



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**INPE-14658-TDI/1214**

**ESTUDO DE NANOTUBOS DE CARBONO COMO FONTE DE  
ELÉTRON NA GERAÇÃO DE PLASMAS**

Erica Freire Antunes

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais /  
Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pe pelos Drs. Evaldo José  
Corat e Gilberto Mrrega Sandonato, aprovada em 8 de dezembro de 2006.

Publicado por:

**esta página é responsabilidade do SID**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

Gabinete do Diretor – (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 – CEP 12.245-970

São José dos Campos – SP – Brasil

Tel.: (012) 3945-6911

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: [pubtc@sid.inpe.br](mailto:pubtc@sid.inpe.br)

**Solicita-se intercâmbio  
We ask for exchange**

**Publicação Externa – É permitida sua reprodução para interessados.**



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**INPE-14658-TDI/1214**

**ESTUDO DE NANOTUBOS DE CARBONO COMO FONTE DE  
ELÉTRON NA GERAÇÃO DE PLASMAS**

Erica Freire Antunes

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais /  
Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pe pelos Drs. Evaldo José  
Corat e Gilberto Mrrega Sandonato, aprovada em 8 de dezembro de 2006.

620.1 : 533.9

Antunes, E. F.

Estudo de nanotubos de carbono como fonte de elétron na  
geração de plasmas / Erica Freire Antunes. – São José dos  
Campos: INPE, 2006.

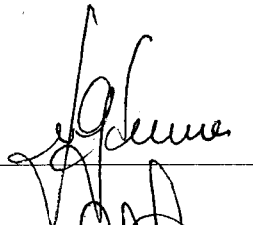
193p. – (INPE-14658-TDI/1214)

1.Nanotubos de carbono. 2.Espectros Raman. 3.Catodo  
frio. 4.Nanoaglomerados. 5.Emissão de Elétrons por efeito de  
campo. I.Título

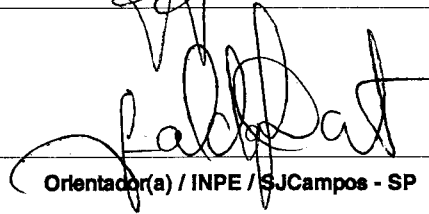
Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de Doutor(a) em

**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores**

Dra. Neidenêi Gomes Ferreira

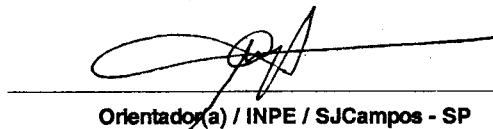


Dr. Evaldo José Corat



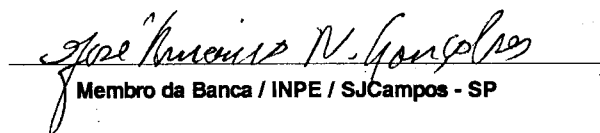
Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Gilberto Marrega Sandonato



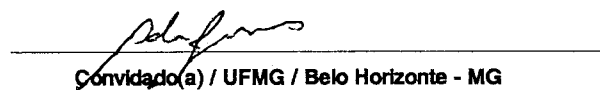
Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. José Américo Neves Gonçalves



Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Ado Jorio de Vasconcelos



Convidado(a) / UFMG / Belo Horizonte - MG

Dr. Stanislav Moshkalev



Convidado(a) / UNICAMP / Campinas - SP

Aluno (a): Erica Freire Antunes

São José dos Campos, 08 de Dezembro de 2006



*“A maior recompensa por se fazer é a oportunidade de se fazer mais”*

JONAS SALK (1914 -1995)

microbiologista americano





*A todos que apreciam a nanotecnologia.*



## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela bolsa de Doutorado Direto concedida e pelo apoio financeiro ao projeto.

À Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela bolsa de mestrado no primeiro ano de meu trabalho.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações, em especial as do Laboratório Associado de Sensores e Materiais - LAS e do Laboratório Associado de Plasma - LAP.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, pelo apoio em microscopia eletrônica de varredura e de transmissão de alta resolução.

À Mercedes Villa, da Universidade de Aveiro - Portugal, pelo auxílio em algumas imagens de microscopia de transmissão.

