padrão.

As dimensões das amostras usualmente estudadas por esta técnica normalmente são pequenas, tanto em espessura quanto em área, sendo necessárias algumas correções de fatores dependendo da espessura da amostra, efeito de borda e posicionamento dos eletrodos na amostra. A temperatura na hora da medição também pode afetar o comportamento da amostra, além de eventuais mudanças no espaçamento entre os eletrodos (GUTIÉRREZ, 2002).

Neste trabalho, foi utilizado o modelo *Veeco FPP-100 Four Point Probe System FPP100*, do Laboratório de Micro Eletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

3.3.2. Curva Corrente x Tensão

Essa é uma técnica muito utilizada na caracterização de capacitores MOS e células solares, onde é feita a leitura da corrente resultante da aplicação de uma diferença de potencial em seus terminais. Essa tensão é elevada em uma rampa em intervalos de tempo determinados, fornecendo assim um gráfico da corrente pela tensão.

Figura 3.15 - Curva IxV resistiva.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Onde podemos extrair o valor da resistência do material através da Lei de Ohm:

$$R = \frac{V}{i} \quad (10)$$

Para realizar esse ensaio, utilizamos um analisador de parâmetros semicondutores (*Hewlett Packard, HP 4145B*) do Laboratório de Micro Eletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, cujos resultados foram extraídos através de um programa elaborado com a ferramenta de computador *LabView*.

3.3.3. Transmitância por Espectrofotometria na região do visível

Esta técnica é baseada na interação que uma onda eletromagnética sofre ao atravessar uma amostra, interagindo com a matéria nela presente, podendo ocorrer dois fenômenos, a reflexão (I_r) e a absorção (I_a), o que irá provocar uma atenuação na intensidade do feixe transmitido (I_t) em relação à intensidade inicial gerada pela fonte (I_0), sendo:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t \quad (11)$$

A fonte de radiação varia na faixa do espectro que engloba o infra-vermelho (>760 nm), o visível (entre 400 e 760 nm) e o ultra-violeta (<400 nm), sendo os 2 últimos os mais importantes (JEFFERY, 1989).

A medição da intensidade usada nos cálculos para se obter os valores de transmitância do filme se dá em dois momentos: antes da amostra (I_0) e após a passagem pela amostra (I_t), para cada comprimento de onda utilizado:

Figura 3.16 - Desenho esquemático do sinal captado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O cálculo da transmitância em porcentagem será dado pela relação (SKOOG, 2007):

$$\%T = \frac{I_t}{I_0} \cdot 100\% \quad (12)$$

O Espectrofotômetro UV-VISIBLE (*Shimadzu, model UV-1650PC*) utilizado pertence ao Grupo de Eletrônica Molecular do Laboratório de Micro Eletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Este aparelho permite traçar uma linha de base (*baseline*) do material utilizado como substrato, no caso vidro comum, e subtrair esse valor na curva, obtendo-se assim a transmitância apenas do filme.

4. METODOLOGIA

4.1. Produção de filmes finos

Filmes finos contendo nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) (*Chengdu Organic Chemicals CO. Ltd*), com pureza de 95%, diâmetro externo de 8 a 15 nm, diâmetro interno de 3 a 5 nm e 50 µm de comprimento foram depositados sobre vidro, através da técnica de *dip coating*, utilizando uma solução de CNT em água deionizada (18MΩcm).

Os substratos de vidro foram limpos utilizando limpeza piranha tradicional, através da imersão das lâminas em solução de H₂SO₄/H₂O₂ (3:1) a uma temperatura de 105 °C no ultrassom por 15 minutos, seguido de imersão em álcool isopropílico a 80 °C por 10 minutos, e secagem com jato de nitrogênio. Também foi realizado um tratamento com plasma de O₂, com fluxo de oxigênio de 50 sccm, potência de 100 W, e pressão de 100 mTorr por 10 minutos, de forma a se criar uma superfície hidrofílica no vidro.

Para promover a dispersão dos nanotubos sob maiores concentrações em solução aquosa, sem causar modificações químicas na superfície dos CNTs, é utilizado um surfactante, cuja estrutura permite que uma extremidade de sua molécula, hidrofílica, seja atraída a uma molécula de água, e a outra, hidrofóbica, seja adsorvida na superfície do nanotubo (GOAK, 2011). Neste trabalho, foi utilizado dodecil sulfato de sódio (SDS) (*Sigma Aldrich*), com 95% de pureza, como agente surfactante. A solução então levada ao ultrassom (*Branson, Model B2510RMT*) a uma frequência de 42 kHz e potência de 230 W por 30 minutos.

As características elétricas dos filmes foram obtidas pela análise da curva Corrente x Tensão utilizando o equipamento HP 4145B, com os dados obtidos via interface de computador utilizando o programa *LabView*, que foi medida com o auxílio de eletrodos de alumínio depositados pela técnica de evaporação térmica, com dimensões de 0,3 x 0,75 cm separados por 1,5 cm. A medida de transmitância foi obtida no *UV-VISIBLE* Espectrofotômetro (*Shimadzu, model UV-1650PC*), e sua topografia foi analisada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (*FEI, modelo NOVA NANOSEM 400*). Também foi realizada a análise de espectroscopia Raman (*WITEC, Confocal Raman Microscope Alpha300 R*).

Os filmes foram obtidos com 3 diferentes valores de concentração de MWCNT, variando entre 0,05; 0,1 e 0,2 miligramas por mililitro de água DI. Usou-se também 1% em

peso de SDS. Foi realizado o tratamento por plasma de O_2 nas lâminas de vidro de modo a se obter uma camada hidrofílica na superfície da mesma.

Para a deposição do filme, foi realizado o *dip coating*, que consiste na imersão e retirada do substrato na solução, seguida de uma secagem da lâmina em *hot plate* a 100 °C. Esse processo foi repetido 15 vezes. Ao término da deposição, foi feita uma secagem final por 30 minutos a 100 °C. De modo a se comparar o efeito do surfactante residual no filme, também foi realizado um banho em água DI por 10 minutos, seguido de uma secagem a 100 °C também por 30 minutos. O excesso de surfactante no filme provoca um aumento da resistência de folha, devido a sua característica dielétrica, interrompendo as conexões entre os nanotubos (ANDRADE, 2007; GOAK, 2011).

