

**Paola Alexandra Ayala Hinojosa**

**Efeitos de fonte precursora no controle da  
dopagem e ambiente químico em nanotubos de  
carbono dopados com nitrogênio**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do  
Departamento de Física da PUC-Rio como requisito parcial para  
obtenção Do título de Doutor em Física

Orientador : Prof. Fernando Lázaro Freire Jr.  
Co-Orientador: Prof. Iván Guillermo Solórzano Naranjo

Rio de Janeiro  
Maio de 2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Paola Alexandra Ayala Hinojosa**

**Efeitos de fonte precursora no controle da  
dopagem e ambiente químico em nanotubos de  
carbono dopados com nitrogênio**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção Do título de Doutor em Física. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Fernando Lázaro Freire Jr.**

Orientador

Departamento de Física — PUC-Rio

**Prof. Iván Guillermo Solórzano Naranjo**

Co-Orientador

DCMM — PUC-Rio

**Prof. Marcos Pimenta**

Departamento de Física — UFMG

**Prof. Andrea Latgé**

Instituto de Física – UFF

**Prof. Rodrigo Lacerda**

Departamento de Física — UFMG

**Prof. Daniel Ugarte**

Instituto de Física –UNICAMP

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico — PUC-Rio

Rio de Janeiro, 21 de Maio de 2007

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Paola Alexandra Ayala Hinojosa**

Paola Ayala terminou a sua graduação no departamento de Física da Escuela Politecnica Nacional (Quito, Ecuador) e trabalhou na sua tese de doutorado no departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em colaboração com o grupo de Nanoestruturas Moleculares do IFW-Dresden na Alemanha. Os tópicos de interesse relacionados com a sua pesquisa estão relacionados principalmente com a síntese e caracterização de novos materiais moleculares nanoestruturados.

#### Ficha Catalográfica

Ayala Hinojosa, Paola Alexandra

Efeitos de fonte precursora no controle da dopagem e ambiente químico em nanotubos de carbono dopados com nitrogênio / Paola Alexandra Ayala Hinojosa; orientador: Fernando Lázaro Freire Jr.; co-orientador: Iván Guillermo Solórzano Naranjo. — Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Física, 2007.

v., 126 f: il. ; 30 cm

1. Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física.

Inclui referências bibliográficas.

1. Física – Tese. 2. Nanotubos de Carbono. 3. Dopagem com nitrogênio. 4. Compósitos de matriz metálica. 5. Microscopia eletrônica de Transmissão. 6. Espectroscopia Raman. 7. Espectroscopia de Fotoelétrons induzida por raios-X. I. Freire Jr., Fernando Lazaro. II. Solórzano Naranjo, Iván Guillermo. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. IV. Título.

CDD: 510

## Agradecimentos

Minha tese foi feita com a colaboração de muitas pessoas e para que elas possam entender gostaria de escrever as seguintes linhas em inglês. I thank my supervisor Prof. Fernando Lazaro Freire Jr. and co-supervisor Prof. Guillermo Solorzano for the support and motivation during this PhD time. In addition, I would like to thank the Physics department Professors at PUC-Rio in particular H.Nunokawa and R.Prioli; the Van de Graaff staff (Carlos Augusto, Nilton, Cassia, Sergio and Jorge), the secretaries (Tania and Giza) and my colleagues and friends.

I wish to express my gratitude to my group in the IFW-Dresden: A. Grüneis, C.Kramberger, M. Rummeli, D. Grimm. I am specially indebted to Dr. Thomas Pichler, for the great amount of time dedicated to this research with me and for great motivation, help and stimulating discussions. I thank Prof. Bernd Büchner for allowing me to be part of the IFW during my visit from January 2006. I thank Mandy, Karin, Roman and Hendrik for the friendly working atmosphere and R.Schonfelder, R. Hubel, H. Klose and S.Leger for the great help and technical support.

I acknowledge the group from IPICYT in Mexico (Mauricio Terrones, Humberto Terrones, Ana Laura, Julio, Zamudio, Pepe, Lalo and David) for an unquestionably great help at the beginning and during my PhD. I wish to express my gratitude to David Smith and Molly McCarthy from Arizona State University for their kindness and great work in Transmission Electron Microscopy and to Dr.Lin Gu (formerly in ASU) for his friendship and great work in Analytical Electron Microscopy. My acknowledgments to Prof. Hans Kuzmany for welcoming me in the University of Vienna to perform Raman measurements.

I am very much indebted to my father (Fausto) who has supported every step of my career; To my mother (Anita) who always motivated me to reach my goals and has been surely taking account of me from wherever she is; To my sister (Pamela) and my grandmother (Anita Maria) for the patience, friendship and support; And to my brother in law (Santiago) for his unconditional friendship.

I would like to express my gratitude to Dinorah Vasconcellos for always welcoming me in her home and sharing with me a Brazilian family, and to Sonia and Fernando for the great support the last days of my PhD.

Finally, I express my gratitude to CNPq, IFW-Dresden, CIAM project and DAAD for the financial support.

## Resumo

Ayala Hinojosa, Paola Alexandra; Freire Jr., Fernando Lazaro; Solórzano Naranjo, Iván Guillermo. **Efeitos de fonte precursora no controle da dopagem e ambiente químico em nanotubos de carbono dopados com nitrogênio**. Rio de Janeiro, 2007. 126p. Tese de Doutorado — Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os tópicos mais importantes a ser tratados nesta tese de doutorado são os vários problemas envolvidos na síntese de nanotubos contendo nitrogênio. Isto é principalmente motivado pelas possíveis aplicações que podem ser dadas a este tipo de estruturas.

A motivação central está relacionada ao fato da possibilidade de fazer dopagens tipo -p e -n em nanotubos de carbono, incorporando átomos como boro ou nitrogênio. Isto está muito longe de ser uma trivialidade devido a que devemos levar em conta que se os nanotubos de carbono forem pensados como bases estruturais para nanocompósitos e dispositivos nanoeletrônicos, é necessário controlar cuidadosamente a reatividade das paredes, sua dureza mecânica e o gap eletrônico por meio de um controle da quantidade de átomos inseridos nas paredes ou entre elas. Portanto, do ponto de vista de diferentes aplicações, é importante ter a possibilidade de dopar controladamente os nanotubos.

Neste trabalho apresentam-se o quadro descritivo da dependência dos parâmetros de síntese, assim como uma investigação detalhada da formação de outras estruturas co-produto do processo de formação de nanotubos. Como uma idéia pioneira proposta neste trabalho, é enfatizado o uso de fontes puras de C/N em processos de síntese baseados em deposição química na fase de vapor. Desta maneira foi possível determinar os efeitos da atmosfera de reação e o pretratamento do catalizador como agentes favoráveis ou desfavoráveis para a síntese efetiva de nanotubos de carbono.

## Palavras-chave

Nanotubos de Carbono. Dopagem com nitrogênio. Compósitos de matriz metálica. Microscopia eletrônica de Transmissão. Espectroscopia Raman. Espectroscopia de Fotoelétrons induzida por raios-X.

## Abstract

Ayala Hinojosa, Paola Alexandra; Freire Jr., Fernando Lazaro; Solórzano Naranjo, Iván Guillermo. **Efeitos de fonte precursora no controle da dopagem e ambiente químico em nanotubos de carbono dopados com nitrogênio.** Rio de Janeiro, 2007. 126p. PhD Thesis — Department of Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The main topic of this thesis is the study of various issues related to the synthesis of nitrogen containing nanotubes. This is mainly inspired in the possible applications such structures can have.

The practical background lies in the fact that defined n- and p-doping of carbon nanotubes can be achieved by substituting carbon atoms from the tube walls by heteroatoms such as boron or nitrogen (N). This is far from been a triviality because we must keep in mind that if carbon nanotubes are to be used as future building blocks in nanocomposites and nanoelectronic devices, it is imperative to fine tune their wall reactivity, mechanical strength and electronic band gap by controlling the amount of foreign atoms inserted into the tube lattices. Therefore, from an applications standpoint, it is important to be able to carefully control the insertion of different dopants into nanotubes.

In this work, a complete picture of the dependence on the combined synthesis parameters is established and a fundamental insight into the formation of N doped nanotubes and other structures (co-products) is provided. As a pioneering idea of this whole work, the use of pure C/N feedstocks in chemical vapor deposition methods is emphasized. With this, it was possible to determine the effects of the reaction atmosphere and the catalyst pretreatment as either favoring or disfavoring agents towards the synthesis of N-doped nanotubes.

## Keywords

Carbon Nanotubes. Nitrogen doping. Metal matrix composites. Transmission Electron Microscopy. Raman Spectroscopy. X-Ray photoelectron Spectroscopy.

## Sumário

1	Introdução	<b>13</b>
1.1	Por que os nanotubos de carbono?	14
1.2	Por que dopar com nitrogênio?	15
1.3	Area e objetivo de estudo	16
2	Estrutura e Propriedades dos Nanotubos de Carbono	<b>18</b>
2.1	Hibridização do átomo de Carbono	18
2.2	Estrutura geométrica dos nanotubos de carbono de parede única	19
2.3	Estrutura Eletrônica	21
2.4	Modificação das propriedades do nanotubo	27
3	Síntese de Nanotubos	<b>35</b>
3.1	Pirólise de Spray	36
3.2	Deposição Química na Fase de Vapor em Alto Vácuo	38
3.3	Ablação por laser	43
4	Técnicas Esperctoscópicas, Microscopia Eletrônica e Imagens Analíticas	<b>45</b>
4.1	Espectroscopia de raios X induzida por fotoelétrons	46
4.2	Espectroscopia Raman	54
4.3	Microscopia Eletrônica e Análise Química por Imagem	61
5	SW e MWNTs dopados com N em função da atmosfera de reação	<b>70</b>
5.1	Estágio atual da pesquisa neste campo	70
5.2	A fonte	71
5.3	Dados Experimentais	72
5.4	SWNTs do etanol	73
5.5	Nanotubos de uma fonte rica em etanol com acetoneitrilo diluído	75
5.6	Contribuição equivalente de fontes	78
5.7	Nanotubos de acetoneitrilo puro	79
5.8	A incorporação do Nitrogênio	80
5.9	Resumo	82
6	Perfil de incorporação do N em SW e DWNTs	<b>84</b>
6.1	Estágio atual da pesquisa em este campo	84
6.2	A fonte	85
6.3	Particularidades Experimentais	85
6.4	Resultados Experimentais	87
6.5	Morfologia da amostra	87
6.6	Distribuição dos diâmetros de nanotubos SW e DW	90
6.7	Análise da Quantidade de Nitrogênio	94
6.8	Determinação de um Perfil de incorporação de N	96
6.9	Resumo	98
7	MWNTs dopados com N em Materiais Compósitos	<b>99</b>
7.1	Compósitos com Nanotubos	99

7.2	Decoração de nanotubos por processos químicos	102
7.3	Resumo	111
8	Conclusões e Perspectivas Futuras	<b>114</b>
9	Lista de Publicações	<b>116</b>

## Lista de figuras

2.1	Estrutura hexagonal do grafeno.	19
2.2	Nanotubos <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> .	20
2.3	Rede recíproca e primeira zona de Brillouin do Grafeno	22
2.4	Dispersão de Energía no Grafeno	23
2.5	Primeira BZ para <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> .	25
2.6	Relações de dispersão e singularidades de van-Hove dos CNTs	26
2.7	Funcionalização da parede nos CNTs.	28
2.8	Modificação das propriedades eletrônicas por funcionalização.	29
2.9	LDOS do grafeno, o $NC_7$ e o $BC_3$	30
2.10	Estrutura de bandas de um tubo C(16,0) com 0% e 25% de dopagem com B.	32
2.11	Dopagem piridínico e substitucional.	33
2.12	Nanotubos tipo bambu.	34
3.1	Aparelho de Spray Pirólise.	36
3.2	Imagens de TEM em BF de NTs de Spray Pirólise	38
3.3	Sistema de CVD de alto vácuo.	40
3.4	Recipiente da fonte precursora no sistema de CVD	41
3.5	Nanotubos alinhados em filmes multicamada.	42
3.6	Estrutura de um substrato multicamada	42
3.7	Método de ablação por láser.	44
4.1	Esquema da fotoemissão	47
4.2	Espectrómetro PHI6500	48
4.3	Diagrama esquemático do PHI5600	49
4.4	Survey de XPS	50
4.5	Satélites do C1s	51
4.6	Método de subtração de fundo de Shirley.	53
4.7	Processo de espalhamento Raman	55
4.8	Espectro Raman de SWNTs.	56
4.9	Os modos de vibração radiais.	57
4.10	Modos Tangenciais. Padrão de deslocamento dos modos A e E1.	58
4.11	Dependência do diâmetro das componentes da banda G	59
4.12	Espectrômetro de FT-Raman-Spectrometer IFS100 Bruker do IFW-Dresden	60
4.13	Espectrômetro Dilor xy com monocromador triplo da universidade de Vienna.	60
4.14	FEI Nova Nanosem 200 SEM.	62
4.15	Imagens de nanotubos em TEM. Iijima.	63
4.16	Diagrama simplificado do TEM	65
4.17	HREM do caroço de um CNT	66
4.18	Grades de TEM	66
4.19	Esquema do EELS e EFTEM.	68
5.1	Pressão de vapor do acetonitrilo e o etanol a temperatura ambiente.	72

5.2	TEM de amostra típica de CNTs feitos com etanol	74
5.3	Espectro de Raman de amostra típica de CNTs do etanol.	75
5.4	TEM de uma amostra típica de CNTs com N sintetizados com acetonitrilo diluído em etanol(1:9).	76
5.5	Espectro de FT-Raman de amostras de NT feitos com uma fonte de acetonitrilo diluído em etanol (1:9).	77
5.6	TEM de NTs de uma fonte acetonitrilo-etanol (1:1).	78
5.7	Espectros de FT-Raman de NTs de uma fonte de 1:1 acetoni-trilo/etanol	80
5.8	Caracterização por TEM de amostras sintetizadas de uma fonte pura de acetonitrilo.	81
5.9	Caracterização de XPS das amostras de Acetonitrilo/Etanol	82
6.1	SEM de CNTs de Benzilamina dopados com N.	89
6.2	TEM de amostra com maior quantidade de DWNTs de Benzilamina	90
6.3	FT Raman de nanotubos da Benzilamina.	91
6.4	Raman de Multifreqüência de tubos de benzilamina.	92
6.5	RBM das amostras com mais alta quantidade de DW e SW.	93
6.6	Espectros C1s e <i>survey</i> dos nanotubos de benzilamina.	95
6.7	Resposta N1s de nanotubos feitos com benzilamina a 870°C.	96
6.8	Perfil de incorporação de N.	97
7.1	Ângulo de contato de um líquido em uma superfície sólida.	100
7.2	Vários revestimentos metálicos sobre nanotubos.	102
7.3	Morfologia dos MWCNTs antes dos experimentos de decoração.	104
7.4	Morfología dos CNx-NTs antes da decoração.	105
7.5	Esquema do método utilizado para a decoração dos nanotubos	106
7.6	Esquema do setup utilizado para a redução com H <sub>2</sub> .	107
7.7	NiO nanoestruturado.	108
7.8	Mapa de elementos no NiO.	108
7.9	MWCNTs depois do decorado.	109
7.10	MWNTs de CNx depois da decoração.	110
7.11	Caracterização dos CNx-NTs.	110
7.12	Encapsulamento e decoração metálica em CNTs.	112

## Lista de tabelas

3.1	Tabela de composições dos catalisadores.	43
4.1	Energia e comprimento de onda das linhas de laser utilizadas para Raman de Multi-Freqüencia.	61
7.1	Condições de crescimento dos nanotubos e morfologias	103

*It does not do to dwell on dreams and forget  
to live.*

**J.K. Rowling**, *Harry Potter and the Sorcerer's Stone*, 1997.

# 1

## Introdução

Em sistemas do carbono tipo  $sp^2$ , como os nanotubos de carbono, é possível modificar as propriedades eletrônicas, vibracionais, substituindo alguns dos átomos de carbono por hetero-átomos.

Isto é devido a que as propriedades dos objetos nanoscópicos dependem radicalmente da posição de cada átomo. De fato, se um nanotubo de parede única (SWNT) é dopado com um átomo diferente do carbono, suas propriedades diferem drasticamente ao compará-las com as de um tubo sem dopagem. Além disto, as propriedades eletrônicas são completamente diferentes às do grafite dopado devido a que o confinamento quântico e à curvatura dos tubos fazem com que apareçam novas propriedades mecânicas e químicas.

É bem conhecido que uma maneira de modificar as propriedades do estado sólido é a adição de

Em este contexto, tem sido demonstrado que o nível de Fermi dos SWNTs pode ser deslocado com dopagem de elétrons ou buracos. Com esta motivação, uma pesquisa intensa tem sido iniciada com o fim de controlar tanto imperfeições quanto a dopagem nos nanotubos.

Esta tese descreve a síntese, caracterização e análise das potenciais aplicações dos nanotubos de carbono dopados com nitrogênio. Tanto os nanotubos de parede única, quanto os de paredes múltiplas (MWNTs) com incorporação de nitrogênio serão analisados.

O nitrogênio contém um elétron a mais do que o carbono. Se os átomos de N substituïrem os de C na rede grafítica, eles vão gerar um material tipo -n. Já no caso do N produzir um defeito na estrutura do tubo, o comportamento eletrônico vai depender da nova geometria gerada.

Este capítulo apresenta uma breve introdução sobre a razão para ter escolhido os nanotubos como alvo desta pesquisa e explica o estágio atual nesta área. Uma descrição mais detalhada será feita nos capítulos seguintes, os que contêm a explicação completa do fundo teórico por trás desta pesquisa, os procedimentos experimentais utilizados, as técnicas de caracterização e uma extensa discussão dos resultados obtidos. Com o fim de proporcionar uma

clara idéia do trabalho feito, a síntese dos MWNTs e SWNTs será descrita por separado nos diferentes capítulos.

## 1.1

### Por que os nanotubos de carbono?

Em 1991 foi publicada por primeira vez a observação de MWNTs (1) e em 1993 a dos SWNTs (2) como agora são conhecidos. Estas publicações, junto com estudos teóricos e pesquisas experimentais bem sucedidas, tem motivado o desenvolvimento deste campo. Isto é claramente devido às interessantes propriedades físicas observadas nestas estruturas baseadas no carbono.

O carbono é um elemento com uma estrutura intrínseca peculiar, a que permite gerar uma grande quantidade de estruturas. Em geral, os materiais baseados em carbono são únicos em algumas formas e os nanotubos não são uma exceção. O nanotubo de carbono pode ser considerado como uma folha de grafite enrolada de maneira que forma um cilindro oco. Isto seria um nanotubo ideal de parede única (SWNT). O nanotubo de paredes múltiplas pode ser considerado de maneira similar como um ensemble coaxial de múltiplos cilindros com a forma das tradicionais bonecas russas (um dentro de outro).

Quanto as propriedades mecânicas, os nanotubos encontram-se entre os materiais mas fortes e resistentes que podem ser achados na natureza. O módulo de Young destas estruturas tem dado valores experimentais entorno de  $\sim 1\text{TPa}$  (3, 4, 5). As predições teóricas esperam que estas estruturas possam ser as mais fortes produzidas. Todas estas propriedades são relevantes para um grande número de aplicações potenciais e fazem com que os nanotubos se tornem em componentes básicos e ideais na nanoengenharia (6).

Em relação às propriedades eletrônicas dos CNTs, é essencial a sensível dependência com o seu diâmetro e chiralidade. No caso dos SWCNTs, as propriedades eletrônicas dependem completamente da sua estrutura geométrica podendo ser assim metálicos ou semicondutores. O *gap* dos nanotubos semicondutores pode mudar entre 0 e 1eV sujeito às variações do diâmetro. Desta maneira, a existência de *fases* semicondutoras abre grandes possibilidades em nano-dispositivos eletrônicos (7).

Todas estas propriedades estruturais, eletrônicas, mecânicas, eletromecânicas e químicas tem motivado a comunidade científica a fazer grandes esforços na pesquisa relacionada com os CNTs. O entendimento destas propriedades e a exploração das potenciais aplicações tem se-tornado no motor principal deste campo. Até o momento atual os esforços continuam com o fim de sintetizar SWNTs de alta pureza, com defeitos mínimos e com chiralidades e diâmetros controlados. Da mesma maneira, tanto os trabalhos teóricos quanto

os experimentais encontram-se atualmente focados na relação entre os nanotubos, suas estruturas atômicas e as propriedades de transporte assim como as interações elétron-elétron e elétron fônon (8).

## 1.2

### Por que dopar com nitrogênio?

Sem dúvida surgem algumas perguntas se pensarmos nos efeitos que pode ter a incorporação de átomos nas estruturas dos NTs. Será que estes átomos substituem aos de carbono na rede? Criarão defeitos nas paredes dos tubos? As propriedades mecânicas e eletrônicas ficarão inalteradas? As respostas são certamente não triviais e as predições teóricas ainda não tem conseguido proporcionar respostas conclusivas. O maior problema se apresenta devido a que as propriedades dos objetos nanoscópicos dependem estritamente da posição de cada átomo. É por isto que os efeitos de tamanho e quantização precisam ainda de mais cálculos (9).

Como já foi mencionado, o N tem um elétron a mais quando é comparado com o C. Na dopagem de CNTs com N é necessário levar em conta algumas restrições e a primeira é reparar que a incorporação do nitrogênio é diferente em MWNTs e SWNTs. A presença o N altera as suas propriedades de maneira diferente. No caso dos SWNTs dopados com N, dois tipos de ligações são esperadas. A primeira consiste na substituição de um N por um C com uma ligação coordenada tipo  $sp^2$ . Isto induz estados precisamente localizados acima do nível de Fermi devido à presença de elétrons adicionais. Este tipo de tubos exibem condução tipo n conseqüentemente têm a possibilidade de reagir com moléculas aceptoras.

O segundo tipo é a ligação tipo piridínica. Isto é um N em uma ligação duplamente coordenada que pode ser incorporada dentro do SWNT dada a remoção de um átomo de C da estrutura do tubo. Este tipo de defeitos podem induzir estados localizados acima e por baixo do nível de Fermi dependendo das concentrações da dopagem e do número de átomos removidos da rede hexagonal. Assim, a dopagem substitucional em SWNTs deveria dar como resultado um comportamento de condutor tipo n, quanto a ligação tipo piridínica gera um semiconductor tipo p ou n (10).

Adicionalmente, com o fim de observar os efeitos quânticos em nanotubos de carbono de parede única, os dopantes devem estar presentes em nanotubos de diâmetros pequenos ( $< 2$  nm) e as suas propriedades mecânicas não devem ser alteradas com a condução eletrônica. De fato, a dopagem pode dar como resultado resistividade elétrica e função trabalho reduzidas significativamente (11).

Quando consideramos MWNTs ou *bundles* é muito importante levar em conta a possibilidade de obter atividade eletroquímica e porosidade dos tubos. Os nanotubos de puro C são quimicamente inertes, é por isto que a sua funcionalização ou modificação é essencial. Como será explicado mais na frente, a incorporação do nitrogênio gera defeitos, o que significa uma maneira efetiva de funcionalizar os nanotubos para aplicações posteriores.

### 1.3

#### Area e objetivo de estudo

Em esta tese foi levado a cabo um estudo detalhado da síntesis de nanotubos dopados com N. Os principais métodos utilizados foram Pirólise de Spray e deposição química de vapor (CVD) em alto vácuo. Porém, nanotubos sem dopagem feitos por ablação por laser foram utilizados para comparar a qualidade do material.

A pirólise por spray foi utilizada principalmente para a síntese dos MWNTs com a vantagem de produzir grandes quantidades de material. Estas amostras foram utilizadas principalmente para testar como as modificações da superfície devido à incorporação de N podem potencialmente melhorar a formação de nanocompósitos com metais. Neste contexto, as técnicas adequadas para a caracterização foram a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e as técnicas analíticas no microscópio de transmissão.

No caso das amostras produzidas por CVD, a mais importante utilização é descobrir as condições da síntese de nanotubos SWNTs dopados com nitrogênio. Uma vez feitas, as propriedades das amostras são analisadas em condição volumétrica com técnicas espectroscópicas. Desta maneira, foi possível analisar cuidadosamente a importância dos parâmetros de síntese tais como influencia da atmosfera da reação e a atividade e pre-tratamento do catalisador.

Em esta tese é claramente enfatizada a importância de utilizar uma fonte pura de C/N na síntese de nanotubos, especialmente quando espera-se produzir material dopado. A vantagem do método de CVD de alto vácuo aqui utilizado encontra-se na possibilidade de trabalhar somente com a pressão de vapor da fonte. Assim foi possível explorar o mecanismo de formação de nanotubos dopados com N usando fontes diferentes e catalisadores diferentes. O processo de CVD foi otimizado com o objetivo de formar SWNTs e nanotubos de parede dupla com dopagem substitucional. Em esta parte da tese, com a finalidade de obter imagens da morfologia geral das amostras, foram utilizadas a microscopia de varredura e transmissão como técnicas principais. No caso da identificação da janela de temperatura para o crescimento dos

tubos e os diâmetros dos mesmos, foi necessária a espectroscopia Raman. Foi assim encontrada a temperatura ótima para o crescimento no caso de cada fonte. Além disso, a dopagem máxima para SWNTs foi analisada utilizando principalmente a espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS).

Com tudo isto, foi encontrado que é possível obter nanotubos dopados com N com dopagem definida se os parâmetros de síntese são adequadamente controlados.

## 2

### Estrutura e Propriedades dos Nanotubos de Carbono

Como foi mencionado na introdução, o estudo de nanoestruturas é um campo fascinante aonde a posição de cada átomo é extremamente importante devido ao tamanho finito e os efeitos de quantização. Em particular, os nanotubos de carbono representam um campo de estudo sumamente interessante devido à dependência das suas propriedades com a sua geometria. Em este capítulo será apresentada uma visão geral das particulares propriedades dos nanotubos de carbono de parede única (6, 8). O ponto de partida será a hibridização do átomo de carbono, continuando com uma detalhada discussão das propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos, e finalmente chegaremos à discussão do objeto de estudo desta tese.

#### 2.1

##### Hibridização do átomo de Carbono

Os materiais baseados no Carbono, assim como os clusters e moléculas são considerados únicos por algumas razões. Isto é principalmente atribuído às possíveis configurações dos estados eletrônicos do átomo de carbono. O Carbono é o primeiro elemento da coluna IVA, o que significa que no seu estado basal a sua configuração tem dois elétrons fortemente ligados no nível ( $1s^2$ ) e quatro elétrons na banda de valência ( $2s^2$  e  $2p^2$ ).

De todos os elementos da coluna IVA, somente o carbono pode ter configurações  $sp^1$ ,  $sp^2$  and  $sp^3$  e isto se deve ao fato deste ser o único átomo deste grupo que não contém elétrons internos tipo p. No caso do Si e o Ge, a interação, entre o orbital de valência p e os elétrons internos tipo p, aumenta a energia da configuração  $sp^2$ . Estes dois elementos apresentam essencialmente hibridização tipo  $sp^3$  e isto pode ser a razão pela que os compostos orgânicos não são feitos de Si e Ge. Porém, hoje em dia a química orgânica do Si tem se tornado em um campo de pesquisa muito ativo (12).

#### 2.2

### Estrutura geométrica dos nanotubos de carbono de parede única

Um nanotubo de carbono é uma molécula cilíndrica e oca feita de uma camada singular de carbonos ligados entre si em configuração  $sp^2$ . O seu diâmetro é da ordem de poucos nanômetros e o seu comprimento pode chegar a vários micrometros. Os extremos destes tubos ficam fechados por estruturas tipo fulerenos (8).

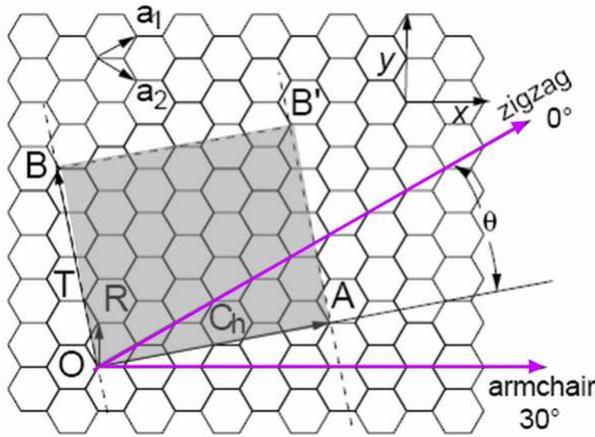


Figura 2.1: Esquema da estrutura de colméia de abelhas da folha de grafeno. Os átomos de carbono se encontram nos vértices dos hexágonos. Os nanotubos de carbono se formam no enrolamento da folha de grafeno ao longo dos vetores de rede. Os dos vetores base são  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ .

Cada nanotubo vem especificado pelo vetor *chiral* que corresponde à direção de enrolamento da folha bidimensional de grafeno. Na fig 2.1 é apresentada a folha na forma de colméia de abelhas que representa o grafeno. Conectando os pontos O com A e B com B', uma parte da estrutura de um nanotubo é obtida. O ângulo de *chiralidade*  $\theta$  é medido em relação a direção zigzag ( $a_1$ ). Assim, um nanotubo com  $\theta = 0^\circ$  é chamado de *zigzag*, aquele com um ângulo  $\theta = 30^\circ$  é um nanotubo tipo *armchair*, e todos os outros formados com um ângulo chiral na faixa  $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$  são chamados de nanotubos *chirais*.

A direção  $\vec{OA}$  corresponde a uma parte do nanotubo perpendicular ao eixo do nanotubo ( $\vec{OB}$ ). O vetor chiral  $\vec{C}_h$ , também conhecido como vetor de Hamada (13), pode ser expressado nos vetores unitários no espaço real  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  da fig 2.1 da rede hexagonal.

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (n, m \text{ are integers, } 0 \leq |m| \leq |n|). \quad (2-1)$$

O diâmetro do nanotubo,  $d$ , é vem descrito pela equação:

$$d = L/\pi = |\vec{C}_h|/\pi = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}/\pi, \quad (2-2)$$

aonde  $L$  é o comprimento circunferencial do nanotubo,  $a$  é a constante de rede da rede hexagonal, ( $a = \sqrt{3}a_0 = 2.49 \text{ \AA}$ ) e  $a_0 = 1.42 \text{ \AA}$  é a ligação C-C em nanotubos de carbono.

A expressão do angulo chiral  $\theta$  em função de  $(n, m)$  é dada pela equação:

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}, \quad (2-3)$$

aonde  $\theta = 0^\circ$  e  $30^\circ$  correspondem aos nanotubos *zigzag* e *armchair*, como foi mencionado anteriormente. Ambas estas estruturas são apresentadas na fig 2.2.

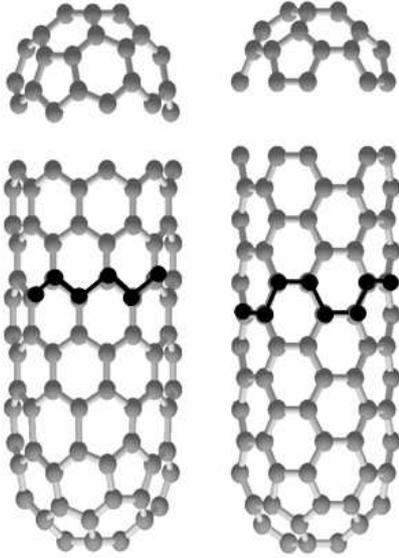


Figura 2.2: Esquema da estrutura de colmeia de abelhas dos nanotubos tipo *armchair* e *zigzag*.

Em resumo, os SWCNT podem ser definidos pelos diferentes coeficientes  $(n, m)$ :

- a) Armchair  $n = m$ ,  $\vec{C}_h = (n, n)$ ,  $\theta = 30^\circ$
- b) Zigzag  $m = 0$ ,  $\vec{C}_h = (n, 0)$ ,  $\theta = 0^\circ$
- c) Chiral  $n \neq m$ ,  $0^\circ \leq |\theta| \leq 30^\circ$

### 2.2.1

#### A célula unitária do nanotubo

Com o fim de delimitar a célula unitária do nanotubo 1D, é necessário definir um vetor de translação  $\vec{T}$ . O vetor  $\vec{T}$  é definido como o vetor unitário de um nanotubo de carbono unidimensional. Este é paralelo ao eixo do nanotubo e normal ao vetor chiral  $\vec{C}_h$  na folha hexagonal ( $\vec{OB}$  na fig 2.1). Este pode ser expressado em termos dos vetores base  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  como

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2). \quad (2-4)$$

Com base em  $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ , as relações do vetor unitário e a equação 2-3, é possível determinar os coeficientes  $t_1$  e  $t_2$  em função de  $(n, m)$  com

$$t_1 = (2m + n)/d_R, \quad t_2 = -(2n + m)/d_R \quad (2-5)$$

aonde  $d_R$  é o máximo divisor comum de  $(2m + n)$  e  $(2n + m)$  e é expressado por

$$d_R = \begin{cases} d & \text{se } n-m \text{ não mult. de } 3d, \\ 3d & \text{se } n-m \text{ mult. de } 3d \end{cases}. \quad (2-6)$$

aonde  $d$  é o máximo divisor comum de  $(n, m)$ .

Assim, a célula unitária do nanotubo 1D é delineada pelo retângulo  $OAB'B$  definido pelos vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$ , enquanto os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  definem a área da célula unitária do grafeno 2D. A magnitude de  $\vec{T}$  é

$$|\vec{T}| = T\sqrt{3}C_h/d_R \quad (2-7)$$

Isto permite obter o número de hexágonos por célula unitária  $N$ , o que é importante para determinar o número de bandas elétricas e fonônicas nos SWNTs. O número de hexágonos por célula unitária é dado pelo retângulo gerado pelos vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$  e dividido pela área de um hexágono. Isto pode ser definido como uma função de  $(n, m)$  como

$$N' = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}. \quad (2-8)$$

Aqui é importante levar em conta que cada hexágono da rede hexagonal contém dois átomos. Desta maneira, o número de átomos de carbono em cada célula unitária do nanotubo de carbono é  $2N$ .

$$N = 2N' = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}. \quad (2-9)$$

## 2.3

### Estrutura Eletrônica

#### 2.3.1

##### Estrutura Eletrônica do Grafeno

Um dos modelos mais simples de obter as estruturas eletrônicas dos estados próximos ao nível de Fermi nos nanotubos de carbono é o do grafeno. Esta estrutura pode ser considerada como ponto de partida tanto para a determinação estrutural (como foi descrito na secção anterior), quanto para as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono. As suas propriedades se aproximam muito bem a aquelas do grafite, já que seu espaçamento interlamelar é de  $3.35\text{\AA}$ , o que é muito maior do que a ligação C-C no plano, e com isto a interação inter-planar é mais fraca. Porém, no caso dos SWNTs o confinamento quântico dos estados eletrônicos em 1D deve ser levado em conta.

A estrutura eletrônica do grafeno pode ser obtida em um modelo simples de *vizinho mais próximo* por cálculos teóricos de um modelo de *tight binding*. A dispersão de energia, que para este caso deve ser considerada para as bandas  $\pi$ , é dada pela função de transferência da integral de transferência  $\gamma_o$  e a integral de *overlap*  $s$ .

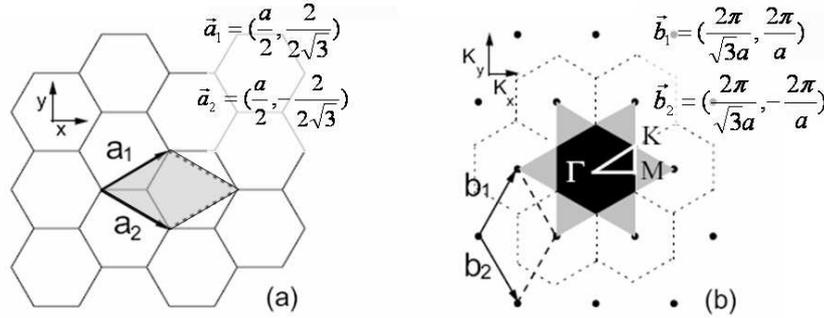


Figura 2.3: (a) Rede hexagonal da folha de grafeno. A célula unitária está definida por  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ . (b) Rede recíproca (pontilhada) com os vetores  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  em correspondência à rede real definida por  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . A primeira zona de Brillouin se encontra desenhada em cinza escuro e a segunda em cinza claro. O centro da BZ é o ponto  $\gamma$  e as esquinas da BZ são os pontos  $K$  e  $K'$ . Entre dois pontos vizinhos  $K$  e  $K'$  existem pontos  $M$ . Os pontos  $K(M)$  equivalentes estão conectados entre eles pelos vetores da rede recíproca.

A célula unitária do grafeno é representada na fig 2.3a. A primeira zona de Brillouin (BZ) do grafeno é um hexágono como se observa na fig 2.3b, aonde  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores base no espaço real, e  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são vetores da rede recíproca. Os três pontos de simetria na BZ do grafeno são o centro  $\gamma = (0, 0)$ , uma esquina de um hexágono  $K = 1$  e o centro da arista  $M$ .

No sistema de coordenadas  $x, y$ , os vetores no espaço real  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  da rede hexagonal podem ser expressados assim:

$$\vec{a}_1 = (\sqrt{3}a/2, a/2) \quad \vec{a}_2 = (\sqrt{3}a/2, -a/2). \quad (2-10)$$

Da mesma maneira, os vetores base  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  da rede recíproca vêm dados por:

$$\vec{b}_1 = (2\pi/\sqrt{3}a, 2\pi/a) \quad \vec{b}_2 = (2\pi/\sqrt{3}a, -2\pi/a), \quad (2-11)$$

que correspondem a uma constante de rede de  $4\pi/\sqrt{3}a$  no espaço recíproco. A direção dos vetores base  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  da rede recíproca são rotados  $30^\circ$  em relação aos vetores base  $\vec{a}_1$  and  $\vec{a}_2$  no espaço real, como se mostra na fig 2.3(b). Tomando a primeira BZ como o hexágono preto da fig 2.3b, e a segunda zona de Brillouin com a forma de uma estrela de seis pontas, os três pontos de

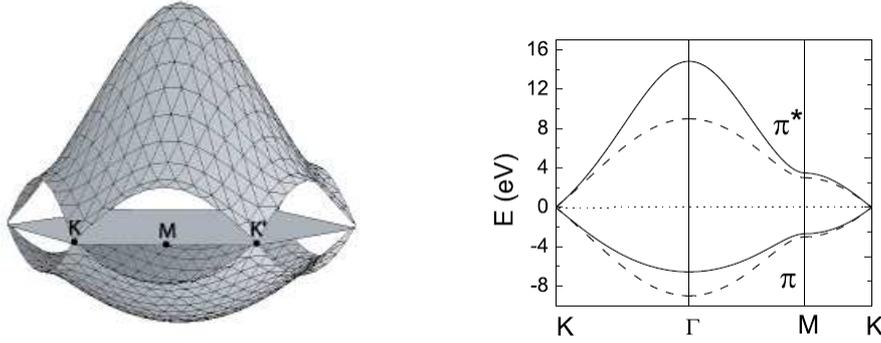


Figura 2.4: Painel esquerdo: Relação de dispersão de energia do grafeno 2D através de toda a zona de Brillouin; Painel Direito: dispersão de energia ao longo das direções de alta simetria do triângulo  $\Gamma MK$ , linha contínua  $s = 0.129$  (dispersão assimétrica); linha pontilhada  $s = 0$  (dispersão simétrica).

alta simetria,  $\Gamma$ ,  $K$ , e  $M$ , são definidos como o centro, a esquina e o centro da borda, respectivamente.