Ao Dr. Airton A. Martin, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento – IPD, da Universidade do Vale do Paraíba, pela concessão de utilização de seus espectrômetros Raman.

À Dra. Carla Veríssimo, do Centro de Componentes Semicondutores – CCS, da Universidade de Campinas - UNICAMP, pelo fornecimento de amostras de nanotubos para análises comparativas.

À Divisão de Materiais - AMR, do Centro Técnico Aeroespacial – CTA, pelo fornecimento das fibras de carbono para análises comparativas.

À Universidade de São Carlos, pelo empréstimo de HOPG, para análises comparativas.

Ao Dr. Rudimar Riva, do Instituto de Estudos Avançados, do CTA, pela geração de padrões a laser em nossas amostras.

Ao Dr. Antonio Gomes Souza Filho, da Universidade do Ceará, por algumas discussões sobre espectroscopia Raman.

À Dra. Cristina Pacheco-Soares, do IPD da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), pela colaboração em trabalhos complementares à tese, em biocompatibilidade de nanotubos de carbono.

À Dra. Erica Cristina Almeida, à Dra. Neidenei Ferreira Gomes e ao Dr. Maurício Rosolen, pela colaboração em trabalhos complementares à tese, em estudos eletroquímicos.

Aos professores, funcionários e bolsistas do INPE, pelo conhecimento compartilhado dia após dia. Especiais agradecimentos ao Dr. Antonio Fernando Beloto, pela deposição de Ni; à Maria Lúcia Brison e Rodrigo Rodrigues, pelas imagens de microscopia eletrônica; ao Sr. Francisco, pelo apoio no laboratório de química; ao Marcos e ao Peixoto, da oficina mecânica; e ao Felício Costa pelo suporte em informática.

Ao meu co-orientador, Dr. Gilberto Marrega Sandonato, e ao Dr. José Américo Gonçalves Neves, pela experiência passada em medidas de emissão eletrônica e desenvolvimento de catodos para aplicação espacial.

Ao meu orientador, Dr. Evaldo José Corat, pela confiança em meu trabalho, pela paciência nos momentos de dúvidas e pela lealdade, sempre. Não posso deixar de comentar sobre o seu extremo bom humor e otimismo, que tornaram as dificuldades bem mais suaves.

Ao Grupo de Diamantes e Materiais Relacionados, que, com sua intensa filosofia de trabalho em equipe e empreendedorismo, acolheu-me durante todo o curso de pós-graduação, orientou nos projetos de pesquisas e ampliou minha visão sobre a comunidade científica brasileira e internacional.

Aos meus companheiros e ex-companheiros de sala: Alessandra Diniz, Polyana Radi, Erica Cristina Almeida, Divani Carvalho, Fernando Barbieri, Gil Capote, Viviane

Siqueira, Lúcia Vieira Santos, William Melo e Vanderlan dos Anjos, que sempre me auxiliaram nas tarefas do dia-a-dia.

Aos grandes companheiros de laboratório: Anderson de Oliveira Lobo, do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), Mariana Bernardes (UNIVAP), Luiz Francisco Bonetti (ITA), Leônidas Melo (INPE) e Daniela Genovesi (ITA), que muito me ajudaram nas montagens de equipamentos e realização de experimentos.

A minha amiga Úrsula Andréia Mengui, com quem compartilhei as alegrias e tristezas de ser “aprendiz de cientista”, durante esses quatro anos em que estive em São José dos Campos.

Ao Madrigal ADC – INPE pelos momentos de descontração que a sua música propiciou.

A meu namorado André Luiz Figueiredo Zaccaro, pelo carinho e pela compreensão nos momentos de ausência.

A meus pais, Antonio Augusto de Oliveira Antunes e Maria Aparecida Ferraz Freire Antunes, por sempre acreditarem na importância dos estudos.