Também foi realizado o tratamento químico por ácido nítrico (HNO_3) por 30 minutos, seguido de limpeza em água DI por mais 10 minutos, sendo então feita a secagem em *hot plate* a 100 °C por 30 minutos, visando à funcionalização dos MWCNTs, através da inserção de defeitos na estrutura do carbono (LIU, 2007). Esses defeitos são importantes de modo a se criar uma ligação química entre os CNTs, melhorando a condutividade, em vez de apenas uma ligação física por contato.

4.2. Crescimento de Nanotubos de Carbono

O processo de crescimento dos CNTs foi realizado pela técnica de CVD térmica, utilizando um filme metálico como agente catalisador, no nosso caso, o níquel.

Os filmes finos de níquel (Ni) foram depositados pela técnica de Electron Beam em lâminas de silício tipo P, orientação cristalográfica 100, com medidas de 0,5 x 0,5 polegada, previamente limpas utilizando o processo de limpeza RCA padrão, e lâminas com SiO_2 (500 nm) crescido termicamente. A presença da camada de óxido de silício é importante para evitar a formação de silicetos metálicos na interface metal/silício, quando exposta a altas temperaturas (LIEHR, 1986).

Foram analisadas 5 espessuras de Ni: 2, 5, 10, 15 e 25 nm.

No primeiro experimento realizado, com o objetivo de se verificar a eficácia da ação catalisadora do filme metálico foi realizado um processo de fotolitografia no filme de Ni, utilizando o processo de *lift-off*, delimitando-se assim padrões geométricos sobre a superfície da lâmina.

Após a deposição do filme de Ni, as amostras foram armazenadas em uma câmara fechada a vácuo até o momento do início do processo, para se evitar sua degradação e deposição de contaminantes.

O processo de crescimento dos nanotubos por CVD foi dividido em 2 grupos distintos. No primeiro, foi realizado o tratamento térmico às temperaturas de 700 e 900 °C com fluxo de N₂ de 6,3 sccm por 60 minutos, em amostras de substrato de Si e SiO₂ com filme de Ni depositados de 2, 5, 10, 15 e 25 nm, de forma a se realizar a purga do tubo de quartzo, e se obter nano estruturas de níquel. Filmes finos de Ni de 1 e 3 nm de espessura tratados a uma temperatura de 700 °C por 30 minutos resultaram em nano partículas de cerca de 20 nm de diâmetro. O filme de óxido de silício foi utilizado como uma camada passivante, impedindo a difusão do níquel no substrato de silício durante o processamento a altas temperaturas (Moshkalyov, 2004).

Em seguida, iniciou-se a entrada de CH₄, com fluxo de 330 sccm por tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos, com temperaturas de 700, 800 e 900 °C.

No segundo grupo de amostras foi reduzida a quantidade de parâmetros, utilizando somente o óxido de silício como substrato e a temperatura de tratamento térmico à 700 °C. As espessuras de níquel utilizadas foram de 2, 5, 10 e 15 nm, e a temperatura de processo também foi de 700, 800 e 900 °C, com uma mistura de gases constituída de 220 sccm de N₂ e 110 sccm de CH₄ e tempo de processo de 15 minutos. Esta proporção de 2:1 é tida como a mistura que resulta em melhor eficiência na produção de nanotubos de carbono, diminuindo a chance de decomposição do metano no catalisador, permitindo uma maior confiabilidade do processo devido a uma melhor nucleação dos átomos de carbono (SIVAKUMAR, 2011).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Filmes de MWCNT

5.1.1. Resistência de folha

Nesse ensaio, utilizamos um equipamento de 4 pontas para realizar a caracterização elétrica do filme. Porém, devido às dimensões nanométricas do material e a falta de homogeneidade em sua distribuição, houve uma grande dispersão nos valores obtidos, conforme observado na Tabela 1, para uma amostra com 0,1 mg de CNT por ml de água DI e 0,5 % em peso de SDS:

Tabela 1 - Resistência de folha por ensaio de 4 pontas para a amostra de 0,1 mg/ml.

Medida	$R_{sh} (\Omega/\square)$
1	36,3k
2	15,2
3	647
4	40,7
5	26,3k

É possível se observar que em determinados pontos da amostra há trechos com alta condutividade, enquanto em outras regiões é apresentada uma resistência elevada. Isso demonstra a existência de aglomerados de nanotubos, onde há a formação de uma malha extensa o suficiente que permite a passagem de corrente elétrica entre os eletrodos do equipamento, que estão espaçados em aproximadamente 1 mm, enquanto em outros pontos essa malha é interrompida.

Para se obter uma melhor resposta do comportamento elétrico do filme ao longo do substrato, foi medida a corrente que passa por 2 eletrodos, conforme mostrado na Figura 5.1, obtendo desta forma a resistividade média do filme:

Figura 5.1 - Desenho esquemático da disposição dos eletrodos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi aplicada uma rampa de tensão partindo-se de -35 V até +35 V, sendo medido o valor da corrente correspondente. Após isso, foi realizado um ajuste linear da curva obtida, sendo então calculado o valor de resistência do filme pela equação (10), e o valor de resistência de folha utilizando-se a equação (9).

Nas figuras abaixo, estão representadas as curvas $I \times V$ dos 5 melhores valores de resistência de folha dentre as produzidas, para as diferentes concentrações de CNT, com e sem o banho final em água DI:

Figura 5.2 - Curvas $I \times V$ das 5 melhores amostras de 0,05 mg/ml de MWCNT a) como depositado e b) após limpeza em água DI.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O grupo de amostras contendo 0,05 mg/ml de MWCNT apresentou valores de resistência de folha chegando até $3,74 \times 10^6 \Omega/\square$ em um caso, sendo a maioria com resultados próximos a $9 \times 10^8 \Omega/\square$. Após a limpeza em água DI, o valor de resistência de folha mais baixo foi de $3,12 \times 10^7 \Omega/\square$.

Figura 5.3 - Curvas IxV das 5 melhores amostras de 0,1 mg/ml de MWCNT a) como depositado e b) após limpeza em água DI.

Fonte: Elaborado pelo autor.

No caso das amostras com 0,1 mg/ml de nanotubos, descritas na Figura 5.4, o menor valor da resistência de folha das amostras como depositados foi $8,57 \times 10^6 \Omega/\square$, próximo ao caso anterior, porém com uma melhor distribuição de valores, sendo mais uniforme. A limpeza em água DI, nesse caso, resultou numa melhoria da resistência de folha em uma amostra, chegando a $3,29 \times 10^5 \Omega/\square$.