O número de estados na primeira zona de Brillouin é  $(|\vec{b}_1 \times \vec{b}_2|)2A/(2\pi)^2 = 2A/A_{cell}$ , onde  $A$  é a área total da folha de grafeno, e  $A_{cell}$  a área total da célula unitária no espaço real. O número de estados na primeira zona de Brillouin é igual a duas vezes o número de células na folha completa.

Cada célula unitária na folha de grafeno tem dois átomos de carbono. O átomo de carbono tem quatro elétrons de valência. Três destes formam ligações tipo  $\sigma$  com os átomos vizinhos com interações covalentes e um elétron com interação fraca forma o sistema eletrônico  $\pi$  que está relacionado com as propriedades eletrônicas de transporte. Do modelo de *tight-binding*, a banda  $\pi$  do grafeno pode ser expressada como: (8):

$$E_{g2D}^{\pm}(k) = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(k)}{1 \mp s \omega(k)} \quad (2-12)$$

onde  $\gamma_0$  é a integral de *hopping* do vizinho mais próximo,  $\epsilon_{2p}$  é o local da energia do orbital atômico  $2p$ ,  $s$  é a integral de *overlap* entre os átomos vizinhos, o sinal  $+$  no numerador e denominador vão juntos para assim dar a banda de energia de *anti-bonding*  $\pi^*$ , e da mesma maneira para os sinais  $-$ , que dão a banda  $\pi$ , enquanto a função  $\omega(k)$  é dada por:

$$\omega(k) = \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{1/2}. \quad (2-13)$$

As relações de dispersão do grafeno bidimensional são representadas pela linha contínua no painel esquerdo da fig 2.4 através da zona de Brillouin toda, por meio dos parâmetros  $\epsilon_{2p} = 0$ ,  $\gamma_0 = 3.033$  eV, e  $s = 0.129$  para reproduzir os cálculos de primeiros princípios da banda de energia do grafeno e os dados

experimentais (8). Da mesma maneira, a relação de dispersão de energia ao longo o eixo de alta simetria, e o perímetro do triângulo  $K\Gamma M$  são mostrados no painel direito da figura 2.4.

### 2.3.2

#### Estrutura Eletrônica dos SWCNT

Já que o SWNT provem do enrolamento da folha de grafeno, a rede recíproca é a linha paralela ao longo do eixo do tubo separada por um valor definido pela circunferência. Assim, as bandas de energia consistem em um conjunto de relações de dispersão de energia em 1D que representam seções transversais daquelas do grafeno em 2D. Comparando as relações de dispersão assimétricas ( $s = 0.129$ ) com a simétrica ( $s = 0$ ) do grafeno, a diferença de energia entre as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  das aproximações assimétrica e simétrica são quase as mesmas na faixa de energia ( $\Delta E$ ) menos de 6 eV, (observar a linha contínua e a pontilhada no painel direito da fig 2.4). Dai que, o parâmetro assimétrico não seja importante e assim  $s = 0$ ,  $\epsilon_{2p} = 0$  serão utilizados para a discussão seguinte. Este método é conhecido como *zone folding*.

Agora fica claro que no espaço real, a célula unitária de um SWCNT é dada pelo retângulo gerado pelo vetor chiral  $\vec{C}_h$  e o vetor translacional  $\vec{T}$ , i.e.  $OAB'B$  como podemos ver na fig 2.1. Os vetores correspondentes na rede recíproca são  $\vec{K}_2$ , correspondentes ao  $\vec{T}$  ao longo do eixo do tubo, e  $\vec{K}_1$ , correspondente ao  $\vec{C}_h$  na direção circunferencial. As expressões para estes podem ser obtidas a partir de  $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , com  $\vec{R}_i$  e  $\vec{K}_j$  sendo estes respectivamente os vetores no espaço real e recíproco (8). Devido à estrutura unidimensional do nanotubo, somente  $\vec{K}_2$  é o vetor da rede recíproca com valor contínuo.  $\vec{K}_1$  resulta em valores discretos de  $k$  na direção do  $\vec{C}_h$  devido às condições de contorno periódicas. Estas relações podem ser expressadas da maneira seguinte:

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = 2\pi, \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0; \quad \vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = 0, \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi. \quad (2-14)$$

Assim, as expressões para  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$  podem ser facilmente obtidas como:

$$\vec{K}_1 = (-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2)/N \quad \vec{K}_2 = (m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2)/N, \quad (2-15)$$

onde  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são os vetores da rede recíproca do grafeno em 2D.

Como já foi mencionado, devido às condições contínuas  $\vec{K}_2$  e às discretas  $\vec{K}_1$ , a primeira zona de Brillouin do nanotubo em 1D, é a linha de segmentos paralelos com um comprimento  $|\vec{K}_2|$  separados por  $|\vec{K}_1|$ . Já que  $N\vec{K}_1 = (-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2)$  corresponde à ao vetor da rede recíproca do grafeno, os dois vetores de onda que estão separados por  $N\vec{K}_1$  são equivalentes. Já que  $t_1$  e  $t_2$

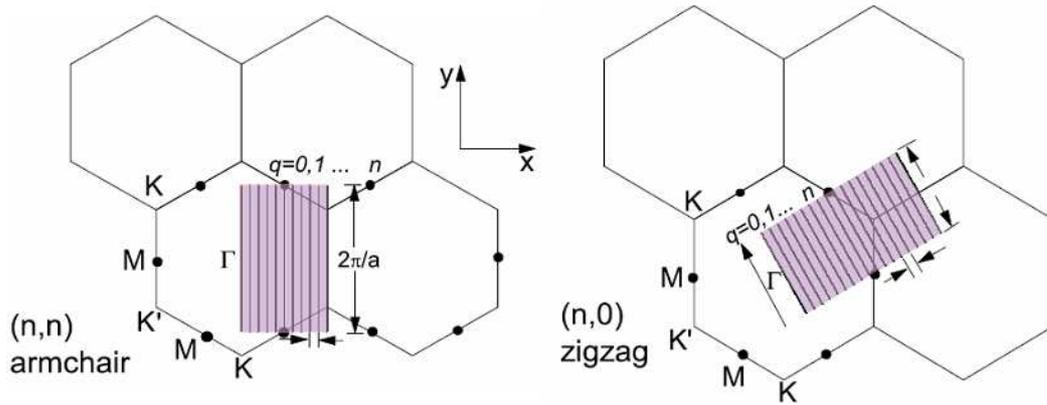


Figura 2.5: A primeira zona de Brillouin para um nanotubo tipo armchair  $(n, n)$  (ex.  $(10,10)$ ) (a) e um zigzag  $(n, 0)$  (ex.  $(17,0)$ ) (b). Os vetores da rede recíproca  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$  correspondem à célula unitária no espaço real definida por  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$ . As condições de contorno periódicas ao longo da circunferência do tubo dão como resultado vetores  $\vec{K}_1$  permitidos como são apresentados pelas  $n$  linhas verticais que vão de  $q = 0$  até  $n$ .

não têm um comum divisor que não seja um, nenhum dos  $N - 1$  vetores  $\mu\vec{K}_1$  (onde  $\mu = 1, \dots, N - 1$ ) são vetores da rede recíproca do grafeno. Assim, o vetor da rede recíproca é representado por

$$\vec{K} = k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu\vec{K}_1, \quad \mu = 0, \dots, N-1 \text{ and } -\pi/|\vec{T}| < k < \pi/|\vec{T}|. \quad (2-16)$$

Assim os  $N$  vetores de onda dão como resultado  $N$  vetores  $k$  discretos devido aos vetores de onda quantizados que estão associados as condições de contorno periódicas no  $\vec{C}_h$ . Para os  $N$  valores discretos de  $k$ , aparecem  $N$  bandas de energia unidimensionais.

A figura 2.5 representa a primeira zona de Brillouin de um nanotubo armchair  $(n, n)$ . O comprimento de todas as linhas paralelas é  $2\pi/|\vec{T}|$  o que corresponde ao comprimento da primeira BZ em 1D. Temos que  $2\pi/a$  para um tubo  $(n, n)$  dando como resultado  $n + 1$  linhas pretas na região sombreada. Todas estas linhas são paralelas ao eixo do nanotubo. Para um tubo zigzag  $(n, 0)$ , a zona de Brillouin 1D gera  $n + 1$  linhas pretas, como se observa na fig 2.5b dentro da área sombreada. O comprimento da primeira zona de Brillouin 1D é  $2\pi/\sqrt{3}a$ .

Da equação 2-16, e substituindo na expressão da banda  $\pi$  do grafeno, é obtido que:

$$E_{1D}(\vec{K}) = E_{g2D}\left(k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu\vec{K}_1\right), \quad (2-17)$$

com  $(-\pi/|\vec{T}| < k < \pi/|\vec{T}|)$  e  $(\mu = 0, \dots, N - 1)$ .

A posição e direção dos estados K permitidos de um nanotubo de carbono SW em relação à zona de Brillouin do grafeno dependem agora da direção em que a folha de grafeno é enrolada. Isto explica por que as diferentes chiralidades dos SWCNTs apresentam estruturas de bandas diferentes. Uma consideração importante é se as linhas que cortam o ponto K da zona de Brillouin do grafeno, dado que o ponto K é o único ponto aonde a banda  $\pi$  do grafeno cruza o nível de Fermi. Se uma linha cortar o ponto K, a estrutura de bandas resultante para o SWCNT terá também uma banda que cruza o nível de energia de Fermi. Neste caso, o nanotubo resultante é metálico. Se a linha não cruzar o ponto K, aparece um gap na estrutura de bandas do SWCNT e neste caso é obtido um nanotubo semicondutor. Das considerações do *zone-folding* pode ser obtida uma regra simples: um nanotubo é metálico se  $m - n$  é um múltiplo de 3. Assim, também é possível reconhecer que todos os nanotubos armchair ( $n=m$ ) são metálicos. Se reparamos bem, percebemos que os vetores de onda permitidos estão dados em relação ao ponto  $\Gamma$ . No caso de um nanotubo armchair, isto significa que o vetor de onda que corta o ponto  $\Gamma$ , automaticamente cruza o ponto K dando como resultado um nanotubo metálico.

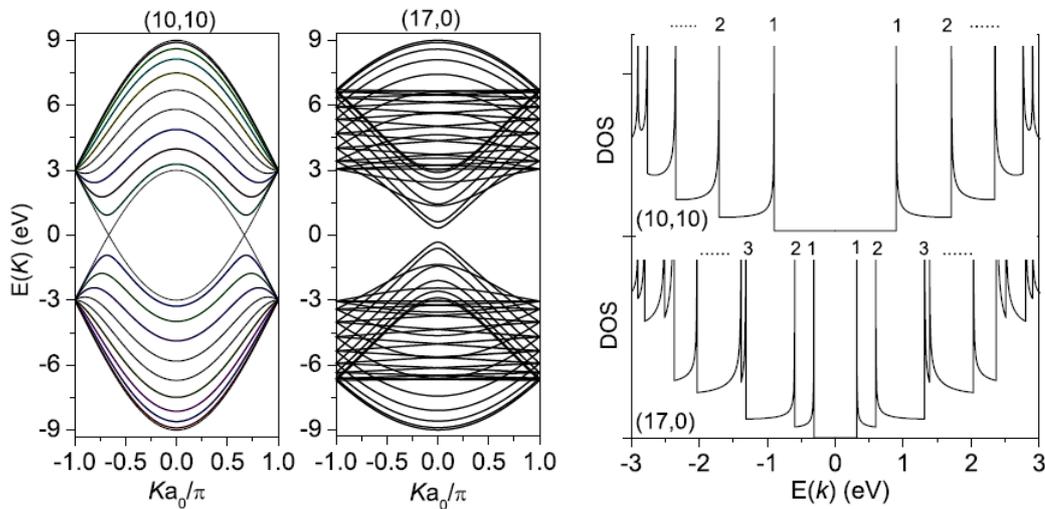


Figura 2.6: Esquerda: Relação de dispersão para um nanotubo metálico (10,10) e um semicondutor (17,0) calculados com uma aproximação simples de *tight-binding*. Direita: Densidade de estados dos mesmos tubos obtidas com a equação 2-17. Os números indicam as vHs das subbandas correspondentes.

Na fig 2.6 encontram-se graficadas a estrutura de bandas de um nanotubo metálico (10,10) e de um semicondutor (17,0) obtidas com o método de *tight-binding*. O tubo metálico têm onze bandas correspondentemente nas bandas de condução e de valência. Uma destas bandas cruza o nível de Fermi, enquanto

as outras estão separadas pelo menos por 1.8 eV e por isto não apresentam contribuição para a condutividade. Obviamente, não existe uma subbanda que cruze o nível de Fermi no caso dos tubos semicondutores. Neste caso se observa um gap direto de aproximadamente 0.8eV.

Da estrutura de bandas, a densidade de estados (DOS) unidimensional em unidades de [estados/átomos de C/eV] pode ser também calculada com a relação seguinte:

$$D(E) = \frac{T}{2\pi N} \sum_{\pm} \sum_{\nu=1}^N \int \frac{1}{\left| \frac{dE_{\nu}^{\pm}(k)}{dk} \right|} \delta[E_{\nu}^{\pm}(k) - E] dE, \quad (2-18)$$

onde a soma é considerada para as  $N$  bandas em 1D de condução(+) e valência (-). As características mais notáveis na DOS são uma espécie de pontas, chamadas singularidades de van-Hove (vHs). Estas são muito importantes para investigações espectroscópicas devido a que elas definem as propriedades óticas. Outra propriedade muito importante é que o *gap* entre as vHs varia em relação inversa ao diâmetro.

A figura 2.6 indica a relação de dispersão calculada para o caso do nanotubo armchair (10,10) e o zigzag (17,0) para a célula unitária no espaço recíproco, que se mostram na área cinza da fig 2.5. Imediatamente se observa que o nanotubo tipo armchair deve apresentar propriedades metálicas, dado que na geometria do armchair a subbanda em 1D  $k_x = 0 \cdot \vec{K}_1 = 0$  fica sempre alinhada com o ponto especial K. Para o nanotubo (10,10), observam-se em total onze relações de dispersão para a banda de valência e um número igual para a banda de condução. Todas as bandas não metálicas apresentam um gap maior do que  $0.6\gamma_0 \sim 1.8$  eV, e não contribuem na condução. A condução é dominada pela sub-banda com o modo  $k_x = 0$  em 1D, produzindo assim uma condução efetiva de elétrons. Porém, no nanotubo (17,0), observa-se claramente um gap e as linhas  $k_x = \mu \cdot \vec{K}_1$  nunca cruzam o ponto K no espaço recíproco.

Os experimentos e a teoria confirmam que o gap de energia do SWCNTs é inversamente proporcional ao diâmetro (8). Adicionalmente à dependência das propriedades eletrônicas da estrutura, é possível modificá-las mediante dopagem. Com a finalidade de esclarecer esta idéia, os capítulos seguintes descrevem detalhadamente a funcionalização e dopagem dos nanotubos de carbono.

## 2.4

### Modificação das propriedades do nanotubo

A presença de defeitos e dopantes nos nanotubos de carbono tem grande importância para as novas tecnologias. Como já foi mencionado anteriormente,

espera-se que os nanotubos de carbono sejam elementos básicos na nano-engenharia devido a todas as propriedades únicas que eles possuem. Não é nada surpreendente que hoje em dia um grande número de pesquisas estejam sendo feitas para melhorar e controlar estas propriedades mediante diferentes métodos.

Se olhamos para o nanotubo como um cilindro oco com uma parede externa e outra interna, claramente percebemos que existem várias possibilidades de dopagem tanto do ponto de vista físico quanto o química. No que tem a ver com métodos que precisam uma reatividade química dos tubos, geralmente será necessário utilizar uma funcionalização da parede mesma mediante defeitos ou adesão molecular covalente (ver fig 2.7). Este tipo de funcionalização é mais útil no caso de aplicações biológicas porque permitem a síntese de nanotubos com moléculas aderidas as paredes do tubo, enoveladas ou encapsuladas dentro dos mesmos. Os defeitos são especialmente importantes para a química covalente dos tubos porque servem para ajudar à nova adesão de grupos moleculares que promovam uma nova funcionalização (fig 2.7 do meio). Alguns

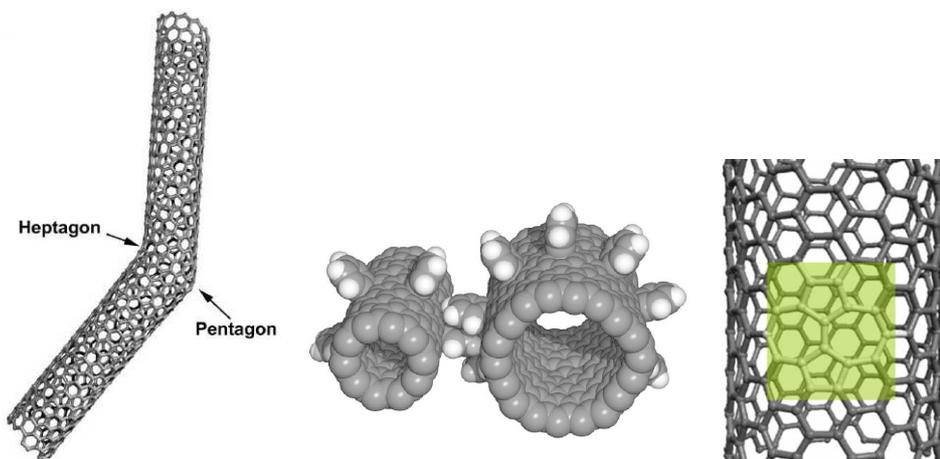


Figura 2.7: Funcionalização típica dos nanotubos de carbono. Esquerda: A curvatura nos nanotubos de carbono é induzida pela presença de um pentágono na rede hexagonal. Um pentágono associado aparece na parte de fora. Meio: Funcionalização exohédrica covalente. Direita: Defeito topológico na rede hexagonal do nanotubo de carbono.

defeitos estruturais são comumente responsáveis pelas mudanças na curvatura dos nanotubos de parede simples e de paredes múltiplas. Assim como no grafite, os defeitos topológicos tais como as rotações das ligações e rotações de Stone-Wales podem ter também uma grande influência na morfologia e comportamento físico dos tubos. Obviamente, os nanotubos podem tolerar um número limitado de defeitos mas mesmo assim, eles representam um ponto de partida promissório para o desenvolvimento de uma química covalente.

Um aspecto diferente considera a modificação controlada das propriedades eletrônicas para aplicações em nano-engenharia. Isto considera tanto modificações não-covalentes exo- e endohédricas (ver Fig.2.4), quanto a substituição de átomos da parede mesma.

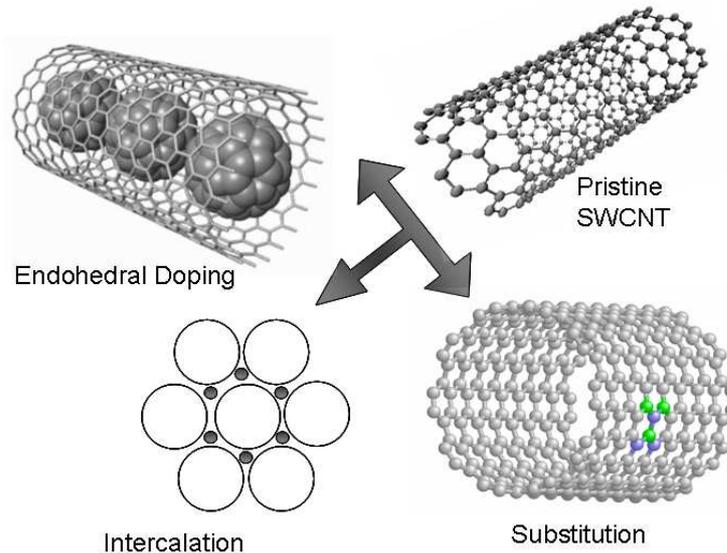


Figura 2.8: Diferentes maneiras de modificar as propriedades eletrônicas dos nanotubos: Intercalação entre SWNTs dentro de um feixe de nanotubos, formação de heteronanotubos (átomos substitucionais) e dopagem endohédrica enchendo os nanotubos com cristais ou fullerenos (os chamados peapods).

Como visto na figura 2.4, esta dopagem pode ser feita principalmente de três maneiras diferentes: intercalação, substituição com heteroátomos e dopagem endohédrica mediante preenchimento dos tubos (14). Especialmente, a dopagem substitucional é um método bem estabelecido na indústria do Si, devido a que em todas as aplicações de semicondutores as propriedades do dispositivo dependem da controle dos estados eletrônicos nas bandas de valência e condução considerando os processos para a otimização e desenho. Daí que seja esperado que as propriedades eletrônicas dos SWNTs sejam dependentes da substituição com heteroátomos. Nos SWNTs, uma aproximação efetiva à controle da nível de dopagem é a utilização de heteroátomos tais como N, B ou P(15, 16). As próximas sub-sessões introduzem o *background* teórico e experimental em relação à dopagem substitucional.

### 2.4.1

#### Dopagem substitucional

Da física de semicondutores, é conhecido que a dopagem com doadores ou aceitadores de elétrons produz um shift do nível de Fermi. Porém, isto está

relacionado a uma dopagem em níveis de partes por milhão.

Agora tentemos aplicar o modelo para o caso dos SWNTs. Se considerarmos o *modelo de bandas rígidas*, isto quer dizer que a estrutura de bandas deve ser modificada insignificamente, e em consequência o estado do sistema eletrônico é obtido variando o nível de Fermi na estrutura de bandas variando o nível de Fermi. Assim, para estes sistemas, o efeito da modificação da estrutura de bandas devido à dopagem pode ser considerado desprezível e a estrutura de bandas do sistema dopado pode ser obtido simplesmente deslocando o nível de Fermi na estrutura de bandas dos sistemas sem dopagem na direção da banda de valência ou condução respectivamente. A aplicabilidade de este *modelo de bandas rígidas* foi já provado para dopagem de efeito de campo (tipo  $p-$  e  $n-$ ) e intercalação com metais alcalinos inclusive em níveis de dopagem altas (tipo  $n-$ ) i.e. até 10%, e (tipo  $p-$ ) para dopagem com  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  (17, 18).

Para níveis de dopagem substitucional baixa este modelo de bandas rígidas deveria ser válido devido a que é o mesmo caso do Si dopado aonde se tem pouca quantidade de centros defeituosos devidos à presença de dopantes.

Porém, com níveis de dopagem mais altas a história torna-se mais complicada e devem ser levados em conta as modificações na densidade de estados dos nanotubos dopados substitucionalmente. Isto significa que um modelo simples de banda rígida não será mais aplicável e deve considerar-se a criação de um tipo de heteronanotubos totalmente novo.

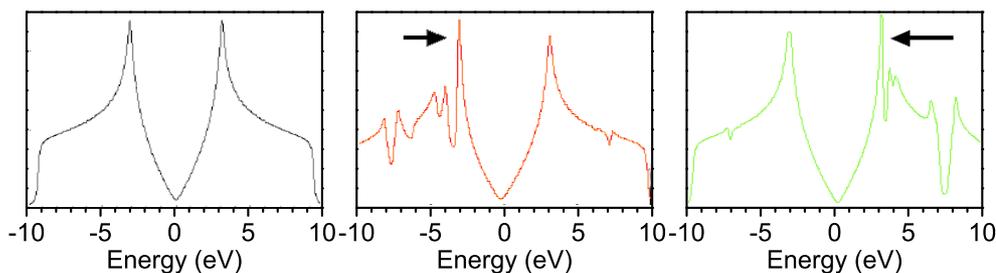


Figura 2.9: As previsões teóricas para a densidade local de estados (LDOS) do grafeno e de novas estruturas estáveis com altos níveis de substituição de C: (a) Grafeno, LDOS simétrico. (b) Folha de  $\text{BC}_3$  com uma função aceptora na banda de valência. (c) Folha de  $\text{NC}_7$  com uma função aceptora na banda de condução como se encontra indicado pelas zetas.

Predições teóricas tem sido feitas e assim para o grafeno dopado em altos níveis graphene e encontra-se que podem aparecer novas estruturas laminares

estáveis tais como a  $NC_7$  e a  $BC_3$ . Como podemos observar na fig 2.9, na densidade local de estados (LDOS) aparecem rúbricas correspondentes aos níveis aceitador e doador nas bandas de valência ao compará-las com o grafeno. Está claro já que o nanotubo se forma enrolando uma folha de grafeno. Do mesmo jeito espera-se que nanotubos de  $NC_7$  e  $BC_3$  sejam estáveis (10).

As observações experimentais de heteronanotubos são escasas. Resultados experimentais de nanotubos de  $BC_3$  foram reportados por Fuentes et al. (19), que observaram a formação de um gap uniforme de 0.4eV para nanotubos dopados com B em concentrações muito altas. Eles confirmaram a existência de nanotubos de  $BC_3$  que possuem uma banda aceitadora de  $\sim 0.1\text{eV}$  acima do nível de Fermi. Eles observaram que uma estrutura regular de  $BC_3$  apresenta claramente as vHs de uma estrutura de bandas em 1D. Isto confirma a suposição antes feita de que para nanotubos dopados com B em baixas quantidades um modelo de banda rígida pode ser aplicado mas em níveis de dopagem alta, aparecem novas estruturas estáveis. Porém, ainda fica uma questão aberta sobre o nível de dopagem até o qual o modelo de banda rígida seria aplicável.

Por outro lado, muito menos tem sido reportado sobre SWNTs dopados com nitrogênio. Ambos, a síntese de nanotubos  $NC_7$ , e as implicações e limites do modelo de banda rígida ainda não foram reportados. Porém, neste caso também se antecipa que a estrutura de bandas deveria ter características totalmente diferentes. Se for possível ou não sintetizar SWNTs com dopagens baixas ou atingir níveis altas de dopagem que permitam a formação de nanotubos  $NC_7$  está no foco principal desta tese. No capítulo seguinte será feita uma introdução às pesquisas mais avançadas relacionadas com dopagem com nitrogênio.

## 2.4.2

### Breve introdução aos sistemas de carbono que contêm N

Começamos com o que tem sido publicado sobre sistemas gráficos volumétricos dopados com nitrogênio. Mais de 30 anos atrás foi provado que os átomos de N induzem desordem nos planos de grafeno quando quantidades relativamente baixas de N são introduzidas ( $< 6.5\text{wt}\%$ )(20, 21). Porém, um tratamento térmico acima de  $2500^\circ\text{C}$  desloca a maioria de átomos de N, mas pequenas quantidades de N ( $< 0.5\%$ ) ficam na estrutura de carbono (21). Mais recentemente, Belz et al. (22) reportaram a síntese de carbonos dopados com N produzidos a altas temperaturas ( $> 2500^\circ\text{C}$ ). Estes autores conseguiram introduzir N dentro de carbonos tipo  $sp_2$  entre 0.7-4.5 at%. Este tipo de carbono dopado com N apresenta uma resistência à oxidação melhorada em

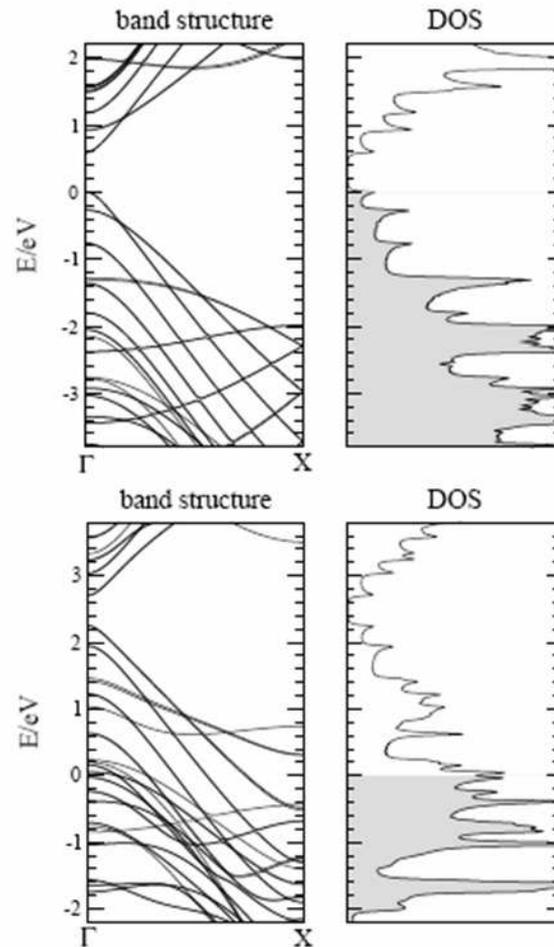


Figura 2.10: Estrutura de bandas e DOS de um tubo C(16,0) com 0% de boro(acima) e um  $BC_3$  25% (abaixo). O zero representa o nível de energia de Fermi e os estados preenchidos até o último encontram-se sombreados em cinza (19).

comparação com a estrutura sem dopagem. A quantidade de N não varia com o aquecimento em vácuo a  $500^\circ\text{C}$ . Considerando outro tipo de sistemas de carbono, tem sido reportado que a incorporação de N em filmes finos duros de carbono amorfo reduz o stress interno dos filmes (23) e alguns outros estudos foram publicados sobre este tipo de filmes (24, 25). Estes são somente poucos dos exemplos da vasta pesquisa que tem sido feita com sistemas de carbono e a incorporação de C neles. Porém, os nanotubos de carbono, e em particular os SWNTs são folhas de grafeno curvas extremamente sensíveis à incorporação localizada, e esta é razão pela que uma grande quantidade de possibilidades e dificuldades surgem no estudo deste novo tipo de sistemas moleculares.

Quanto N precisamos incorporar nos tubos? Sem dúvida, esta é uma

pergunta sem uma resposta trivial. Isto envolve um certo número de fatores que vão do método de síntese até as aplicações práticas (26, 27, 28, 29).

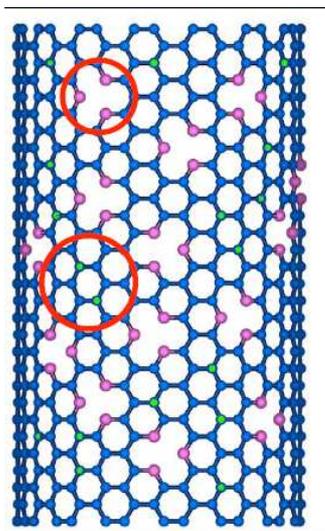


Figura 2.11: A dopagem de SWNTs com N pode ter dois tipos de configurações. A primeira é a substituição de um átomo de C com um átomo de N, e a segunda é uma configuração tipo piridínica que precisa da remoção de um átomo de C e cria um defeito estrutural. Figura de Czerw et al (30).

O nitrogênio tem um elétron a menos se for comparado com o carbono. Ao dopar os nanotubos com N, podem aparecer dois tipos de configurações estruturais e induzir diferentes características. A primeira é uma configuração tipo  $sp^2$  onde um N substitui o C nas paredes mas este tem um elétron a menos, o que pode gerar um tipo de tubo semicondutor tipo  $n$ . A segunda configuração esperada é uma de tipo piridínica, a que envolve a remoção de um átomo de carbono da estrutura tubular induzindo defeitos estruturais. Apesar de que isto deveria em princípio gerar um material tipo  $n$ , as previsões teóricas mostram que é possível ter um material tipo  $p$  ou  $n$  dependendo das quantidades de dopagem e da posição atômica dos átomos de nitrogênio (11).

Em particular, tem sido muito estudadas a síntese, as propriedades elétricas e mecânicas dos nanotubos de paredes múltiplas dopados com N. (30, 31, 32, 33, 27, 34). Os MWNTs que tem sido produzidos até o momento atual, apresentam uma estrutura parecida com as árvores tipo bambu. Esta estrutura de compartimentos é apresentada na figura 2.12.

Como já foi mencionado antes, do ponto de vista eletrônico, na síntese de SWNTs dopados com N, espera-se observar um excesso de doadores nas zonas ricas em N, as que deveriam ser mais reativas do que os nanotubos cristalinos feitos somente de carbono. Infelizmente, a literatura relacionada com este tema é escassa. Existe somente um número limitado de estudos na síntese e as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono de parede única (35, 34) e de parede dupla(36). Neste contexto, tanto o diâmetro dos tubos quanto o tipo de ambiente químico (C-N) jogam um papel significativo devido a que em nanotubos com dopagem controlada, é também desejado ter uma configuração substitucional do nitrogênio (tipo  $sp^2$ ).

No que tem a ver com a síntese de nanotubos de carbono dopados com N, algumas tentativas já foram feitas por diferentes métodos(37, 34, 26). Porém, a grande maioria tem tido sucesso somente na síntese de tubos de parede múltipla. Recentemente Villalpando-Paez et al. (35) e Kim et al. (36) reportaram a síntese de nanotubos dopados de uma e duas paredes, mas com métodos relacionados à deposição química na fase de vapor. Os primeiros descrevem resultados de variações na condutância elétrica devida à dopagem, e variações nos espectros de Raman. Os segundos fizeram medidas de XPS reportando 2% de N nas paredes internas dos DWNTs. De qualquer maneira, ainda continuam sendo desconhecidos os parâmetros envolvidos na síntese deste tipo de estruturas.

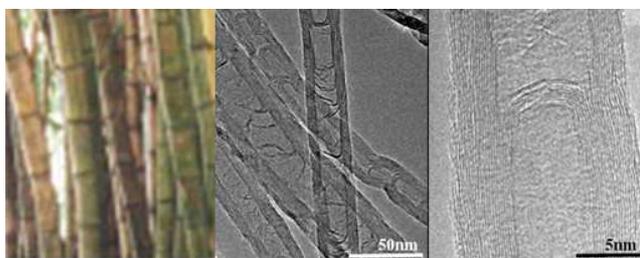


Figura 2.12: Nanotubos de parede múltipla parecendo um conjunto de árvores de bambu.

De isto trata precisamente este trabalho todo. Se esperarmos utilizar os nanotubos como um elemento fundamental em nanocompósitos e dispositivos eletrônicos, é absolutamente necessário conseguir um controle fino da reatividade das suas paredes, da dureza mecânica e do gap eletrônico mediante a controle da quantidade de dopantes introduzidos na sua rede. Na indústria dos semicondutores, a síntese de materiais p- e n- é crucial. Por isto, do ponto de vista das aplicações, é importante que formos capazes de controlar a inserção de diferentes dopantes. Em este trabalho é claramente descrita tanto a dependência nos parâmetros de síntese combinados, quanto a formação dos nanotubos dopados como N e outras estruturas que aparecem como co-produtos.

### 3

## Síntese de Nanotubos

O estágio atual da produção de nanotubos envolve uma grande quantidade de métodos. As técnicas utilizadas pelos diferentes grupos são independentes do objetivo final que os nanotubos vão ter. Por exemplo, se objeto de estudo são as propriedades inerentes dos tubos, é necessário produzir material de boa qualidade deixando de lado a quantidade. De fato, os problemas mais complicados na síntese tem a ver com a completa elucidação do crescimento em função das condições ótimas. É também necessário identificar uma maneira de induzir o crescimento chiral seletivo de SWNTs que sejam metálicos ou semicondutores.

A maior parte de estudos experimentais das propriedades dos CNTs começaram somente depois que certos métodos foram bem estabelecidos nos anos noventa (6). Os mais comuns são ablação por laser, descarga de arco, e métodos catalíticos com deposição química na fase de vapor (CVD) em diferentes variedades empregando diversos catalisadores.

Em esta tese foi feito um estudo detalhado dos nanotubos dopados com N. Os métodos de Pirólise por Spray e CVD em alto vácuo foram usados mas cada um deles com um propósito diferente. Em particular, o método de Pirólise por Spray, que utiliza catalisadores flutuantes, é visto hoje em dia como comercialmente possível com fins de produção massiva de MWNTs. É por isto que esta técnica foi utilizada para produzir MWNTs com N (em uma taxa g/h) para serem utilizados em aplicações de materiais compósitos.

O segundo método, chamado na literatura geralmente como *hot wall CVD* ou *high vacuum CVD (HV-CVD)*, foi aplicado para a síntese de SWNTs e DWNTs dopados com N. A HV-CVD pode ser uma técnica muito poderosa porque é capaz de produzir amostras de SWNTs de altíssima qualidade praticamente livres de impurezas, inclusive sem passar por método nenhum de purificação.

Estes dois métodos são detalhadamente descritos neste capítulo. Porém, uma introdução à ablação por laser será feita já que esta técnica é utilizada hoje em dia para a produção massiva de SWNTs. É bem conhecido que os tubos feitos com este método possuem a melhor qualidade em relação à quantidade

produzida, diâmetro e distribuição do tamanho dos diâmetros. Amostras sintetizadas com este método serão tomadas como referência somente para efeitos de comparação dos SWNTs dopados com N sintetizados na pesquisa descrita neste documento.

### 3.1 Pirólise de Spray

A Pirólise de Spray é um método útil para a fabricação massiva de nanotubos utilizando *floating catalysts* (flutuando na solução e arrastados por um fluxo). A idéia básica consiste em introduzir no reator partículas catalíticas indiretamente a través de um fluido transportador. Isto envolve a atomização de uma solução inicialmente contida em um contenedor de vidro com ajuda de um fluxo de Ar para dentro de um tubo de quartzo pre-aquecido até a temperatura ideal para a síntese dos nanotubos.