## RESUMO

Filmes de nanotubos de carbono multicamadas alinhados foram produzidos por Plasma de Microondas sobre substratos de Si/SiO<sub>2</sub>, Ti/TiN e quartzo. Nanopartículas de Ni e Fe foram utilizados como catalisadores. A morfologia e estrutura cristalina das amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de alta resolução e espectroscopia Raman. O espectro Raman apresentou uma forte dependência em relação à distribuição de diâmetros e ao tipo de defeito cristalino. Medidas de emissão de elétrons foram efetuadas num dispositivo tipo diodo, com geometria de placas paralelas, revelando um baixo campo elétrico (1-3 V/μm) para obtenção de correntes de 10μA/cm<sup>2</sup> (“*turn-on field*”). Boa estabilidade na emissão foi verificada para correntes dessa ordem.





**STUDIES OF CARBON NANOTUBES AS  
ELECTRON SOURCE FOR PLASMA GENERATION**

**ABSTRACT**

Aligned multiwalled carbon nanotubes films were produced by Microwave Plasma on Si/SiO<sub>2</sub>, Ti/TiN and quartz substrates. Ni and Fe nanoparticles were used as catalyst. The morphology and crystalline structures of the samples were analyzed by high resolution electron microscopy and by Raman spectroscopy. The Raman spectra have presented strong dependence on diameter distribution and type of structural defects. Field emission measurements were carried out in diode-type equipment with parallel plate configuration, which revealed values from 1 to 3V/μm for turn-on field. Good stability was verified for currents of 10<sup>-6</sup> A.



## SUMÁRIO

### LISTA DE FIGURA

### LISTA DE TABELA

### LISTA DE SÍMBOLO

### LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>35</b>
<b>CAPÍTULO 2 - ESTRUTURA DOS NANOTUBOS .....</b>	<b>39</b>
2.1 O Elemento Carbono e suas Formas Sólidas.....	39
2.2 Os Nanotubos de Carbono.....	42
2.3 Espectroscopia Raman de Nanotubos de Carbono.....	49
2.4 Espectros Raman de Nanotubos de Carbono.....	52
2.5 Defeitos em Grafites.....	54
<b>CAPÍTULO 3 - MECANISMOS DE CRESCIMENTO DE NANOTUBOS POR CVD .....</b>	<b>59</b>
3.1 Processos CVD assistidos por Plasma.....	59
3.2 Formação de Carbonos $sp^2$ .....	61
3.4 Reações Heterogêneas .....	66
<b>CAPÍTULO 4 - EMISSÃO DE ELÉTRONS POR EFEITO DE CAMPO.....</b>	<b>71</b>
4.1 Aspectos Físicos .....	71
4.2 Aspectos Tecnológicos.....	80
4.3 Emissão de Elétrons a partir de Nanotubos de Carbono .....	83
<b>CAPÍTULO 5 - PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>91</b>
5.1 Deposição de Nanotubos de Carbono.....	91
5.2 Equipamentos de Caracterização.....	96
<b>CAPÍTULO 6 - RESULTADOS - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....</b>	<b>101</b>
6.1 Substratos de Si Polido/Quartzo.....	101
6.2 Substratos de Ti .....	116
<b>CAPÍTULO 7 - RESULTADOS – ESPECTROSCOPIA RAMAN.....</b>	<b>129</b>
7.1 Estudos Comparativos de Espectros Raman de Primeira e Segunda Ordem de MWCNTs, com Excitações Laser no Visível e no Infravermelho.....	129
7.2 Espectroscopia Raman de MWCNTs com Diferentes Diâmetros.....	148

<b>CAPÍTULO 8 - RESULTADOS - EMISSÃO DE ELÉTRONS POR EFEITO DE CAMPO</b> .....	<b>157</b>
8.1 Medidas Realizadas sobre MWCNTs Crescidos sobre Si/SiO <sub>2</sub> /Ni e Si/Ti/Ni .....	157
8.2 Substratos de Ti/TiN/Fe .....	164
8.3 Danos Causados durante os Testes de Emissão.....	166
8.4 Comparações entre as Medidas de Emissão Eletrônica em Si/SiO <sub>2</sub> //Ni e Si/Ti/Ni com Ti /TiN/Fe .....	170
<b>CAPÍTULO 9 - CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>173</b>
9.1 Produção De MWCNTspor Plasma de Microondas.....	173
9.2 Espectroscopia Raman em Diversos Materiais Grafíticos .....	174
9.3 Espectro Raman Dependente da Distribuição de Diâmetro .....	175
9.4 Medidas de Emissão de Elétrons e Comentários sobre o “Uso dos Nanotubos como Fonte de Elétron para Geração de Plasmas” .....	176
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>179</b>
<b>ANEXO 1 - ARTIGOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS À PUBLICAÇÃO NO PERÍODO DO DOUTORADO</b> .....	<b>191</b>