Figura 5.4- Curvas IxV das 5 melhores amostras de 0,2 mg/ml de MWCNT a) como depositado e b) após limpeza em água DI.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Já o grupo de amostras produzidas com maior concentração de CNTs, 0,2 mg/ml, apresentou o menor valor de resistência de folha, tanto para as amostras como depositadas, como após a limpeza, chegando à ordem de $10^5 \Omega/\square$ em ambos os casos.

De modo geral, a limpeza das amostras provocou um aumento no valor médio da resistência de folha, provavelmente devido à remoção dos nanotubos de carbono do filme, juntamente com o excesso de surfactante. Os valores obtidos nas amostras como depositadas

apresentaram uma relação inversamente proporcional com a concentração de MWCNT na solução. Após a limpeza, houve uma aproximação entre os valores observados nos 3 grupos de amostras, sendo que os menores valores de resistência de folha foram nas amostras com 0,1 e 0,2 mg/ml de MWCNT.

5.1.2. Transmitância

De forma análoga aos resultados elétricos, foi realizada uma análise das propriedades óticas dos filmes obtidos.

Figura 5.5 - Espectro da transmitância das 5 melhores amostras de 0,05 mg/ml de MWCNT a) como depositadas e b) após limpeza em água DI.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras de 0,05 mg/ml de CNT apresentaram valores de transmitância de até 81% como depositadas, e após a limpeza em água DI, este valor chegou a 84%, devido à remoção do excesso de surfactante.

Figura 5.6 - Espectro da transmitância das 5 melhores amostras de 0,1 mg/ml de MWCNT a) como depositadas e b) após limpeza em água DI.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A solução intermediária, com 0,1 mg/ml de nanotubos, resultou em amostras como depositadas com transmitâncias similares, também havendo uma melhora após a limpeza.

Figura 5.7- Espectro da transmitância das 5 melhores amostras de 0,2 mg/ml de MWCNT a) como depositadas e b) após limpeza em água DI.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Já o grupo de amostras produzidas com maior concentração de nanotubos, 0,2 mg/ml, apresentou os menores valores de transmitância antes da limpeza, um resultado já esperado, sendo que houve uma equiparação de resultados após sua limpeza.

Em todos os casos, a limpeza com água DI provocou uma melhoria nas características ópticas das amostras, devido à remoção do excesso de surfactante presente no filme, assim como também de parte dos CNTs responsáveis da passagem da corrente elétrica.

Para efeito de comparação, são apresentados na Figura 5.8 os resultados da literatura, obtidos até o ano de 2011, sobre filmes finos a base de nanotubos de carbono e suas possíveis utilizações. As amostras utilizando MWCNTs apresentaram como melhores resultados uma resistência de folha na ordem de 10^4 a $10^5 \Omega/\square$, com transmitância próxima a 80%. No caso das amostras estudadas com 0,2 mg/ml de MWCNT, obteve-se o valor de resistência de folha de até $2 \times 10^5 \Omega/\square$ e transmitância de 85%, valores próximos aos melhores resultados obtidos até então para nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

Em estudos mais recentes, 2013, foram obtidas amostras de MWCNT depositadas por *spin coating* com tratamento pós deposição de 1 hora em HNO_3 , com resistência de folha de $450 \Omega/\square$ e transmitância de 90% (JUNG, 2013). Porém, como pôde ser observado, esses resultados ainda estão longe do objetivo do trabalho, visando a aplicação na fabricação de células solares, onde valores de resistência de folha de $10 \Omega/\square$ são necessárias.

Figura 5.8 - Resultados de resistência de folha e transmitância obtidos até 2011.

Fonte: Shin (2011).

5.1.3. Espectroscopia Raman

Inicialmente, é mostrado na Figura 5.9 o espectro Raman do vidro, utilizado como substrato. Essa medida foi realizada com laser verde (532 nm) em um ponto qualquer da lâmina. No Espectro, podemos observar a presença de 2 bandas, entre 100 e 1200 cm^{-1} , que não irão interferir na leitura das bandas características do material a ser analisado, o MWCNT, já que estas se situam acima de 1340 cm^{-1} .

Figura 5.9 - Espectro Raman do vidro de microscopia.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os filmes obtidos foram caracterizados por espectroscopia Raman, fazendo uma varredura por área na superfície da amostra. Na Figura 5.10, é mostrada a imagem da superfície de uma amostra com 0,2 mg/ml de MWCNT, como depositada. Dentro do quadrado delimitado pela linha vermelha, foi feita a aquisição do espectro Raman em uma matriz de 50 colunas e 50 linhas, totalizando 2500 espectros individuais.

Figura 5.10 - Vista de topo da amostra, com aumento de 50x.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 5.11 é mostrado o espectro Raman correspondente a um ponto da superfície analisada, onde houve a deposição do filme de nanotubos de carbono, podendo-se observar a

presença da banda D, referente a estruturas defeituosas de grafite (1336 cm^{-1}) e a banda G (1570 cm^{-1}), referentes a estruturas cristalinas de grafite, além da banda G' (2654 cm^{-1}).

Figura 5.11 - Espectro Raman do MWCNT.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Através de um comando do próprio software do micro Raman, podemos esquematizar a distribuição de intensidade das bandas desejadas, no caso as bandas G e D, em uma determinada área, como mostrado na Figura 5.12. Os pontos com maior intensidade são destacados com a cor amarela, e a ausência de sinal é representada pela cor preta:

Figura 5.12 - Distribuição de intensidade a) para a banda D e b) banda G.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A seguir, demonstra-se o efeito causado pelo ataque químico de ácido nítrico (HNO_3), visando a funcionalização dos nanotubos de carbono, nas amostras de 0,05, Figura 5.13; 0,1, Figura 5.14 e 0,2 mg/ml, Figura 5.15, de MWCNT:

Figura 5.13: espectro Raman da amostra de 0,05 mg/ml de MWCNT, sob diversas condições.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nos dados obtidos na Figura 5.13, foi possível calcular a relação I_D/I_G para as 3 condições:

- Como depositado: $893/1023 = 0,87$
- Limpeza em água DI: $1039/1041 = 1,00$
- Tratamento em HNO_3 : $788/758 = 1,04$

Figura 5.14 - Espectro Raman da amostra de 0,1 mg/ml de MWCNT, sob diversas condições.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nos dados obtidos na Figura 5.14, calculou-se a relação I_D/I_G para as 3 condições:

- Como depositado: $941/1078 = 0,87$
- Limpeza em água DI: $1101/1231 = 0,89$
- Tratamento em HNO_3 : $876/849 = 1,03$

Figura 5.15 - Espectro Raman da amostra de 0,2 mg/ml de MWCNT, sob diversas condições.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nos dados obtidos na Figura 5.15, é dada a relação I_D/I_G para as 3 condições:

- Como depositado: $942/1099 = 0,86$
- Limpeza em água DI: $969/1045 = 0,93$
- Tratamento em HNO_3 : $876/832 = 1,05$

Em todos os casos, foi observado o aumento na razão entre estruturas defeituosas do grafite (banda D) pelas estruturas organizadas (banda G), indicando uma criação de defeitos nos MWCNTs.