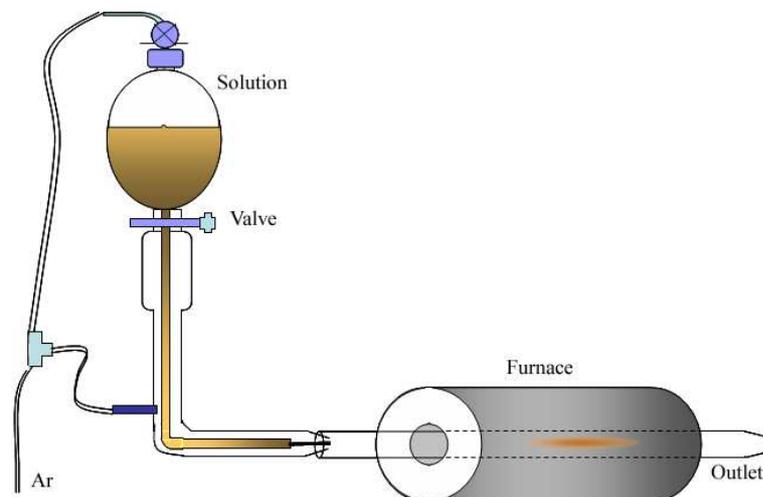


Figura 3.1: Esquema do aparelho de Pirólise de Spray utilizado para sintetizar os nanotubos.

Como se observa na figura 3.1, a montagem do sistema de Pirólise consiste em um atomizador de pyrex conectado diretamente ao tubo de quartzo que está colocado dentro de um forno tubular. O atomizador é um capilar conectado de um lado ao recipiente da solução e o outro termina em uma ponta com um diâmetro de saída de 0.5mm. O capilar todo fica protegido por um tubo desenhado para encaixar adequadamente dentro do tubo de quartzo. Adicionalmente, é requerido um fluxo de argônio para funcionar como gás de transporte ao longo da ponta. Neste caso, o Ar é também utilizado para exercer uma pressão na solução para regular o fluxo em direção à ponta

durante a atomização. Por esta razão foi feita também uma conexão para o Ar diretamente na tampa do recipiente aonde se encontra a solução.

O crescimento dos nanotubos se produz no espaço tridimensional do tubo de reação a temperatura elevada. É claro, isto depende também do tipo de solução atomizada. O tubo de reação é normalmente aquecido até temperaturas entre 750 e 1000°C que correspondem às condições de decomposição térmica de cada hidrocarboneto precursor.

O tempo de liberação do spray depende do volume da solução e das características geométricas do atomizador. De fato, métodos muito similares foram utilizados na pesquisa relacionada com crescimento de fibras de carbono e foi assim que foi pensada a possibilidade de otimizar o mecanismo levando especialmente em conta os mecanismos de catálise. A través de estudos sistemáticos é possível determinar as condições termodinâmicas que levam à formação de nanotubos. Além disto, é também necessário identificar as zonas do reator em relação à taxa de crescimento proporcional de co-produtos formados (fibras, carbono amorfo, etc.), em comparação com a quantidade de nanotubos.

Uma vez feito o experimento, uma fuligem preta se deposita nas paredes do tubo de quartzo, a que deve ser raspada e retirada do reator para ser investigada. A figura 3.1 contém imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras que foram sintetizadas com tolueno (fig 3.1a) e benzilamina (fig 3.1b e fig 3.1c) como solventes, e ferroceno como *floating catalyst*. Fica evidente que a quantidade obtida e a morfologia são diferentes em cada caso. Por isto, os processos de otimização devem levar em conta que o material sintetizado deve representar uma porcentagem muito mais alta do que o material catalítico aglomerado e qualquer espécie carbonosa que possa se formar como co-produto.

Este método foi utilizado nesta tese para produzir grandes quantidades de MWNTs de boa qualidade que foram utilizados em experimentos para aplicações. Os resultados experimentais sobre a síntese por este método estão descritos no capítulo 8 para dar mais consistência ao estudo feito em essa parte da tese.

No que tem a ver com a otimização dos parâmetros, parte da pesquisa experimental desta tese relacionada com o método agora descrito, foi feita em colaboração com o grupo do IPICYT em San Luis Potosi-Mexico. Eles tem feito um estudo sistemático do crescimento de nanotubos de parede simples e múltipla por Pirólise de Spray utilizando varias fontes de hidrocarbonetos. Uma descrição detalhada desses experimentos pode ser encontrada em referências como (35, 38). Portanto, os parâmetros que eles utilizaram para a síntese de

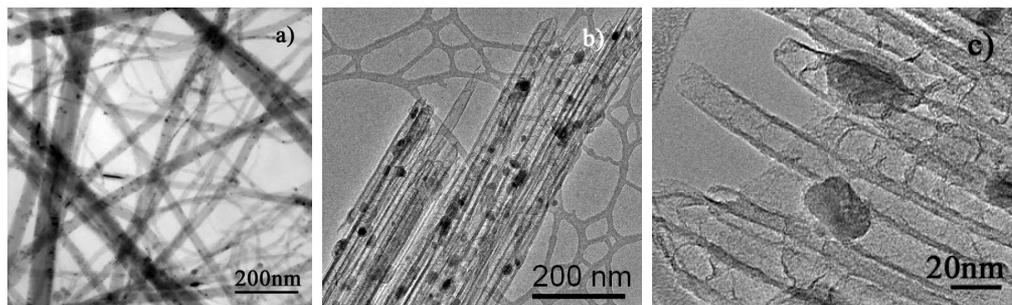


Figura 3.2: Imagem de BF-TEM feito como a técnica de Pirólise por Spray. (a) Micrografia de nanotubos compridos e fibras largas, (b) Imagem com baixa magnificação de nanotubos alinhados. (c) Imagem com alta magnificação de uma seção da figura b. A presença de material catalítico aglomerado é evidente.

MWNTs puros de carbono, assim como de MWNTs dopados com N, foram utilizados para os experimentos feitos em esta tese.

### 3.2

#### Deposição Química na Fase de Vapor em Alto Vácuo

Outra técnica de síntese é a deposição química de vapor (CVD) de hidrocarbonetos líquidos ou em gás. A crescente interesse entorno do processo de CVD se deve às grandes vantagens deste método tais como simplicidade, produção em grande escala e a possibilidade de crescimento contínuo. Muitos grupos têm feito trabalhos bem sucedidos na síntese de SWNTs individuais e também de nanotubos alinhados (tanto SWNTs quanto MWNTs) com diâmetro e comprimento controlados. Nesta tese, a maioria dos estudos de nanotubos dopados com N tem sido feitos com esta técnica.

Este processo involucra o aquecimento e a decomposição catalítica de um material precursor em um reator tubular a temperaturas elevadas (500 ~1000°C) na presença de um fluxo de um gás de um hidrocarboneto. O mecanismo geral de crescimento dos nanotubos em um processo de CVD que implica a dissociação das moléculas do hidrocarboneto catalisadas por um metal de transição precipitando em forma de nanotubos. Porém, este mecanismo continua sendo um tópico de intenso debate entre os grupos dedicados à síntese de nanotubos.

A escolha da fonte de C é feita pelo tipo de amostras que quisermos preparar e o uso que quiser dado para elas. De alguns estudos experimentais tem sido observado que fontes típicas na fase gasosa podem ser: metano (39), acetileno (40), benzeno (41) ou polietileno (42). Fontes na fase líquida podem ser n-heptano (43), tolueno (44), etanol (45, 46), etc. Porém, a fonte de C

pode ser sempre otimizada para a produção massiva com a utilização dos catalisadores adequados. O estágio atual destas pesquisas tem mostrado que vários tipos de metais podem ser utilizados como catalisadores no crescimento de nanotubos, mas os metais de transição Co, Ni, Fe e misturas deles com outros metais como Al, W ou Mo são utilizadas com mais frequência. Tem sido observado que os catalisadores mais efetivos têm em comum a possibilidade de formar carbetos com alto conteúdo de carbono nas faixas típicas de crescimento por CVD, como se espera de uma análise simples dos diagramas de fase para metais e carbono. A altas temperaturas, o carbono tem uma solubilidade finita nestes metais, o que leva à formação de soluções de carbono metálico e conseqüentemente à formação de nanotubos.

### 3.2.1 Sistema

Com o objetivo de otimizar o crescimento de nanotubos SW e DW dopados com N, a técnica selecionada foi CVD em condições de alto vácuo. O arranjo mostrado na figura 3.3 foi construído com a intenção de controlar os vários parâmetros nos experimentos de CVD, tais como:

- Pressão de vapor da fonte de C/N,
- Temperatura de auto-pirólise da fonte,
- Composição da fonte
- Composição dos catalisadores,
- Atividade dos catalisadores, e
- Pré-tratamento dos catalisadores.

O arranjo consiste em um tubo de quartzo localizado horizontalmente através de um forno tubular de temperatura controlável. Isto permite precisão no controle de pequenos gradientes de temperatura. Um lado do tubo de quartzo está conectado a um sistema de bombeamento de alto vácuo (mecânica e turbomolecular), enquanto o outro lado está conectado a uma entrada de gás para H<sub>2</sub> e a fonte de C ou C/N.

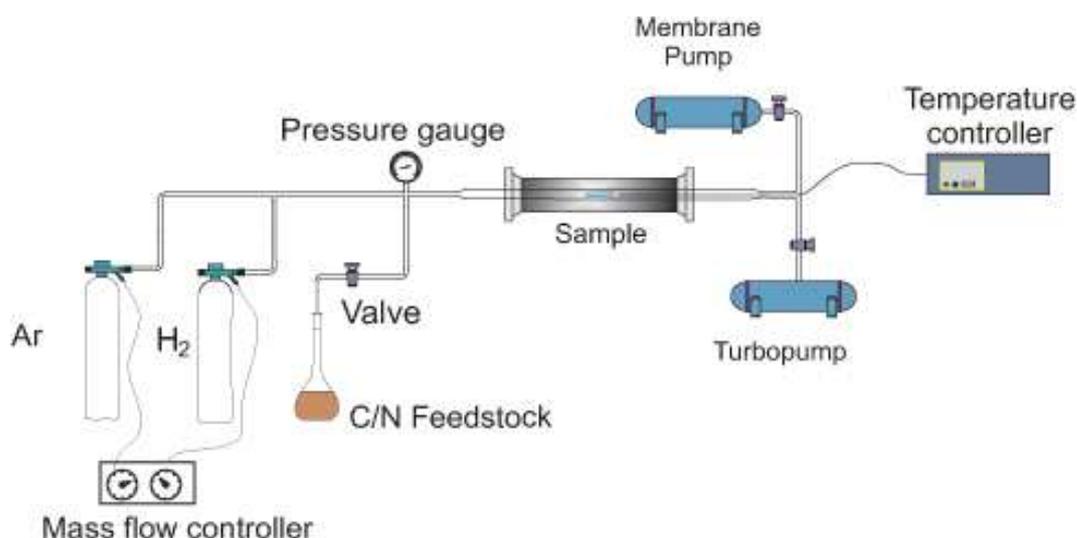


Figura 3.3: Arranjo experimental do sistema de deposição química de vapor em alto vácuo (HV-CVD).

### 3.2.2

#### A fonte de Carbono-Nitrogênio

Uma idéia inovadora de todos os experimentos aqui descritos é a utilização de fontes puras na síntese. A maioria dos trabalhos publicados até o momento relacionados com a síntese de nanotubos dopados com N a partir de métodos de CVD envolve a utilização de fontes líquidas ou gasosas misturadas (33, 35, 37, 34, 47). Isto não permite determinar adequadamente a incorporação de nitrogênio dentro dos tubos com contribuições realistas das fontes de C/N se estiverem misturadas com fontes de puro C. Em condições de alto vácuo, as contribuições moleculares jogam um papel muito importante, especialmente se o ajuste fino da dopagem é esperada até certo ponto. As fontes escolhidas para os experimentos de síntese foram a benzilamina ( $C_7H_9N$ ), acetonitrilo ( $CH_3CN$ ) e etanol ( $C_2H_6O$ ). Este último foi utilizado principalmente para testar a influência da atmosfera de reação ao misturarmos uma fonte pura de C/N com uma fonte de C da que é bem conhecida a sua capacidade de produzir nanotubos SW de alta qualidade. Todas estas fontes foram depositadas em um recipiente especialmente desenhado e conectado ao sistema de HV-CVD com uma válvula de tipo CF que permite liberar o vapor da fonte escolhida (ver fig 3.4).

### 3.2.3



Figura 3.4: Sistema de CVD. A fonte precursora é mantida em um recipiente de pyrex-quartzo conectada com uma válvula tipo CF.

### Catalisadores

Em relação com este problema, alguns tipos de catalisadores, seja monometálicos ou bimetálicos tem sido propostos para o crescimento de SWNTs se tem muita informação disponível na literatura (48). Tem sido empiricamente discernido que um catalisador bimetálico como Fe-Mo, Ni-Co, ou Co-Mo é mais efetivo que um catalisador monometálico para produzir SWNTs. Por outro lado, os MWNTs são sintetizados em substratos planos, o que não acontece para amostras de SWNTs os que somente carecem paralelos à superfície do substrato. Também o tamanho das partículas catalisadoras influencia muito no diâmetro dos nanotubos. Varias técnicas para controlar o tamanho destas partículas e a sua distribuição espacial tem sido estabelecidas. Uma destas técnicas é o uso de materiais porosos para servir como suporte dos catalisadores (49, 50, 51, 52). Isto evita a indesejada aglomeração dos catalisadores metálicos tratados e isto leva à formação de nanotubos de alta qualidade com diâmetros menores.

Em esta tese os métodos catalíticos usados são basicamente o crescimento direto a partir de filmes multicamada e catalisadores de metais contidos em um suporte cerâmico, que serão usados seja dispersados na superfície de um substrato pelo método de *drop coating* ou colocando o pó em navículas. Isto tem que ser feito já que a elucidação da função do ótimo catalisador para o crescimento de NTs dopados com N é sem dúvida o primeiro passo essencial. No caso dos filmes multicamada o objetivo é crescer nanotubos alinhados produzidos com as diferentes fontes (ver fig 3.5) (53).

Procurando o um mecanismo tipo *base growth*, foram depositados filmes multicamada de diferentes composições sobre Si 100 oxidado termicamente. Isto foi feito por evaporação por feixe de elétrons. A composição e espessuras

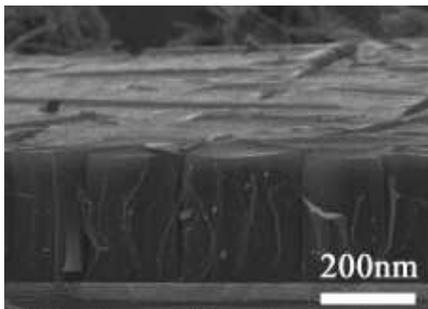


Figura 3.5: Nanotubos alinhados feitos com cyclohexano e utilizando filmes multicamada como catalisadores. Tomado da referência (54).

destes filmes estão reassumidas na 3.6. Um sistema de bombeamento criogénico foi utilizado para isto. O controle da espessura dos filmes foi feita com um monitor de quartzo depositando até conseguir a homogeneidade desejada. Estes filmes foram feitos por J.Schumann and R.Kaltoffen no IFW-Dresden.

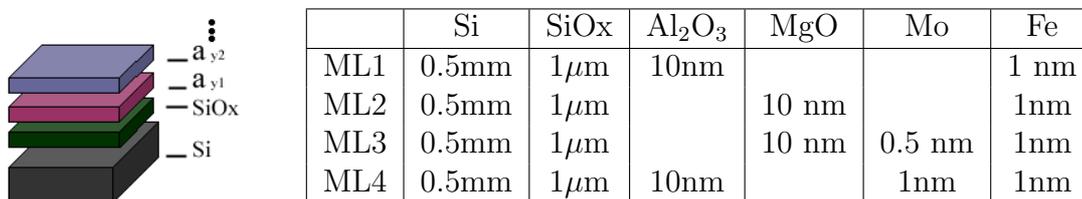


Figura 3.6: Estrutura de um substrato multicamada. A camada superior é um filme fino de um metal catalíticamente ativo.

Os catalisadores em pó são basicamente de base bi-metálica, contendo praticamente Mo e Fe em diferentes composições. Estes foram misturados em misturas de nano-pós porosos de óxido de magnésio e óxido de alumínio (~ 10nm e ~ 3nm diâmetro meio respectivo). As misturas ideais não podem ser definidas universalmente e por isto os diferentes catalisadores devem ser testados com as diferentes fontes precursoras. Todos os catalisadores que foram testados encontram-se resumidos na tabela da figura 3.6.

As misturas em pó foram dissolvidas em etanol e colocadas no ultra-som para depois serem colocadas sobre substratos de Si e Mo. De maneira alternativa, foram preparados catalisadores secos em pó. Isto foi feito removendo o etanol por evaporação a 70°C e depois disto moendo o material até obter um pó fino.

### 3.2.4 O crescimento de nanotubos

Os substratos preparados por *drop coating* sobre substratos de Mo e Si, assim como os pós em navículas de alumina, foram colocados dentro do tubo de quartzo. Então o reator de CVD é evacuado com a bomba turbomolecular até atingir uma pressão base de 10<sup>-8</sup>mbar. A temperatura é incrementada na zona

Tabela 3.1: Diferentes composições dos catalisadores testadas para a síntese de SWNTs e DWNTs. O nome de cada catalisador está identificado como  $C_n$  e os números na tabela representam a porcentagem em peso (wt.%). Os componentes químicos, identificados aqui com o nome comercial, foram: A: Ammonium Ferritic Citrate III Brown(Fluka 20-23%Fe); B:Ammonium Ferritic Citrate II Green (Fluka 14.5-16%Fe; C:Ammonium Heptamolybdate; D:Aluminum oxide nanopowder(Sigma-Aldrich 2-4nm); E:Aluminum oxide nanowhyskers (Sigma Aldrich);F:Magnesium Oxide nanopowder(Sigma and Wako); G:Niquel Acetylacetonate(Sigma Aldrich); H:Iron Acetilacetonate(Sigma Aldrich); I:Cobalt acetylacetonate (Sigma Aldrich); and J:Molibdenum Acetilacetonate (Sigma Aldrich)

	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$	$C_9$	$C_{10}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$
A		7.65	9.77	7.12								30.6	
B	8.72					14.2		13.5	34		18.7	26.6	18.7
C	28	31.9	30.7	31	39.8	31.9	57.3	73.6	32.6		53.3		53.3
D		27.1										42.9	
E	32	33.3	21.7	15.3				5.47			5.84		5.84
F	31		38	46.58	20.3	17.4	30.3	7.45	33.4		22.2		22.2
G					39.9	36.4				4.32			
H							12.4						
I										4.38			
J										91.3			

mais quente até uma temperatura de ativação determinada e os catalisadores são calcinados até conseguir o valor da pressão base novamente.

Em seguida, a câmara de alto vácuo é fechada para assim deixar passar um fluxo de  $H_2$  entre 10 e 30 sccm para reduzir o catalisador. Isto é feito para diferentes intervalos de tempo e dependendo do tipo de catalisadores já que é necessário obter a melhor atividade destes. Uma vez atingida da temperatura de pirólise desejada para a fonte de C/N (diferente para cada fonte), o fluxo de  $H_2$  é detido e o sistema é evacuado até a pressão base. Em este momento os catalisadores são expostos ao vapor da fonte precursora e para isto é necessária uma válvula agulha para manter uma pressão constante durante o processo de síntese (o valor da pressão também depende do tipo de fonte). Não foi utilizado nenhum outro tipo de gás para transporte e a fonte foi sempre mantida na temperatura ambiente. Depois do tempo de reação (>30min) o fluxo da fonte é detido e o sistema é resfriado em uma atmosfera de argônio. Uma vez que o sistema tiver resfriado, a câmara é aberta e as amostras são retiradas para fazer a caracterização necessária.

### 3.3

#### Ablação por laser

O último método aqui descrito é a técnica de ablação por laser. As amostras sintetizadas por esta técnica foram produzidas no IFW-Dresden o foram utilizadas como padrão referencial. Apesar de que os nanotubos

dopados com N não foram sintetizados por esta técnica, algumas amostras foram utilizadas como guia de comparação de morfologia e de resposta das diferentes técnicas de caracterização.

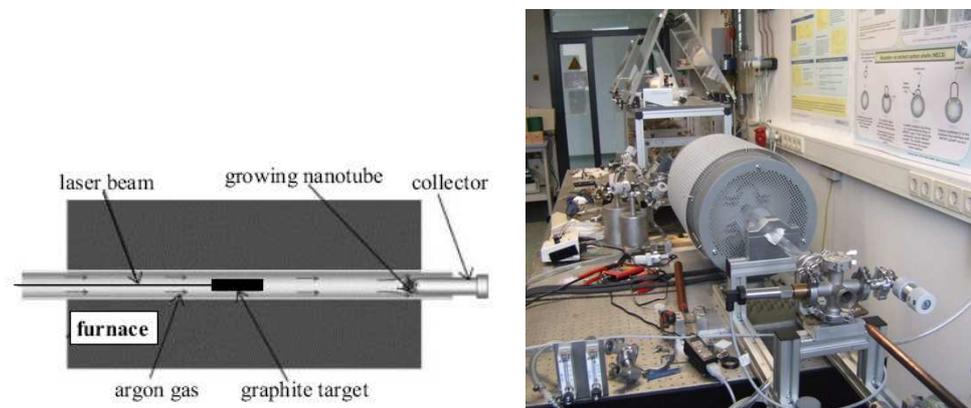


Figura 3.7: Esquerda: Esquema do processo de ablação por laser. Direita: Sistema de ablação laser no IFW-Dresden.

A técnica de ablação laser utiliza um laser de NdYAP pulsado ou de  $\text{CO}_2$  para evaporar um alvo de grafite misturado com quantidades pequenas de metais de transição com a finalidade de condensar o carbono na forma de SWNTs em um forno de alta temperatura (até  $1500^\circ\text{C}$ ) em atmosferas de gases inertes (Ne, Ar, He). O arranjo experimental mais comum é mostrado na fig 3.7 (55, 56). Enquanto o laser vai fazendo a ablação do alvo, os nanotubos de carbono vão se formando e são arrastados pelo fluxo de gás inerte até o dedo frio de cobre, aonde eles se depositam. Com esta técnica, as condições de crescimento são todas bem controladas e mantidas no tempo. Assim a variação dos diâmetros dos SWCNTs pode ser conseguida simplesmente mudando a temperatura do forno, o gas transportador, a taxa do fluxo de gás, etc, levando assim ao sistema a uma evaporação mais uniforme.

## 4

### **Técnicas Espectroscópicas, Microscopia Eletrônica e Imagens Analíticas**

Para entender melhor as propriedades dos nanotubos de carbono, e em particular as das amostras dopadas, muitos pesquisadores tentaram já fazer caracterização direta nos nanotubos de carbono. Porém, as amostras de SWNTs produzidas por todos os métodos disponíveis hoje em dia são formadas como misturas poli-dispersas com vários diâmetros e chiralidades. Em geral, o processo de síntese de nanotubos de um diâmetro só e chiralidade definida fica ainda longe de ser atingido. A dopagem controlada e sintonizável se encontram também nos estágios de pesquisa iniciais.

Para obter uma seletividade melhorada do diâmetro durante a produção de nanotubos, o primeiro passo de uma aproximação sistemática é obter uma caracterização confiável que proporcione informação da pureza do material sintetizado. Alguns métodos diferentes tem sido aplicados para obter este tipo de informação. A nível local a distribuição dos diâmetros dos SWNTs tem sido analisada utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

Porém, uma desvantagem das técnicas tais como TEM ou STM (Microscopia Eletrônica de Tunelamento), é que estamos considerando objetos nanométricos é neste caso podemos ter certeza somente até certo ponto de que o resultado seja realmente representativo. Neste caso pode ser feita unicamente uma análise estatística de imagens. Esta é a razão pela que outras técnicas sensíveis volumetricamente devam ser empregadas.

Em este capítulo são descritos os métodos experimentais empregados para determinar a qualidade das amostras e verificar a sua estrutura. Foram utilizadas técnicas espectroscópicas tais como espectroscopia Raman e espectroscopia de Raios X induzida por fotoelétrons a fim de determinar a qualidade das amostras, os diâmetros e distribuição de diâmetros dos tubos, a quantidade de nitrogênio e o ambiente químico em que este se encontra dentro dos tubos. No caso particular dos SWNTs as técnicas espectroscópicas são muito úteis para identificar a composição química.

#### 4.1

## Espectroscopia de raios X induzida por fotoelétrons

A maior parte do material sintetizado nesta Tese são nanotubos dopados com N. Por isto, XPS representa uma técnica de caracterização ideal devido à sua capacidade de fazer uma análise quantitativa e de determinar a natureza química dos diferentes elementos. Assim, os diferentes ambientes químicos e estados de ionização dos diferentes elementos podem ser identificados.

### 4.1.1

#### Breve Descrição Teórica

A espectroscopia de elétrons para análise química (Electron spectroscopy for chemical analysis-ESCA) foi desenvolvida nos anos sessenta por Kai Siegbahn quem recebeu o prêmio Nobel em 1981 em reconhecimento aos seus esforços no estabelecimento desta técnica como uma ferramenta analítica extremamente útil que foi chamada depois também como XPS. Esta técnica é baseada no efeito fotoelétrico. Este é um fenômeno quântico bem conhecido em que fotoelétrons são emitidos da matéria depois da absorção de energia da radiação eletromagnética tal como os raios X.

Em um experimento de XPS, os raios X de uma fonte definida são utilizados para irradiar amostras. Comumente são utilizados feixes de raios X de Mg  $K\alpha$  (1253.6eV) ou Al  $K\alpha$  1486.6eV). Estes fótons tem poder de penetração no sólido muito limitado (na ordem de 1-10 micrometros) e interagem principalmente com átomos da região superficial, produzindo a emissão de elétrons devido ao efeito fotoelétrico com uma profundidade de escape que vem dada pela curva universal de Hüfner (para o Al  $K\alpha$  está na ordem de 4 a 10nm). Assim, os elétrons emitidos têm energias cinéticas  $E_k$  dadas por

$$E_k = h\nu - E_B - \phi_s, \quad (4-1)$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton,  $E_B$  é a energia de ligação do orbital atômico no qual o elétron tem a sua origem, e  $\phi_s$  é a função trabalho do espectrômetro. Este sistema é excitado com uma luz monocromática, então a energia do fóton é conhecida. A função trabalho pode ser determinada facilmente medindo a borda de Fermi (Fermi edge) do metal. Com estes dois parâmetros, a energia cinética do fotoelétron deverá depender somente da sua energia de ligação na amostra.

Basicamente, a energia de ligação é a diferença entre os estados inicial e final depois que o fotoelétron deixa o átomo. O estado eletrônico final atingido na transição não é único como pode ser visto fig 4.1. Evidentemente existem muitos estados finais possíveis dos ions de cada tipo de átomo e em consequência deveria haver também uma variedade de energias cinéticas correspondentes dos

elétrons emitidos. Então, a distribuição das energias cinéticas dos elétrons que saem da amostra corresponde diretamente à densidade eletrônica de estados na amostra (ver fig 4.1). Por definição, o nível de Fermi corresponde ao valor de zero na energia de ligação, e logo a profundidade por baixo do nível de Fermi representa a energia relativa do íon que resta depois da emissão, ou energia de ligação do elétron.

Além dos fotoelétrons emitidos no processo fotoelétrico, podem ser também emitidos elétrons Auger devido à relaxação dos íons excitados depois da emissão. Dado que a emissão de um fóton de raio-fluorescente é um processo mínimo nesta faixa de energia, não foi feita espectroscopia Auger como parte de esta pesquisa.

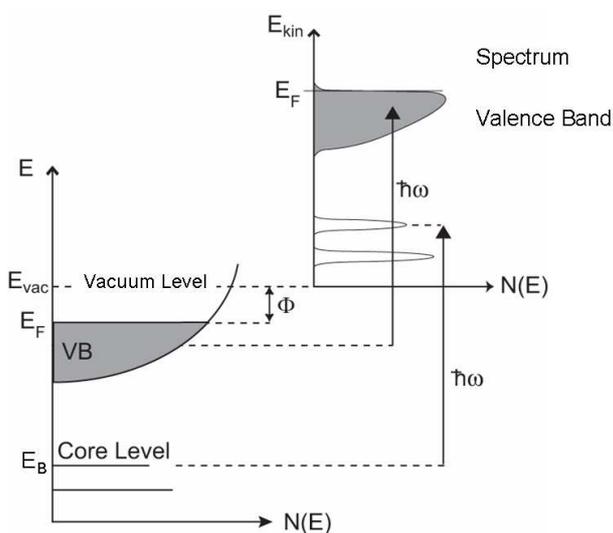


Figura 4.1: Isto ilustra a projeção da densidade de estados eletrônicos na amostra, sobre a distribuição de energia cinética dos fotoelétrons. Os elétrons em estados ocupados são detectáveis uma vez que são excitados acima do vácuo com elétrons de energia  $\hbar\omega$

#### 4.1.2 Identificação de estados químicos

Os vários processos de ionização têm diferentes probabilidades. Além disto existe uma diferente seção de choque para cada estado final. Devido a que cada elemento tem um conjunto único de energias de ligação, XPS pode ser utilizado para identificar e determinar a concentração dos elementos. As variações das energias de ligação elementares (deslocamentos químicos) aparecem devido às diferenças no potencial químico e a polarizabilidade dos compostos, o que é particularmente útil na análise das amostras descritas em este documento.

É importante reparar que as probabilidades de interação dos elétrons com a matéria são muito maiores que as dos fótons, assim, enquanto o comprimento do caminho dos fótons é da ordem dos micrómetros, o dos elétrons é de décimos de Angstroms. É por isto que enquanto a ionização acontece em uma

profundidade de poucos micrômetros, somente aqueles elétrons que têm origem aos décimos de Angstroms abaixo da superfície, conseguem sair da superfície sem perda de energia. Estes elétrons que conseguem sair sem perdas de energia produzem picos no espectro que são os mais úteis.

Algumas considerações cuidadosas devem ser levadas em conta quando medirmos as amostras estudadas em esta tese. O nitrogênio é um elemento com uma seção de choque muito pequena, além de esperar-se uma concentração muito baixa. Por isto, a sua identificação química, sua análise quantitativa e a deconvolução dos picos é extremamente sensíveis à localização precisa dos picos e o registro das formas das curvas de resposta. As varreduras devem considerar uma faixa suficientemente grande de maneira que inclua o ruído de fundo nos dois lados da região de interesse, e com tamanho de *step* suficientemente pequenos para permitir a identificação exata da posição do pico. Deve ser feita uma varredura suficiente em limites de tempo de análise para obter uma boa estatística.

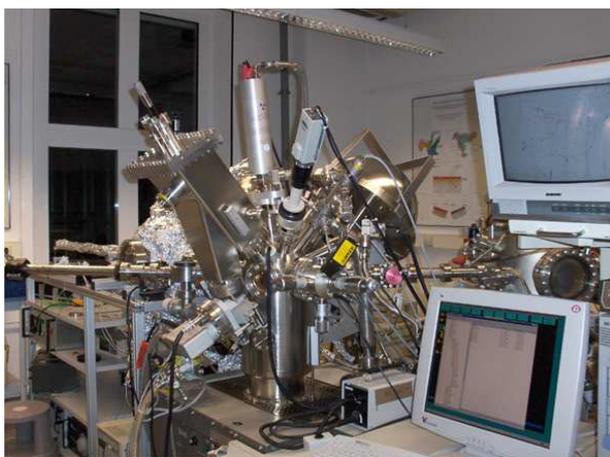


Figura 4.2: Espectrometro de fotoelétrons por raios-X PHI6500 do IFW-Dresden

### 4.1.3 Instrumentação e Processos

O equipamento mostrado na fig 4.2 utilizado neste trabalho é um espectrômetro PHI5600-CI com uma fonte de raios-X de Mg  $K\alpha$  (1253.6eV) e outra de feixe monocromático Al  $K\alpha$  1486.6eV).

Em este espectrômetro, os parâmetros como distribuição de energia, resolução em energia e área de análise, são todas função do analisador. A figura 4.1.3 amostra um diagrama do aparelho ilustrando a relação entre os maiores componentes. Todas as amostras foram analisadas com a fonte monocromada

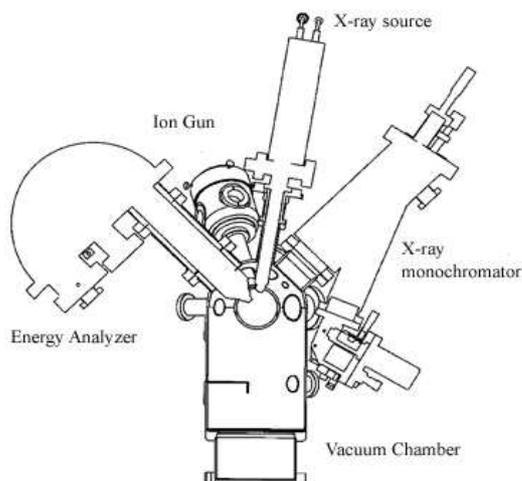


Figura 4.3: Diagrama esquemático do espectrômetro raios-X de fotoelétrons PHI5600-CI incluindo o analisador de energia de elétrons e a fonte de raios-X. A fonte de raios-X monocromática está localizada perpendicularmente ao eixo do analisador e a fonte standard está localizada a 54.7 graus em relação ao eixo do analisador.

de Al operando a 400W. As medidas foram feitas com um ângulo de saída dos elétrons de 45° medidos em relação ao plano da superfície. Para uma medição de XPS dos nanotubos, temos já uma idéia da composição das amostras. Porém, é necessária uma varredura aonde o espectro seja suficientemente largo para identificar outros possíveis elementos presentes nos catalisadores.

### O survey em XPS e a Composição da Amostra

Ter informação da pureza da amostra é muito importante para qualquer caracterização posterior. É por isto que o primeiro passo tem que ser uma varredura de *survey* que proporcione uma medida de baixa concentração de catalisadores presentes na amostra para que valha a pena qualquer caracterização posterior. Somente quando isto for feito, é razoável continuar com varreduras nas regiões específicas dos elementos procurados para obter um quadro completo do ambiente químico de cada um deles.

No espectro de XPS aparecem alguns picos: alguns são próprios da técnica, outros que dependem da natureza química e física das amostras, e outros que aparecem por efeitos instrumentais.

Especificamente para as amostras de nanotubos sintetizadas neste trabalho deveremos procurar por C, N, O e possíveis componentes dos catalisadores. Estes elementos têm seus principais picos de fotoelétrons por baixo dos 1100 eV. Então, uma varredura de 1300 a 0 eV em energia de ligação é suficiente para identificar os elementos provavelmente detectáveis. Os picos bem definidos se devem a elétrons que não sofreram uma perda de energia inelástica no momento de sair da amostra. Os elétrons que têm perdas de energia acrescentam o nível do fundo em energias de ligação mais altas do que a energia do pico. As respostas mais intensas de fotoelétrons são relativamente simétricas e são tipicamente as linhas mais finas e fortes observadas nos espectros. As

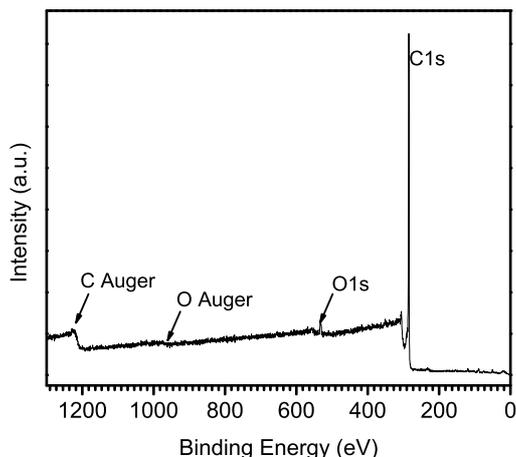


Figura 4.4: Varredura de XPS de *survey* de uma amostra que contém nanotubos de carbono.

linhas Auger são também visíveis e aparecem como grupos de linhas em distribuições complexas. Porém, como já foi mencionado, estas linhas não foram analisadas neste trabalho.

O pico mais pronunciado é o C1s aos 285eV. Associado com este pico, aparece o pico do carbono Auger, que se encontra no espectro nos 1217eV, o que corresponde a uma energia cinética de 267eV. Se a amostra tiver oxigênio, aparece também um pico em 537eV em valores energia de ligação e corresponde aos elétrons de nível de caroço 1s. Se não existir sinal de nenhum dos catalisadores, este pico não pode ser relacionado à presença de partículas metálicas oxidadas. Para o caso dos nanotubos de carbono puros, a presença do O é muito provavelmente devida a água ou óxidos de carbono absorvidos física ou quimicamente nas paredes dos nanotubos. Na figura 4.4 é apresentado um *survey* de XPS de SWNTs.

### O nível de caroço do C no XPS

A resposta C1s é um aspecto de muito interesse em esta tese devido à informação que pode ser obtida. A figura 4.5 mostra o pico C1s que é observado centrado na energia de ligação de 284.65eV.

Em princípio, os orbitais 1s não deveriam influenciar as propriedades de estado sólido em materiais de carbono já que a posição da energia dos níveis 1s fica muito longe da energia de Fermi em comparação com as bandas de valência. Dado que existe somente um pequeno *overlap* entre os orbitais 1s em sítios atômicos adjacentes no sólido, o espectro de energia dos níveis 1s em materiais tais como nanotubos de carbono é muito intenso e fino, e as energias

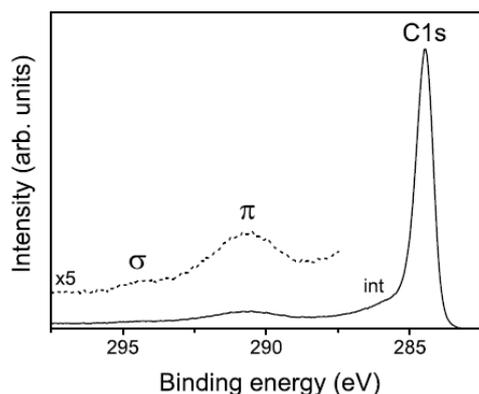


Figura 4.5: Pico de fotoemissão do C1s para SWCNT (58). A resposta dos SWCNTs é mostrada. A região satélite do mesmo espectro foi modificada por um fator de 10.

do nível de caroço aparecem perto de aquelas do átomo de carbono isolado. Esta diferença de energia é particularmente sensível à transferência de carga elétrica entre átomos de carbono. Especificamente, o nível 1s se desloca em valores de energia em relação ao vácuo por uma quantidade dependente da interação com os átomos vizinhos (57).

O pico C1s é o mais proeminente nas amostras aqui estudadas e fica em 285 eV de energia de ligação. Observemos a figura 4.5. No lado de valores altos de energia do pico C1s, a resposta apresenta um *kink* e depois um decrescimento devagar na intensidade em direção aos valores mais altos. Adicionalmente, se fizermos uma magnificação da região de alta energia de ligação, aparecem duas protuberâncias identificadas em  $\sim 290$  e  $\sim 294.7$ , que são chamadas satélites (59). Estas não correspondem ao estado atual do carbono perto do nível C1s, senão que aparecem devido ao espalhamento inelástico de alguns dos elétrons no momento que eles saem da amostra. Os três sinais têm a sua origem nas transições entre bandas e a excitação dos plasmons  $\pi$  e  $\sigma$  como se indica na figura. A excitação destes plasmons e as transições intra-banda produzem perda de energia cinética de alguns dos elétrons, fazendo com que eles apareçam como se tivessem uma energia de ligação maior do que a real.