## LISTA DE FIGURAS

2.1:	Orbitais hibridizados $sp^3$ , $sp^2$ e $sp^1$ . Fonte: Robertson (2002).....	39
2.2:	Estruturas atômicas de monocristais de (a) diamante e (b) de grafite.....	40
2.3:	Diagrama ternário de ligas de carbono amorfo hidrogenado. Fonte:Robertson (2002).....	41
2.4:	Estrutura do C60 (fulereno), mostrando seu aspecto obtido a partir de um icosaedro truncado Fonte: Kroto et al.(1985). .....	42
2.5:	Representação esquemática da construção de um SWCNT. Fonte: Hamada (2002).....	43
2.6:	Estruturas geométricas de SWCNTs.(a) zigue-zague (b) “ <i>armchair</i> ” e (c) quiral Fonte: Carvalho (2004).....	44
2.7:	Esquema de um MWCNTs com 4 tubos coaxiais. Fonte: Rochefort (2006). .....	44
2.8:	(a) Curvas de energia constante calculadas para as bandas de condução e de valência do grafeno na primeira Zona de Brillouin, usando o modelo os vizinhos mais próximos da banda $\pi$ . As bandas de valência e ...condução se tocam no ponto K. As linhas em destaque se referem às ...energias permitidas para um nanotubo (4,2); (b)Esquema 2D de representação do diagrama de energia, mostrando a nomenclatura utilizada na literatura. Fonte: Samsonidze et al.(2003). .....	45
2.9:	Diagramas esquemáticos das bandas de energia de: (a) grafeno e (b) SWCNTs com características metálicas e semicondutoras. Fonte:Collins & Avouris (2000). .....	47
2.10:	(a)Diagrama de banda de energia eletrônica para SWCNTs (4,2) obtidos a partir de Figura 2.8 (a); (b) Densidade de estados eletrônicos dos SWCNTs (4,2) Fonte: Samsonidze et al.(2003). .....	47
2.11:	(a) Curvas de dispersão de fônon do grafite 2D, usando forças .. constantes, obtidas em (Maultzch et al., 2004). Os ramos de fônons são chamados: (oTA, out-of-plane Transverse Acoustic); (iTA, in-plane Transverse Acoustic); (LA, Longitudinal Acoustic); (oTO, out-of-plane Transverse Optic); (iTO, in-plane Transverse Optic); (LO, Longitudinal Optic). (b) Densidade de Estados para a folha de grafite. (c) Curvas de dispersão para SWCNT (10,10) calculado usando o procedimento “zone folding” (Saito et al., 1998). (d)densidade de estados para os SWCNTs (10,10). Fonte: Dresselhaus et al.(2005) .....	49
2.12:	Processos Raman Ressonantes: (a) de primeira ordem, envolvendo um fônon; (b)de segunda ordem, envolvendo um fônon e um espalhamento elástico; (c)de segunda ordem, envolvendo dois fônons. Obs: Os pontos de ressonância são mostrados como círculos sólidos. Fonte: Dresselhaus et al. (2005). .....	52
2.13:	Formas de empilhamento de folhas de grafeno. Fonte: Palser (1999) .....	54
2.14:	Diagrama esquemático de defeitos pontuais na grafite. ....	55
2.15:	Estrutura turbostrática de uma fibra de carbono. $L_a$ e $L_c$ são os ...comprimentos de coerência da folha de grafeno e de seu empilhamento, respectivamente. Note que quanto maior eles forem mais características gráficas terá o material. Fonte: Jenkins, 1976).....	56
2.16:	Defeitos em folhas de grafeno: (a) nanotubo com diâmetro comprimido ....devido a presença de um heptágono; (b) ponta do nanotubos é um hemifulereno, (c) nanocone – ponta com pentágonos. Fonte: Osipov et al. (2006).....	58