5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura

Foi realizada a observação da distribuição de nanotubos nos filmes de MWCNT depositados sobre os substratos de vidro pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. A análise foi feita em amostras com diferentes concentrações de nanotubos de carbono, com e sem limpeza em água DI, conforme as Figura 5.16, Figura 5.17 e Figura 5.18. Pode-se

observar a presença de aglomerados de nanotubos de carbono dispersos no filme, se tornando mais concentrados com a maior porcentagem de MWCNT presente na solução.

Figura 5.16 - Imagens de SEM com 0,05 mg/ml de MWCNT (a,b,c) como depositado e (d,e,f) com limpeza de água DI.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 5.16 (a,b,c) estão representadas as imagens de SEM das amostras com 0,05 mg/ml de MWCNT como depositadas, e nas imagens (d,e,f) após a limpeza em água DI, onde as interconexões entre os aglomerados foram parcialmente retiradas.

Figura 5.17 - Imagens de SEM com 0,1 mg/ml de MWCNT (a,b,c) como depositado e (d,e,f) com limpeza de água DI.

Fonte: Elaborado pelo autor.

De modo geral, as amostras como depositadas apresentaram uma camada de surfactante envolvendo as estruturas de nanotubos de carbono, que foram eliminadas com o limpeza em água DI, como pode ser visto na comparação da Figura 5.17 (a,d) onde já é possível identificar os nanotubos individualmente.

Figura 5.18 - Imagens de SEM com 0,2 mg/ml de MWCNT (a,b,c) como depositado e (d,e,f) com limpeza de água DI.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2. Crescimento de CNT

Conforme descrito no item 4.2, duas rotinas de trabalho foram utilizadas.

No primeiro grupo de amostras, foram utilizados substratos de Si e SiO₂, com filmes finos de Ni depositados por *Electron Beam*, com espessuras de 2, 5, 10, 15 e 25 nm. As temperaturas de tratamento térmico foram de 700 e 900 °C, e o processo de CVD foi realizado a 700, 800 e 900 °C em tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos, com fluxo de CH₄ de 330 sccm.

Após o estudo inicial, reduziu-se a quantidade de variáveis, sendo somente o SiO₂ utilizado como substrato, e a temperatura de tratamento térmico de 700 °C. As espessuras de filme de Ni foram de 2, 5, 10 e 15 nm, depositadas por EB. Foram utilizadas outras temperaturas de processo, 700, 800 e 900 °C, com fluxo de gases de 220 sccm de N₂ e 110 sccm de CH₄ e tempo de 15 minutos.

5.2.1. Verificação da eficiência catalítica do Níquel

Inicialmente, foi verificado o efeito catalítico do níquel visando o crescimento dos CNTs. Para isso, um filme de Ni foi depositado pela técnica de *Electron Beam*, com espessura de 15 nm, e fotogravado pelo processo de *lift-off*, para obter áreas de geometria pré-definida com filme de níquel depositado, sendo então a amostra submetida ao processo de CVD. O processo *lift-off* é resumido na figura a seguir:

Figura 5.19 – Etapas do processo lift-off.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na etapa 1, uma camada de fotorresiste (FR) positivo é depositada via *spin coating* sobre toda a superfície da lâmina, sendo então sensibilizada com a aplicação de luz ultravioleta em determinadas regiões, com o uso de uma máscara litográfica (etapa 2). A amostra é então submersa em uma solução reveladora própria, onde o fotorresiste sensibilizado é removido, conforme visto na etapa 3. Em seguida, o filme de níquel é depositado sobre toda a lâmina. Ao se realizar a limpeza da amostra em acetona, o FR se desprende da superfície, levando consigo a camada metálica sobre ela. Esse tipo de processo apresenta vantagens em relação à corrosão metálica para produção de padrões geométricos, pois apenas as áreas onde irá ser depositado o material entram em contato direto com o substrato, diminuindo sua contaminação e garantindo sua total remoção.

Nesse processo, foi realizado o tratamento térmico por 60 minutos a 900 °C, seguido pela etapa de CVD, com fluxo de metano de 330 sccm por 60 minutos, também a 900 °C.

As imagens de SEM permitem-nos observar uma grande área da amostra, podendo-se visualizar as áreas com padrões geométricos de Ni resultantes do processo de litografia (Figura 5.20):

Figura 5.20 - Imagens de SEM com diferentes ampliações.

Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar que só houve crescimento de nanoestruturas nas regiões com filme de níquel, demonstrando assim o efeito catalítico do Ni. A análise Raman da amostra foi feita fazendo a varredura da superfície como descrito anteriormente, a área onde foi realizada a análise é mostrada na Figura 5.21, onde a linha azul destaca a região onde a leitura foi feita e a porção mais escura corresponde à região com filme de níquel.

Figura 5.19: área delimitada na análise Raman.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dessa forma, foram produzidas 2 imagens, representando as bandas D e G:

Figura 5.20 - Representação da distribuição de intensidade para a) banda D e b) banda G.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que toda a porção com filme de Ni apresenta sinal de carbono, no entanto, não há evidências da presença de carbono sobre o substrato de Si sem Ni, comprovando assim a eficiência do Ni como catalisador no crescimento de nanoestruturas de C.

O espectro que representa o sinal obtido sobre a região da amostra com filme de Ni é mostrado na Figura 5.21, onde os picos situados entre 200 e 1000 cm^{-1} são característicos do substrato de silício, sendo possível se observar as bandas D (1345 cm^{-1}) e G (1574 cm^{-1}):

Figura 5.21 - Espectro Raman da amostra de Ni fotografado por lift-off.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.2. Tratamento Térmico do filme de níquel

Como mencionado anteriormente, antes do processo CVD é realizado um tratamento térmico de 60 min em ambiente de nitrogênio, a 700 e 900 °C, de forma a se obter nanopartículas catalisadoras e a purga do tubo de quartzo, retirando-se a presença de oxigênio.