A teoria básica por trás de tudo isto esta baseada no fato de nem todos os processos fotoelétricos serem simples gerando a formação de ions no estado base (ground state), senão que existe uma probabilidade finita de que o íon fique em um estado excitado alguns eV acima do nível base. Neste caso, a energia cinética do fotoelétron é reduzida com uma diferença correspondente a diferença de energia entre o estados basal e excitado. Como já foi dito, isto resulta na formação de um pico satélite alguns eV por baixo da energia cinética (mais alto em E de ligação) do que o pico principal. Por outro lado, com alguns materiais existe uma maior probabilidade de perdas específicas de energia devido à interação entre o fotoelétron e outros elétrons na região superficial da

amostra. O fenômeno de perda de energia produz um sinal intenso acima da energia de ligação da linha principal. Isto é diferente para cada sólido. Com metais o efeito é quase sempre mais drástico. As perdas de energia cedidas aos elétrons de condução ocorrem em quantos bem definidos que são característicos de cada metal. Então os plasmons aparecem de oscilações coletivas dos elétrons de condução. A linha do fotoelétron é constantemente *mirrored* em intervalos de energia de ligação mais alta com intensidade reduzida. O intervalo de energia entre o pico primário e o pico de perda é chamado como energia do plasmon, e os chamados *bulk plasmons* (plasmons volumétricos) são os mais proeminentes de todas estas linhas.

### Forma e Análise dos Picos

Uma vez coletados os dados das medições, o próximo passo é evidentemente a análise. Existem muitas formas diferentes da resposta em XPS dos níveis de caroço dos diferentes elementos e em contadas ocasiões pode ser utilizada uma deconvolução simples com uma função tipo Gaussiana-Lorenziana (Voigtiana) por não ser adequada. Os espectros podem apresentar padrões muito diferentes e com deslocamento em comparação com os espectros ideais devido a efeitos físicos e do instrumento. Adicionalmente, uma amostra em estado sólido medida em XPS contém sempre um fundo formado pelos fotoelétrons espalhados inelasticamente como já foi mencionado.

Para estimar a forma do pico e a estequiometria do espectro experimental, como primeiro passo, o fundo têm que ser subtraído. Diferentes modelos de fundo são aplicados geralmente. Para uma análise rápida é possível utilizar uma análise simples tipo linear. Porém, para uma análise mais precisa da forma e a estequiometria têm que ser utilizados métodos um pouco mais complicados. D.A. Shirley sugeriu uma forma de fundo considerando um espectro de energia constante de fotoelétrons espalhados e probabilidade de espalhamento constante na região do pico.

O fundo de Shirley tem a sua origem em um artigo de 1979 (60), onde ele investigou o espectro de fotoemissão por raios-X da banda de valência do ouro. Depois de suavizar o espectro removendo as variações sistemáticas pequenas na intensidade (de origem instrumental) e subtraindo a intensidade no nível de Fermi, ele observou que o espectro voltava para um valor constante tanto em energias de ligação altas quanto baixas. A intensidade na qual o espectro começou nivelar foi mais alta no lado de energia de ligação mais alta do que no lado da E mais baixa. Ele assumiu que a diferença aparecia completamente

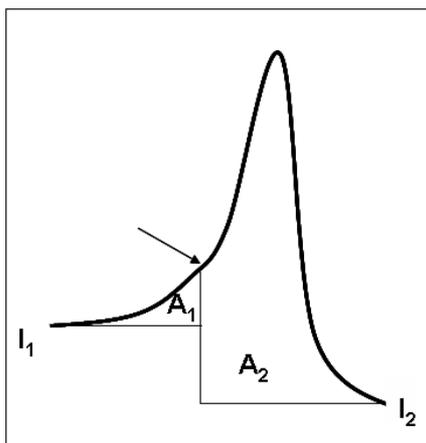


Figura 4.6: Esquema simplificado do método de Shirley. Depois de suavizar e remover as variações sistemáticas pequenas da intensidade, e de subtrair a intensidade no nível de Fermi, o espectro volta para um valor constante para valores de energia de ligação altas e baixas.

gerada nos elétrons da banda de valência que foram espalhados inelásticamente antes de sair da amostra. A intensidade do fundo  $S(E)$  na energia  $E$  foi depois obtida adicionando  $I_2$  a uma quantidade proporcional à área em valores de energia de ligação mais altos, normalizado para a área total.

$$S(E) = I_2 + (I_1 - I_2) \frac{A_2(E)}{A_2(E) + A_1(E)} \quad (4-2)$$

O método de Shirley é um processo iterativo, que começa com uma aproximação a  $S(E)$ , de maneira que  $A_1(E)$  e  $A_2(E)$  sejam conhecidos. A relativa simplicidade de uso faz com que este tipo de background seja muito comumente utilizado.

No que tem a ver com a forma do pico do nível de caroço é necessário levar em conta que ele depende do tipo de pico além da natureza metálica o isolante da amostra. Adicionalmente, alguns componentes de *overlapping* podem estar presentes no pico devido à co-existência de diferentes estados químicos do mesmo elemento. Praticamente na maioria dos casos (com exceção das medidas de alta resolução) a forma do pico pode ser bem descrita com um perfil de Gauss-Lorentz (Voigt) para semicondutores e isolantes, e pelo perfil de Doniach-Sunjic para metais.

A forma funcional da Voigtiana é utilizado como base da maioria das análises quantitativas feitas nos espectros de XPS. Porém, não existe uma forma analítica para fazer a convolução de uma Gaussiana com uma Lorentziana. Por esta razão, na prática os sistemas adotam duas aproximações à função Voigtiana verdadeira que são na verdade podem ser um produto Gaussiano-Lorentziano:

$$GL(x, F, E, m) = \exp(-4 \ln 2 (1 - m) \frac{(x - E)^2}{F^2}) / (1 + 4m \frac{(x - E)^2}{F^2}) \quad (4-3)$$

ou a forma de somatório Gaussiano-Lorentziano

$$SGL(x, F, E, m) = (1 - m) \exp(4 \ln 2 \frac{(x - E)^2}{F^2}) + m(1 + 4 \frac{(x - E)^2}{F^2}) \quad (4-4)$$

Dadas qualquer uma das linhas simétricas mencionadas acima, pode ser obtido um perfil assimétrico da função combinada.

O caso de Doniach-Sunjic é de certa maneira diferente (61). Esta forma de linha é uma combinação de:

**A Largura Lorentziana,  $\Gamma$** , que é a forma intrínseca do pico de fotoemissão dependente dos efeitos de tempo de vida

**A Largura Gaussiana,  $\gamma$** , que é uma convolução do alargamento instrumental (analisador e feixe de fótons) e a largura do espalhamento elétron-fônon;

**O índice de singularidade,  $\alpha$** , o que descreve o screening (dependente da energia) do carvão-buraco, mediante os elétrons de condução.

A forma resultante da linha de Doniach-Sunjic é dada pela seguinte equação:

$$DS(\alpha, \gamma, \epsilon) = \frac{\Gamma(1 - \alpha) \cos[\frac{1}{2}\pi\frac{\alpha}{2} + (1 - \alpha) \arctan(\frac{\epsilon}{\gamma})]}{(\epsilon^2 + \gamma^2)^{\frac{1-\alpha}{2}}} \quad (4-5)$$

Dependendo do tipo de interações e se a amostra for metálica ou semicondutora, a forma da linha aparece diferente. Por exemplo, no caso da resposta C1s para nanotubos de carbono, a aproximação correta pode depender também das características intrínsecas da amostra.

## 4.2

### Espectroscopia Raman

A utilização da espectroscopia Raman é com muito uma das técnicas mais úteis na identificação da qualidade das amostras. Esta técnica está baseada no espalhamento inelástico, ou espalhamento Raman, da luz monocromática que geralmente provêm de um laser no visível, infravermelho próximo ou ultravioleta próximo.

O processo Raman é um evento de três etapas como podemos ver na fig 4.7 e consiste em:

- a excitação de um elétron para um estado virtual

- a dispersão de um elétron excitado emitindo ou absorvendo fônons, e
- a relaxação do elétron à banda de valência emitindo um fóton

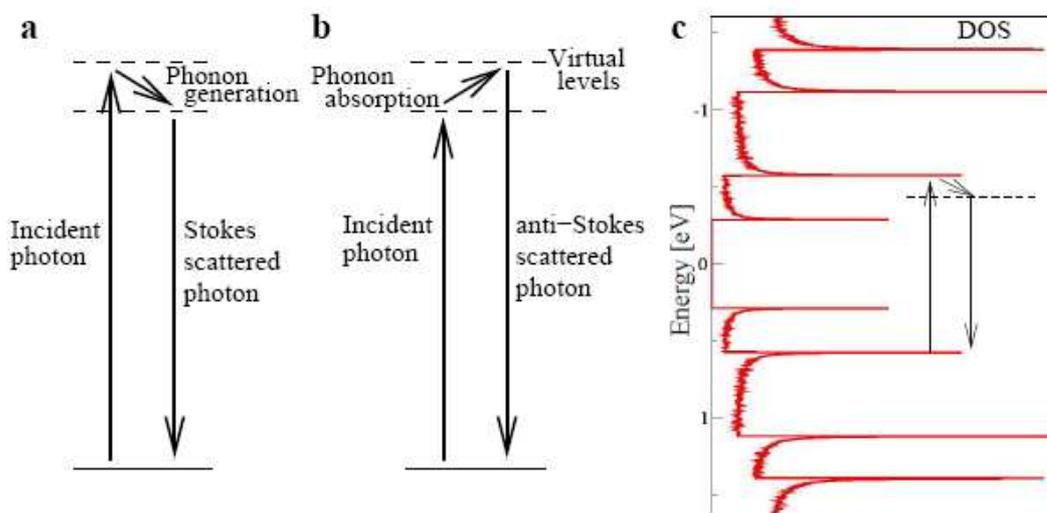


Figura 4.7: Diagrama de níveis de energia para o espalhamento Raman. (a) Processo Stokes, (b) Processo Anti-Stokes e (c) exemplo arquetípico do espalhamento Raman de Ressonância para o processo Stokes em SWNTs. DOS de um nanotubo semicondutor e um fóton incidente fazendo o *match* com a diferença de energia entre a segunda singularidade de Van Hove.

O espalhamento Raman pode acontecer para a emissão ou absorção de um fônon, e estes dois processos são chamados de Stokes e anti-Stokes, respectivamente. A molécula é excitada a um estado virtual e quase imediatamente desexcitada com uma diferença de energia correspondente a uma mudança na energia vibracional. No processo Stokes, o fóton incidente é absorvido, um fóton é gerado e a excitação é relaxada (recombinação par elétron-buraco) pela emissão de outro fóton (ver fig 4.7a). No processo anti-Stokes um fônon excitado termicamente é absorvido e um fóton com uma energia ligeiramente maior é emitido (ver fig 4.7b). A taxa entre as intensidades anti-Stokes e Stokes é uma medida da temperatura. Caso o fóton incidente ou o espalhado consigam fazer um *match* com uma transição ótica (que pode ser de natureza excitónica), então o processo de Raman é considerado com ressonância *enhanced* (espectroscopia Raman de ressonância). Um exemplo arquetípico de isto é mostrado na figura 4.7c.

Da mesma figura 4.7c podemos observar que os nanotubos de carbono são sistemas unidimensionais únicos com propriedades óticas e espectroscópicas peculiares devido às singularidades de Van Hove na sua DOS, que sofre um forte *enhancement*. Isto será introduzido na seguinte seção.

### 4.2.1

#### Espectroscopia Raman em Nanotubos de Carbono

A espectroscopia Raman é uma técnica importante na caracterização de nanotubos de parede única. Os modos vibracionais dos nanotubos e a informação sobre as transições eletrônicas podem ser obtidas da energia do laser. As características do espectro de Raman dependem da estrutura do nanotubo definida pelos índices  $(n, m)$ .

As propriedades óticas e espectroscópicas observadas em nanotubos de carbono de parede única se devem em grande parte ao confinamento unidimensional dos estados eletrônicos e fonônicos, dando como resultado as já conhecidas singularidades de van Hove (vHs) na densidade de estados dos nanotubos (ver fig 4.7). As singularidades na DOS, e correspondentemente na JDOS (joint density of states) são de grande relevância para uma grande variedade de fenômenos óticos. Toda vez que a energia de um fóton incidente faz concordância com uma vHS na JDOS da banda de valência e de condução (sujeito às regras de seleção para transições óticas), encontra-se um acréscimo da ressonância do processo correspondente. Já que as vHs têm um caráter divergente em estes sistemas unidimensionais, tal acréscimo (enhancement) pode ser extremamente confinado em energia, aparecendo quase como transições em um sistema molecular. Observemos a fig 4.7, que é uma ressonância com grande *enhancement* cada vez que empata com uma vHs.

### 4.2.2

#### O espectro de Raman

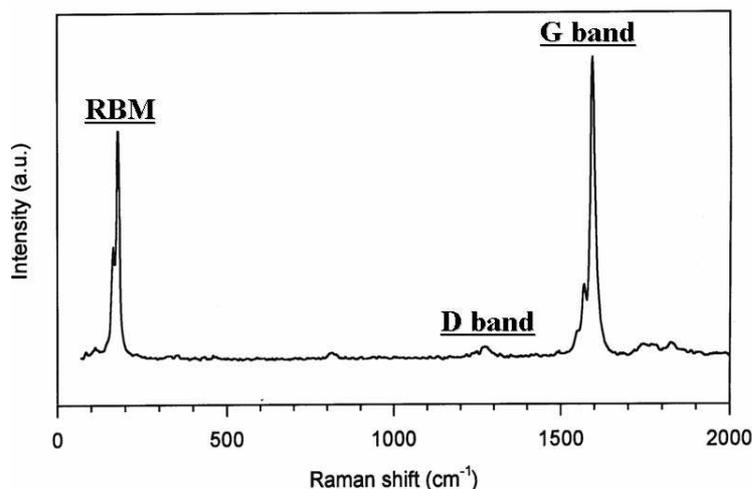


Figura 4.8: Espectro típico de Raman obtido de um nanotubo de parede única. Claramente aparecem o RBM e dois modos tangenciais, enquanto a banda D é dificilmente observável.

Um espectro típico de um nanotubo de carbono de parede única (ver fig 4.8) contém o modo de vibração radial (RBM), as bandas tangenciais G, e o modo D. Também o modo D faz parte deste espectro em 2700 números de onda (não mostrado na figura), o que representa um *overtone* da banda D. Na próxima seção explicarei a diferença entre estes modos e o que podemos aprender de cada um deles nos SWNTs.

### O modo de vibração radial

O chamado modo de vibração radial (radial breathing mode - RBM) é uma característica única dos nanotubos de parede única e pode ser utilizado para estudar os diâmetros dos nanotubos. São uma característica única dos nanotubo já que não existe um modo correspondente no grafite.

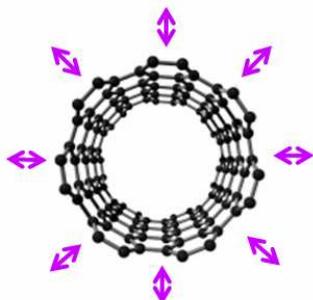


Figura 4.9: Os modos de vibração radiais(RBM) estão relacionados com as variações coerente dos átomos de C na direção radial. Como se o tubo estivesse respirando.

Os RBM estão relacionados com a vibração coerente dos átomos de C na direção radial, como se o tubo estivesse respirando. Estas características são únicas dos nanotubos de carbono e aparecem nas frequências  $\omega_{RBM}$  entre 120 e  $350\text{ cm}^{-1}$  para SWNTs para diâmetros na faixa de  $0.7\text{ nm} < d_t < 2\text{ nm}$ . Estas frequências dos RBM são muito úteis para identificar se o material caracterizado contém nanotubos e a distribuição dos diâmetros deles.

Uma relação proporcional inversa entre a energia e o diâmetro do nanotubo foi encontrada para a espectroscopia Raman, e é observada como picos intensos ao redor dos  $200\text{ cm}^{-1}$  considerando a relação

$$\omega_{RBM} = A/d_t + B, \quad (4-6)$$

onde A e B são parâmetros que tem sido determinados experimentalmente e também por cálculos de primeiros princípios *ab initio*(62) com valores similares.A energia do RBM vem dada por  $A/d$  onde  $d$  é o diâmetro dos tubos. Para feixes típicos de SWNT na faixa de diâmetros  $d_t = 1.5 \pm 0.2\text{ nm}$ ,  $A = 223\text{ cm}^{-1}$ (63) (ou  $A = 234\text{ cm}^{-1}$ (62)) e  $B = 10\text{ cm}^{-1}$  tem sido encontrado. B é um *upshift* em  $\omega_{RBM}$  devido às interações tubo-tubo. Então, em princípio

no caso de um tubo isolado, B deveria ser 0. Porém, mesmo para o caso dos nanotubos isolados deve ser levado em conta um B de valor finito.

Já que a resposta de Raman é fortemente acrescentada por ressonância, este modo é sujeito à forte dependência na energia do laser usado no experimento de Raman. De ai que o espalhamento por ressonância fotoseletiva seja responsável pela estrutura fina dos RBM e do comportamento oscilatório dos momentos espectrais. Conseqüentemente, a análise de Raman dos dados obtidos com diferentes linhas de laser é também utilizado com freqüência como ferramenta para analisar o diâmetro meio dos SWNT e a distribuição de diâmetros em grande escala e também a nível nanométrico utilizando o chamado *Kataura Plot* (64).

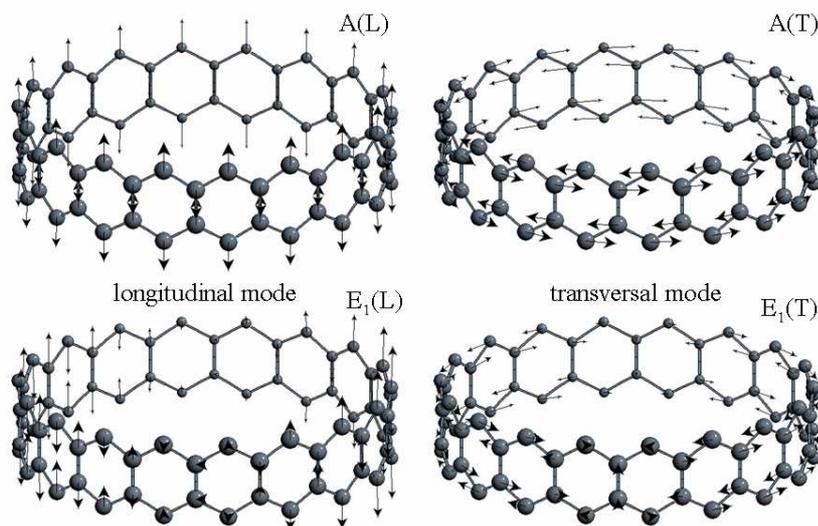


Figura 4.10: Modos Tangenciais. Padrão de deslocamento dos modos A e E1.

### A banda G

Existe um conjunto de modos chamados *modos tangenciais* (TM) que são encontrados também no grafite, mas que são dependentes do diâmetro e o ângulo nos nanotubos de carbono.

Para os CNTs uma análise de simetria mostra que existem em princípio 6 modos tangenciais G (com simetria A, E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub>). Na fig 4.10 são representados os modos longitudinal e transversal.

A banda G consiste em dois componentes principais, uma centrada em 1590 (G+) e a outra entorno de 1570 (G-). A primeira é associada com as vibrações dos átomos de carbono ao longo do eixo dos nanotubos (modo fonônico LO). A linha G+ está associada com as vibrações dos átomos ao longo

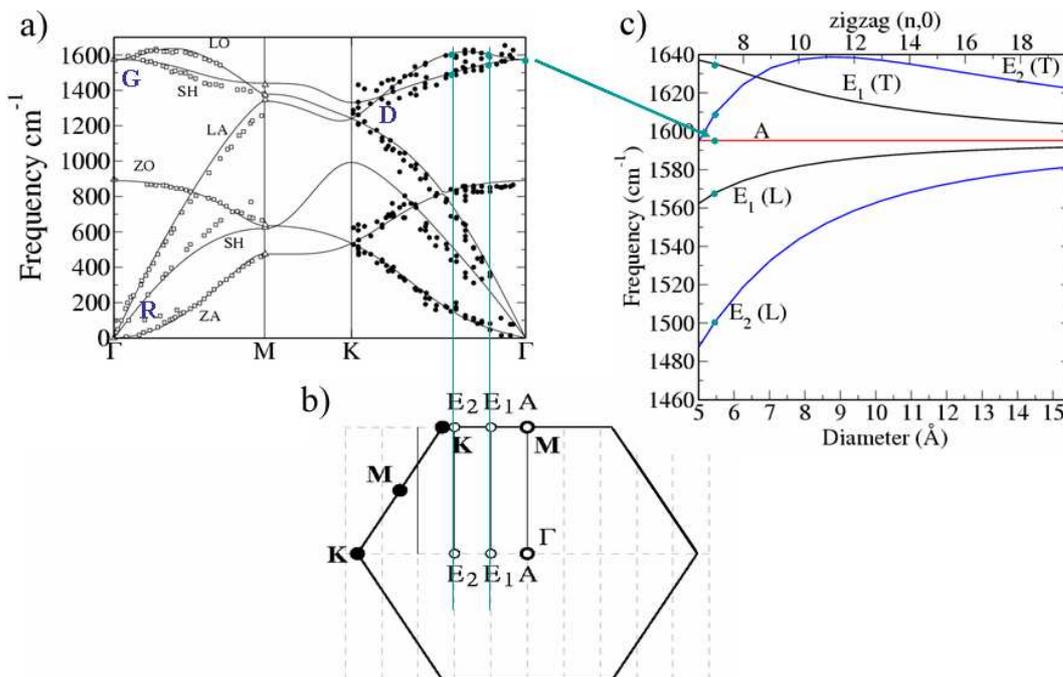


Figura 4.11: (a) Dispersão de fónons no grafite (b) Célula unitária de um nanotubo Zigzag (c) Dependência do diâmetro dos diferentes modos tangenciais de um SWNT

da direção circunferencial do SWNT (fônons TO) e sua forma é muito sensível à se o nanotubo é metálico ou semicondutor (Breit-Wiegner-Fano lineshape).

Adicionalmente, estes modos fonônicos dependem do diâmetro. Isto é relacionado a dispersão dos fónons no grafeno como está representado em um exemplo típico para nanotubos tipo zigzag na figura 4.11. Especialmente, a forte atenuação dos modos longitudinais  $E_1$  e  $E_2$  tem sido utilizados com sucesso para diferenciar entre os tubos internos e externos dos nanotubos de parede dupla.

### A banda D

Esta característica representa o modo induzido pelos defeitos da zona de contorno e envolve um processo de ressonância dupla. Este modo é geralmente utilizado para caracterizar a concentração de defeitos. Uma pequena linha D é geralmente interpretada como indicativo da boa qualidade das amostras. Por exemplo, em um cristal de grafite não existe a linha D. Adicionalmente, o chamado *modo G prima* que é o segundo modo mais intenso nas amostras de grafite, é o *overtone* da linha D. Este modo não pode ser utilizado para caracterizar a concentração relativa e não foi analisado em detalhe nesta tese.

### 4.2.3 Instrumentação

Durante este trabalho foi utilizado um espectrômetro de FT-Raman como primeiro teste de qualidade da amostra. O instrumento utilizado é um espectrômetro comercial de FT-Raman IFS100 Bruker FT-Raman-Spectrometer e é mostrado na figura 4.12. Contem uma câmera de medida em *front*, além de um microscópio de Raman. A excitação é induzida por um laser de Nd:YAG (1064nm) e a resolução do espectrômetro é de dois números de onda.

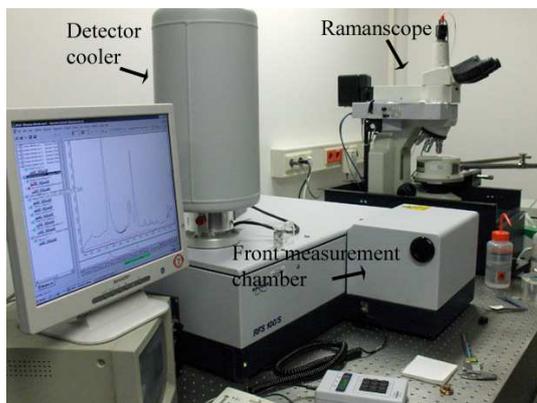


Figura 4.12: Espectrômetro de FT-Raman-Spectrometer IFS100 Bruker do IFW-Dresden

O segundo sistema de Raman em esta tese foi utilizado para fazer caracterização em multifrequência com diferentes lasers. Neste caso, foi empregado um espectrômetro Dilor xy com triplo monocromador da universidade de Vienna (ver fig 4.13). Em este espectrômetro é possível operar seja em resolução normal (NR) ou em alta resolução(HR). A resolução é dependente do comprimento de onda do laser e do modo de operação. O modo HR pode dar medidas

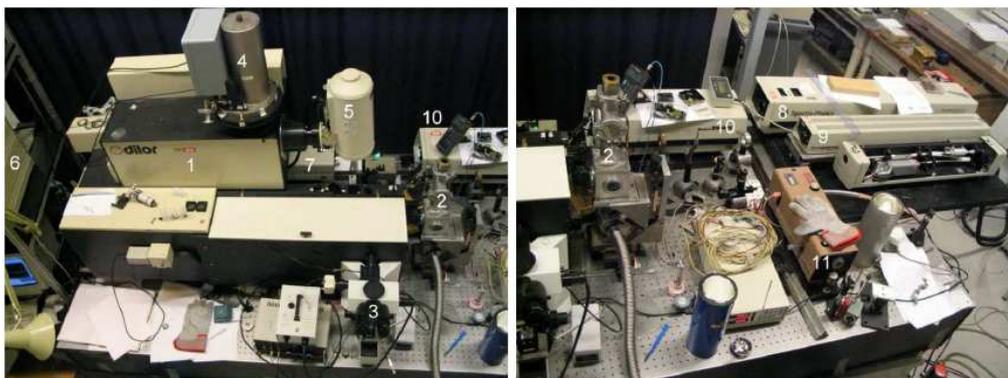


Figura 4.13: Espectrômetro Dilor xy com monocromador triplo da universidade de Vienna.

com 0.5 números de onda de precisão. Entre 458 e 676nm as amostras podem ser excitadas com as linhas discretas de um laser de íons de Ar<sup>+</sup>/Kr<sup>+</sup> (Spectra

Tabela 4.1: Energia e comprimento de onda das linhas de laser utilizadas no espectrômetro Dylor usado para caracterizar as amostras de Benzilamina descritas no capítulo 7.

$\lambda(nm)$	E(eV)
514.532	2.41
487.986	2.541
568.188	2.182
647.088	1.916

Physics, modelo Stabilité 2018) e com a linha de 633nm de um laser de He/Ne (Spectra Physics, model 127).

Com a finalidade de identificar os diferentes diâmetros dos SWNTs e DWNTs sintetizados da fonte de benzilamina (como será descrito mais tarde neste documento), quatro lasers diferentes do espectrômetro Dylor foram usadas e resumidas na tabela 4.1. Os espectros foram coletados com um detector CCD resfriado com N<sub>2</sub>.

### 4.3

#### Microscopia Eletrônica e Análise Química por Imagem

Em esta tese, dois tipos de amostras foram produzidas como já foi explicado claramente nos capítulos anteriores. Claramente, em alguns casos, fazer imagens tridimensionais de nanotubos é importante, enquanto que em outros casos, simplesmente uma caracterização que dê uma visão geral será necessária. Por isto é muito importante encontrar as técnicas adequadas de registro de imagem dependendo da amostra. Os microscópios eletrônicos são instrumento científicos que utilizam um feixe de elétrons altamente energéticos para examinar objetos nas escalas aqui requeridas.

Por razões práticas, obter imediatamente a idéia do que se tem na amostra pode ser sumamente útil. Para este tipo de objetivo, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV ou SEM de Scanning Electron Microscopy SEM) é particularmente útil. Por outro lado a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) representa não somente uma das técnicas mais úteis na caracterização de nanoestruturas senão que envolve um grande número de técnicas que permitem caracterização local o que é fundamental neste trabalho. Estas técnicas estão relacionadas não somente com o processo de imagem em alta resolução, senão também com técnicas de química analítica para a identificação dos elementos componentes das estruturas. Este capítulo proporciona uma breve introdução a estes métodos e as aplicações práticas nas amostras estudadas em este trabalho.

#### 4.3.1

## Microscopia Eletrônica de Varredura

O primeiro microscópio eletrônico de varredura apareceu em 1942, e o primeiro equipamento comercial no ano 1965. Porém, este não foi o primeiro microscópio eletrônico construído. Na verdade, a demora no desenvolvimento desta técnica foi devida à eletrônica que era necessária para fazer a varredura do feixe de elétrons em cima da amostra. Um SEM é capaz de produzir imagens de alta resolução e devido à maneira em que as imagens são feitas, as imagens de SEM têm uma aparência tridimensional e são muito úteis para considerar e julgar a estrutura superficial de uma amostra.

Dependendo do microscópio, a fonte de elétrons é diferente. Primeiro, os elétrons são emitidos da fonte e depois enfocados com uma ou duas lentes condensadoras em um feixe com um tamanho de spot muito fino. Quando o feixe primário de elétrons interage com a amostra, os elétrons perdem energia por repetidos espalhamentos e absorção dentro do chamado *volume de interação* da amostra, que pode ir de menos de 100 nm até entorno de 5  $\mu\text{m}$  dentro da superfície. O tamanho do volume de interação depende da voltagem de aceleração do feixe, do número atômico da amostra e da densidade da amostra. O intercâmbio de energia entre o feixe e a amostra dá como resultado a emissão de elétrons e radiação eletromagnética que podem ser detectados para produzir a imagem.

Em este trabalho foi utilizado um microscópio FEI Nova Nanosem 200 (ver fig 4.14) de baixo vácuo e fonte de elétrons FEG. Este microscópio foi principalmente utilizado para obter uma idéia geral do produto obtido em vários tipos de amostras. Na maior parte dos casos, foi utilizado para observar: substratos multicamada antes e depois do crescimento dos nanotubos, NTs crescidos com catalisadores depositados por *drop coating* e algumas grades de TEM com filmes de carbono com MWNTs. A vantagem de utilizar SEM em



Figura 4.14: FEI Nova Nanosem 200 SEM do IFW-Dresden. Este microscópio trabalha em um modo de baixo vácuo.

este trabalho é principalmente a capacidade de fazer imagens em uma área comparativamente grande da amostra e em materiais volumétricos. Em SEM, a resolução espacial depende do tamanho do *spot* do feixe de elétrons. Tanto o tamanho do *spot* quanto a medida em que o material interage com o feixe

de elétrons são muito maiores em comparação às distâncias entre átomos, por isto a resolução do SEM não é suficientemente grande para fazer imagens em escala atômica. Para isto é necessário um TEM.

### 4.3.2 Imagens de Nanotubos de Carbono com TEM

Nos nanotubos de carbono TEM proporciona informação crucial sobre o diâmetro, o material encapsulado, o material revestidor e se trata-se de um tubo só ou de um feixe deles. A versatilidade de esta técnica faz com que ela seja uma das mais importantes para interpretar a morfologia básica dos tubos de uma maneira simples. Por exemplo, em microscopia eletrônica de alta resolução (HREM) observam-se sempre franjas de rede paralelas (002), que representam uma visão das paredes do tubo que encontram-se na direção tangencial ao feixe de elétrons. Isto acontece para todas as orientações dos tubos já que em todas as posições existem partes do tubo que satisfazem a condição de Bragg. A figura 4.15 mostra isto claramente. As imagens de nanotubos individuais SWNTs são duas linhas paralelas (segmentos de uma camada simples) separadas por um espaço que representa o caroço vazio do tubo. Quando aparecem o mesmo numero de franjas de rede em cada lado do caroço, isto quer dizer que as estruturas são vazias e têm morfologia tubular.

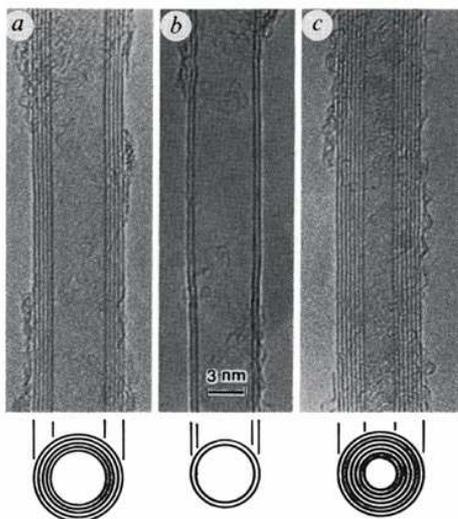


Figura 4.15: Imagens em alta resolução de Nanotubos de Carbono de S.Iijima, (1). As linhas paralelas se relacionam com as imagens de rede (002) do grafite. A seção transversal dos tubos mostrada corresponde a tubos com (a) cinco paredes - 6.7nm (b) duas parede - 5.5 e (c) sete paredes - 6.5nm

Mas vamos nos concentrar na técnica novamente. TEM é uma técnica de fazer imagens onde um feixe de elétrons é transmitido a través de uma amostras. Com isto, uma imagem é formada, magnificada e dirigida (com lentes magnéticas ou eletrostáticas) para a aparecer em uma tela fluorescente, iluminar um filme fotográfico ou ser detectado por um sensor como uma câmera

CCD. Nos microscópios eletrônicos de hoje em dia uma grande variedade de métodos de imagem e contraste são utilizados. A parte de esta tese que tem a ver com imagens de nanotubos envolve o registro em campo claro (BF) em alta resolução como técnica principal. A figura 4.16 é um diagrama simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão mostrando o modo de operação em BF e de difração de elétrons. Para BF, o ajuste das lentes é feito de maneira que a amostra seja visualizada na tela fluorescente do microscópio. O caso de padrões de difração é mais complicado. De fato, da análise de difração é possível derivar a estrutura exata de um nanotubo individual. As seções do SWNT utilizadas para os experimentos de difração de elétrons em um microscópio eletrônico de transmissão contêm somente um pequeno número de átomos idênticos que interagem fracamente com o feixe de elétrons. Por esta razão, obter um padrão de difração de um nanotubo de parede única isolado, é um desafio.

Agora, voltando ao modo de alta resolução, é claro que conseguir resolução atômica do caroço dos tubos para ver as distâncias atômicas no plano é ainda mais difícil, apesar de que isto deveria ser mais fácil com microscópios de maiores voltagens (400keV), os que possuem melhor resolução espacial. Porém, observar a estrutura da rede correspondente aos planos  $(hk0)$  e  $(h0l)$  é possível. Algumas imagens feitas em TEM feitas desde o início em este tipo de pesquisa mostram pontos de simetria hexagonal dentro do caroço (65) e hoje em dia ainda de melhor maneira com a utilização dos microscópios com correção de aberração esférica (ver fig 4.17).

O problema de observar a rede hexagonal dentro das regiões do caroço aparece principalmente devido à desviação (rotação) de planos individuais do empilhamento ideal (*stacking*) e também do deslocamento entre a parte de cima e de baixo do tubo colocado perpendicular ao feixe. Esta desordem entre panossucessivos dá como resultado as franjas de Moiré.

Em este trabalho, grande parte das imagens de HREM do capítulo 8 foram feitas em um microscópio de transmissão JEOL JEM 4000EX de Arizona State University. Este é um microscópio de transmissão de 400kV de ultra alta resolução com uma resolução de ponto-por-ponto de 0.17nm, um porta amostras de  $\pm 25^\circ$  de dupla possibilidade de inclinação, e uma câmera CCD disponível somente para registro quantitativo com condições de baixa dose de elétrons.

As imagens de campo claro dos MWNTs (também do capítulo 8) foram feitas em um microscópio JEOL2010. Enquanto as imagens em campo claro dos SWNTs e outras amostras, foram feitas no FEI Tecnai F30 do IFW-Dresden operado com até 300keV.

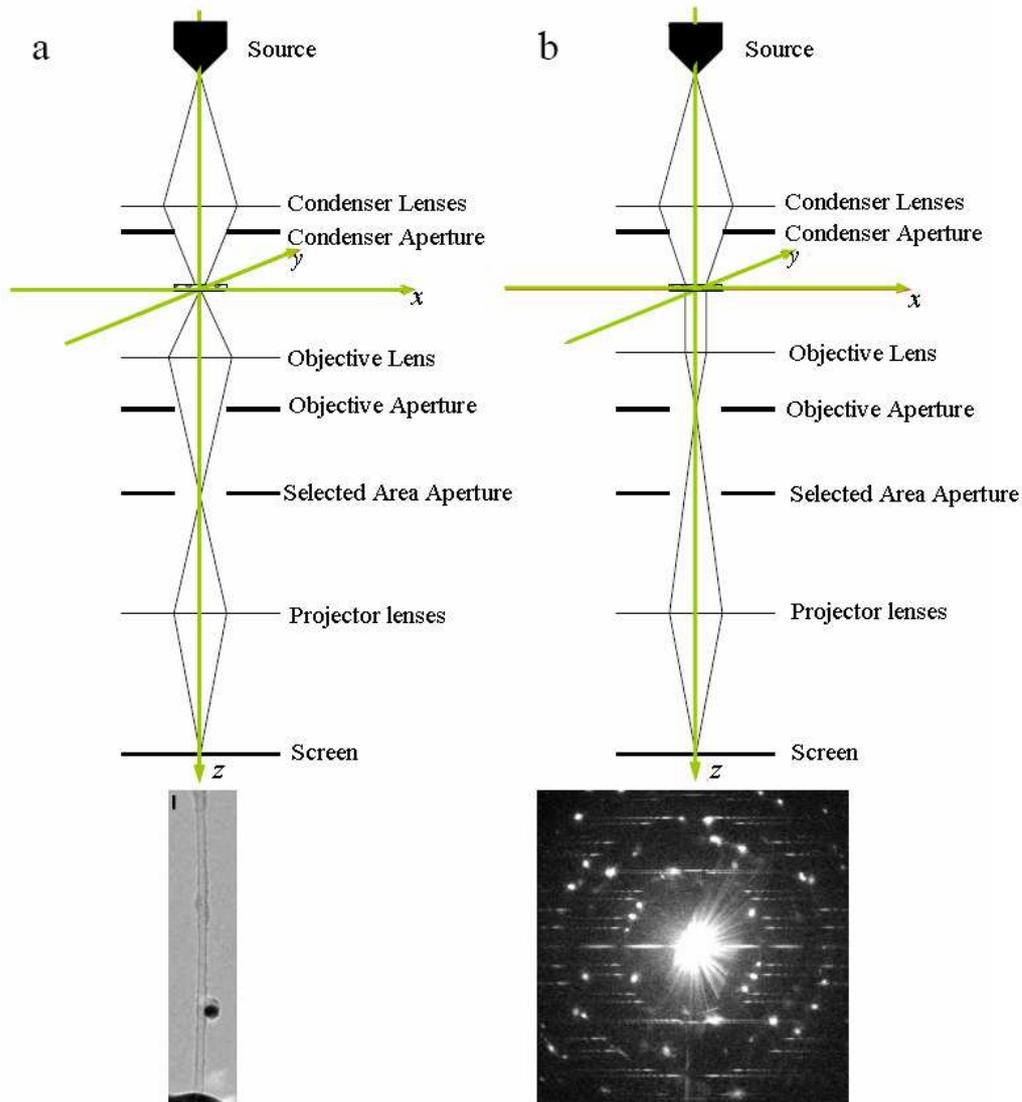


Figura 4.16: Diagrama simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão mostrando: (a) modo de operação em campo claro, e (b) modo de difração de elétrons.