3.1: Esquema simplificado para deposição de carbono pirolítico. Fonte: Hutinger (1998).....	67
3.2: Mecanismo de crescimento tipo ponta e tipo base. Fonte: Dupuis (2005).....	69
4.1: Tunelamento de elétrons em campos elétricos muito altos. Fonte: Hemenway et al. (1967).....	72
4.2: Aproximações consideradas por Spindt para $t^2(y)$ e $v(y)$ . Fonte: Spindt (1976).....	74
4.4: Gráfico para determinação da função extração de área. Fonte: Forbes (1999).....	77
4.5: Estrutura de bandas de energia de semicondutores, considerando a eletroafinidade: (a) positiva e (b) negativa. Fonte: Forbes (2001). ....	78
4.6: Configurações de equipamentos de testes de emissão: (a) tipo diodo e (b) ..... tipo triodo. Fonte: Wong et al. (2005). ....	81
4.7: Estrutura de micropontas de molibdênio (a, b, c); esquema de campo elétrico em uma ponta (d). Fonte: Xu & Ejaz Huq (2005).....	82
4.8: Modelos para emissão de campo de nanotubos, mostrando as bandas de energia em diferentes partes do nanotubos, a barreira de potencial e a ... correspondente FEED. (a) emissão através de bandas de energia correspondente estados eletrônicos localizados na ponta fechada do tubo, (b) tunelamento ressonante do adsorbato, (c) emissão de DOS típica de SWCNT metálico. Fonte: Bonard (2001) .....	88
5.1: Uma vista do desenho de conjunto do reator de microondas de alumínio anodizado.....	91
5.2: O reator de microondas: 1) gerador de microondas; 2) acoplador do guia ... de onda retangular para a cavidade cilíndrica; 3) câmara; 4) sistema de ... vácuo e 5) sistema de aquecimento. ....	92
5.3: (a)Esquema do porta-substrato com sistema de aquecimento e refrigeração, mostrando as entradas para: 1) termopar, 2) eletrodos, 3) água; (b)detalhe da câmara com porta substrato encaixado; (c) detalhe do sistema de aquecimento , mostrando resistência de Ni-Cr envolvida por cerâmica.....	93
5.4: Esquema do processo de deposição.....	95
5.5: Esquema do equipamento de medidas de emissão.....	97
5.6: Equipamento construído no LAP (a) esquema, mostrando a parte externa ..e interna a câmara de vácuo, onde vê-se em 1) o micrômetro regulador da . distância catodo-anodo, 2) o anodo, 3) catodo e 4) o isolante; (b) foto da parte externa ; (c) foto da parte interna .....	98
5.7: Equipamento construído em nosso laboratório: (a) esquema do dispositivo; (b) foto; (c) detalhes do dispositivo: 1) presilha da amostra, 2) aterramento, 3) parafusos para fixação, 4) suporte da amostra (catodo) com área de teste com 1 cm de diâmetro, 5) anodo , 6) regulador de espaçamento entre anodo e catodo, 7) peças para isolamento entre anodo e catodo (a parte branca é feita de teflon). ....	99
6.1: Microscopia Eletrônica de Varredura de amostras com: (a) camada de Ni de 5nm tratada durante 5min, (b)camada de Ni de 5nm tratada durante 10 min, (c) camada de Ni de 10nm tratada durante 5min e (d) camada de Ni de 10nm tratada durante 10min.....	102
6.2: Amostras de nanotubos de carbono obtidas:(a) 90sccm de H <sub>2</sub> e (b) 60sccm de H <sub>2</sub> , sobre filme de Ni de 5nm, a um tempo de pré-tratamento .de 5min e de deposição, de 2 min.....	103