As duas diferentes temperaturas de tratamento térmico não provocaram alterações evidentes nas dimensões das nanoestruturas de níquel, para ambas as espessuras de filme, ocorrendo a formação de nanopartículas com dimensões de até aproximadamente 80 nm, entre outras menores, propícias ao crescimento de CNTs, geradas aleatoriamente. Porém, percebe-se a formação de partículas maiores na amostra com filme depositado de 25 nm de Ni em relação ao filme de 15 nm.

Figura 5.22 - Imagens de SEM dos filmes de Ni de 15 nm a (a) 700 °C, (b) 900 °C e de 25 nm a (c) 700 °C e (d) 900 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.3. Amostras do primeiro grupo

A seguir, são apresentados os resultados das amostras com filme de níquel depositado por *Electron Beam*, tempo de tratamento térmico de 60 minutos com fluxo de nitrogênio e processadas em ambiente de metano com fluxo de 330 sccm a uma temperatura de 900 °C. Os demais parâmetros utilizados estão descritos abaixo:

Figura 5.23 - Parâmetros de processo das amostras da primeira etapa.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Após o processo CVD, as amostras foram resfriadas até uma temperatura de 500 °C em ambiente de N₂ dentro do forno, sendo então retiradas.

Não houve evidências do crescimento de nanotubos ou outras estruturas relevantes à base de carbono para as lâminas com filmes de níquel de 2 e 5 nm, independente do tipo de substrato utilizado e o tempo de processo, sendo apresentado nas Figura 5.24 e Figura 5.25 um resultado generalizado para os filmes catalisadores mais finos.

Figura 5.24 - Imagem de SEM da amostra de 2 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 5 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de Si.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se a formação de nanoestruturas de formato esférico, juntamente com outras de formato tubulares, porém curtos. Possivelmente o efeito catalítico do Ni foi interrompido no início do processo de nucleação do carbono para essa espessura de filme depositado, o que resultou nessas estruturas de formatos irregulares.

Figura 5.25 - Espectro Raman da amostra de 2 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 5 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de Si.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme visto no espectro Raman da Figura 5.25, houve um sinal de baixa intensidade na banda G, comprovando a existência do crescimento de material do tipo grafite nessa amostra.

Figura 5.26 - Imagem de SEM da amostra de 5 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 60 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de Si.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em um caso isolado obtido na amostra de Si com filme de níquel de 5 nm, houve o crescimento de diversas estruturas tubulares de diâmetro externo entre 30 e 60 nm com certo grau de alinhamento, conforme visto na Figura 5.26. Devido às dimensões reduzidas dessa área, não foi possível localizar e extrair o espectro Raman correspondente, para comprovar a presença de carbono em sua composição, não havendo evidências do sinal Raman característico do carbono ao longo da amostra.

Figura 5.27 - Imagem de SEM da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 30 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A amostra analisada utilizando-se o filme de 15 nm de níquel apresentou os melhores resultados desta série de amostras, como pode ser observado Figura 5.27, havendo a síntese de nanoestruturas tubulares com diâmetros externos de cerca de 30 nm.

Figura 5.28 - Espectro Raman da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 30 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro Raman desta amostra, mostrado na Figura 5.28 confirma a formação de estruturas do tipo grafite, havendo a presença das bandas D, G e G' características de nanotubos de carbono.

Figura 5.29 - Imagem de SEM da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 900 °C, 30 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras de 15 nm de níquel tratadas termicamente a 900 °C apresentaram resultados similares as que foram processadas a 700 °C, conforme é mostrado na Figura 5.29, porém com uma menor densidade de material depositado. No interior dos nanotubos, podem ser observados nanofios, possivelmente constituídos de Ni, o que será melhor discutido no item 5.2.5.

Figura 5.30 - Espectro Raman da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 900 °C, 30 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro da Figura 5.30 permite confirmar a presença de carbono nas estruturas, mantendo-se as bandas características.

Figura 5.31 - Imagem de SEM da amostra de 25 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 60 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O filme de níquel mais espesso desta série de amostras, 25 nm depositado sobre Si, apresentou a presença de estruturas com padrões geométricos formando ângulos de 90°. Esse material muito possivelmente são partículas de níquel que se reorganizaram em uma estrutura cristalina devido à temperatura de processo, e outras estruturas de formato esférico, recobertas com camadas de grafeno, o que pode ser verificado no espectro Raman da Figura 5.32.

Figura 5.32 - Espectro Raman da amostra de 25 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 60 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Concluindo, para as amostras da primeira etapa, obtidas com o fluxo de metano de 330 sccm e a 900 °C, os melhores resultados foram obtidos no filme de 15 nm de níquel, para ambas temperaturas de tratamento térmico sobre substrato de óxido de silício, proporcionando a criação de nanotubos e nanocápsulas de carbono.

Os filmes mais finos, de 2 e 5 nm, cujos resultados esperados seriam os mais promissores devido às menores dimensões das nanopartículas criadas na etapa de tratamento térmico não foram capazes de promover o efeito catalítico desejado, formando estruturas que aparentemente se encontram em uma fase inicial de crescimento de nanotubos de carbono.

A maior espessura estudada, de 25 nm de níquel também não apresentou resultados satisfatórios, gerando possivelmente somente o recobrimento das nanopartículas de Ni por grafite.

De modo a se comparar o efeito da temperatura no processo CVD, estão descritos a seguir os resultados de mais amostras, realizadas a 700 e 800 °C de temperatura no processo de CVD, com filmes de 2, 5, 10 e 15 nm de Ni e 30 minutos de processo, sobre substrato de SiO₂ e tratamento térmico de 60 minutos a 700 °C. Os fluxos de gases foram mantidos a 330

sccm de metano. As amostras de 25 nm de Ni foram eliminadas das variáveis devido aos resultados obtidos anteriormente, sendo incluída a espessura de 10 nm.

Novamente as amostras com filmes de Ni de 2 e 5 nm não apresentaram resultados satisfatórios, sendo semelhantes aos obtidos anteriormente.

Figura 5.33 - Imagem de SEM da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 30 min de processo CVD a 800 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com a diminuição da temperatura para 800 °C, observa-se que houve o crescimento de nanocápsulas de carbono e eventualmente pequenas estruturas com formatos tubulares, sendo a maioria da área da amostra formada por estruturas irregulares.

Figura 5.34 - Espectro Raman da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 30 min de processo CVD a 800 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os espectros obtido apresentam bandas bem definidas, comprovando-se o efeito catalítico do Ni a 800 °C, Figura 5.34, e a 700 °C, Figura 5.35.