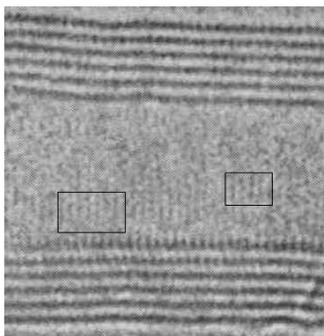


Figura 4.17: Micrografia de HREM de um nanotubo de carbono aonde algumas regiões do caroço aparecem. Não é possível observar uma imagem completa em alta resolução da parede toda devido ao *overlap* das franjas de Moiré devidas à desordem rotacional dos planos.

### Alguns dados sobre preparação de amostra

Na hora de fazer imagens de nanotubos (como de qualquer outra amostra) a amostra têm que ser o suficientemente fina para quem seja transparente ao feixe de elétrons. Como o nome indica, TEM precisa de que os elétrons transmitidos sejam capazes de atingir o detector e para isto são necessárias amostras muito finas.

Quando se faz imagens de nanotubos de parede única, aparece mais um problema porque os nanotubos aparecem agrupados em feixes e preparar a amostra para TEM deixa de ser uma trivialidade. Porém em esta tese, a maior parte da análise de amostras é feita no *bulk* e as observações dos SWNTs são de caráter estatístico. Foi por isto que neste caso a utilização de grades de *lacey carbon* (ver fig 4.18a) foi o mais adequado. No caso dos materiais compósitos descritos no capítulo 8, a utilização de filmes de *holey carbon* (ver fig 4.18b) deu melhores resultados. O material sempre foi dispersado em isopropanol.

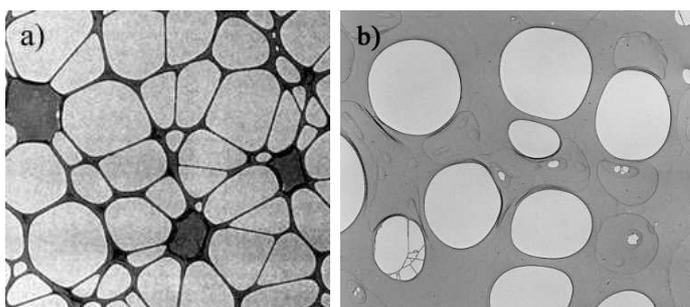


Figura 4.18: (a) Filme tipo *lacey carbon* na grade de TEM. (b) Filme tipo *holey carbon*.

### 4.3.3 EELS e EFTEM

A microscopia de transmissão por filtração de energias (Energy-filtered transmission electron microscopy-EFTEM) é uma técnica muito útil e bastante

exata na análise química. Permite fazer uma imagem em alta resolução identificando os elementos presentes nas diferentes regiões da amostra. Com isto, a imagem é formada somente com elétrons de determinadas energias que sofrem uma perda de energia característica dos elementos de interesse. É possível obter informação eletrônica estrutural das amostras tal como informação de ligação. Para entender o processo de imagem é antes necessário entender a técnica de espectroscopia de elétrons por perda de energia (energy-loss spectroscopy-EELS).

Em princípio, em um experimento de EELS a amostra (muito fina) é iluminada com um feixe de elétrons de energias primárias maiores a 100 keV. A maioria dos elétrons passam sem obstrução diretamente em transmissão mas muitos interagem com a amostra sofrendo interações elásticas e espalhamento inelástico (espalhamento fonônico, espalhamento plasmonico, ou ionização do caroço atômico). Os elétrons espalhados inelásticamente são detectado e a perdas de energia detectadas correspondem às energias de excitação no sólido.

Existem muitos tipos de espectrômetros diferentes para a detecção por EELS. Estes equipamentos produzem o espalhamento dos elétrons dentro das suas diferentes componentes de energia utilizando campos magnéticos ou elétricos. No caso da técnica de TEM, muitos microscópios já vêm equipados com fontes de elétrons de emissão de campo com dispersões de energia entre 0.3-1 eV. Por isto, para aplicações em microscopia eletrônica, o espectrômetro tem que ser capaz de dispersar elétrons de 100 keV ou mais, de forma linear e ter um ângulo de coleção muito eficiente. O detector eletrônico incorporado deve ter uma alta eficiência quântica na detecção e ser capaz de considerar a grande faixa dinâmica que caracteriza ao espectro de EELS (tipicamente de 0 e 2000eV em perda). A tecnologia de ultima geração em TEM-EELS tem mostrado resultados bem sucedidos para alguns tipos de amostras. Porém, os espectrômetros ainda tem que ser melhorados para poder controlar a alta resolução à que estes equipamentos são capazes de chegar. No momento são desenvolvidos monocromadores com resoluções que podem chegar em breve até os 0.1eV (66).

Agora enfatizando um pouco na produção de imagens por EFTEM, um aspecto relevante é encontrar a maneira como detectar os elétrons dispersados por um elemento específico na amostra para gerar depois mapas de intensidade identificando cada elemento. Se o feixe de elétrons que emerge da amostra passar através de um prisma magnético, o caminho de vôo dos elétrons varia dependendo da energia deles. Esta é a técnica utilizada para formar espectros em EELS mas também é possível colocar uma grade ajustável para permitir o passo de elétrons em uma certa faixa de energias e assim formar uma imagem

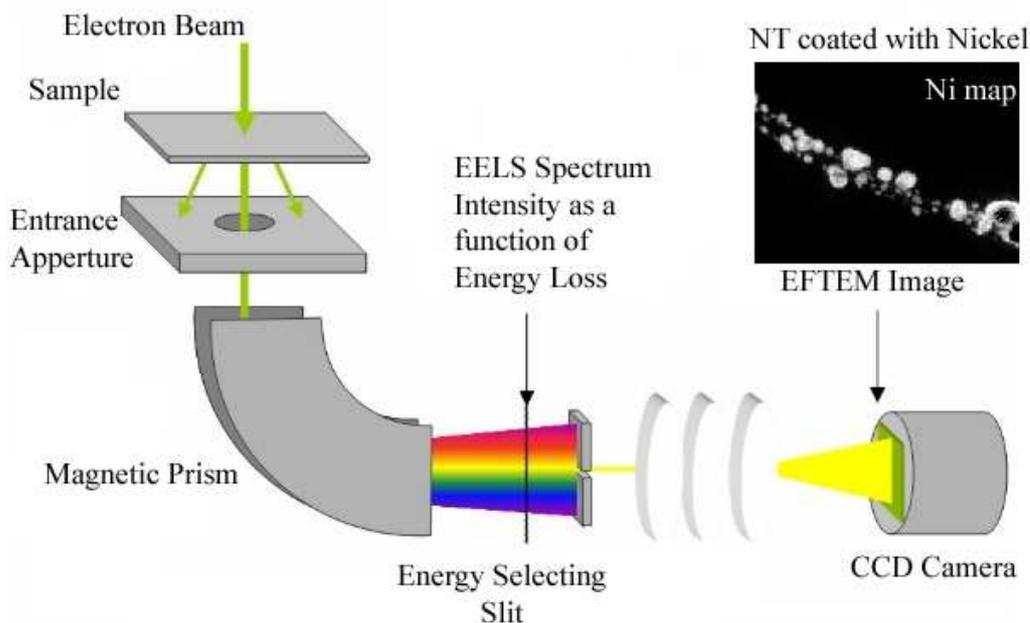


Figura 4.19: Esquema experimental de EELS e EFTEM utilizando um filtro de imagem Gatan(GIF). Os elétrons são coletados na região pos-espécime e espalhados utilizando um prisma magnético. Um espectro de EELS é um traço através do plano de dispersão. Uma janela de energia pode ser selecionada utilizando uma fenda e a imagem é depois reformada utilizando uma combinação de lentes. A imagem é depois registrada com uma câmera CCD.

utilizando estes elétrons em um detector. A grade pode ser ajustada de maneira que somente possam passar os elétrons que não tem perdido energia e assim formar uma imagem. Isto serve para prevenir que o espalhamento inelástico contribua à imagem, e assim se produz uma imagem com contraste melhorado (ver fig 4.3.3).

Imagens dos elementos componentes da amostra podem ser obtido ajustando a grade para que somente elétrons que perderam uma quantidade específica de energia passem. Devido a que o sinal de ionização é significativamente menor que o fundo, é necessário obter mais do que uma imagem com diferentes energias para remover o efeito do fundo. Um dos métodos menos difíceis é a técnica de *jump ratio technique*, aonde uma imagem feita utilizando elétrons com a energia do máximo pico de absorção causado pela ionização de uma camada interna em particular, é dividida por uma imagem feita justamente antes da energia de ionização. Em muitos casos é necessário fazer uma co-análise de imagens para compensar o drift relativo entre a amostra e as imagens.

Mapeos elementares podem ser feitos registrando séries de imagens,

permitindo assim uma análise quantitativa e melhor precisão aonde se tem mais de um elemento presente. Fazendo uma série de imagens, também é possível o perfil de EELS de formas estruturais particulares. Um conjunto de dados é produzido de maneira que tenha dimensões espacial(x,y) e de perda de energia, de maneira que o *espectro de imagens* de EEL esteja presente em cada pixel da imagem. Esta é a razão pela que uma série de imagens a través da borda de ionização oferece a possibilidade de melhorar a quantificação dos limites energéticos (*edges*), enquanto os efeitos de multi-espalhamento e a restauração de uma distribuição de espalhamento simples é possível.

Os microscópios utilizados em esta tese e que tem a capacidade de fazer este tipo de técnicas são o TecnaiF30 do IFW e o Tecnai F20 de ASU. Ambos estes microscópios são de fabricação de FEI e têm um filtro patenteado pela tipo GIF (Gatan Image Filter) que permite fazer registro de imagens em TEM filtrando diferentes faixas de energia.

#### 4.3.4

#### **Microscopia Eletrônica de Transmissão de Varredura**

No capítulo dedicado aos compósitos metálicos com nanotubos (capítulo 8), algumas análises foram feitas por microscopia de eletrônica de transmissão de varredura (STEM) no departamento de ciencia dos materiais do MIT. Eles utilizaram um microscopio especializado VGHB603 e fizeram algumas imagens que serão apresentadas no capítulo mencionado. Porém, esta técnica não foi utilizada no resto do trabalho e por esta razão esta secção é simplesmente uma introdução ao método.

Um microscópio eletrônico de transmissão por varredura é um tipo de microscópio eletrônico. A característica especial vem dada pelo fato da ótica eletrônica focar o feixe em um pequeno ponto que faz uma varredura sobre a amostra. Com isto, o microscópio se torna útil para técnicas de análise tais como mapeo por dispersão de energia de raios X (EDX), EELS e registro de imagens de campo escuro anular (Annular dark field - ADF). Os sinais podem ser obtidos simultaneamente permitindo uma correlação direta da imagem e dados quantitativos. Estas imagens se formam coletando os elétrons espalhados com um detector de ADF em STEMs feitos para este propósito.

## 5

### **SW e MWNTs dopados com N em função da atmosfera de reação**

Este capítulo apresenta uma pesquisa detalhada do crescimento de nanotubos dopados com nitrogênio de parede única e múltiplas paredes utilizando a técnica de CVD.

Os resultados mais interessantes que serão mostrados, esclarecem como a morfologia depende fortemente da composição da atmosfera de reação. Se os experimentos forem feitos em uma atmosfera determinada unicamente pela pressão vapor dos componentes da fonte, é possível conseguir homogeneidade utilizando seja fontes puras de C/N ou baixas concentrações desta em um solvente que faça o papel de fonte de C puramente. Baixo estas condições também a temperatura têm um papel importante na distribuição de diâmetros. Isto será analisado em detalhe nas próximas seções de este capítulo.

#### **5.1**

##### **Estágio atual da pesquisa neste campo**

Quando queremos fazer NTs dopados com N, a escolha da fonte de carbono/nitrogênio é um dos elementos chave para o crescimento de material de alta qualidade como já foi mencionado no capítulo 3. Durante o processo de síntese a formação de diferentes espécies gasosas que contêm N, assim como diferentes ambientes químicos na estrutura sólida, são inevitáveis. A quantidade relativa de cada forma produzida, depende tanto dos parâmetros de síntese, quanto da fonte de C/N utilizada. Isto pode ser analisado dos trabalhos reportados na literatura na síntese de nanotubos dopados com N (34, 33, 35, 36, 37). A pesar de ter sido observado que a temperatura joga um papel definitivo na formação dos diferentes ambientes químicos, as condições favoráveis para produzir nanotubos relacionado com a utilização de fontes puras o misturadas não tem sido devidamente esclarecido. Por isto é importante caracterizar os produtos em relação à composição da atmosfera de reação.

A grande maioria, se não forem todos os métodos de CVD, utilizam fontes de C/N diluídas em fontes cujos resultados na produção de SWNTs é muito

efetiva. Até que ponto é isto válido? Qual a diferença entre uma fonte pura e uma diluída.

A incorporação de N nas paredes dos tubos não é necessariamente energeticamente desfavorecida quando fontes puras são utilizadas, como se acredita em geral. Na verdade, o problema está relacionado à janela de temperatura na que os nanotubos incorporam os hetero-átomos nas suas paredes utilizando CVD com *floating* e *supported catalysts*. Isto, evidentemente combinado com a fonte precursora, jogam um papel muito importante na formação não só de nanotubos, senão também diferentes estruturas com N em diferentes ambientes químicos.

Em este contexto, as séries de experimentos aqui apresentadas, foram feitas com diferentes concentrações de acetonitrilo diluído em etanol. O acetonitrilo foi já utilizado com sucesso para produzir MWNTs com N (31). No caso do etanol, a escolha foi feita porque é bem sabido que o etanol gera amostras de SWNTs de boa qualidade e grande quantidade (67, 68). Ambas as duas fontes líquidas têm valores próximos de pressão de vapor, e isto é uma vantagem para o propósito aqui estabelecido. A seguinte seção depende completamente desta idéia.

## 5.2

### A fonte

Como já foi mencionado, vamos considerar a composição da fonte entre acetonitrilo puro e misturas de etanol/acetonitrilo. Estes dois líquidos têm valores de pressão de vapor muito similares e portanto chegam a uma saturação da evaporação media muito próxima. Já que os seus pesos moleculares são similares, e levando em conta a lei de Graham, a taxa de efusão da mistura destes dois vapores é inversamente proporcional à massa das partículas de cada fonte. Esta lei é de fato aplicável nas condições experimentais de alto vácuo nas que foram feitos os experimentos. A descrição deste sistema de CVD se encontra no capítulo 3 (ver fig 3.3). Em este caso em particular, a taxa  $R_A/R_E \sim 1$ , permite considerar uma contribuição relativa proporcional das duas componentes da solução nos experimentos de deposição química na fase de vapor.

No que tem a ver com mecanismo de formação dos nanotubos, é claro que o crescimento dos nanotubos acontece quando a supersaturação leva à precipitação do carbono em estruturas cristalinas tubulares e isto se consegue com a decomposição da fonte em presença de catalisadores. Porém, nas altas temperaturas em que acontece a síntese dos nanotubos, a contribuição individual molecular de cada fonte tem também um papel muito importante.

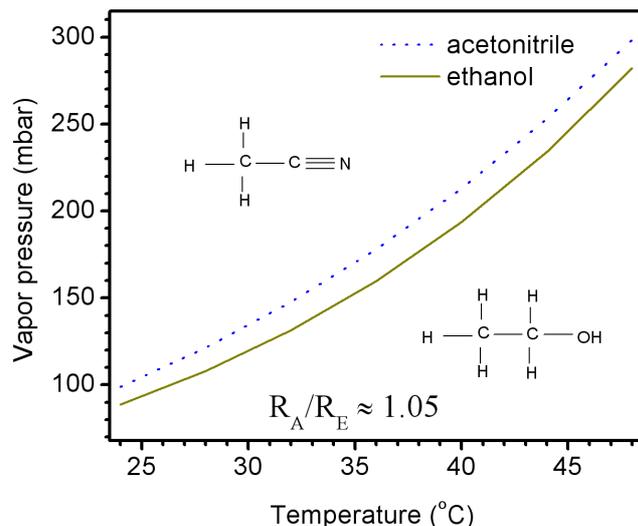


Figura 5.1: Pressão de vapor do acetoneitrilo e o etanol a temperatura ambiente.

Por esta razão a incorporação do nitrogênio precisa de outras considerações adicionais. A figura 5.1 é uma aproximação das curvas isobáricas do acetoneitrilo e o etanol puros. Utilizando simplesmente a pressão de vapor de fontes líquidas de C/N em métodos como CVD em alto vácuo, os parâmetros termodinâmicos da fonte têm que ser considerados com antecedência não somente para obter grandes quantidades de material dopado, senão também para controlar eficientemente o nível de dopagem dentro das estruturas. As condições de vaporização relativamente equivalentes que o acetoneitrilo e o etanol têm, permitem considerar a pressão da atmosfera de reação como um parâmetro adicional constante durante os experimentos. Já que a quantidade produzida é também de interesse, a pressão dentro do sistema experimental foi otimizada em  $\sim 85\text{mbar}$  para produzir a maior quantidade de nanotubos independentemente da fonte utilizada.

### 5.3

#### Dados Experimentais

Todos os experimentos foram feitos no sistema de HV-CVD descrito na seção 3.2. mas lembremos algumas particularidades destes experimentos:

- A dependência na temperatura é medida diretamente na zona quente com um termopar.
- Todos os experimentos foram feitos com uma pressão base melhor que  $1 \times 10^{-6}\text{mbar}$ .

- Métodos químicos foram utilizados na preparação de catalisadores (ver seção 3.2.3). Pós nanoestruturados dispersados em ethanol foram espalhados em substratos de Si por *drop coating*.
- Catalisadores: Catalisadores que contêm ferro em suspensão sólida em misturas de materiais porosos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\sim 3\text{nm}$ ) e  $\text{MgO}$  ( $\sim 10\text{nm}$ ). A tabela 3.1 contém a composição detalhada.
- Composição da fonte: A proporção de ethanol para acetonitrilo foi variada em peso de 0% até 100%.
- Todos os parâmetros foram mantidos constantes durante os experimentos de síntese exceto pela temperatura.
- Um tratamento de redução foi utilizado para ativar o catalisador metálico dentro dos nano-pós porosos.

## 5.4

### SWNTs do ethanol

A composição dos catalisadores foi otimizada em primeiro lugar para obter nanotubos de carbono de uma fonte pura de ethanol. Como já foi mencionado, é bem conhecido que este solvente é muito utilizado na produção efetiva de SWCNTs e DWCNTs (45) e os catalisadores descritos na tabela 3.1 são ativos e facilitam a formação de nanotubos. O C2 e o C13 foram escolhidos entre eles. Do ponto de vista de qualidade não aparece diferença, mas sim no momento de levar em conta a quantidade produzida com esta fonte.

#### 5.4.1

##### Morfología

A janela de temperatura otimizada para o crescimento de nanotubos de parede única e dupla com o ethanol, fica entre 800 e 1050°C. As micrografias de TEM na figura 5.4.1 são uma caracterização representativa de uma amostra típica de ethanol.

Em estas imagens é claramente observado que grandes quantidades de feixes de nanotubos são formados. Estes resultados de TEM podem ser corroborados no *bulk* com medidas de espectroscopia Raman.

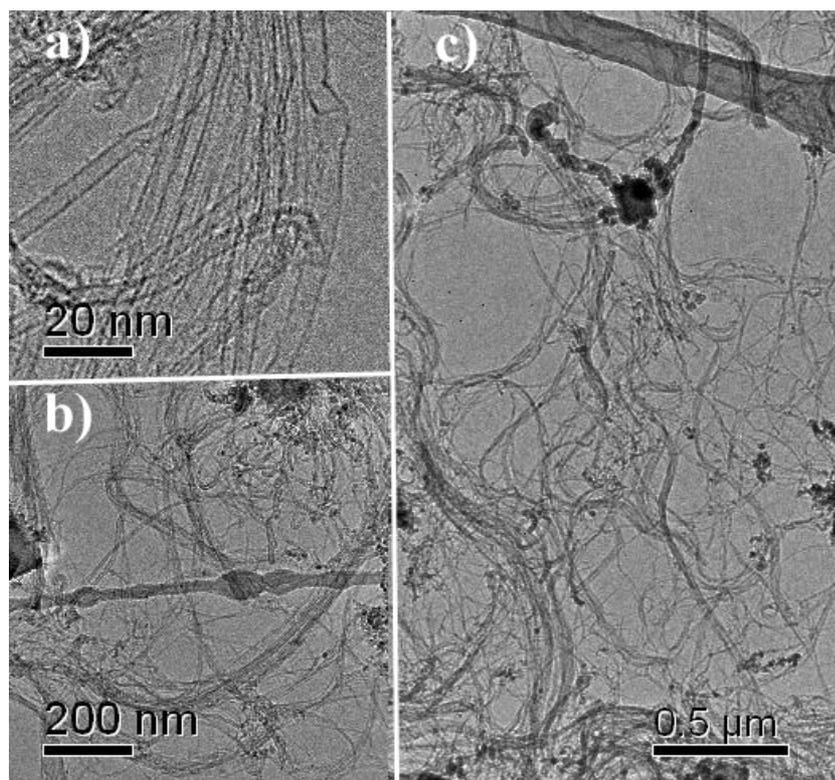


Figura 5.2: Caracterização de uma amostra típica de CNTs sintetizados de uma fonte pura de etanol. (a-b) Imagens em campo claro em alta resolução de uma amostra de SWNTs sintetizada a 950°C. (c) Imagem em campo claro de uma amostra de SWNTs feita com a mesma fonte mas a 830°C.

#### 5.4.2

##### Diâmetro e distribuição dos diâmetros

Os diâmetros de nanotubos finos vêm dados pela equação 4-6 na região do (RBM) (63). Para amostras feitas com etanol, um espectro típico de Raman é mostrado na figura 5.3. O *inset* representa a resposta no RBM utilizando a energia de excitação de 1.16eV entre 0.8 e 2nm e mostra a evidente presença de SWNTs. Isto, combinado com a baixa taxa D/G observada no espectro completo, confirma a alta qualidade do material. Com ambos os resultados de TEM e Raman, as amostras de etanol podem ser tomadas como referência sem problema nenhum.

Somente se for mencionado de maneira diferente, a mesma composição utilizada para as amostras de etanol foi utilizada para testar a reatividade das diferentes atmosferas contendo diferentes percentagem de etanol e acetonitrilo. Isto tem sido considerado já que a distribuição dos diâmetros nas amostras é também influenciado fortemente pelo tipo, mistura, uniformidade e tamanho das partículas catalisadoras. A partir deste ponto, três conjuntos de amostras sintetizados em presença de fontes de composições representativas

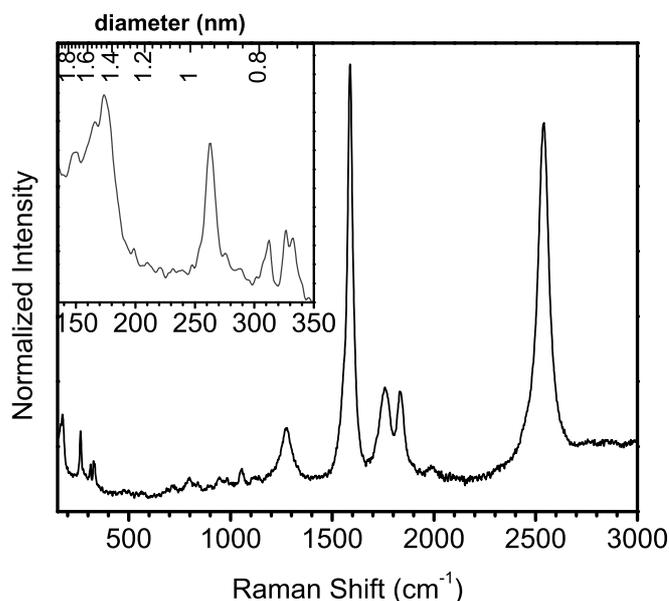


Figura 5.3: Espectro de Raman obtido de uma amostra típica de CNTs feitos com etanol. O inset mostra o RBM.

serão descritas com a finalidade de entender de melhor maneira os efeitos da atmosfera de reação no crescimento de nanotubos dopados com N.

## 5.5

### Nanotubos de uma fonte rica em etanol com acetonitrilo diluído

#### 5.5.1

##### Morfologia

O primeiro conjunto de amostras consiste em uma fonte de etanol com 10%wt de acetonitrilo. Das micrografias de TEM observadas na figura 5.4, fica claro que uma grande quantidade de feixes de SWNTs são obtidos, porém, comparando isto com a fonte de etanol puro, a formação de algumas estruturas tubulares com defeitos é inevitável. Se compararmos a figura 5.4.1c com a fig 5.4a, que dão uma vista geral das amostras tal como foram sintetizadas, evidentemente há uma maior presença de material catalítico residual aglomerado ao utilizarmos a fonte que têm acetonitrilo. Isto sugere a inibição da atividade catalítica nas temperaturas de reação ou a auto-pirólise da fonte contribuindo à formação de carbono amorfo aderido às partículas catalíticas. Com esta atmosfera de reação a temperatura aonde começa o crescimento dos SWNTs fica entorno de 880°C, que é um pouco mais alta

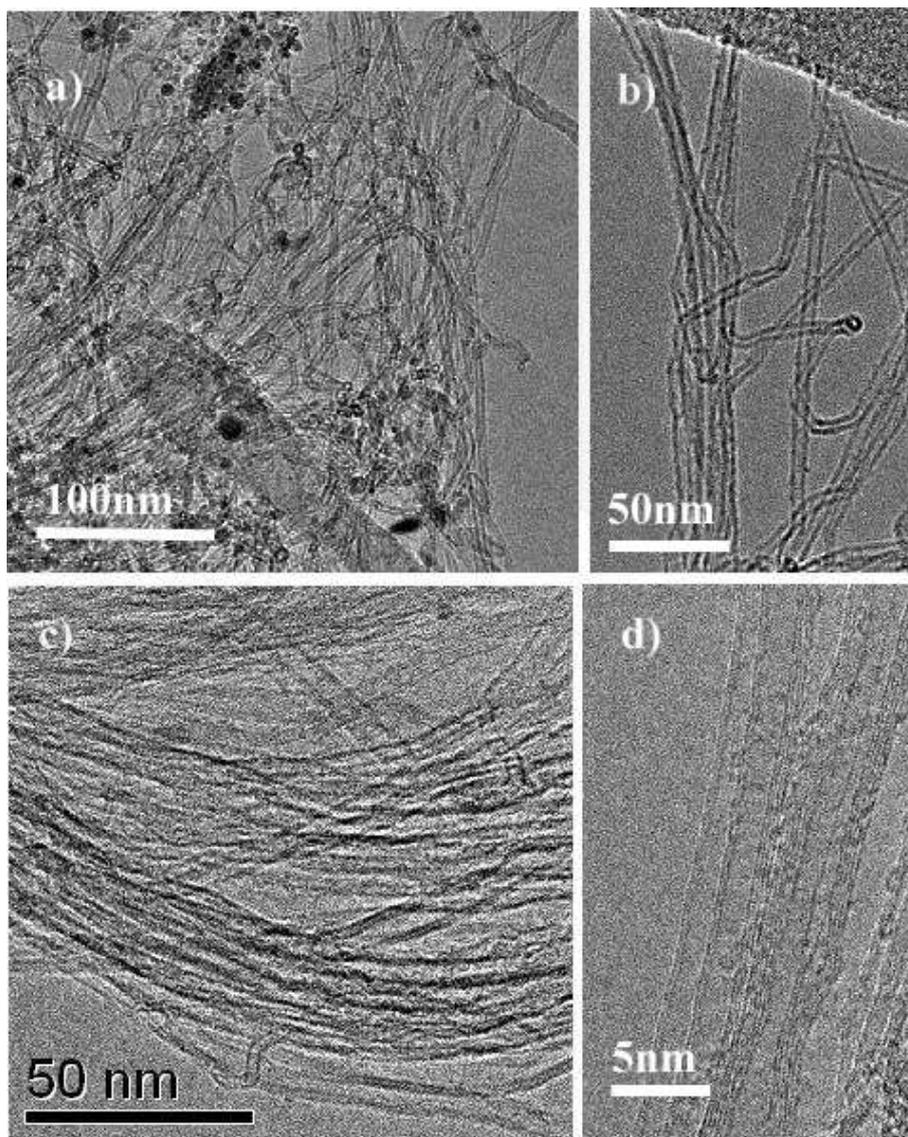


Figura 5.4: TEM de uma amostra típica de CNTs com N sintetizados com acetonitrilo diluído em etanol(1:9). (a) Micrografia em campo claro mostrando a morfologia geral da amostra. (b-c) Micrografias em alta resolução corroborando a morfologia com poucos defeitos dos tubos. (d) Micrografia de TEM em alta resolução mostrando a morfologia das amostras que contêm tanto MWNTs como SWNTs.

que aquela necessária para o etanol puro, embora a quantidade produzida seja menor. Nas figuras 5.4b e 5.4c, se observam nanotubos com baixa concentração de defeitos e feixes de SWNTs respectivamente. Porém, como podemos observar na imagem de alta resolução na fig 5.4d, a presença de poucos MWNTs também é evidente. Adicionalmente, se observa que a janela de temperatura para a síntese decresce.

### 5.5.2

## Análise Raman

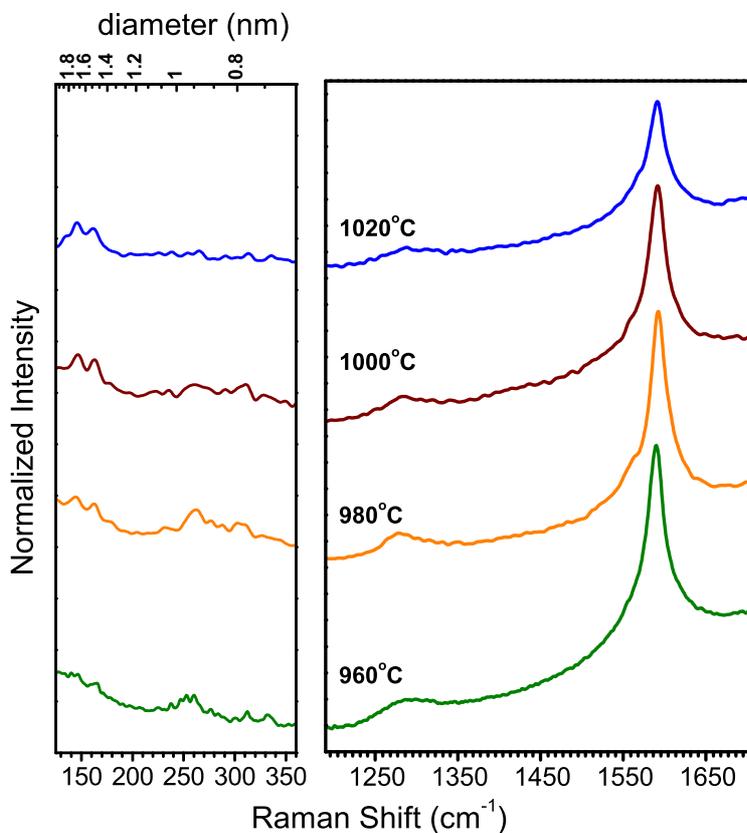


Figura 5.5: Espectro de FT-Raman de amostras de NT feitos com uma fonte de acetonitrilo diluído em etanol (1:9) na faixa de temperatura de 960 a 1020°C.

Os espectros de FT-Raman obtidos das amostras feitas a diferentes temperaturas da atmosfera de 10% de acetonitrilo são mostradas na fig 5.5. A taxa D/G permanece praticamente sem mudança nenhuma com exceção do espectro superior. Este representa a maior temperatura e de fato sugere o crescimento de tubos mais defeituosos. Além disto, analisando a região dos RBM é evidente que os diâmetros e a distribuição dos diâmetros dos tubos ressonantes é diretamente influenciada pela temperatura de síntese. Isto é observado nos diferentes sinais de ressonância dos tubos na resposta de Raman entre 100 e 350 cm<sup>-1</sup>.

## 5.6

### Contribuição equivalente de fontes

Vamos agora analisar um segundo caso representativo aonde uma fonte que contém 1:1 acetonitrilo/etanol é utilizada. Em estas circunstâncias, esperaríamos obter uma quantidade maior de SWNTs dopados com N e condições de temperatura otimizadas. Porém, isto ainda tem muito trabalho na frente, já que uma morfologia múltipla é sempre encontrada independentemente da temperatura de síntese. A figura 5.6 mostra micrografias de um conjunto de amostras sintetizadas na janela de temperatura entre 770 e 825°C.

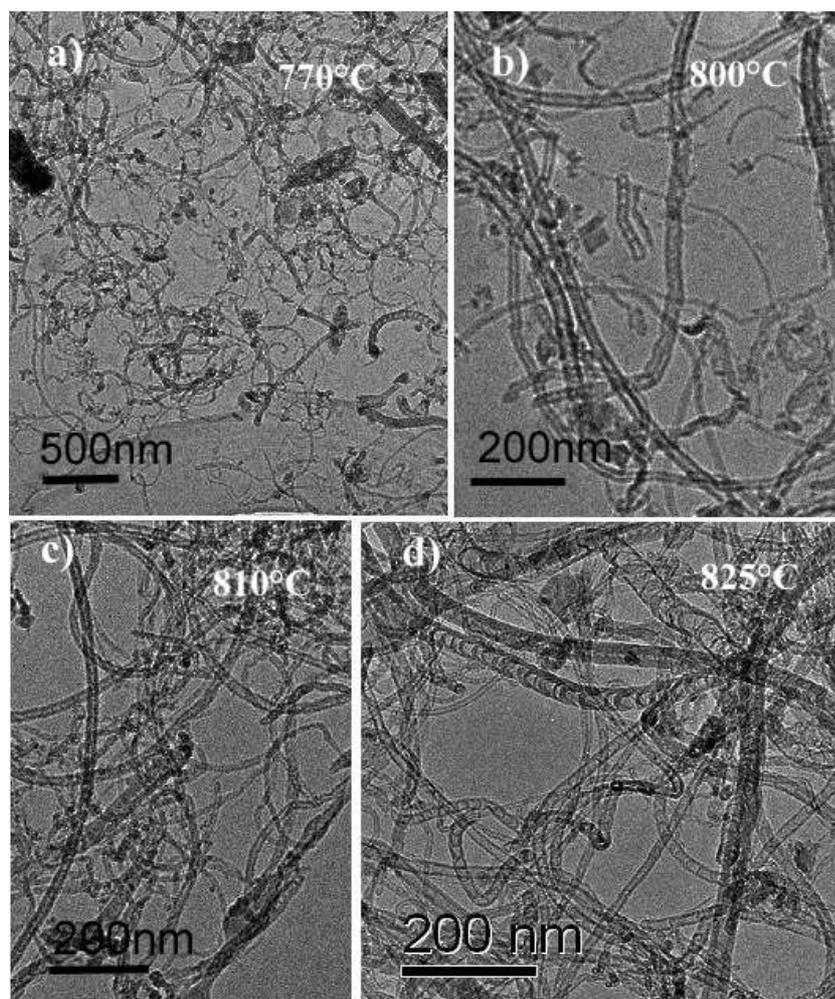


Figura 5.6: Caracterização por TEM de amostras sintetizadas com uma fonte que contém 50%wt de acetonitrilo e 50%wt etanol. As micrografias mostram uma visão geral da morfologia de amostras crescidas a: (a)770°C(b)800°C(c)810°C(d)825°C.

Na figura 5.6a podemos observar que o material formado a 770°C está formado por nanotubos curtos (~ 500nm) e finos (~ 1 a 15 nm) e uma porcentagem mínima (~ 5%) de não mais do que 100nm estruturas cônicas empilhadas (parecendo nanotubos curtos tipo bambu). Uma situação

comparável no que tem a ver com a morfologia relativa, acontece a 800°C, onde ambos os SW e os MW são observados. Porém, em contraste com a amostra feita na temperatura mais baixa, os nanotubos formados consistem em fitas compridas. Como se observa na figura 5.6, a presença de MWNTs é relativamente mais alta (~ 40%) quando a comparamos com a amostra sintetizada a 770°C. Tanto nanotubos de parede múltipla com uma série de defeitos, quanto estruturas tipo bambu são observadas, e todos eles com comprimentos de até ~ 4µm. Os SWNTs presentes em esta amostra estão entorno de ~ 3 até 5µm e em caso nenhuma aparecem aglomerados em feixes. Na micrografia 5.6c se observa a morfologia diferente de uma amostra feita somente com 10°C de gradiente de temperatura. A 810°C a porcentagem mais alta de material formado corresponde a MWNTs de > 3µm. Porém, em este caso a presença de tubos tipo bambú é predominante. Isto é conseqüente com os resultados observados para uma temperatura de síntese de 825°C, aonde quase o 90% do material consiste em nanotubos MW divididos em seções. É uma morfologia dividida entre cones empilhados e tubos com laminais grafíticas fazendo divisões na parte interna dos MWNTs.