6.3: Detalhes do filme de CNTs preparados sobre camadas de níquel de 10nm, 5 min de pré-tratamento e 2 min de deposição: (a) Nanotubos ..entrelaçados; (b) Presença de uma estrutura tipo “trança”; (c) Nanotubos presos ao substrato através das partículas de níquel; (d) Microscopia de transmissão mostrando estrutura interna tipo bambu. ....	104
6.4: Nanopartículas formadas com cada espessura do filme de Ni: (a) 3nm, (b) 5nm, (c) 7nm, (d) 10nm, (e) 15nm, (f) 20nm., obtidas a um tempo de pré-tratamento de 5min.....	108
6.5: (a) Distribuição de diâmetro de nanopartículas de Ni, após pré-tratamento; (b) Densidade de nanopartículas.....	109
6.6: Filmes de MWCNTs crescidos em cada espessura de camadas de Ni ..(a)3nm, (b) 5nm, (c)7nm (d)10nm,(e)15nm, (f)20nm, a tempo de pré-tratamento e de deposição de 5min e 1 min, respectivamente. Uma exceção é a amostra (a), onde um tempo de 30 s foi utilizado para deposição. ....	111
6.7: (a) Seção transversal típica dos filmes de CNTs alinhados crescidos com ..camadas de Ni de 3 a 15nm (vista lateral); (b)Formação de micropartículas nas camadas de Ni de 20nm (vista de topo). ....	112
6.8: Crescimento de MWCNTs sobre substrato de Si recoberto por Ti (a) Filme de Ni após pré-tratamento(5min)e (b) CNTs alinhados, obtidos após a etapa de deposição (1min) .....	112
6.9: MWCNTs crescidos em substrato com (a)Ni (5nm) e (b) com Ni (5nm) e uma camada intermediária de Ti (20nm), com pré-tratamento de 5min e deposição de 1min.....	113
6.10:MWCNTs crescidos sobre Si com camada Ni .....	114
6.11:MWCNTs crescidos sobre Si com catalisador de Ni - detalhe da .....extremidade do tubo, mostrando uma partícula de Ni .....	115
6.12:MWCNTs crescidos sobre Si com catalisador de Ni - detalhe das múltiplas paredes de grafite e do interior oco do tubo.....	115
6.13:MWCNTs crescidos (a) sobre substrato de Si polido, utilizando filme de Fe depositado com e-beam; (b) sobre substrato de Si polido, utilizando filme de nitrato férrico dissolvido em etanol; (c) e (d) sobre substrato de Ti polido, utilizando filme de nitrato férrico dissolvido em etanol.....	118
6.14:Nanopartículas formadas em (a) e (c) Ti Pol; (b) e (d) Ti com lixa 80.....	119
6.15:Nanotubos crescidos sobre titânio com lixa (a) 80; (b) 120; (c) 320; (d) 600.....	120
6.16:Nanopartículas obtidos com solução catalisadora diluída 4x (25%), com magnificação de (a) 30.000 X e (b) 100000x .....	121
6.17:Nanotubos depositados com diferentes concentrações da solução padrão (a)6%; (b) 12% ; (c) 25%; (d)50% e (e)100% .....	122
6.19:CNTs crescidos com diferentes tempos de deposição : (a) 1 min e (b)30min.....	124
6.20:Padrões gerados sobre o Ti com dimensão aproximada de (a) 20µm x 20 µm (b) 50µm x 50µm (c)100µm x 100µm (d) 200µm x 200µm.....	125
6.21:Nanotubos depositados sobre os padrões de dimensões aproximadas (a) 20µm x 20 µm (b) 50µm x 50µm (c)100µm x 100µm (d) 200µm x 200µm. ....	126
6.22:Perda de perpendicularidade dos tubos nas bordas dos padrões gerados.....	126