Figura 5.35 - Espectro Raman da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 30 min de processo CVD a 700 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos com o filme de 10 nm foram semelhantes aos de 15 nm,

Figura 5.36: imagem de SEM da amostra de 10 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 30 min de processo CVD a 800 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Novamente, foi observado o crescimento de nanocápsulas de carbono e outras estruturas na superfície da amostra, embora sem a formação na forma de nanotubos.

Figura 5.37 - Espectro Raman da amostra de 10 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 30 min de processo CVD a 800 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro obtido na amostra com filme de Ni de 10 nm e temperatura de processo de 700 e 800 °C também apresentou bandas bem definidas, porém com a diminuição da intensidade da banda G' em relação as amostras de 15 nm.

Figura 5.38 - Espectro Raman da amostra de 10 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 30 min de processo CVD a 700 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A diminuição da temperatura deveria favorecer a eficiência no crescimento dos nanotubos de carbono, conforme descrito no item 1.2.2. Embora seja possível comprovar o efeito catalítico do Ni a temperaturas mais baixas para a decomposição das moléculas de metano através dos espectros Raman obtidos, não houve a observação do crescimento de CNTs nas imagens de SEM.

5.2.4. Amostras do segundo grupo

A seguir são apresentados os resultados obtidos alterando-se os fluxos de gases para 220 sccm de N₂ juntamente com 110 sccm de CH₄, para amostras com filmes de níquel de 2, 5, 10 e 15 nm depositadas por EB. Como mencionado anteriormente, os parâmetros de processo foram reduzidos, utilizando-se somente substrato de SiO₂, tratamento térmico de 700 °C por 60 minutos, tempo de processo de 15 minutos, porém variando a temperatura do CVD para 700, 800 e 900 °C.

Figura 5.39 - Parâmetros de processo das amostras da segunda etapa.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras de 2 e 5 nm de filme de níquel apresentaram resultados similares aos obtidos com o outro fluxo de gases, independente da temperatura de processo utilizada, sendo que a amostra obtida com o filme de Ni de 2 nm a 900 °C de processo a escolhida para representar os resultados gerais desse grupo.

Figura 5.40 - Imagem de SEM da amostra de 2 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 15 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A morfologia observada através da técnica de SEM apresenta diversas nano estruturas alongadas distribuídas sobre toda a superfície.

Figura 5.41 - Espectro Raman da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 15 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Embora haja a presença das nanoestruturas, não há evidências da formação de material a base de carbono através da análise do seu respectivo espectro Raman.

Figura 5.42 - Imagem de SEM da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 15 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao se diluir a fonte de hidrocarboneto em uma mistura constituída na razão de 2 partes de N₂ e 1 parte CH₄ e processando a uma temperatura de 900 °C, observou-se uma melhoria na eficiência do crescimento de CNTs distribuídos pela superfície da amostra para o caso de filmes de Ni de 15nm de espessura.

Figura 5.43 - Espectro Raman da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 15 min de processo CVD a 900 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro Raman obtido mantém as bandas características do grafite, D, G e G'.

Figura 5.44 - Imagem de SEM da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 15 min de processo CVD a 800 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Seguindo as características de resultados anteriores, há o crescimento de material em temperaturas mais baixas, embora não na forma de nanotubos de carbono, conforme visto na Figura 5.44, onde foi utilizada uma temperatura de 800 °C, sendo geradas apenas nanoestruturas de níquel possivelmente recobertas por camadas de grafite.

Figura 5.45 - Espectro Raman da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 15 min de processo CVD a 800 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Através dos dados obtidos nas Figura 5.44 e Figura 5.45 é possível se comprovar o efeito catalisador do Ni à temperatura de 800 °C, porém não havendo a formação de nanotubos de carbono.

Figura 5.46 - Imagem de SEM da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 15 min de processo CVD a 700 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A temperatura de processo CVD de 700 °C promove novamente o crescimento apenas de nanoestruturas, sem a presença de CNTs na amostra.

Figura 5.47 - Espectro Raman da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 15 min de processo CVD a 700 °C sobre substrato de SiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme visto anteriormente, a temperatura de 700 °C é suficiente para que haja a quebra das moléculas de metano e posterior reestruturação na forma de grafite na presença do catalizador.

Os melhores resultados obtidos foram nas amostras utilizando-se o filme de Ni de 15 nm de espessura, depositadas sobre o substrato de SiO₂, com temperatura de tratamento térmico de 700°C e de processo de 900 °C e em ambas as concentrações de CH₄.

Na Figura 5.48 (a) está representada a amostra de 15 nm de níquel, tratamento térmico a 900 °C, tempo de processo de 30 minutos, temperatura de processo de 900 °C e fluxo de metano de 330 sccm. A Figura 5.48 (b) mantém os mesmos parâmetros, exceto a temperatura de tratamento térmico, que foi de 700 °C. A amostra com 15 nm de Ni, tratamento térmico de 700 °C, tempo de processo de 15 minutos, temperatura de processo de 900 °C e mistura gasosa de 220 sccm de nitrogênio e 110 sccm de metano é mostrada na Figura 5.48 (c).

Observa-se um aumento na eficiência no crescimento de estruturas do tipo nanotubo de carbono ao se diminuir a temperatura de tratamento térmico, havendo uma maior densidade na Figura 5.48 (b), para o mesmo fluxo de metano.

Figura 5.48 - Imagens de SEM das amostras de 15 nm de Ni sob diferentes parâmetros.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao se diluir o metano utilizando a mistura 2:1 de N₂ e CH₄, é observado um aumento na eficiência do processo para a formação de nanotubos.

5.2.5. Espectroscopia por dispersão de Raio-X (EDS)

Os resultados a seguir são da amostra de 5 nm de Ni sobre SiO₂, tratada a 700 °C por 60 minutos, com processo de CVD de 15 minutos a 900 °C, com fluxo de 330 sccm de CH₄, onde foi possível observar a formação de nanoestruturas.

Figura 5.49 - Imagem de SEM de nanoestruturas de carbono com as medidas EDS.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme observado no espectro 1, posicionado sobre a estrutura de tonalidade brilhante, há um pico intenso relativo ao espectro do níquel, juntamente com a banda do carbono. Ao se deslocar o feixe de elétrons para o ponto do espectro 2, há a diminuição da intensidade do Ni, e a manutenção do carbono.

Nas Figura 5.50 e Figura 5.51 são referentes à amostra de 15 nm de Ni sobre SiO₂, tratada a 700 °C por 1 hora, com processo de CVD de 15 min a 900 °C, com fluxo de 330 sccm de CH₄.