### 5.6.1 Raman

Os resultados de TEM das amostras sintetizadas da fonte de 1:1 acetonitrilo/etanol concordam perfeitamente com os dados obtidos com espectroscopia Raman. Como se observa na figura 5.7, a tendência para valores baixos de intensidade da linha G com os incrementos de temperatura, confirma a formação de grandes quantidades de MWNTs que contêm N. A maior intensidade do RBM a 800°C utilizando o laser de 1064nm, confirma uma melhor formação de SWNTs em comparação com as outras temperaturas. A resposta do RBM a 825°C decresce consideravelmente, confirmando a pouca formação de finos SWNTs. Ambos, os resultados de Raman e TEM confirmam a extrema sensibilidade na temperatura na formação de SWNTs quando uma componente que contém N se encontra presente na fonte. Mais uma vez, a janela de temperatura na que se formam os SWNTs vai ficando menos larga conforme a porcentagem de acetonitrilo é acrescentada e vai se tornar praticamente nula quando se usa uma fonte pura de acetonitrilo como vamos ver agora.

### 5.7 Nanotubos de acetonitrilo puro

Agora vamos analisar uma fonte pura de acetonitrilo. Foram feitos testes na janela entre 650 e 1050°C e não foram observados SWNTs. Analisando

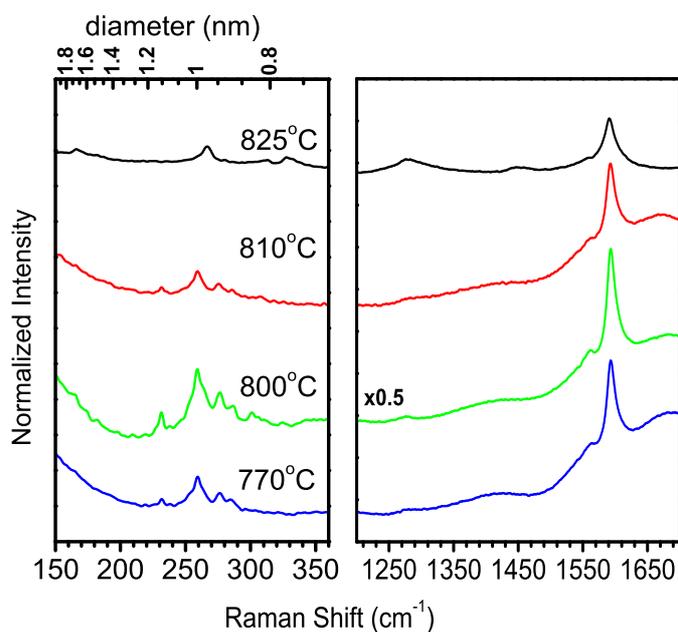


Figura 5.7: Espectros de FT-Raman de NTs de uma fonte de 1:1 acetoni-trilo/etanol

as características morfológicas do material resultante em uma fonte pura de acetonitrilo, foi corroborado que entre  $\sim 750$  e  $900^\circ\text{C}$  MWNTs sempre aparecem. Aqui, uma mistura simples de tubos tipo bambu e tubos MW defeituosos são observados como podemos ver na fig 5.8a. Porém, somente entre  $800$  e  $830^\circ\text{C}$  um material homogêneo de MW tipo bambu é formado como podemos ver nas figuras 5.8b-c, aonde os compartimentos dos tubos têm tamanhos uniformes. Aproximadamente um 95% do material crescido consiste em nanotubos tipo bambu com diâmetros entre  $15$  e  $20\text{nm}$  nesta faixa de temperatura.

## 5.8

### A incorporação do Nitrogênio

#### XPS

Como ponto final, alguns fatos sobre a composição atômica elementar tem que ser esclarecidos. Para isto foram feitas medidas de XPS em todas as amostras aonde se esperava incorporação de N. Com este método de estudo no *bulk* foi possível examinar a qualidade das amostras fazendo varreduras de *survey*. Para a análise elementar, apareceu que para os conjuntos de amostras nas que a porcentagem de acetonitrilo foi menor a 100% o máximo conteúdo

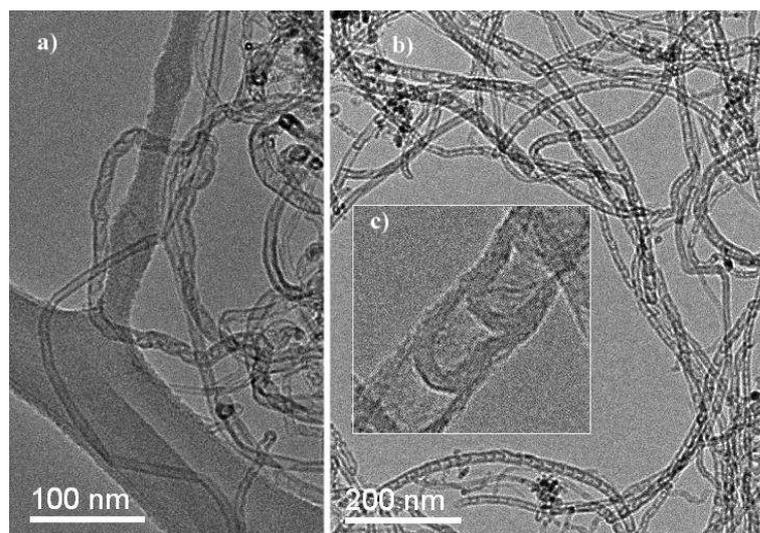


Figura 5.8: Caracterização por TEM de amostras sintetizadas de uma fonte pura de acetonitrilo (a) MWNTs defeituosos sintetizados fora da temperatura ótima de crescimento. (b) Micrografia típica de TEM de uma amostra sintetizada entre 800 e 830°C que consiste principalmente em nanotubos de parede múltipla dopados com N com uma estrutura tipo bambú.

de N foi  $\sim 1.5 \pm 0.02\%$ , sem importar a temperatura na que tivessem sido sintetizados. O sinal do C1s tem também sido observada e é independente da temperatura de síntese e as atmosferas de reação analisadas. Os espectros de C1s estão centrados em 284.7 eV para todas as amostras que contêm N o que concorda perfeitamente com resultados já publicados (69). Este valor é também similar a valores reportados de tubos de C puro (58), confirmando assim a formação de CNTs. Considerando a incorporação do N dentro do material sintetizado, tem sido observado que para o acetonitrilo a maior parte do N presente na síntese fica geralmente encapsulado dentro das estruturas. A forma assimétrica do pico mostrado na fig 5.9b sugere a presença de pelo menos três contribuições do N em diferentes ambientes químicos. O máximo conteúdo de N foi observado no caso da fonte de 100% acetonitrilo e foi  $\sim 1.7\%$  o que representa um valor um pouco mais alto que aquele para amostras preparadas em atmosferas mixtas. Porém o perfil de incorporação de N têm uma forma similar. O pico do N1s substitucional deveria estar centrado entorno de 400.6eV e não foi encontrado em nenhum dos espectros. Porém, dependendo da temperatura de síntese, N<sub>2</sub> e outras espécies voláteis baseadas em N podem induzir à formação de ambientes químicos tipo piridínicos (398.6 eV) nas paredes dos tubos.

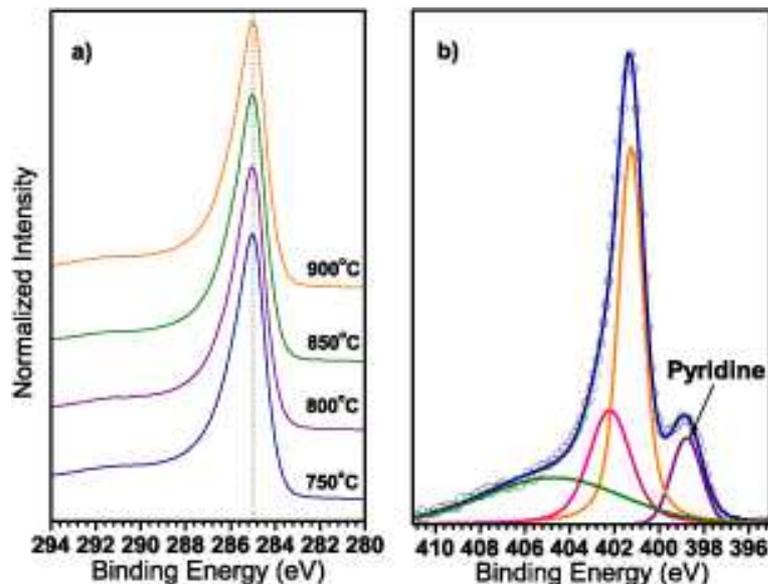


Figura 5.9: (a) Espectros de XPS da região do C1s feitos para os MWNTs que contém nitrogênio produzidos de uma fonte pura de acetonitrilo entre 750 e 900°C. (b) Espectro do N escaneado de uma amostra produzida a 850°C.

## Resumo

Foram sintetizados nanotubos de carbono que contém nitrogênio utilizando misturas de etanol e acetonitrilo. Uma detalhada caracterização foi feita em relação as temperaturas de síntese e os resultados foram analisados para quatro fontes representativas procurando elucidar a influência da atmosfera de reação durante o crescimento. A utilização de uma fonte conhecida de C, como o etanol, foi o ponto inicial para um estudo da atividade efetiva do catalisador utilizado. SWNTs puros de alta qualidade foram sintetizados do etanol entre 800 e 1050°C. Ao empregarmos cada vez percentagens maiores de acetonitrilo na fonte, a janela de temperatura na que os SWNTs se formam, vai ficando também menos larga. Também se observou sempre uma morfologia múltipla para as misturas de acetonitrilo e etanol. Nanotubos tipo bambu, MWNTs defeituosos com caroço vazio e SWNTs co-existem em diferentes porcentagens dependendo da temperatura de síntese e a composição da fonte. Isto serve para enfatizar a importância de uma cuidadosa consideração dos valores termodinâmicos da fonte escolhida para a síntese de nanotubos dopados com N, especialmente quando se trabalha com métodos como CVD em alto vácuo. Os mecanismos responsáveis para a formação de tubos estão fortemente relacionados às características independentes das fontes utilizadas e da pressão de vapor individual de cada uma delas.

De fato, alguns trabalhos reportaram a efetividade do etanol na produção de grandes quantidades de SWNTs empregando as condições ideais com os

diversos métodos disponíveis hoje em dia. Também é bem sabido que com métodos de termólise, o acetonitrilo produz MWNTs. Quando se utilizam misturas de etanol e acetonitrilo, a porcentagem de diluição mantém a proporção de formação de SWNTs e MWNTs com a reatividade característica de cada fonte.

## 6

### Perfil de incorporação do N em SW e DWNTs

Este capítulo descreve uma maneira de preparar nanotubos de parede única e dupla de alta qualidade, com dopagem de nitrogênio substitucional e com diâmetro definido, a partir de uma fonte de carbono/nitrogênio não diluído. Isto não somente ilustra a dependência da síntese na combinação de parâmetros envolvidos, senão que dá uma visão fundamental na formação de espécies voláteis durante a pirólise da fonte versus um perfil de incorporação do N nas paredes dos tubos.

Em este capítulo mostro que para obter SWCNTs e DWCNTs dopados com N e de alta qualidade, a incorporação nas paredes é confinada a uma temperatura ótima de crescimento de aproximadamente 40°C. Isto de fato está relacionado à fonte utilizada. Para as amostras que contêm N que se formam com esta fonte, o máxima quantidade de N observada nas amostras é 2% em composição atômica. Além disto, nas amostras com maior quantidade de SWNTs e DWNTs, se observa que existe uma competência entre o N substitucional e o piridínico o que represente uma melhora significativa para aplicações.

#### 6.1

##### Estágio atual da pesquisa em este campo

Muitos grupos têm tentado sintetizar nanotubos dopados com nitrogênio mas praticamente todos fizeram material formado por MWNTs. Existe somente um número limitado de publicações na síntese e propriedades eletrônicas de SWNTs dopados com N (35, 34, 16) e ainda menos em relação a DWNTs (36).

Em este contexto, não somente a morfologia geral dos tubos joga um papel importante, senão também o tipo de ambiente químico ou o encapsulamento de produtos gasosos que contenham N. Este é um caso completamente diferente dos capítulos anteriores. Para os nanotubos com uma dopagem controlada, o ideal seria ter uma dopagem substitucional pura do N (tipo  $sp^2$ ). Por isto, uma observação conclusiva do ambiente químico é praticamente obrigatória. Como já sabemos, ao dopar SWCNTs e DWCNTs com N, aparecem duas con-

figurações induzindo a formação de diferentes arranjos como foi mostrado na figura 2.11. Assim, é fundamental determinar se as ligações são piridínicas ou substitucionais nas paredes. A análise essencial e detalhada de um perfil de incorporação de N não foi feita de maneira conclusiva antes da publicação de um dos artigos relacionados com esta tese (70).

## 6.2

### A fonte

Nos capítulos 5 e 6 foi esclarecido porque o uso de fontes puras de carbono e nitrogênio sem diluição, é essencial para a síntese controlada de um material homogêneo. Esta é a única maneira de determinar os pequenos detalhes para poder controlar com precisão os parâmetros relacionados com a síntese de SWNT e DWNT utilizando HV-CVD. A novidade no uso de uma fonte pura de C/N, combinado com o arranjo experimental que permite trabalhar em condições de alto vácuo prévio à síntese, permite sintonizar as condições para produzir SWNTs e DWNTs de alta qualidade. Da mesma maneira é possível analisar um perfil de incorporação de N em maneira controlada mas também considerando a formação a formação de diferentes ambientes químicos em função dos parâmetros de síntese.

A fonte escolhida para estes experimentos é a Benzilamina, que é um solvente orgânico com a fórmula ( $C_7H_9N$ ). Este líquido tem uma pressão de vapor na ordem dos  $\sim 10$  mbar, que é muito menor que os valores registrados para o acetonitril nas mesmas condições (utilizado em capítulos anteriores).

## 6.3

### Particularidades Experimentais

#### O sistema

O sistema de síntese de nanotubos utilizado nos experimentos deste capítulo é o HV-CVD, que foi descrito na seção 3.2.

#### Fonte

100% benzilamina ( $C_7H_9N$ ) com 99.9% de pureza, de Sigma Aldrich.

#### Catalisadores

Todos os catalisadores descritos na tabela 3.1 deram bons resultados na síntese de nanotubos. Porém, a melhor morfologia foi observada em particular para C8, C9 e C13 da mesma tabela. Estes são catalisadores que basicamente contêm Mo (Amonium heptamolybdate tetrahydrate) e Fe (Ammonium Ferri-

tic citrates II& III) em uma composição em peso 1:1. Estes estão contidos em misturas de óxidos porosos de magnésio (50wt.%) e alumínio (20wt.%) comercializados como nanopós ( $\sim 10\text{nm}$  e  $\sim 3\text{nm}$  diâmetro médio, respectivamente). Com isto, a taxa de catalisador vs. suporte foi 3:7. Os compostos foram sonificados em etanol e a solução foi diretamente colocada em substratos de Si Mo pelo método de *drop coating*.

Também foram feitos catalisadores secos removendo o etanol por evaporação a  $70^\circ\text{C}$  por  $\sim 20$  horas. Foi necessário um passo extra de modo para obter um pó catalisador mais fino.

### Os experimentos

Substratos Mo e Si revestidos com catalisador por *drop coating* e também catalisadores em pó tipo *supported catalyst* em navículas de alumina foram colocados no tubo de quartzo e os seguintes passos foram encontrados para as condições de síntese ótima:

- O reator de CVD é evacuado com a bomba turbomolecular até atingir uma pressão base de  $10^{-8}\text{mbar}$ .
- A temperatura é acrescentada até  $400^\circ\text{C}$  na região mais quente do forno e os catalisadores foram calcinados até que a pressão de vapor for atingida de novo.
- A câmara de alto vácuo é fechada para introduzir um fluxo de  $\text{H}_2$  a 30 sccm para reduzir os catalisadores acrescentando a temperatura até os valores desejados para a síntese de nanotubos.
- Uma vez que a temperatura de pirólise da fonte de C/N é atingida ( $\sim 900$  to  $1000^\circ\text{C}$ ), o fluxo de  $\text{H}_2$  é detido e o sistema é evacuado até a pressão base.
- Os catalisadores são expostos a um vapor puro de  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  e uma válvula agulha é utilizada para manter a pressão até 3 mbar durante o processo de síntese.
- Depois de uma hora, o fluxo de benzilamina é detido e o sistema é resfriado em argônio.

É importante enfatizar que não foi utilizado nenhum gás extra durante os experimentos e a  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  foi mantida a temperatura ambiente.

## 6.4

### Resultados Experimentais

Como já foi mencionado, se espera que a janela de temperatura para a síntese de CNTs seja dada pelo limite eutético do catalisador e a temperatura de auto-pirólise da fonte (71). A temperatura na que se formam nanotubos com Benzilamina fica entorno de  $\sim 700^\circ\text{C}$ . Começando por esta temperatura, os catalisadores estabilizados nos poros nanométricos das misturas de nano-pós MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> expostas ao fluxo de C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N levam à formação de nanotubos. No caso particular aonde utilizamos C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N como vapor precursor, as amostras de melhor qualidade foram obtidas utilizando proporções de 3:1 em peso nos óxidos de suporte nos catalisadores.

#### 6.4.1

##### Importância de um ambiente limpo

Foi observado que a pressão base do sistema antes do fluxo de benzilamina influencia criticamente a qualidade da amostra. Dai que o vácuo deva ser sempre melhor que  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar. Quando a pressão de vapor é unicamente  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar a quantidade geral de crescimento decresce em mais que um fator de cem em comparação a um vácuo de  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar. Isto é deferente de outras fontes líquidas com pressão de vapor mais alta (e.g alcohol, cyclohexano, n-heptano)(46, 71, 43) e enfatiza a necessidade de uma atmosfera limpa quando é necessário utilizar processos prolongados de síntese com fontes de pressão de vapor baixa tais como a benzilamina.

Depois de ter conseguido uma atmosfera de trabalho limpa, a pirólise do precursor funciona melhor ao empregarmos a pressão de vapor da C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N e tempos de crescimento de 1h.

## 6.5

### Morfologia da amostra

#### 6.5.1

##### SEM

A síntese efetiva de feixes de nanotubos é evidenciada em primeiro lugar nas micrografias de SEM mostrando os produtos dos experimentos tal como eles foram sintetizados. A análise por microscopia eletrônica revela a presença de nanotubos presos e enovelados ao redor de alguns sobrantes de de material catalítico. Porém, a análise deste tipo de imagens não permite diferenciar entre feixes ou possíveis MWNTs. As quantidades relativas de nanotubos formados também não podem ser determinadas desta maneira. Com isto é unicamente

possível obter uma visão geral da eficiência dos catalisadores em produzir nanotubos.

Para temperaturas por baixo de 800°C e sobre 900°C a quantidade geral de nanotubos produzidos é pouca. O material crescido em substratos entre 830 – 870°C mostra uma morfologia predominante de tubos que aparecem em arranjos compridos de feixes de tubos formando um tipo de teia de aranha que emerge dos poros das estruturas porosas de suporte como se observa na fig 6.1. Isto faz sentido comparando com outros resultados prévios de DWCNT e SWCNT utilizando CVD de álcool (72).

Para fazer imagens de alta resolução, os pós são dispersados em etanol e transferidos a grades de com filmes de carbono tipo *holey carbon*. Como alternativa, as amostras crescidas em substratos foram removidas e coladas por pressão. Adicionalmente foi possível corroborar por TEM que os feixes de tubos presentes nas amostras são basicamente SWNTs e tem quantidades desprezíveis de MWNTs.

Qualitativamente, a caracterização por TEM é uma ferramenta muito poderosa para visualizar a morfologia local nas amostras. Porém, mostrar as mudanças estruturais dos SWCNTs e DWCNTs devido à dopagem com N é um grande desafio. Uma caracterização representativa de uma amostra feita a 870°C é apresentada na figura 6.2. A imagem em baixa magnificação da amostra não purificada mas previamente dispersada em etanol, exhibe feixes de nanotubos no *bulk* com certa quantidade de material catalítico sobrando e muito pouca quantidade de outras espécies carbonosas. As imagens de HREM mostram franjas de rede identificando as paredes de tubos individuais. Estas exibem o material produzido em escala localizada, que para esta temperatura consiste em DWNTs (Fig. 6.2b), poucos SWNTs (Fig. 6.2e), e ainda menos MWNTs de poucas paredes (Fig. 6.2d). Ao compararmos a amostra feita a 830°C com aquela a 870°C, encontramos que a quantidade de DWCNTs decresce rapidamente. Da avaliação estatística de várias micrografias, a nível local, a 870°C entorno de 60% da amostra consiste em DWCNTs e 35% de CNTs de parede tripla. A análise das imagens correspondente a 830°C mostra uma quantidade de NTs DW e de tripla parede menor que 10%. Para temperaturas por baixo dos 800°C, nos esperaríamos uma maior quantidade de MWCNTs com a morfologia característica tipo bambu dos nanotubos CNx. Porém, nas faixas de temperatura mais baixas observa-se que a formação de estruturas tipo nano-cebolas domina em comparação aos esperados MWCNTs. Isto é consistente com os resultados obtidos por F.Villalpando-Paez et al. (35), que não evidenciaram a formação de estruturas tipo bambú com a mesma fonte, mas em experimentos de pirólise de aerossol de misturas de

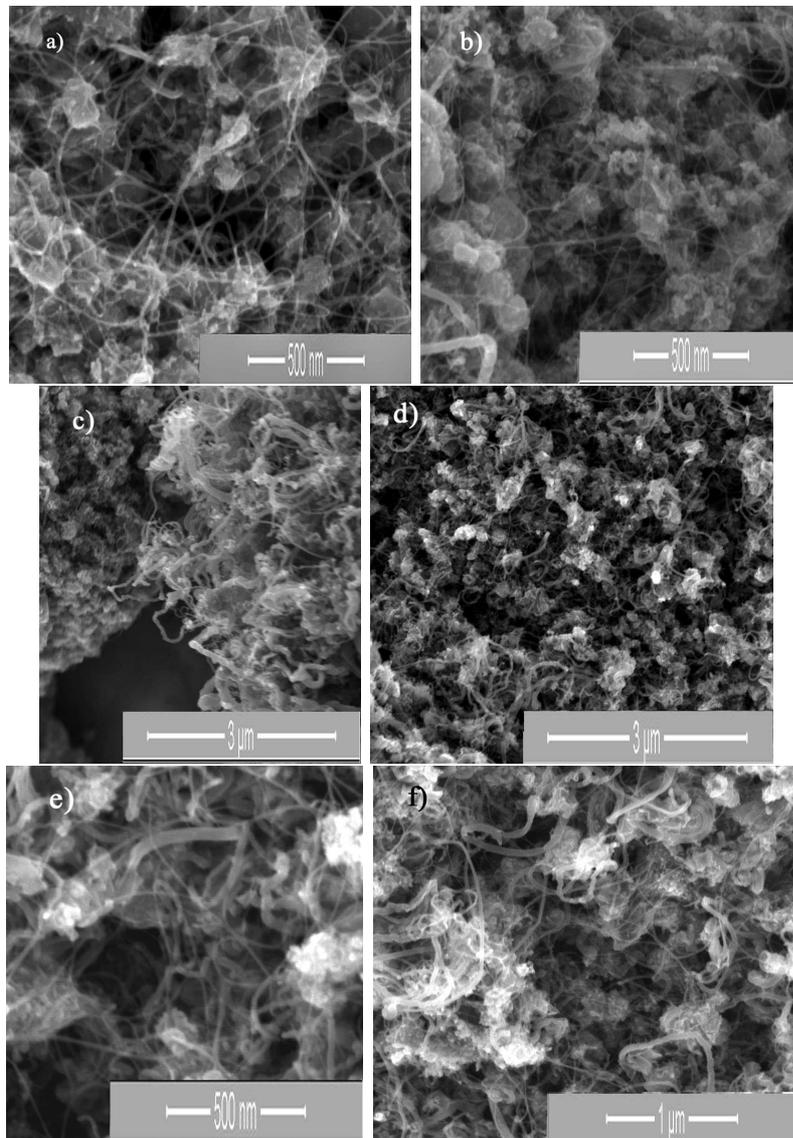


Figura 6.1: Micrografias de SEM em diferentes magnificações de amostras representativas feitas a 870°C (a-c) e 870°C (d-f) mostrando uma distribuição dos nano-pós de suporte dos catalisadores e a morfologia geral dos tubos sintetizados utilizando uma fonte pura de benzilamina ( $C_7H_9N$ ).

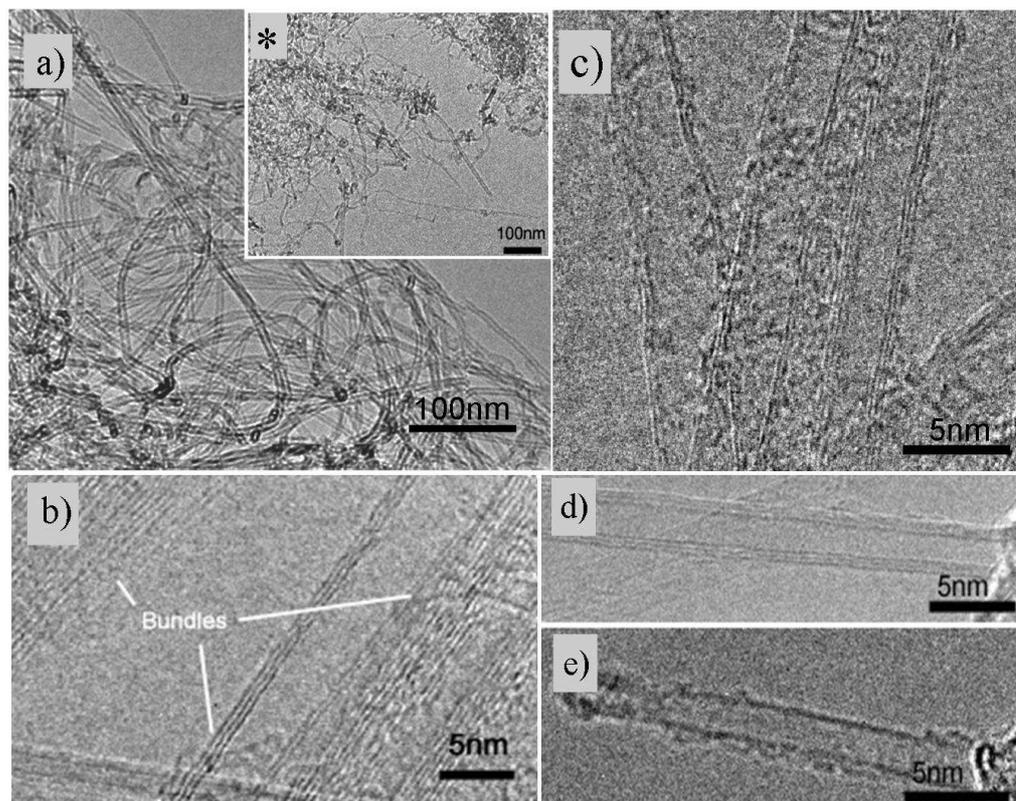


Figura 6.2: Caracterização representativa do material sintetizado a 870°C. (a) Micrografias de TEM que mostram a distribuição geral do material crescido (b) Micrografia em HREM de feixes de SWCNTs e DWCNTs dopados com N. (c-e) Imagens em alta magnificação de observações locais de nanotubos individuais (SW, DW e poucos de parede tripla).

etanol/benzilamina.

## 6.6

### Distribuição dos diâmetros de nanotubos SW e DW

#### 6.6.1

##### FT Raman

As observações prévias podem ser provadas substancialmente com medidas de espectroscopia Raman. A figura 6.3 mostra os espectros registrados para o material sintetizado com o catalisador otimizado na faixa de temperatura de 770°C a 950°C. Todas as amostras foram caracterizadas nas mesmas condições utilizando a energia de excitação do laser de 1.16 eV e a potência de 100 mW. A máxima resposta de Raman é observada para amostras sintetizadas entre 800 e 870°C e é assignada a uma alta produção de nanotubos que contêm uma baixa quantidade de defeitos dado pela baixa taxa D/G (por baixo de  $\sim 1/20$ ). Está claro que a presença da banda D nos espectros é uma medida

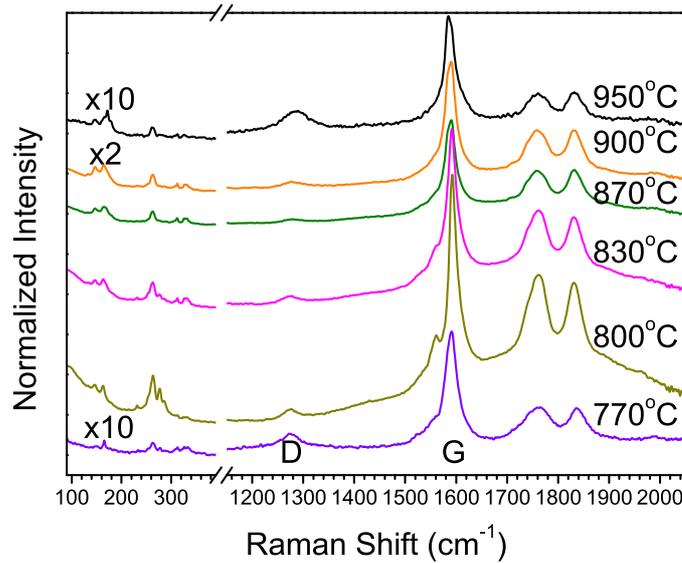


Figura 6.3: Espectros de FT Raman feitos nas amostras. A máxima resposta de Raman de SWNTs e DWNTs fica entre 800°C e 870°C. A taxa D/G é 1/20 e confirma uma baixa concentração de defeitos.

da quantidade relativa de defeitos na amostra, que também contém nanotubos de N dopando os tubos substitucionalmente(28). De uma comparação entre grandes quantidades de SWCNTs feitos com n-Heptane(43) e grandes quantidades de DWCNTs feitos com CVD de etanol(72), é observável que para as condições ótimas de síntese, a linha D é de tamanho comparável. Isto corrobora a análise feita por TEM (ver Fig6.2a), onde pouquíssimas quantidades de impurezas carbonosas são observadas em esta faixa de temperatura. Vamos agora analisar os picos nas baixas frequências correspondentes aos modos de vibração radial dos SW e DWNTs. Uma alta resposta do RBM é observada predominantemente sobre 800°C. Porém, estas intensidades de RBM decaem drasticamente para amostras sintetizadas sobre os 900°C e por baixo de 800°C. A estas temperaturas, a banda D começa aumentar em relação à banda G. Isto confirma os resultados observados por baixo da temperatura de 770°C, onde quase todo o material produzido são MWCNTs e estruturas de carbono amorfo que têm a tendência de encapsular o material catalisador. A resposta do RBM mostra uma temperatura ótima de síntese para SWNTs(830°C) e DWCNTs (870°C), enquanto que a amostra que contém predominantemente SWCNT revela a mais alta resposta de RBM a  $270\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a tubos de 1.1 nm como será especificado em seguida.

A amostra que contém maior quantidade de DWNTs apresenta um sinal

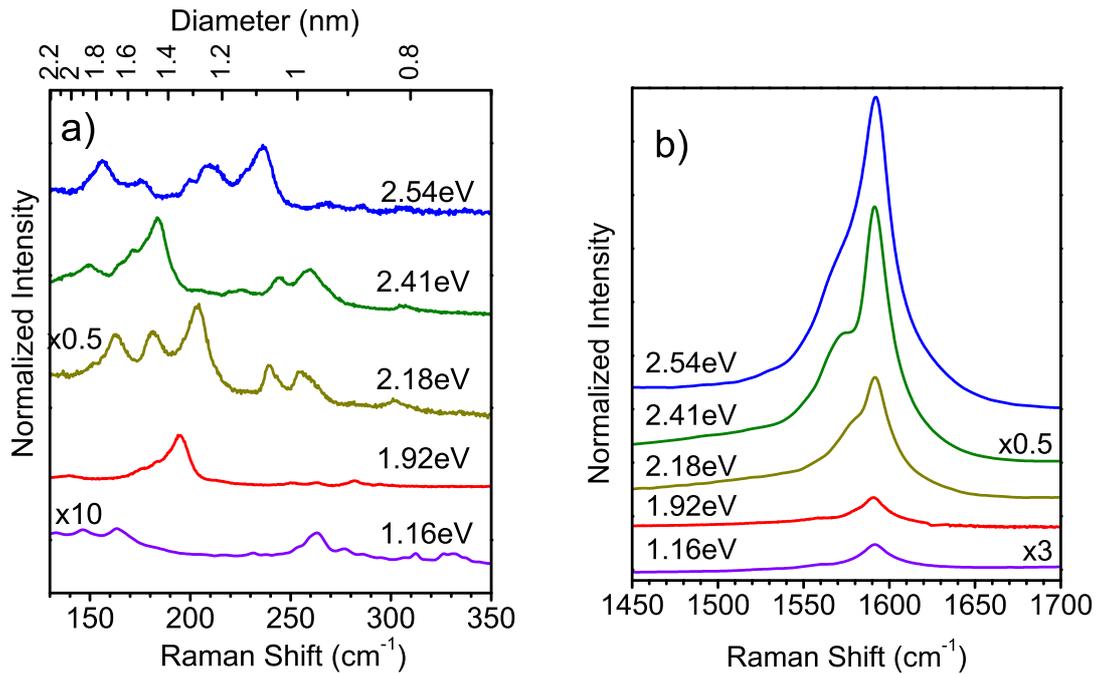


Figura 6.4: (a)Resposta Raman no RBM com as diferentes energias de excitação da amostra com a maior quantidade de SWCNT produzida a 830°C. Distribuição dos diâmetros (entre 1-2 nm) colocada na linha superior. (b)Linha G registrada com os lasers de diferentes comprimentos de onda.

dos tubos internos que estão separados pela distância do raio de van der Waals (0.34nm). Isto é muito similar a resultados prévios para a otimização da síntese de DWCNT utilizando CVD de álcool(72). Como já foi mencionado antes, na escala local as micrografias de HREM das amostras produzidas a diferentes temperaturas corroboram claramente os resultados exibidos por espectroscopia Raman.

### 6.6.2 Raman de Multifreqüência

Com o objetivo de entender melhor a distribuição dos diâmetros dos SWNT e DWNT, foi requerida espectroscopia Raman em multi-freqüência. A figura 6.4a mostra os espectros na faixa entre 120 e 340cm<sup>-1</sup> correspondentes a resposta do RBM para os lasers de diferentes energias de excitação da amostra produzida a 830°C. Os diâmetros de tubos finos podem ser determinados por  $\omega_{\text{RBM}} = 223/d_t + 10$  (63) dando valores entre 0.8 nm e 2 nm como está representado na linha superior da mesma figura. Em comparação a outros métodos de fontes liquidas, mas no caso somente de fontes unicamente com carbono tais como o álcool (46) ou o n-heptano (43), a distribuição

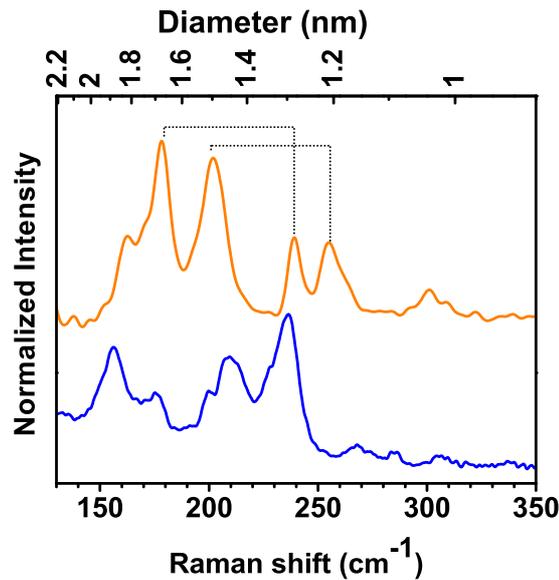


Figura 6.5: Resposta de Raman na região do RBM utilizando o laser da energia de excitação de 2.54eV para amostras produzidas a 830 e 870°C, respectivamente. As linhas mostram as respostas correspondentes do RBM dos tubos internos e externos separados pela distância de van der Waals.

dos diâmetros é muito similar com o caso da benzilamina. Isto revela que a distribuição dos diâmetros é fortemente influenciada pelo tipo, mistura e quantidade de partículas catalisadoras de pequeno tamanho. Já que os nanotubos começam o seu crescimento a partir da pirólise da fonte carbonosa ou da fonte de C/N no nosso caso, o tipo de fonte têm pouca influência na distribuição dos diâmetros dos SWCNTs. Ao analisarmos a amostra produzida a 870°C, que contém uma grande quantidade de DWNTs, encontra-se uma distribuição similar de diâmetros meios dos DWNTs que aparecem. A diferença aparece praticamente na observação de sinais maiores dos tubos internos que estão separadas pela distância de van der Waals como se observa claramente na figura 6.6.2. Isto prova a eficiência da benzilamina como fonte pura de C/N útil na produção de SWNTs e DWNTs com uma quantidade similar e alta qualidade em comparação com fontes de carbono puras. Examinando a banda G da amostra na figura 6.4b, uma clara separação entre os fônons TO e LO é observada. Isto é clara evidência da pouquíssima quantidade de MWNT de grande diâmetro que geralmente apresentam um pico singular a 1582  $\text{cm}^{-1}$ .

## 6.7

## Análise da Quantidade de Nitrogênio

Como ponto final, vamos entrar na análise da composição elementar das amostras por meio de XPS com a finalidade de detectar a quantidade e ambiente químico tanto do Carbono quanto do Nitrogênio. A qualidade geral das amostras foi inspecionada com uma varredura tipo *survey* de XPS. Os resultados para uma amostra típica produzida a 830°C estão graficados no quadro interno da figura 6.6. Podemos observar claramente os sinais de fotoemissão relacionados com os catalisadores/óxidos e nanotubos, i.e. picos correspondentes aos níveis de caroço de C, N, O, Fe and Mo.