6.23: CNTs crescidos sobre Ti com catalisador de solução de nitrato férrico , mostrando tubos de diversos diâmetros. As partes mais escuras no interior de alguns tubos são partículas de Fe. ....	127
6.24: CNTs utilizando solução de nitrato férrico, mostrando detalhes de irregularidades nas paredes grafíticas. ....	128
6.25: CNTs mostrando detalhes da estrutura tipo bambu e paredes grafíticas com alto grau de ordenamento cristalino. ....	128
7.1: (a) CNT1 - magnificação: 60.000X; (b) CNT2 - magnificação: 5.000X; (c) CNT2 - magnificação: 120.000X .....	133
7.2: Espectro de Primeira Ordem (normalizado pelo pico G) de: (a) HOPG, (b) Grafite comercial em Pó, (c) Fibra de Carbono, (d) CNT1 e (e) CNT2, usando três comprimentos de onda de excitação (514,5, 785 e 1064nm); A posição da banda G está marcada pela linha pontilhada, como referência. ....	133
7.3: Deconvolução das Bandas de 1ª ordem. HOPG: (a1)514,5nm e (a2) 1064nm; CNT2: (b1) 514,5nm e (b2) 1064nm. ....	135
7.4: Deslocamento Raman para as bandas D, G e D. Legenda: ★HOPG, ■Grafite em pó, ●Fibra de Carbono, ▼CNT1, ▲CNT2 .....	136
7.5: ID/IG. Legenda: ★HOPG, ■ Grafite comercial em pó, ● Fibra de carbono, ▼CNT1, ▲CNT2 .....	137
7.6: ID'/ID. Legenda: ★HOPG, ■ Grafite em pó, ● Fibra de carbono, ▼CNT1, ▲CNT2 .....	138
7.7: Espectro de Segunda Ordem (normalizado pelo pico G) de: (a)HOPG, (b)Grafite comercial em Pó, (c)Fibra de Carbono, (d)CNT1 e (e)CNT2, usando três comprimentos de onda de excitação (514,5, 785 e 1064nm). ....	142
7.8: Deconvolução das bandas de 2ª Ordem. HOPG: (a1)514,5 nm e (a2)1064nm. CNT2: (b1)514,5nm e (b2)1064nm. ....	143
7.9: Intensidade Relativa dos Picos de Primeira Ordem (X = D, G e D') e de Segunda Ordem (X= Ombro, G1', G2', D+G e 2D') para cada material de carbono, usando dois comprimentos de onda de excitação (514,5 e 1064 nm). Legenda - 514,5nm: ★ HOPG, ■ Grafite em pó, ● Fibra de carbono, ▼CNT1, ▲ CNT2; 1064nm: ☆HOPG, □ Grafite em pó, ○ Fibra de carbono, ▽CNT1, △CNT2. ....	144
7.10: Espectro Raman de MWCNTs com excitação laser de 514,5 nm, coletado (a)no topo e (b)na lateral .....	149
7.11: Comportamento das intensidades relativas (■)I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> , (●)I <sub>D'</sub> /I <sub>G</sub> e (▲)I <sub>G'</sub> /I <sub>G</sub> com o recíproco do diâmetro, dos espectros coletados sobre o topo do filme (símbolo e linhas sólidos) e sobre a vista lateral (símbolo aberto, linha tracejada ). ....	150
7.12: Comportamento da largura das bandas (■)D, (●)G, (▲)D' e (▼)G' com o recíproco do diâmetro, dos espectros coletados sobre o topo do filme (símbolo e linhas sólidos) e sobre a vista lateral (símbolo aberto, linha tracejada ). ....	150
7.13: Efeito da curvatura dos tubos sobre a dimensão dos cristalitos .....	152
7.14: Comportamento de (■) ID/IG.FWHM(D) e de (●) FWHM(G') com o recíproco do diâmetro médio, para espectros coletados no topo (linha e símbolos sólidos) e na lateral (linha tracejada, símbolo aberto). ....	154
7.15: Relação entre IG'/IG e FWHM da banda G, para espectros coletados no topo (linha e símbolos sólidos) e na lateral (linha tracejada, símbolo aberto). ....	155