Figura 5.50 - Imagem de SEM de um CNT com as correspondentes medidas EDS.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 5.50 estão representados os sinais obtidos em 2 pontos da amostra. No espectro 1, localizado no ponto claro na base do nanotubo, podemos observar a presença de silício e oxigênio provenientes do substrato, além de níquel e carbono. No espectro 2, vemos que há uma diminuição da intensidade do pico de Ni devido à ausência do núcleo catalisador. Embora não tenha sido feito o ensaio de EDS sobre a amostra da Figura 5.27, com os dados obtidos sobre as nanocápsulas, conclui-se que os nanofios formados no interior dos nanotubos são também constituídos de Ni.

Figura 5.51 - Imagem de SEM de uma nanocápsulas de carbono com as correspondentes medidas EDS.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos na Figura 5.51 são relativos às nanocápsulas de carbono crescidas no processo CVD. No espectro 3, o feixe foi posicionado sobre as estruturas formadas na amostra, apresentando uma maior concentração de carbono e níquel, comprovando assim o crescimento das camadas de carbono sobre o núcleo de Ni. Já o espectro relativo à superfície do substrato, representado pelo espectro 4, possui uma alta intensidade de silício e oxigênio.

5.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Estas medidas foram realizadas numa amostra cujas etapas de tratamento térmico e CVD foram feitas sob a presença adicional de um fluxo de hidrogênio de 6,4 sccm, tanto na etapa de tratamento térmico quanto no processo CVD. A presença do hidrogênio na mistura de gases na etapa de crescimento dos nanotubos de carbono favorece um aumento na confiabilidade do processo, pois o H_2 evita a passivação da nanopartículas catalisadora (SAHOO). Embora o estudo do efeito do H_2 não seja abordado neste trabalho, observou-se um aumento na eficiência do processo na formação de CNTs e nanocápsulas de carbono, cujas estruturas se assemelham as amostras obtidas nesse trabalho.

As condições de processo foram o filme de Ni de 15 nm sobre substrato de SiO_2 com tratamento térmico de 700 °C e 60 minutos e processo CVD a 900 °C.

Figura 5.52 - Imagem de SEM de amostras de 15 nm de Ni, processadas com mistura gasosa de a) hidrogênio, metano e nitrogênio e b) metano e hidrogênio.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 5.52 (a) observa-se a presença de diversos CNTs espalhados pela amostra, além de predominantemente nanocápsulas de carbono, com geometria bem definida, apresentando uma maior eficiência quando comparado a Figura 5.52 (b). O espectro Raman, apresentado na Figura 5.53, nos indica a formação das estruturas de carbono nas amostras.

Figura 5.53 - Espectro Raman da amostra de 15 nm de Ni, temperatura de tratamento térmico de 700 °C, 60 min de processo CVD a 900 °C com H_2 na mistura gasosa, sobre substrato de SiO_2 .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.54 - Imagens de TEM de uma nanocápsula de carbono.

Fonte: Elaborado pelo autor.

No caso do crescimento do nanotubo de carbono, demonstrado na Figura 5.55, observa-se a formação de um MWCNT, com o diâmetro interno oco da estrutura limitada pelas dimensões do catalisador.

Figura 5.55 - Imagens de TEM de um CNT

Fonte: Elaborado pelo autor.

Embora na medição não tenha sido possível a colocação da escala na imagem, existe a distância de 0,335 nm entre as folhas de grafeno em uma estrutura multi camadas.

6. CONCLUSÕES

A produção de TCF à base de MWCNT, embora distante dos valores que viabilizem seu uso na produção de células solares estudadas pelo grupo, possibilitou o estudo de suas características e a identificação dos parâmetros mais importantes para a sua otimização.

De modo geral, percebe-se a correlação entre a quantidade de CNT dispersa na solução de água DI e surfactante, com as características ópticas e elétricas do filme, sendo inversamente proporcional em ambos os casos, ou seja, aumentando-se a concentração de nanotubos, diminui-se a transmitância e a resistência de folha.

A limpeza em água DI após a deposição removeu não somente o SDS excedente, como também parte dos CNTs. Esta etapa foi realizada com a finalidade de se remover o excesso de surfactante presente na amostra de modo a se melhorar sua transparência e resistência de folha, pelo fato do surfactante ser um dielétrico. Isso resultou na melhoria da transmitância, devido a uma menor quantidade de material presente no filme, porém, houve um aumento, na maioria dos casos, no valor da resistência de folha, devido possivelmente à diminuição da percolação entre as estruturas.

A imersão do filme em ácido nítrico resultou em uma possível introdução de defeitos na estrutura dos nanotubos, o que é indicado pelo aumento da relação entre as intensidades I_D/I_G . Essas quebras são importantes para que uma funcionalização do material ocorra, sendo possível uma melhora nas características elétricas do filme. Como o processo foi realizado em uma etapa pós-deposição, o problema da remoção de material novamente provocou uma quebra das ligações entre os nanotubos, afetando negativamente a característica elétrica. O tratamento dos nanotubos antes de se realizar a deposição seria o mais adequado.

No estudo da síntese de CNTs pela técnica de CVD, as melhores amostras produzidas nesse trabalho foram as utilizando o filme de 15 nm de níquel sobre SiO_2 , o que proporcionou o crescimento de nanotubos de carbono, nanocápsulas de carbono e nanofios de níquel encapsulados com carbono, em meio a demais outras estruturas de formatos irregulares.

Observa-se uma maior densidade dos nanotubos de carbono crescidos utilizando-se a mistura 2:1 de nitrogênio e metano se comparado às amostras processadas com ambiente de metano puro.

Não foi observada a síntese de nanotubos de carbono para espessuras de 2 e 5 nm de filme de Ni, utilizado como material catalisador, independente do tipo de substrato, temperatura de tratamento térmico, mistura de gases de processo, tempo e temperatura.

Através da análise das imagens de SEM, conclui-se que houve uma interrupção no processo de crescimento nos estágios iniciais de nucleação, muito possivelmente devido a uma saturação precoce das nanopartículas de níquel, ou mesmo à formação de uma fina camada de óxido sobre a mesma, que agiria como um filme passivante.

As amostras de filmes finos seriam teoricamente as que levariam a melhores resultados (SWCNT), já que quanto menor a espessura de material catalisador, menores seriam as dimensões das nanopartículas, que são fundamentais no diâmetro do nanotubo crescido.

Filmes mais espessos, de 25 nm, também não apresentaram o crescimento dos nanotubos, sendo as estruturas formadas pequenos blocos de Ni na forma cristalina, devido aos ângulos retos criados, eventualmente recobertos por carbono, que é detectado por espectroscopia Raman.