### O sinal C1s

A alta intensidade do C1s confirma a formação de espécies carbonosas. A quantidade de O na amostra aparece da presença residual dos suportes catalíticos (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MoO<sub>x</sub>). A sua concentração atômica é por baixo de 3%. A quantidade de nitrogênio, como um todo, em todas as amostras foi sempre menor que 2 at%. Dado que a taxa C/N na benzilamina é 7:1, em princípio, uma dopagem máxima de 14 % deveria ser possível. Porém, isto é pouco provável devido à formação de outras diversas espécies voláteis que contêm nitrogênio. Isto explica claramente porque na maioria de trabalhos relacionados com dopagem de N, a quantidade incorporada nos tubos é sempre menor que a esperada. Isto faz com que apareça a necessidade imperativa de estabelecer um perfil de incorporação do N em relação aos parâmetros de síntese (por exemplo a temperatura). Considerando o tipo de ambiente químico e a concentração do dopante, as linhas C1s e N1s foram analisadas com mais detalhe. É bem conhecido que nos espectros de XPS feitos para nanotubos puros de carbono SWCNT e DWCNT, aparece um pico definido entre 284.4 e 285 eV devido à ligação *sp*<sup>2</sup> C-C. Porém, no caso dos nitretos de carbono a ligação C-N produz um deslocamento para valores de energia entre 285 e 288 eV (25, 73, 37). Já que a quantidade de N obtida é sempre por baixo de 2%, é possível assignar sem problema este deslocamento principalmente à presença de material altamente amorfo e estruturas multicamada dopadas. Como se mostra na fig 6.6, podemos ver que a posição do pico na temperatura mais baixa (< 720°C) é deslocado para valores de energia de ligação mais alta que aparece na faixa associada a diferentes configurações de ambiente químico de C-N. No que tem a ver com o alargamento do pico C1s é importante ter presente que algumas espécies de carbono amorfo e MWCNTs podem também exibir uma energia de ligação significativamente maior. Estas contribuições são devidas em grande parte às diferentes ligações C-C para diferentes ambientes químicos e diferentes nanoestruturas C-N e C-C. Porém, isto pode ser também

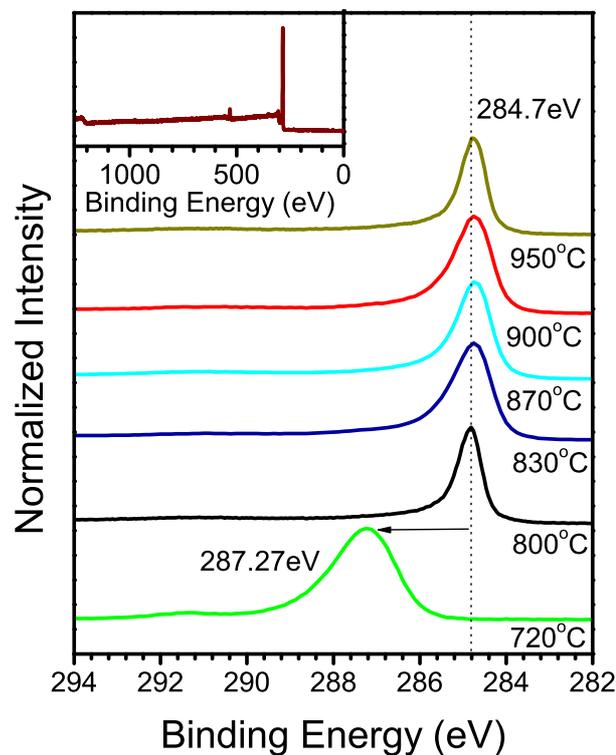


Figura 6.6: Espectros de XPS *spectra* da região de energia de ligação do carbono C1s registrado para amostras feitas entre 720 e 950 °C. Um alargamento e deslocamento da linha C1s é observado nas baixas temperaturas. O quadro pequeno mostra um *survey* típico das amostras.

atribuído à presença de N<sub>2</sub> e espécies voláteis baseadas em N que podem variar sua natureza dependendo das temperaturas de síntese.

### O sinal N1s

Vamos agora entrar na análise detalhada do papel do N na incorporação do mesmo dentro das amostras produzidas com benzilamina. Em nanotubos puros os átomos de C têm em maior parte hibridização  $sp^2$  enquanto que o N está ligado a três átomos de C em configuração  $sp^2$  (para dopagem substitucional) ou ligações duplamente coordenadas (na ligação tipo piridínica) como foi já discutido em algumas partes desta tese. Da posição da linha N1s podemos distinguir claramente o tipo de ligação dos diferentes deslocamentos químicos no  $sp^2$  (400.6 eV), piridínico (398.6 eV) e formas gasosas que contêm N (401.5-408 eV)(25). Um espectro típico de uma amostra produzida a 830° C com a análise correspondente de linhas utilizando Voigtianas é mostrado na figura 6.7. A presença inevitável do Mo3p<sub>3/2</sub> foi levada em conta. A mesma

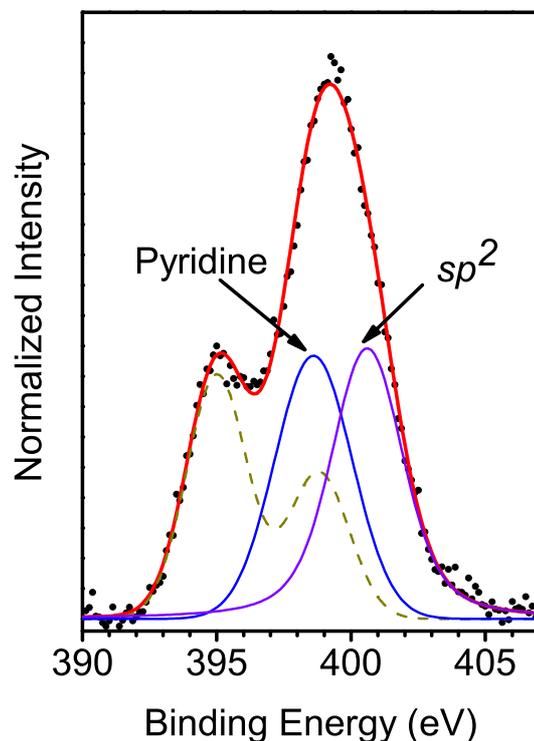


Figura 6.7: XPS do N1s e a linha do Mo3p<sub>3/2</sub> de uma amostra produzida a 870°C. As voigtianas e a linha sólida representam o resultado de um fit utilizando o dupletto do Mo3p<sub>3/2</sub> (linha pontilhada) e os picos N1s que correspondem aos ambientes piridínico e substitucional *sp*<sup>2</sup> respectivamente. O fundo de Shirley foi subtraído e o *crystal field splitting* no óxido de molibdênio foram considerados.

análise foi feita nos espectros registrados para todas as amostras sintetizadas a diferentes temperaturas e desta maneira fomos capazes de detectar o perfil de incorporação de N mostrado na figura 6.8.

## 6.8 Determinação de um Perfil de incorporação de N

Quando analisamos a quantidade geral de N e os diferentes ambientes químicos em função da temperatura, observamos uma característica surpreendente. A temperaturas < 720°C o N está ainda no estado de incorporação inicial nas estruturas carbonosas e aparece unicamente na fase de gas. Como foi mencionado acima, na temperatura de síntese de 770°C o material obtido são principalmente MWCNTs. Como se observa no diagrama da fig.6.8 a máxima quantidade de N atingida nas amostras onde há presença de tubos, é máximo 2%at. Porém, neste caso encontra-se na forma de N<sub>2</sub> e espécies voláteis mais

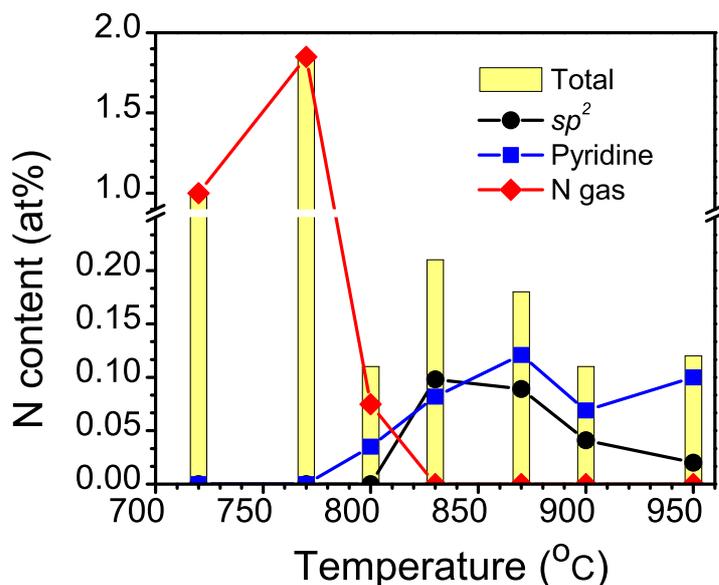


Figura 6.8: Perfil de incorporação de Nitrogênio em relação às temperaturas de síntese. A barra amarela corresponde à quantidade total de N nas diferentes temperaturas. As frações da análises da forma da linha ( $sp^2$ , piridínico e espécies gasosas com N), são representadas pelos símbolos mostrados na parte superior direita.

provavelmente encapsuladas dentro dos tubos. Uma vez que se atinge 800°C a quantidade de tubos mais cristalinos aumenta e a presença do N gasoso diminui drasticamente permitindo a formação de ligações tipo piridínicas. De maneira muito interessante, a  $\sim 830^\circ\text{C}$ , onde a maior parte do material são SWNTs, a formação de N gasoso não é mais detectável. O N incorporado nas paredes tanto com configuração  $sp^2$  quanto piridínica, competem dentro da janela de temperatura aonde se formam mais SW/DWNT (830-870°C). O nível de dopagem nas amostras é sempre o valor absoluto de 0.2 at % N para os tubos feitos com esta fonte precursora. Aqui, a dopagem piridínica vs a  $sp^2$  se formam com uma taxa 1:1 similar a resultados prévios de DWNTs dopados com N por Kim et al. que utilizaram XPS em síncrotron(36) para a detecção no N. Continuando com a análise da figura 6.8 observando o perfil a 900°C e 950° percebemos que em altas temperaturas a forma piridínica permanece mas a  $sp^2$  desaparece. Em este contexto, a temperatura joga o papel mais importante na configuração dos tipos de ligação do N dentro das amostras.

## 6.9

## Resumo

Em resumo, um aspecto muito diferente e interessante desta maneira de síntese, em comparação com outros métodos, é a possibilidade de utilizar uma fonte de C/N ( $C_7H_9N$ ) mantida a temperatura ambiente sem a necessidade de evaporar outra fonte de C na produção de SWCNTs e DWCNTs dopados com nitrogênio. Uma clara vantagem deste método é que evita incluir na caracterização estatística os nanotubos de carbono puros que se formam quando se utilizam outras fontes precursoras líquidas ou gasosas que não contém N mas que além disto, têm pressões de vapor muito diferentes. A quantidade otimizada de nanotubos dopados com N, com diâmetro e a sua correspondente distribuição foi observada na janela de temperatura de  $830 - 870^\circ C$  e é fortemente dependente da pressão base do sistema. Foi observada uma quantidade máxima de 2 at% de N em algumas das amostras. A quantidade encapsulada de  $N_2$  em amostras produzidas a temperaturas mais baixas da a concentração mais alta de N. O taxa de composição atômica ideal entre C e N na composição do produto inicial é evidentemente inatingível. Dai que o N vá se incorporar no material sintetizado em diferentes formas em relação à temperatura na qual a auto-pirólise da fonte de  $C_7H_9N$  acontece. Na ausência de formas gasosas, as configurações  $sp^2$  e piridínica estão presentes atingindo o valor máximo de 0.2 at%. Estas configurações competem na temperatura ótima síntese com uma taxa constante de 1:1. A configuração piridínica permanece a altas temperaturas. Estes resultados confirmam a importância da temperatura de síntese como o parâmetro mais importante na formação dos diferentes tipos de ligação do N.

## 7

### **MWNTs dopados com N em Materiais Compósitos**

#### **7.1**

##### **Compósitos com Nanotubos**

Uma das inovações mais importantes na nova geração de materiais compósitos pode ser a utilização dos nanotubos. Apesar de que a pesquisa atual se encontra relativamente no estágio inicial do desenvolvimento de compósitos com nanotubos e fibras, o futuro destes materiais é muito promissório. Não somente as maravilhosas características mecânicas que possuem os CNTs os fazem interessantes como reforço de materiais compósitos, senão também o fato de poder explorar as suas propriedades eletrônicas dentro dos compósitos é muito interessante (74).

Misturar nanotubos de carbono dentro de outros materiais pode ser concebido de duas maneiras diferentes. A primeira envolve a utilização dos tubos como uma distribuição homogênea de material no volume todo de um material cerâmico, polimérico ou uma matriz metálica. A segunda está relacionada com o revestimento de tubos individuais com materiais diferentes para propósitos específicos. Por exemplo, a parte externa dos nanotubos pode ser decorada para produzir catalisadores com propriedades únicas resultantes da alta curvatura da superfície (75).

Apesar de que o inteiro potencial dos compósitos com nanotubos ainda tem muita pesquisa pela frente, algum progresso tem sido feito. O maior uso comercial atual dos nanotubos é com cargas relativamente baixas em aplicações que aproveitam quantidades grandes de material relativamente defeituoso em suportes poliméricos e cerâmicos. Porém, a pesquisa relacionada com compósitos metal-nanotubo, é praticamente um campo para uma vasta exploração.

##### **7.1.1**

##### **Compósitos Metal-Nanotubo**

A produção de compósitos metal-nanotubo não é trivial porque o controle das propriedades de molhado dos nanotubos torna-se em um problema quando se quer uma boa interação entre as superfícies dos CNTs e a matriz metálica.

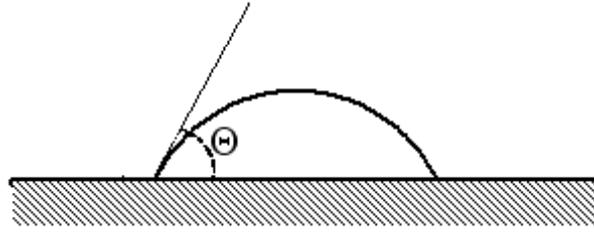


Figura 7.1: Ângulo de contato de um líquido em uma superfície sólida.

Mais de duzentos anos atrás, Young (76) e Laplace (77) deram uma explicação teórica ao comportamento de uma interfase curva entre duas fases diferentes com efeitos de stress na interfase utilizando ensembles estatísticos. Isto foi feito levando em conta considerações na macro-escala. Porém, a pergunta inerente quando estudamos nanotubos é se de fato seria possível considerar esta explicação para interfaces curvas em sólidos em nanoescala. Uma derivação da equação generalizada de Young-Laplace para interfaces curvas em tais escalas foi publicada no 2006 por T.Chen et al (78). Isto representa uma das aproximações teóricas para este problema, porém, os resultados não são conclusivos e certamente necessitam maior elucidação tanto teórica quanto experimental. Apesar disto, a maioria dos estudos relacionados com molhado e nanoestruturas são definidos com a equação de Young-Laplace 7-1. Esta equação estabelece uma relação entre a diferença de pressão  $\Delta P$  através da interfase líquida com a tensão superficial do líquido  $\gamma$  e o ângulo de contato (curvatura média) entre o sólido e o líquido (ver fig 7.1). O raio da curvatura do menisco é representado com  $r$ .

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \Theta}{r} \quad (7-1)$$

O ângulo de contato  $\Theta$  é um indicador da força da interação entre o líquido e a superfície do sólido relativa às forças coesivas no líquido. Este é o problema mais crítico no momento de fazer experimentos, já que tipicamente o ângulo de contacto tipicamente não é conhecido com antecedência. Porém, é possível aproximá-lo das tensões na interfase sólido-vapor  $\gamma_{sv}$  e sólido-líquido  $\gamma_{sl}$  como se representa na equação

$$\cos \Theta = \frac{(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma}. \quad (7-2)$$

O ponto crítico aparece se o tamanho do ângulo de contato  $\Theta$  é  $90^\circ$ . Se o ângulo for menor que  $90$ , então o contato entre o líquido e a superfície de fato a *molha* e  $\Delta P$  é positivo.

É muito importante enfatizar que as equações foram derivadas para sistemas macroscópicos e ainda não tem sido elucidado se realmente são aplicáveis para estruturas tão pequenas tais como os nanotubos, em cujo caso quase todos os átomos ou moléculas dos líquidos estariam em contato com as paredes da superfície dos nanotubos, e que no caso também poderia considerar-se capilaridade. Os efeitos de parede, que não são considerados na equação de Young-Laplace tem sido analisados teoricamente para capilares extremamente finos por Bogomolov (79). Estes estudos sugerem que as dimensões pequenas do capilar podem também influenciar outros comportamentos do material tais como a dinâmica do molhado, o ponto de fusão e a estrutura mesma do líquido.

De tudo isto, fica claro que as propriedades de molhado dos nanotubos determinam que líquidos molhariam a superfície espontaneamente. Um estudo consistente e sistemático foi publicado por Dujardin et al em 2001 (80), que fizeram experimentos de molhado concluindo que os materiais com alta tensão superficial, tais como os metais, não molham espontaneamente a superfície dos nanotubos. Isto obviamente chamou a atenção da comunidade científica para propor métodos alternativos para revestir as paredes externas dos nanotubos com metais.

Dependendo do metal, a uniformidade do revestimento varia drasticamente (81, 82, 83, 84). Isto é claramente observado no trabalho publicado por Zhang et al (85), que utilizaram nanotubos de parede única como substratos para a deposição de vários metais por evaporação. Eles propuseram que a deposição de vários tipos de metais normalmente forma partículas discretas sobre os nanotubos devido à fraca interação nanotubo-metal como é visto no painel esquerdo da figura 7.2. Eles solucionaram este problema fazendo uma camada intermediária de Ti antes do processo de deposição de outros metais. Assim, eles conseguiram que o mesmo metal conseguisse uma uniformidade muito melhor. Este método é uma solução interessante ao problema se a interação do metal específico com o tubo não for essencial para as aplicações envolvidas. Também, os custos envolvidos em este tipo de processos são muito altos comparados com vias químicas. Esta é a razão pela que é necessário explorar maneiras alternativas e novas para produzir compósitos metal-nanotubo dando atenção particular aos métodos químicos.

Em este capítulo é proposto um processo químico para revestir os nanotubos com níquel (Ni). Para testar as diferentes interações entre o Ni e estas estruturas curvas, a idéia proposta é dada que a interação de ligação do Ni com estruturas de carbono muito curvas deveria ser facilitada se os defeitos estruturais superficiais dos nanotubos, tais como camadas oxidadas, estão presentes. Com este propósito, a utilização de nanotubos dopados com

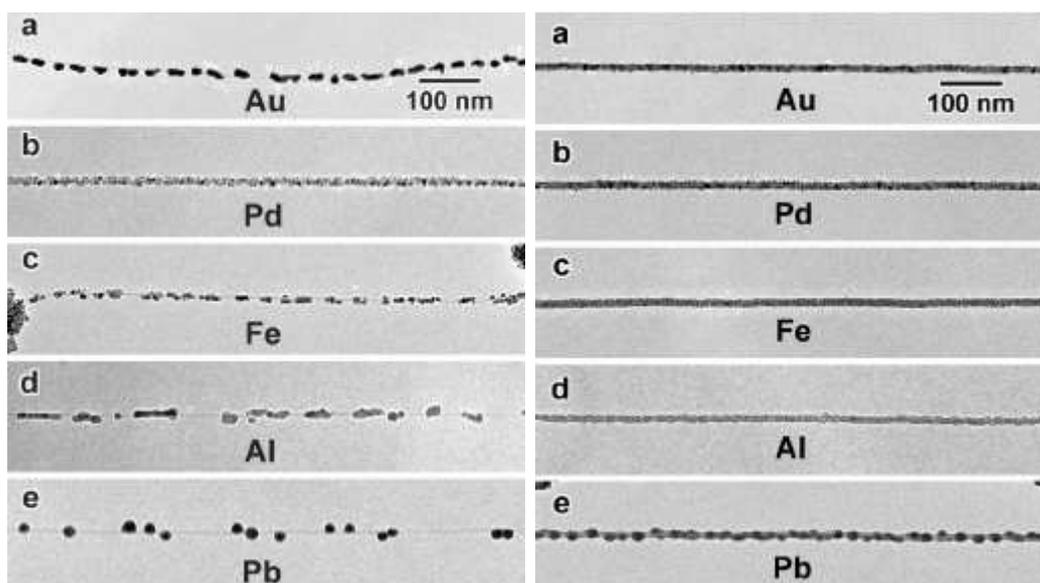


Figura 7.2: Micrografias reproduzidas de Y.Zhang and H.Dai. APL 77 (2000) 3015. Esquerda: Imagens de TEM de metais revestindo nanotubos de carbono com uma espessura nominal de 5nm. Direita: Imagens de TEM de revestimento metálico de 5nm com uma camada intermediária de 1nm de Ti.

N poderia também ser considerado ideal já que o N induz defeitos estruturais quando é incorporado nas paredes dos tubos. Além dos defeitos nas paredes, os MWNTs dopados com N têm também a tendência de incorporar compostos gasosos que contêm N, que aparecem do processo de síntese, e que também poderiam favorecer as reações de revestimento.

A razão pela que o Ni foi utilizado nesta pesquisa, é que este metal é capaz de estabelecer uma forte interação com estruturas de carbono muito curvas (86). Também, o Ni é capaz de oxidar facilmente em condições do meio ambiente. Por isto, pode acontecer que a interação Ni-CNT seja melhorada se defeitos ou camadas de óxido estão presentes. Tanto os detalhes experimentais, quanto os resultados são detalhadamente descritos no resto deste capítulo.

## 7.2

### Decoração de nanotubos por processos químicos

Com o fim de testar a possibilidade de revestir os MWNTs com Ni, foi utilizado o método de síntese química para materiais em nanoescala proposto por Brocchi et al (87). Eles mostraram que alguns compostos tais como o nitrato de níquel podem ser facilmente dissociados em partículas nanométricas (em este caso, levando à formação do óxido metálico). Será que é possível fazer a mesma dissociação na presença de nanotubos?

De fato, durante este trabalho foi possível dar evidencia que tais transformações químicas acontecem na presença de CNTs, conseqüentemente le-

SOLVENTE	T DE REAÇÃO	[Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	MORFOLOGIA GERAL
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	800°C	1.5 – 2%	MWCNTs compridos
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	800 – 850°C	1.5 – 2%	MWCNTs dopados com N. Morfologia tipo bambú

Tabela 7.1: Condições de crescimento dos nanotubos e morfologias

vando à formação de nanotubos decorados com NiO. Para testar isto foram feitos buscando as condições ótimas para reduzir o óxido de níquel a níquel metálico na presença de hidrogênio e com isto, levando à formação de nanotubos decorados com níquel.

### 7.2.1

#### Síntese de Nanotubos e Caracterização

Evidentemente, o ponto de partida foi a síntese dos nanotubos que foram utilizados nos experimentos de decorado com Ni. As amostras utilizadas foram MWNTs puros de carbono e nanotubos de CN<sub>x</sub> também MW. Estes nanotubos foram sintetizados pelo método de pirólise de spray descrito no capítulo 3.. Este método foi utilizado nesta parte do trabalho de doutorado devido à grande vantagem para produzir grandes quantidades de MWNTs (g/hr) de boa qualidade. Em este caso, o ferroceno (Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2(s)</sub>) foi misturado com solventes ricos em C (Tolueno) e C/N (Benzilamina) que fazem o papel de fontes precursoras. As soluções utilizadas para a síntese de nanotubos estão resumidas na tabela 8.1.

O ferroceno foi dissolvido tanto em tolueno puro (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) quanto em Benzilamina (C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N) com concentrações de 1.5 a 2% em peso. Depois, todas as soluções foram levadas ao ultra-som por 30 minutos e transferidas ao recipiente. Estas concentrações estão baseadas em resultados prévios obtidos no IPICT no México, já que eles otimizaram o processo para varias fontes empregando este método. (38, 35, 88).

Simultaneamente, o tubo de reação de quartzo foi aquecido até temperaturas variando entre 700 e 950°C. Uma vez que o forno atingiu as temperaturas desejadas de reação, o Tolueno/Benzilamina foram atomizadas dentro do tubo de quartzo utilizando um fluxo de argônio de alta pureza 0.45-1.0 sccm. A taxa de alimentação da solução líquida foi ~ 0.5 – 1 ml/min e as reações pirolíticas foram feitas de 5 a 12 minutos. Ambas as soluções foram pirolizadas a diferentes temperaturas, encontrando que as temperaturas ótimas de síntese nas que

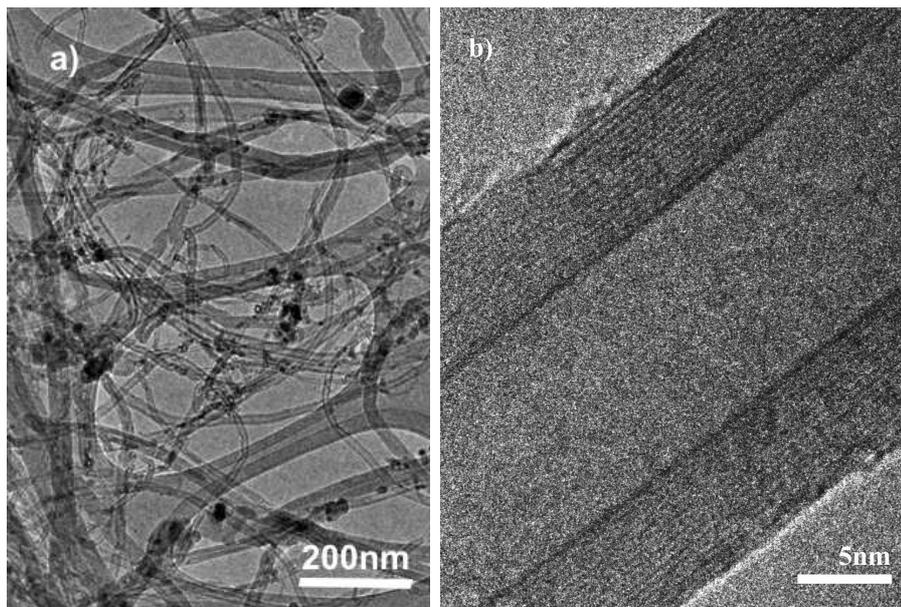


Figura 7.3: (a) Imagem de baixa magnificação de campo claro de MWCNTs mostrando a distribuição geral e morfologia antes dos experimentos de decorado. (b) Imagem em alta resolução de um MWCNT.

crece o material de melhor qualidade foram as que têm os valores registrados na segunda coluna da tabela 8.1.

É bem conhecido que a presença de oxigênio contribui para abrir os tubos e as áreas curvas que são sítios mais reativos (89), por isto uma atmosfera de Ar deveria sempre ser utilizada para evitar a destruição dos nanotubos. Por esta razão, depois de completar os experimentos, o tubo e o material dentro dele tem que ser resfriados em uma atmosfera de Ar.

A fuligem preta depositada foi cuidadosamente removida da zona de reação (de 8cm centrada no meio do forno). Estes pós foram dispersados em isopropanol e umas poucas gotas desta suspensão foram colocadas em cima de grades tipo *holey carbon* para as observações e análises por TEM e HREM. Com este propósito foram utilizados os microscópios de transmissão JEOL 2010 e JEOL-4000EX. O último instrumento foi operado a 400keV, para uma detalhada caracterização estrutural do material a ser descrito na próxima seção.

Como uma observação muito clara os nanotubos puros de carbono obtidos das solução de tolueno e ferroceno são heterogêneos considerando a distribuição do diâmetro dos tubos (ver fig 7.2.1a). Porém, o material consistiu sempre de nanotubos com uma morfologia definida de cilindros agrupados com um carozo vazio. Um exemplo claro disto é observado na micrografia de alta resolução na fig 7.2.1b. O encapsulamento do Fe metálico dentro dos caroços dos nanotubos

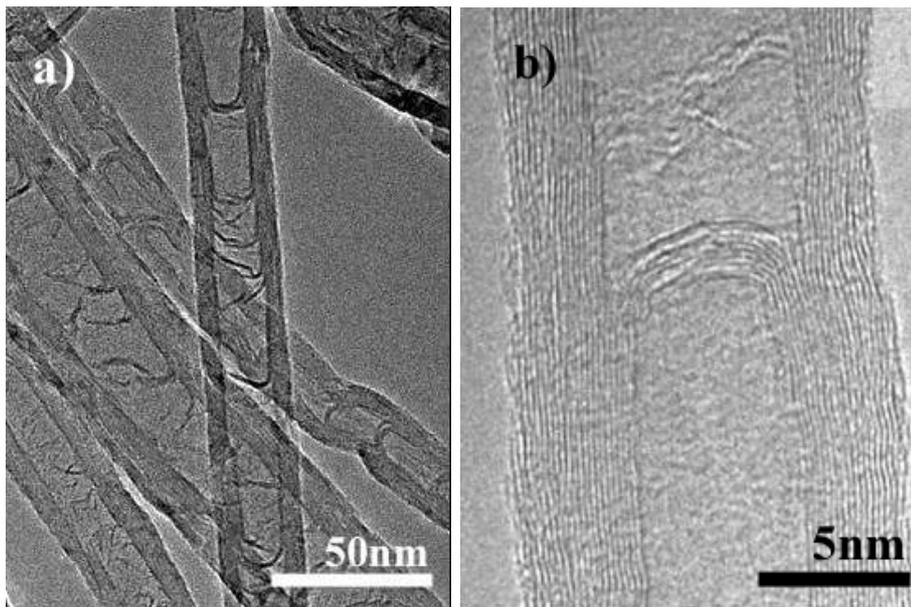


Figura 7.4: (a) Imagem em baixa magnificação de TEM de CN<sub>x</sub>-CNTs tipo bambú. (b) HREM de um nanotubo individual que contém N.

é uma característica comum observadas em estas amostras. Em alguns casos foram vistos nanofios de Fe compridos, mas geralmente o Fe se encontra em pequenos aglomerados dentro do caroço dos tubos. A presença de franjas gráficas retas e paralelas sugere uma boa cristalinidade dentro dos tubos produzidos, antes dos experimentos de decoração (novamente confirmado na figura 7.2.1b). É também observável que a formação de impurezas de carbono amorfo são praticamente inexistentes ou tal vez apareçam em muito baixas concentrações em casos muito isolados.

O material resultante dos experimentos de pirólise com misturas benzilamina:ferroceno (nanotubos com nitrogênio) foram também estruturas tubulares com a mesma faixa de distribuição de diâmetros mas que exibem uma morfologia característica tipo bambu (Fig 7.2.1). Eles também apresentam uma certa quantidade de defeitos nitrogenados nas suas superfícies externas e ocasionalmente uma camada incompleta cobrindo as camadas mais externas (Fig 7.2.1b). O nitrogênio é muito provavelmente encapsulado dentro dos tubos ou incorporado dentro das paredes em quantidades muito pequenas (< 2% confirmadas por medidas de EELS) (88), e assim introduzindo defeitos estruturais nas paredes. Adicionalmente, estes tubos são bastante puros e não contêm partículas estranhas tais como carbono amorfo ou partículas metálicas encapsuladas.

## 7.2.2

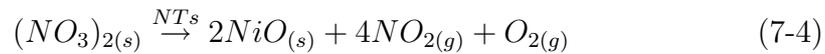
### Formação do níquel nanoestruturado e decoração dos nanotubos

Em esta seção são descritos a metodologia e os conhecimentos prévios à preparação do níquel nanoestruturado na presença de nanotubos. Na figura 7.2.2 podemos ver o arranjo experimental utilizado para estes experimentos.

Pó de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (99% de pureza) é primeiramente dissolvido em água deionizada. Desidratando o nitrato metálico se obtém o óxido de níquel diretamente. Esta reação ocorre quando o nitrato de níquel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  dissolvido em  $\text{H}_2\text{O}$  é dissociado a  $500^\circ\text{C}$  com a seguinte reação:



Para a decoração dos tubos, a mesma dissociação do  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  foi feita mas nesta vez na presença de nanotubos previamente sintetizados. A síntese de  $\text{NiO}$ +nanotubos se consegue dispersando de maneira homogênea o nitrato com 1%wt de pó de nanotubos (os CNTs puros e os de CNx foram utilizados em experimentos diferentes) em água deionizada. Uma leve agitação no ultra-som é inicialmente necessária para evitar a aglomeração dos nanotubos causada pela pouca solubilidade em água.



A solução é então desidratada a  $\sim 500^\circ\text{C}$  e depois aquecida e mantida a temperatura constante em condições do meio ambiente. Em este caso, o produto obtido é um pó cinza.

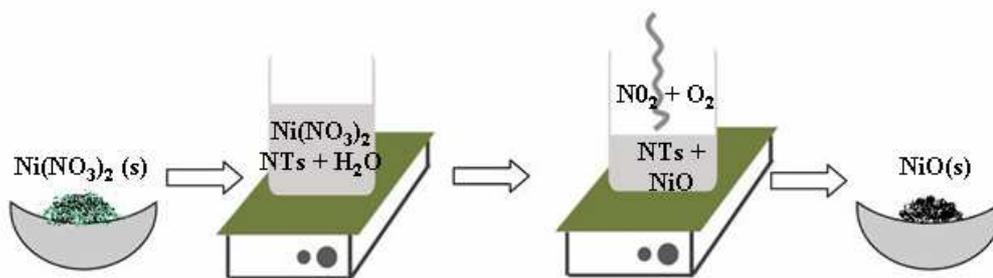


Figura 7.5: Esquema do método utilizado para a decoração dos nanotubos

Depos de obter o produto nanotubo-óxido metálico, é necessário mais um passo para reduzir o óxido para níquel metálico (ver fig 7.2.2 do arranjo experimental). Para este propósito é possível propor a seguinte reação quando o hidrogênio está presente na atmosfera de redução:



A quantidade de  $\text{H}_2$  e a diluição podem também ter efeitos no produto final, por isto foram utilizadas duas atmosferas diferentes: 99%  $\text{H}_2$  de alta pureza e uma mistura de Ar 95% com  $\text{H}_2$  5%. As amostras foram colocadas dentro de um tubo de quartzo e aquecidas em atmosfera de Ar até  $650^\circ\text{C}$  que foi observada como temperatura ideal para a redução. Em seguida, foi feita a redução por 1h em um fluxo de hidrogênio de 100sccm para o  $\text{H}_2$  puro e 150 sccm para a mistura de Ar/ $\text{H}_2$ .

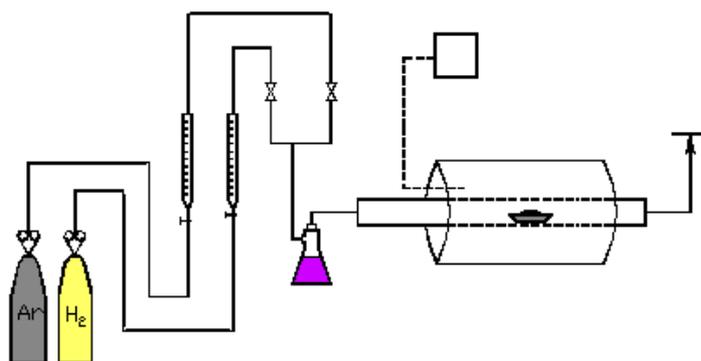


Figura 7.6: Esquema do setup utilizado para a redução com  $\text{H}_2$ .

### 7.2.3

#### Caracterização do produto final

Tanto o óxido de níquel obtido na presença dos tubos, quanto os tubos decorados com níquel foram caracterizados cuidadosamente por HREM. Para fazer ADF-STEM e mapeo elementar por EDX foi utilizado o STEM VG HB603 a 250kV. As imagens de EELS com filtro de energia foram feitas no FEI Tecnai F20 aproveitando a ferramenta de GIF para fazer os mapeos.

Foram analisadas as diferenças na utilização de nanotubos puros e dopados para provar a reatividade superficial e a capacidade de decorado metálico com os mesmos. Começamos por chamar a atenção de que a caracterização morfológica dos tubos utilizados é fundamental. Foram observadas diferenças significativas para os nanotubos feitos com tolueno e os de benzilamina como já foi descrito na seção anterior.

Seguindo com a decomposição do nitrato de níquel, o Nio resultante foi caracterizado antes do processo de redução. Para o NiO sintetizado na presença de MWCNTs (fig 7.7) assim como com nanotubos de CNx (fig 7.8), não foi possível determinar uma concentração de nanotubos por meio de microscopia eletrônica, já que TEM e STEM não mostram claramente a sua presença

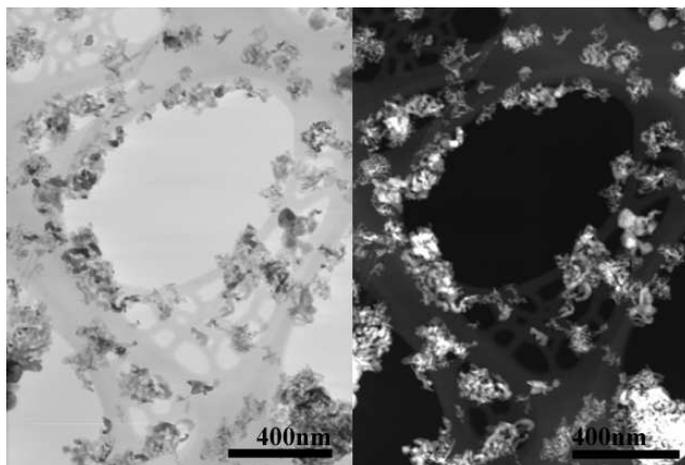


Figura 7.7: Micrografias em campo claro e ADF-STEM mostrando a formação de nanoestruturas de NiO depois do processo de dissociação.

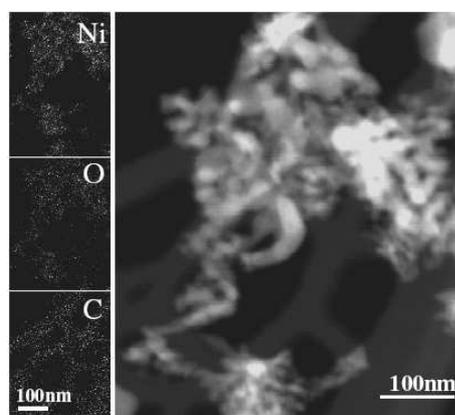


Figura 7.8: Imagem de ADF-STEM do NiO nanoestruturado depois da dissociação de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  na presença dos nanotubos de carbono. O mapeo de elementos correspondente à mesma região também é mostrado.

no produto intermediário. A identificação dos nanotubos por microscopia eletrônica analítica não foi possível porque a presença do filme de carbono das grades de microscopia combinada com os fortes sinais do Ni e O, praticamente apagou do plano visual os nanotubos dentro do material volumétrico do NiO.