Com base nos primeiros resultados, testou-se uma espessura de filme de 10 nm de níquel, que também não apresentou resultados satisfatórios.

Embora o tempo seja um fator fundamental nesse processo, não foi observada a formação de carbono amorfo para os processos mais longos estudados, de 60 minutos, devido à saturação do catalisador.

As duas diferentes temperaturas de tratamento térmico, 700 e 900 °C, não provocaram mudanças significativas no resultado final de cada processo.

Com base nos dados adquiridos neste estudo, foi possível compreender alguns parâmetros importantes nesse tipo de processo, reduzindo o número de variáveis a serem modificadas de modo a se otimizar a produção dos nanotubos.

Os fluxos de gás metano utilizados neste trabalho foram relativamente altos, ocorrendo uma alta taxa de quebra de suas moléculas no material catalisador, levando a uma rápida saturação e interrupção do processo.

7. BIBLIOGRAFIA

- Andrade, M. J. de, Lima, M. D., Skákalová, V., Bergmann, C. P., Roth, S., *Physica Status Solidi* 5 (2007), 178.
- Atthipalli, G., Epur, R., Kumta, P.N., Allen, B. L., Tang, Y., Star, A., Gray, J. L., *Thin Solid Films* 519 (2011), 5371.
- Bokobza, L., Zhang, J., *eXPRESS Polymer Letters* 6 (2012), 601.
- Costa, S., Borowiak-Palen, E., Kruszyńska, M., Bachmatiuk, A., Kalenczuk, R J., *Materials Science-Poland*. 26 (2008), 433.
- Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Saito, R., *Nano Letters* 10 (2010) 751.
- Ferreira, H. S., Rangel, M. do C., *Química Nova* 32 (2009), 1860.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J. R., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers (2003).
- Goak, J. C., Lee, S. H., Han, J. H., Jang, S. H., Kim, K. B., Seo, Y., Seo, Y. S., Lee, N., *Carbon* 49 (2011), 4301.
- Gutiérrez, M. P., Li, H., Patton, J., *Thin Film Surface Resistivity* (2002).
- Ibach, W., Hollricher, O., *High Resolution Optical Microscopy*, WITec GmbH, (2002).
- Jang, E. Y., Seo, D. K., Jung, S., Kim, T., Kang, T. J., Kim, Y. H., *Physica Status Solidi* 207 (2010), 1912.
- Jeffery, G. H., Bassett, J., Mendham, J., Denney, R. C., *Textbook of Quantitative Chemical Analysis* (1989).
- Jorio, A., Pimenta, M. A., Filho, A. G. S., Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., *New Journal of Physics* 5 (2003), 139.
- Jung, D., Lee, K. H., Kim, D., Burk, D., Overzet, L. J., Lee, G. S., *Japanese Journal of Applied Physics* 52 (2013) 03BC03.
- Kumar, M., Ando, Y., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10 (2010), 3739.
- Kumar, M., *Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism*, InTech (2011).
- Li, H., Zha, N., He, C., Shi, C., Du, X., Li, J., *Journal of Alloys and Compounds* 465 (2008), 51.
- Liehr, M., Lefakis, H., LeGoues, F. K., Rubloff, G. W., *Physical Review B* 33 (1986), 5517.
- Liu, B. T., Hsu, C. H., Wang, W. H., *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 (2012), 147.
- Liu, Y., Gao, L., Sun, J., Zheng, S., Jiang, L., Wang, Y., Kajiura, H., Li, Y., Noda, K., *Carbon* 45 (2007), 1972.
- Lu, B. Huang, H., Dong, X. L., Lei, J. P., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010), 105403.
- Moisala, A., Nasibulin, A. G., Kauppinen, E. I., *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), S3011.

- Moshkalyov S. A., Moreau, A. L. D., Gutiérrez, H. R. ., Cotta, M.A., Swart, J. W., *Materials Science and Engineering B* 112 (2004), 147.
- Naraghi, M., *Carbon Nanotubes – Growth and Applications*, Intech (2011).
- Narkiewicz, U., Podsiadły, M., *Applied Surface Science* 256 (2010), 5249.
- Oka, M. M., *Medida de Quatro Pontas* (2000).
- Sahoo, R.K., Mamgain H., Jacob C., *Influence of hydrogen on chemical vapor synthesis of different carbon nanostructures using propane as precursor and nickel as catalyst*.
- Saito, R., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Jorio, A., Dresselhaus, M. S., *Advances in Physics* 60 (2011), 413.
- Sala, O., *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, Editora Unesp (1996).
- Scarselli, M., Castrucci, P., De Crescenzi, M., *Journal of Physics: Condensed Matter* 24 (2012) 313202.
- Shin, E. C., Jeong, G. H., *Current Applied Physics* 11 (2011), S73.
- Sivakumar, V. M., Abdullah, A. Z., Mohamed, A. R., Chai, S. P., *Rev. Adv. Mater. Sci.* 27 (2011), 25.
- Skoog, D. A., Holler, E. J., Crouch, S. R., *Principles of Instrumental Analysis*, Thomson Brooks (2007).
- Vaisman, L., Wagner, H. D., Marom, G., *Advances in Colloid and Interface Science* 128 (2006), 37.
- Wartewig, S., *IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing*, WILEY-VCH (2003).
- Ziebro, J., Łukasiewicz, I., Grzmil, B., Borowiak-Palen, E., Michalkiewicz, B., *Journal of Alloys and Compounds* 485 (2009), 695.

Lista de publicações:

- [1] M. Ribeiro, I. Y. Abe, I. Pereyra, “Structural and Electrical Characterization of Nanostructured a-SiN_x:H PECVD Films”, ECS Transactions 39 (2011), 123-129.
- [2] I. Y. Abe, I. Pereyra, “Fabrication of Transparent Conductive Thin Films Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes” ECS Transactions 49 (2012), 255-261.
- [3] D. E. L. Silva, I. Y. Abe, I. Pereyra, “Synthesis of carbon nanotubes on Ni/Si-Ni/SiO₂ substrates by thermal CVD”, ICANS 25.
- [4] I. Y. Abe, D. E. L. Silva, I. Pereyra, “Synthesis of Carbon Nanotubes by Thermal CVD”, XII Encontro da SBPMat (2013).
- [5] I. Y. Abe, D. E. L. Silva, I. Pereyra, “Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD térmico”, Workshop do NAP-NN (2013).