A estrutura decorada é somente revelada quando a redução é feita. As observações sugerem a possibilidade de obter uma distribuição uniforme de tamanhos de nanopartículas de Ni aderidas ao longo das superfícies dos tubos (puros e dopados). Para ambos os tipos, a menor quantidade de hidrogênio no gás e os tempos maiores de redução deram como resultado na formação de partículas de Ni de tamanhos entre 4 e 15nm. Ambos os tipos de nanotubos deram resultados similares em relação às características de adesão das partículas de Ni sobre as camadas superfícies dos tubos como se observa na caracterização por SEM e TEM nas figuras 7.9, 7.10 e 7.11. Os MWCNTs de carbono puros têm

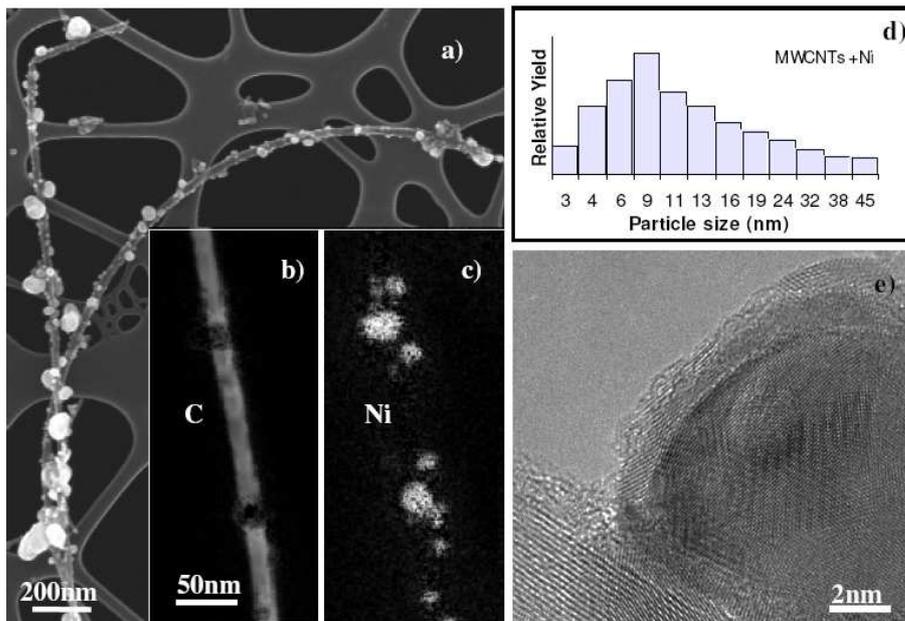


Figura 7.9: Caracterização dos nanotubos puros de carbono depois da decoração: (a) Micrografia de SEM mostrando MWCNTs compridos e decorados com partículas de Ni. As estruturas tubulares compridas se mantêm depois de colocar as amostras no ultra-som, (b e c) micrografias obtidas utilizando o filtro GIF mostrando que é possível obter partículas de Ni decorando as paredes exteriores dos nanotubos, (d) distribuição do tamanho das partículas de Ni aderidas aos nanotubos, e (e) imagem de HREM mostrando a possível formação de uma camada de óxido de níquel entre os nanotubos e a partícula de níquel.

a tendência de manter a sua estrutura cristalina e apresentam principalmente partículas de Ni entre 4 e 15 nm. Este não é o mesmo caso dos nanotubos dopados com N, que até certo ponto mostram mais defeitos provavelmente devidos à dopagem. Em este caso foi encontrada uma menor dispersão de tamanho do Ni aderido nas superfícies. Maior quantidade de partículas entre 8 e 14 nm foi observada. Isto significa que as partículas apresentam maior tamanho médio comparando com aquelas aderidas nos MWCNTs puros (ver fig 7.9d e 7.10d). Porém, este fato não parece influenciar o ângulo de contato observado entre as partículas de Ni e as superfícies dos tubos.

Outro fato importante a ser considerado é se o estado de oxidação do Ni se mantém como +5 quando se decompõe o nitrato de Ni, o que de alguma maneira levaria a determinar a natureza da interação atômica. Apesar de ter sido sugerido que o molhado das superfícies dos nanotubos com materiais de alta tensão superficial como os metais e especialmente os metais de transição ser praticamente impossível, estes experimentos corroboram os estudos teóricos feitos por Curtin et al. (74) e as observações experimentais feitas por Zang et al. (85), que ilustram a interação do Ni com SWCNTs é possível e poderiam

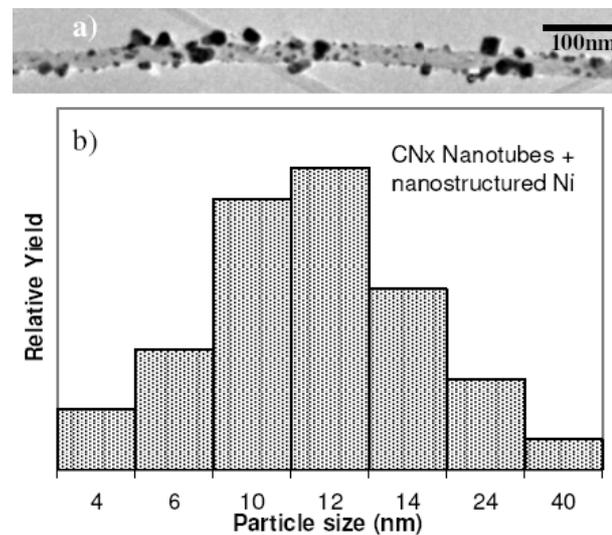


Figura 7.10: Caracterização dos nanotubos com N depois da decoração: (a) Imagem de TEM de um nanotubo representativo revestido com aglomerados de Ni e (b) distribuição de tamanho das partículas nanoestruturadas de Ni aderidas nos tubos com N.

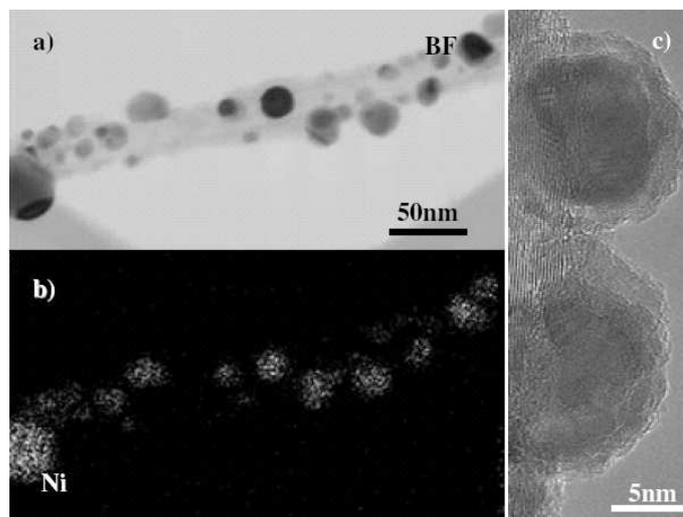


Figura 7.11: (a) Imagem de STEM em campo claro mostrando partículas de Ni sobre nanotubos dopados com N; (b) Mapeo elemental de EDX mostrando que as partículas aderidas são níquel. (c) Imagem de TEM em alta resolução das partículas de Ni aderidas às paredes externas dos tubos de CNx.

ter características de ligação covalente que ajudem à decoração dos tubos. Esta pode ser a razão pela que as partículas de Ni se aderem facilmente às superfícies dos nanotubos, inclusive nos tubos sem dopagem que esperam-se ser quimicamente inertes e impedir o molhado superficial com metais.

Já que o ponto de partida foi a produção da mistura óxido metálico-nanotubo (dissociando  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  dissolvido em  $\text{H}_2\text{O}$  com ambos os tipos de nanotubos a  $500^\circ\text{C}$ ), é muito provável que apareçam numerosos grupos carboxilo nas superfícies dos tubos, e daí que seja provável a formação de uma camada de óxido na interfase entre o tubo e o metal. Para provar isto, foram necessários estudos de HREM (fig 7.9e e 7.11d). É claro que em ambos os casos o Ni tem a tendência a se aderir às paredes do tubo. Em este contexto, não podemos deixar por fora a possibilidade de ter uma certa quantidade de NiO na interfase tubo-metal (ver as franjas de contraste na interfase do tubo na fig 7.9e). Esta interfase aparece do fato do metal reagir com o oxigênio e o carbono, o que facilita a formação de camadas de óxido que facilitam a adesão de clusters metálicos. Isto explica a razão pela que não observamos diferenças claras na quantidade de partículas aderidas em ambos os tipos de nanotubos. Porém, o tamanho dos aglomerados foi diferente nos dois tipos de tubos.

Outro resultado interessante é encontrado para as amostras de nanotubos puros, nos que o processo de síntese dos mesmos dá origem a partículas de Fe encapsulado dentro dos tubos. Esta característica aparece claramente devido a decomposição do ferroceno durante a síntese e de fato dando início a incorporação do Fe. Estes tipos de nanotubos sem dopagem ficam decorados com partículas de Ni de diâmetros similares ao tamanho do caroço vazio dos tubos. Não foi observada adesão preferencial em sítios aonde o Fe estivesse encapsulado, em comparação com outras regiões aonde o caroço do tubo era oco. (ver fig 7.12). Porém a habilidade que têm os nanotubos de incorporar tanto gases quanto compostos sólidos, induz diferentes propriedades estruturais. Por isto seria necessário fazer mais experimentos para provar a interação entre o revestimento e o material encapsulado e assim determinar qualquer nova propriedade de estes sistemas de metal-carbono.

### 7.3

#### Resumo

Foi demonstrado que os CNTs (puros e dopados com N) foram decorados com nanopartículas de Ni ( $\sim 4\text{-}15\text{nm}$  de diâmetro mas diferentes em cada caso). A vantagem deste método está no fato de que ele representa um processo relativamente simples e de baixo custo que pode produzir grandes quantidades de nanotubos decorados com metal. A redução das partículas

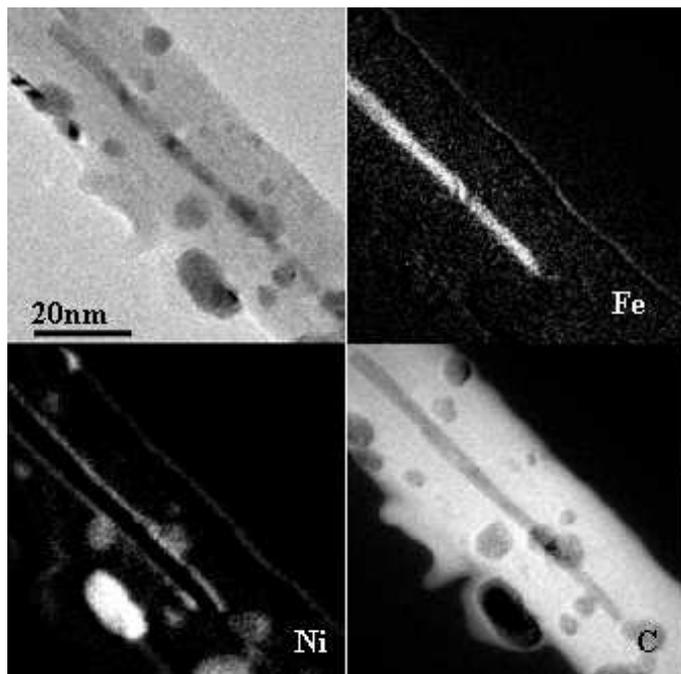


Figura 7.12: AS micrografias obtidas com um filtro de energia (GIF) mostram que é possível obter partículas de Ni decorando os nanotubos de carbono. Observemos que o Fe presente dentro do carozo aparece como parte do processo de crescimento dos nanotubos.

de óxido acontece quando utilizamos um fluxo de  $H_2$  no material de NiOx-nanotubos a  $650^\circ C$ . Em estes sistemas, as partículas de Ni podem ficar aderidas firmemente às superfícies dos tubos devido à presença de uma camada fina de óxido que aparece entre o tubo e o metal. Estes materiais podem também trazer informação valiosa relacionada à interação entre nanotubos e clusters metálicos e serve de motivação para pesquisas teóricas para elucidar os mecanismos de adesão. Com este método poderiam pensar-se técnicas similares para fazer revestimentos com outro tipo de metais. As propriedades eletrônicas, térmicas e mecânicas de compostos baseados em CNTs revestidos com Ni deveriam ser diferentes comparados com misturas de nanotubos e partículas do metal. Certamente, estas estruturas tubulares revestidas podem ser utilizadas no *bulk* para fabricar compósitos de CNT que podem exibir propriedades interessantes. Além disto, pode ser que métodos modificados consigam produzir revestimentos metálicos (moldes), e desta maneira gerar nanofios unidimensionais de diferentes metais com propriedades interessantes, considerando a vantagem de possível produção industrial a baixos custos.

No caso de compósitos no *bulk*, espera-se ter as melhores propriedades mecânicas com tubos intrinsecamente retos e de alta cristalinidade. Ainda é necessário provar se existe uma quantidade ótima de defeitos para prevenir o es-

corregamento interno sem danificar muito as propriedades dos tubos. Tem sido esclarecido que os problemas de dispersão são particularmente problemáticos quando trabalhamos em esta escala. Adicionalmente, é necessário considerar o tipo e qualidade dos nanotubos usados. Mesmo quando os nanotubos forem identificados com adequados, as propriedades ótimas do nanocompósito serão conseguidas somente manipulando a interfase entre a matriz e qualquer material encapsulado. Estas interações são críticas para o comportamento de compósitos convencionais e ainda mais trabalhando em esta escala com nanotubos. De fato, ainda não tem sido provado qual seria o tipo ideal de nanotubo em materiais compostos mas a resposta deve variar certamente dependendo da matriz e da aplicação.

## 8

### Conclusões e Perspectivas Futuras

Dentro deste trabalho tem sido mostrado claramente como a dopagem com nitrogênio pode ser utilizada como um método de funcionalização para ambos a dopagem e o revestimento de nanotubos. Algumas propriedades foram analisadas em detalhe como o perfil de incorporação do nitrogênio, a quantidade de N incorporada e a utilização dos diferentes catalisadores e fontes.

Dos experimentos que foram feitos para tentar controlar a síntese dos nanotubos dopados com nitrogênio, foi percebida a importância de utilizar uma fonte pura de C/N quando se trabalha em condições de alto vácuo. Foi observado que a máxima quantidade de N incorporada em uma amostra de benzilamina foi de 2%at. e 6% para o acetonitrilo.

Por outro lado, quando se utiliza misturas de acetonitrilo/etanol, fica claro que a composição da atmosfera de reação têm influência significativa para o crescimento dos tubos. É possível obter nanotubos puros de C de parede única com etanol entre 800 e 1050°C. Aumentando a porcentagem de acetonitrilo na fonte a janela de temperatura na que os SWNTs se formam fica menor e se observa sempre uma morfologia múltipla. Tanto nanotubos tipo bambu, quando MWNTs defeituosos com um caroço vazio e nanotubos de parede única coexistem contribuído com várias porcentagens de acordo com as temperaturas de síntese e a composição da fonte. É essencial fazer uma cuidadosa consideração dos valores termodinâmicos das fontes que forem empregadas para a síntese de nanotubos dopados com N, especialmente no momento de trabalhar em condições de CVD em alto vácuo. Os mecanismos responsáveis para a formação de nanotubos estão fortemente relacionados às características independentes das fontes utilizadas para a síntese e a pressão de vapor que elas apresentam independentemente. Quando se utilizam misturas de etanol e acetonitrilo, a porcentagem de diluição mantém a proporção com a formação de SWNTs e MWNTs com a reatividade característica das fontes puras.

Quando se utiliza benzilamina pura, a produção otimizada de tubos dopados e que têm uma distribuição de diâmetros bem definida, foi observada em uma janela de temperatura de 830 – 870° C e é fortemente dependente

da pressão base do sistema. O N se incorpora nos nanotubos em diferentes formas de acordo com a temperatura na que acontece a auto pirólise da  $C_7H_9N$ , convertido à temperatura no parâmetro mais importante na formação dos diferentes ambientes químicos nas amostras. Na ausência de compostos com N na forma gasosa, se têm configurações  $sp^2$  e piridínica atingindo o máximo valor absoluto de 0.2 at%. Estas configurações competem entre elas com uma taxa constante de 1:1 no caso mais ótimo. A configuração piridínica se mantém a altas temperaturas.

Adicionalmente, foram feitos nanotubos finos dopados com N com níveis de dopagem definidos utilizando substratos multicamada como catalisadores. Também, foi observado a redução deste substrato joga um papel muito importante na quantidade de nanotubos produzida e na sua estrutura. A temperatura de síntese e a temperatura de redução dos catalisadores em  $H_2$  são decisivas. Na janela de temperatura ideal, a morfologia predominante consiste em SW, DW e MW de poucas paredes com compartimentos de comprimentos entre 20 e 40nm ao longo do eixo do tubo.

Foi também corroborado que os CNx-MWNTs podem encontrar aplicações com o reforços em compostos de matriz metálica. Porém, esta é uma das muitas possibilidades que estes materiais nanoestruturados oferecem e certamente encontraram um lugar em um grande número de aplicações.

De tudo isto, fica claro que modificar os nanotubos com funcionalização das paredes e/ou dopagem, representa uma maneira muito promissória de controlar as suas propriedades. Dopar os nanotubos com heteroátomos diferentes de uma maneira controlada é complicada pelo fato de existirem diferentes configurações que dependem fortemente da nível de dopagem e a fonte empregada.

A substituição com heteroátomos pode ser empregada para conseguir dopagem tipo n- ou p-. As última pode ser conseguida com a utilização do boro, que é o objetivo do trabalho que pesquiso atualmente. Isto está relacionado com a síntese de nanotubos dopados feitos com fontes líquidas de C/B \*(*Triisopropyl Borate* e *Triethyl Borate*). Isto vai permitir estender as possibilidades de obter amostras nas que seja possível julgar o caráter ambipolar de tubos individuais combinando por exemplo o crescimento de nanotubos com fases dopadas com B e com N utilizando diferentes fontes.

## Lista de Publicações

### 1. Artigos publicados de esta tese

- **P. Ayala**, F.L. Freire Jr., M.H. Rümmeli, A. Grüneis, T. Pichler. *Chemical Vapor Deposition of Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes with defined nitrogen doping*. **Physica Status Solidi b** (submetido Maio 2007)
- **P. Ayala**, A. Grüneis, C. Kramberger, M.H. Rümmeli, I.G. Solórzano, F.L. Freire Jr. T. Pichler. *Effects of the reaction atmosphere composition on the synthesis of single and multiwall nitrogen doped nanotubes*. **Journal of Chemical Physics** (submetido Mar 2007)
- **P. Ayala**, A. Grüneis, T. Gemming, D. Grimm, B. Büchner, M.H. Rümmeli, J. Schumann, R. Kaltofen, F.L. Freire Jr., T. Pichler. *Influence of the catalyst pre-treatment on the growth of vertically aligned Nitrogen-containing nanotubes* **Chemistry of Materials** (submitted Feb 2007)
- **P. Ayala**, A. Grüneis, T. Gemming, D. Grimm, C. Kramberger, M.H. Rümmeli, F.L. Freire Jr., H. Kuzmany, R. Pfeiffer, A. Barreiro, B. Büchner, T. Pichler. *Tailoring N-doped single and double wall carbon nanotubes from a non-diluted Carbon/Nitrogen feedstock*. **Journal of Physical Chemistry C** 101 (2007) 2879.
- **P. Ayala**, F.L. Freire, Jr., L. Gu, David J. Smith, I.G. Solórzano, D.W. Macedo, J.B. Vander Sande, H. Terrones, J. Rodriguez-Manzo and M. Terrones *Decorating carbon nanotubes with nanostructured nickel particles via chemical methods* **Chemical Physics Letters**, 431 (2006) 104-109

### 2. Outros artigos relacionados com esta tese

- M.H. Rümmeli, C. Kramberger, A. Grüneis, **P. Ayala**, T. Gemming, B. Büchner, T. Pichler *On the graphitisation nature of oxides for the formation of carbon nanostructures*, **Chemistry of Materials Communications** (submetido Junho 2007)

- M.H. Rummeli, C. Kramberger, F. Schäffel, E. Borowiak-Palen, T. Gemming, B. Rellinghaus, O. Jost, M. Löffler, **P. Ayala**, T. Pichler, R.J. Kalenczuk *Catalyst size dependencies for carbon nanotube synthesis*, **Physica Status Solidi (b)** (submetido Maio 2007)
- A. Grüneis, D. Grimm, C. Kramberger, **P. Ayala**, M.H. Rummeli, J. Schuman, R. Kaltofen, B. Büchner, C. Schaman, H. Kuzmany, T. Gemming, A. Barreiro, T. Pichler. *Staged chemical vapor deposition: a novel approach for the growth of pure and ultra long vertically aligned single wall carbon nanotubes* **Chemical Physics Letters** (submetido Nov 2006)
- A. Grüneis, C. Kramberger, D. Grimm, T. Gemming, M.H. Rummeli, A. Barreiro, **P. Ayala**, T. Pichler, Ch. Schaman, H. Kuzmany, J. Schumann, B. Büchner. *Eutectic limit for the growth of carbon nanotubes from a thin iron film by chemical vapor deposition of cyclohexane*. **Chemical Physics Letters** 425 (2006) 301-305
- A. Grüneis, M.H. Rummeli, C. Kramberger, D. Grimm, T. Gemming, A. Barreiro, **P. Ayala**, T. Pichler, H. Kuzmany, C. Schaman, R. Pfeiffer, J. Schumann, B. Büchner Growth of carbon nanotubes from wet chemistry and thin film multilayer catalysts. *Physica Status Solidi (b)* 243 (2006) 3054-3057
- M.H. Rummeli, C. Kramberger, M. Löffler, M. Kalbac, H.-W. Hübers, A. Grüneis, A. Barreiro, D. Grimm, **P. Ayala**, T. Gemming, F. Schäffel, L. Dunsch, B. Büchner, T. Pichler *Synthesis of single wall carbon nanotubes with invariant diameters using a modified laser assisted chemical vapour deposition route* **Nanotechnology** 17 (2006) 5469-5473
- M.H. Rummeli, A. Grüneis, M. Löffler, O. Jost, R. Schönfelder, C. Kramberger, D. Grimm, T. Gemming, A. Barreiro, E. Borowiak-Palen, M. Kalbac, **P. Ayala**, H.-W. Huebers, B. Büchner, T. Pichler *Novel catalysts for low temperature synthesis of single wall carbon nanotubes*, **Physica Status Solidi (b)** 243 (2006) 3101-3105

### 3. Contribuições em livros de conferências e Proceedings

**P. Ayala**, F.L. Freire Jr, I.G. Solórzano-Naranjo *TEM characterization of pyrolytically grown multiwalled carbon nanotubes*. **Brazilian Journal of Morphological Science** (2005) 389-390. Águas de Lindóia.

**P. Ayala**, I.G. Solórzano-Naranjo, F.L. Freire Jr. *TEM characterization of carbon nanotubes-reinforced metal- matrix nanocomposi-*

*tes.* **Proceedings 8th Inter-American Congress on Electron  
Microscopy**, 2005 La Havana

## Referências Bibliográficas

- [1] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **56**, 354 (1991). 1.1, 4.15
- [2] Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **363**, 603 (1992). 1.1
- [3] Krishnan, A., Dujardin, E., Ebessen, T., Yianilos, P. & Treacy, M. Young modulus of single-walled nanotubes. *Physical Review B* **58**, 14013 (1998). 1.1
- [4] Salvetat, J. *et al.* Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes. *Physical Review Letters* **82**, 944 (1999). 1.1
- [5] Li, C. & Chou, T. Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der waals forces. *Composites Science and Technology* **63**, 1517 (2003). 1.1
- [6] Dresselhaus, M., Dresselhaus, G. & Avouris, P. *Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties, and Applications* (Springer-Verlag, Germany, 2001). 1.1, 2, 3
- [7] Duesberg, G. *et al.* Ways towards the scaleable integration of carbon nanotubes into silicon based technology. *Diamond and related Materials* **13**, 354 (2006). 1.1
- [8] Saito, R., Dresselhaus, M. & Dresselhaus, G. *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 2003). 1.1, 2, 2.2, 2.3.1, 2.3.1, 2.3.2, 2.3.2
- [9] Terrones, M. *et al.* Doping and connecting nanotubes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **387**, 51–62 (2002). 1.2
- [10] Terrones, M. *et al.* New direction in nanotube science. *Materialstoday* **30** (2004). 1.2, 2.4.1
- [11] Kang, H. & Jeong, S. Nitrogen doping and chirality of carbon nanotubes. *Phys.Rev.B* **70**, 233411 (2004). 1.2, 2.4.2

- [12] Rappoport, Z. & Apeloig, Y. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Wiley, London, 2001). 2.1
- [13] Hamada, N., Sawada, S. & Oshiyama, A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Physical Review Letters* **68**, 1579 (1992). 2.2
- [14] Pichler, T. Electron energy-loss studies of pristine and doped nanotubes. *New Diamond and Frontier Technology* **6**, 375 (2001). 2.4
- [15] Borowiak-Palen, E. *et al.* Synthesis and electronic properties of b-doped single wall carbon nanotubes. *Carbon* **42**, 1123 (2004). 2.4
- [16] Li, L.-J. *et al.* The effects on nitrogen and boron doping on the optical emission and diameters of single-walled carbon nanotubes. *Carbon* **44**, 2752 (2006). 2.4, 6.1
- [17] Liu, X., Pichler, T., Knupfer, M., Fink, J. & Kataura, H. Electronic properties of fecl<sub>3</sub>-intercalated single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **70**, 205405 (2004). 2.4.1
- [18] Liu, X., Pichler, T., Knupfer, M. & Fink, J. Electronic and optical properties of alkali-metal-intercalated single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **67**, 125403 (2003). 2.4.1
- [19] Fuentes, G. G. *et al.* Formation and electronic properties of bc<sub>3</sub> single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes. *Physical Review B* **69**, 531–537 (2004). 2.4.1, 2.10
- [20] Takeya, K., Yazawa, K., Okuyama, N. & Akutsu, H. Evidence for the existence of extremely light carriers in pyrolytic carbons. *Phys. Rev. Lett.* **15**, 111–113 (1965). 2.4.2
- [21] Zanchetta, J. & Marchand, A. Electronic properties of nitrogen doped carbons. *Carbon* **3**, 332 (1965). 2.4.2
- [22] Belz, T. *et al.* Structural and chemical characterization of n-doped nanocarbons. *Carbon* **36**, 731–741 (1998). 2.4.2
- [23] Franceschini, D., Achete, C. & Jr., F. F. Internal stress reduction by nitrogen incorporation in hard amorphous carbon thin films. *Applied Physics Letters* **60**, 3229–3231 (1992). 2.4.2

- [24] Hellgren, N. *et al.* Nitrogen bonding structure in carbon nitride thin films studied by soft x-ray spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4348 (2001). 2.4.2
- [25] Gammon, W., Kraft, O., Reilly, A. & B.C.Holloway. Experimental comparison of n(1s) x-ray photoelectron spectroscopy binding energies of hard and elastic amorphous carbon nitride films with reference organic compounds. *Carbon* **41**, 1917 (2003). 2.4.2, 6.7, 6.7
- [26] Terrones, M. *et al.* N-doping and coalescence of carbon nanotubes: synthesis and electronic properties. *Applied Physics A* **74**, 355 (2002). 2.4.2, 2.4.2
- [27] Choi, H. *et al.* Experimental and theoretical studies on the structure of n-doped carbon nanotubes : possibility of intercalated n<sub>2</sub>. *Appl.Phys.Lett.* **391**, 308 (2004). 2.4.2, 2.4.2
- [28] Keskar, G. *et al.* Growth, nitrogen doping and characterization of isolated single-wall carbon nanotubes using liquid precursors. *Chem.Phys.Lett* **412**, 269 (2005). 2.4.2, 6.6.1
- [29] R.Sen *et al.* Nitrogen-containing carbon nanotubes. *J.Mater.Chem.* **7**, 2335 (1997). 2.4.2
- [30] Czerw, R. *et al.* Identification of electron donor states in n-doped carbon nanotubes. *Nano Letters* **1**, 457–460 (2001). 2.11, 2.4.2
- [31] Yang, Z., Xia, Y. & Mokaya, R. Aligned n-doped carbon nanotube bundles prepared via cvd using zeolite substrates. *Chemistry of Materials* **17**, 4502 (2005). 2.4.2, 5.1
- [32] Kamalakaran, R. *et al.* Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis. *Applied Physics Letters* **77**, 3385 (2000). 2.4.2
- [33] Lee, Y. *et al.* Growth of vertically aligned nitrogen-doped carbon nanotubes: Control of the nitrogen content over the temperature range 900 – 1100°C. *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 12958 (2003). 2.4.2, 3.2.2, 5.1
- [34] Glerup, M. *et al.* Synthesis of n-doped swnt using the arc-discharge procedure. *Chem.Phys.Lett.* **387**, 193 (2004). 2.4.2, 3.2.2, 5.1, 6.1
- [35] Villalpando-Paez, F. *et al.* Synthesis and characterization of long strands of nitrogen doped single-walled carbon nanotubes. *Chem.Phys.Lett* **424**, 345 (2006). 2.4.2, 3.1, 3.2.2, 5.1, 6.1, 6.5.1, 7.2.1

- [36] Kim, S. *et al.* N-doped double-walled carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition. *Chem.Phys.Lett.* **413**, 300 (2005). 2.4.2, 5.1, 6.1, 6.8
- [37] Jr., R. D., Hammer, P., Carvalho, A. & Alvarez, F. Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes. *Journal of Non-Crystalline Solids* **299-302**, 874 (2002). 2.4.2, 3.2.2, 5.1, 6.7
- [38] Lupo, F. *et al.* Pyrolytic synthesis of long strands of large diameter single-walled carbon nanotubes at atmospheric pressure in the absence of sulphur and hydrogen. *Chemical Physics Letters* **410**, 384 (2005). 3.1, 7.2.1
- [39] Ruckenstein, E. & Yun, H. Catalytic preparation of narrow pore size distribution mesoporous carbon. *Carbon* **36**, 269 (1998). 3.2
- [40] Li, W. *et al.* Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. *Science* **274**, 1701 (1996). 3.2
- [41] Benito, A., Maniette, Y., noz, E. M. & Martinez, M. Carbon nanotubes production by catalytic pyrolysis of benzene. *Carbon* **36**, 681 (1998). 3.2
- [42] Kiselev, N. *et al.* Carbon nanotubes from polyethylene precursors: Structure and structural changes caused by thermal and chemical treatment revealed by hrem. *Carbon* **36**, 1149 (1998). 3.2
- [43] Grimm, D. *et al.* Optimizing the chemical vapor deposition synthesis of single wall carbon nanotubes using n-heptane as carbon source. *Chemical Physics Letters* **428**, 416 (2006). 3.2, 6.4.1, 6.6.1, 6.6.2
- [44] Mohlala, M., Liu, X. & N.J.Coville. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes catalyzed by substituted ferrocenes. *Journal of Organometallic Chemistry* **691**, 4768 (2006). 3.2
- [45] Murakami, Y., Miyauchi, Y., Chiashi, S. & Maruyama, S. Characterization of single-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from alcohol. *Chem. Phys.Lett.* **374**, 53 (2003). 3.2, 5.4
- [46] Maruyama, S., Kojima, R., Miyauchi, Y., Chiashi, S. & Kohno, M. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol. *Chem. Phys. Lett.* **360**, 229 (2003). 3.2, 6.4.1, 6.6.2
- [47] Yang, Q. *et al.* Dual raman features of double coaxial carbon nanotubes with n-doped and b-doped multiwalls. *Nano Letters* **5**, 2465 (2005). 3.2.2

- [48] Moisala, A., Nasibulin, A. & Kauppinen, E. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single wall carbon nanotubes - a review. *Journal of Physics Condensed Matter* **15**, S3011 (2003). 3.2.3
- [49] Herrera, J. E., Balzano, L., Borgna, A., Alvarez, W. & Resasco, D. Relationship between the structure/composition of co-mo catalysts and their ability to produce single-walled carbon nanotubes by co disproportion. *Journal of Catalysis* **204**, 129 (2001). 3.2.3
- [50] Resasco, D., Herrera, J. & Balzano, L. Decomposition of carbon-containing compounds on solid catalysts for single-walled nanotube production. *J. Nanosci. Nanotech.* **4**, 1 (2004). 3.2.3
- [51] Ago, H., Nakamura, K. & Tsuji, S. I. M. Growth of double-wall carbon nanotubes with diameter-controlled iron oxide nanoparticles supported on mg. *Chem.Phys.Lett.* **391**, 308 (2004). 3.2.3
- [52] Flahaut, E., Bacsá, R., Peigney, A. & Laurent, C. Gram-scale ccvd synthesis of double-walled carbon nanotubes. *Chem.Comm.* **12**, 1442 (2004). 3.2.3
- [53] Delzeit, L. *et al.* Multilayered metal catalysts for controlling the density of single-walled carbon nanotube growth. *Chem. Phys. Lett.* **348**, 368 (2001). 3.2.3
- [54] Grüneis, A. *et al.* submitted (2006). 3.5
- [55] Jost, O., Gorbunov, A., Liu, X., Pompe, W. & Fink, J. Single-walled carbon nanotube diameter. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **4**, 433 (2004). 3.3
- [56] Rümmele, M. *et al.* Novel catalysts, room temperature, and the importance of the oxygen for the synthesis of singlewall carbon nanotubes. *Nanoletters* **5**, 1209 (2005). 3.3
- [57] Prince, K. C. *et al.* Core-level photoemission from graphite. *Phys. Rev. B* **62**, 6866–6868 (2000). 4.1.3
- [58] Kramberger, C. *et al.* Unraveling van hove singularities in the x-ray absorption response of single wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B.* **submitted** (2007). 4.5, 5.8
- [59] Knupfer, M. *et al.* Satellites in the photoemission spectra of  $a_3c_{60}$  (a=k and rb). *Phys. Rev. B* **47**, 13944–13947 (1993). 4.1.3

- [60] Shirley, D. A. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B* **5**, 4709–4714 (1972). 4.1.3
- [61] Doniach, S. & Sunjic, M. Many-electron singularity in x-ray photoemission and x-ray line spectra from metals. *Journal of Physics C* **3**, 285–291 (1970). 4.1.3
- [62] Milnera, M., Kürti, J., Hulman, M. & Kuzmany, H. Periodic resonance excitation and intertube interaction from quasicontinuous distributed helicities in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1324–1327 (2000). 4.2.2
- [63] Fantini, C., Jorio, A., Souza, M., Dresselhaus, M. & Pimenta, M. Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant raman spectroscopy: Environment and temperature effects. *Physical Review Letters* **93**, 147406 (2004). 4.2.2, 5.4.2, 6.6.2
- [64] Kataura, H. *et al.* Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals* **103**, 2555 (1999). 4.2.2
- [65] Zhang, X. *et al.* Carbon nano-tubes; their formation process and observation by electron microscopy. *Journal of Crystal Growth* **130**, 368 (1993). 4.3.2
- [66] Terauchi, M. Electronic structure analyses of bn network materials using high energy-resolution spectroscopy methods based on transmission electron microscopy. *Microscopy Research and Technique* **69**, 531–537 (1993). 4.3.3
- [67] Maruyama, S., E, E., Murakami, Y. & Edamura, T. Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* **403**, 320 (2005). 5.1
- [68] Hu, M., Murakami, Y., Ogura, M., Maruyama, S. & Okubo, T. Morphology and chemical state of co–mo catalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically aligned on quartz substrates. *Journal of Catalysis* **225**, 230 (2004). 5.1
- [69] Ayala, P. *et al.* Influence of the catalyst hydrogen pre-treatment on the growth of vertically aligned nitrogen-doped carbon nanotubes. *Chemistry of Materials* **submitted**, – (2007). 5.8
- [70] Ayala, P. *et al.* Tailoring n-doped single and double wall carbon nanotubes from a non-diluted carbon/nitrogen feedstock. *Journal of Physical Chemistry C* **101**, 2879 (2007). 6.1

- [71] Grüneis, A. *et al.* Eutectic limit for the growth of carbon nanotubes from a thin iron film by chemical vapor deposition of cyclohexane. *Chemical Physics Letters* **425**, 301 (2006). 6.4, 6.4.1
- [72] Grüneis, A. *et al.* High quality double wall carbon nanotubes with a defined diameter distribution by chemical vapor deposition from alcohol. *Carbon* **44**, 3177 (2006). 6.5.1, 6.6.1
- [73] Sanchez-Lopez, J., Donnet, C., Lefebvre, F., Fernandez-Ramos, C. & Fernandez, A. Bonding structure in amorphous carbon nitride: A spectroscopic and nuclear magnetic resonance study. *Appl.Phys* **90**, 675 (2001). 6.7
- [74] Curtin, W. & B.W.Sheldon. Cnt-reinforced ceramics and metals. *Materials Today* **7**, 44 (2004). 7.1, 7.2.3
- [75] Chen, J. Y., Kutana, A., Collier, C. P. & Giapis, K. P. Electrowetting in carbon nanotubes. *Science* **310**, 1480–1483 (2005). 7.1
- [76] Young, T. *Philos. Trans. R. Soc. London* **95**, 65 (1805). 7.1.1
- [77] Laplace, P. *Traité de Méchanique Celeste* **4**, Supplements au livre X (1805). 7.1.1
- [78] Chen, T., Chiu, M. & Weng, C. Derivation of the generalized young-laplace equation of curved interfaces in nanoscaled solids. *Journal of Applied Physics* **100**, 074308 (2006). 7.1.1
- [79] Bogomolov, V. Capillary effects in ultrathin channels. *Sov. Phys. Tech. Phys.* **37**, 79 (1992). 7.1.1
- [80] Dujardin, E., Ebbessen, T., Hiura, H. & Tanigaki, K. Capillarity and wetting of carbon nanotubes. *Science* **265**, 1850 (1994). 7.1.1
- [81] Zhang, Y., Franklin, N., Chen, R. & Dai, H. Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction. *Chemical Physics Letters* **35**, 331 (2000). 7.1.1
- [82] Satishkumar, B., Vogl, E., Govindaraj, A. & Rao, C. The decoration of carbon nanotubes by metal nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics* **29**, 3173 (1996). 7.1.1
- [83] Jiang, K. *et al.* Selective attachment of gold nanoparticles to nitrogen-doped carbon nanotubes. *Nano Letters* **3**, 275 (2003). 7.1.1

- [84] Chen, X., Xia, J., Peng, J., Li, W. & Xie, S. Carbon-nanotube metal-matrix composites prepared by electroless plating. *Composites Science and Technology* **60**, 301 (2000). 7.1.1
- [85] Zhang, Y. & Dai, H. Formation of metal nanowires on suspended single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* **77**, 3015 (2000). 7.1.1, 7.2.3
- [86] Menon, M., Andriotis, A. & Froudakis, G. Curvature dependence of the metal catalyst atom interaction with carbon nanotubes walls. *Chemical Physics Letters* **320**, 425 (2000). 7.1.1
- [87] Brocchi, E., Motta, M., Solórzano, I., Jena, P. & Moura, F. Alternative chemical-based synthesis routes and characterization of nano-scale particles. *Materials Science and Engineering B* **112**, 200 (2004). 7.2
- [88] Reyes-Reyes, M. *et al.* Effective encapsulation of gaseous nitrogen inside carbon nanotubes with bamboo-like structure using aerosol thermolysis. *Chemical Physics Letters* **396**, 167 (2004). 7.2.1, 7.2.1
- [89] Ajayan, P. *et al.* Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature* **362**, 522 (1993). 7.2.1

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)