8.1: Medidas da corrente de emissão de elétrons versus tensão aplicada entre anodo – catodo, a uma distância de 100 $\mu$ m , utilizando barreira de difusão de SiO <sub>2</sub> .....	158
8.2: Medidas da corrente de emissão de elétrons versus tensão aplicada entre anodo – catodo, a uma distância de 100 $\mu$ m, utilizando barreira de difusão de Ti .....	159
8.3: Gráfico tipo Fowler-Nordheim obtido para 5 amostras, indicadas na legenda. ...	160
8.4: Gráfico I x V, indicando a região de corrente, correspondente ao gráfico FN da Figura 8.3 . A corrente de 1 $\mu$ A foi utilizada em nossos cálculos.....	162
8.5: Comportamento do “turn-on field” e do “threshold field” em função da granulometria da lixa(a), da diluição da solução padrão(b), da dimensão do padrão gerado pelo laser (C1 é a indicação de que as medidas foram feitas sobre a 1 <sup>a</sup> curva coletada sobre a amostra, e C3 é a indicação de que foi na 3 <sup>a</sup> curva.) (c). Testes de estabilidade com corrente (a)1,5 mA e (b) 15 mA (d).....	165
8.6: Danos no filme devido à ausência de um resistor de “balast”. Fotografia do filme de MWCNTs (a) antes e (b) após o teste de emissão. ....	166
8.7: Danos típicos causado nos filmes e no substrato após o teste de emissão. ....	167
8.8: Deslocamento para direita das curvas de emissão após repetidas coletas de dados sobre uma mesma amostra.....	169
8.9: Danos ocasionados durante o processo de emissão (a) 20 $\mu$ m x 20 $\mu$ m e (b) 50 $\mu$ m x 50 $\mu$ m.....	169
8.10:Curvas I x V com escala logarítmica, para nanotubos depositados sobre: (a) Si/SiO <sub>2</sub> /Ni e Si/Ti/Ni; (b)Ti/TiN/Fe. Curvas FN, para nanotubos depositados sobre: (c) Si/SiO <sub>2</sub> /Ni e Si/Ti/Ni ; (d)Ti/TiN/Fe .....	171



## LISTA DE TABELAS

3.1: Descarga Luminescente x Descarga em Arco. Fonte: Pierson,(1999) .....	59
4.1: Propriedades típicas de emissão e valores máximos reportados na literatura. Fonte: Xu & Ejaz Huq (2005). .....	84
6.1: Análise da distribuição de diâmetros.....	111
8.1 Constantes obtidas para cada reta FN.....	161
8.2: $A_{\max}$ , $A_{\min}$ , $J_{\max}$ , $J_{\min}$ e $\Gamma_F$ .....	162
8.3: Cálculos pelo método de Forbes .....	163



## LISTA DE SÍMBOLOS

$sp^1, sp^2, sp^3$	-	Hibridizações do elemento carbono
$\sigma, \pi$	-	Ligações/Orbitais do elemento carbono
$x, y, z$	-	Eixo de ligações do carbono
$C$ ou $\vec{C}$	-	Vetor quiral
$n, m$	-	Números inteiros
$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ ou $\vec{a}_1, \vec{a}_2$	-	Vetores unitários da rede hexagonal
$\theta$	-	Ângulo de enrolamento da folha
$\pi_e, \pi_e^*$	-	Banda de valência e de condução da folha de grafeno
$K, \Gamma, M, T$	-	Pontos de simetria do Grafeno
$\mathbf{q}$	-	Vetor de onda do fônon
$\mathbf{k}, k$	-	Vetor de onda do fônon, estado energético do elétron excitado oticamente
$k+q$ ou $k-q$	-	Estados energéticos dos elétrons excitado oticamente, após interagirem com um fônon
$E_L$	-	Energia do Laser
$\Delta E$	-	Separação entre os estados eletrônicos em ressonância
$\hbar$	-	Constante de Plank dividida por $2\pi$
$\omega$	-	Frequência do fóton espalhado
$L_a, L_c$	-	Comprimento de coerência na folha de grafeno e do empilhamento entre elas, respectivamente
$\psi$	-	Função de onda do elétron
$J$	-	Densidade de corrente
$a, b$	-	Coeficientes constantes da equação de Fowler-Nordheim

$\varepsilon$	- Campo elétrico
$W$	- Função Trabalho
$t(y), v(y), y$	- Parâmetros de correção da Equação de Fowler Nordheim, referente ao abaixamento Schottky.
$\pi$	- Número pi
$e$	- Carga do elétron
$m_e$	- Massa do elétron
$I$	- Corrente eletrônica
$r, s$	- Parâmetros de correção da Equação de Fowler Nordheim, referente ao abaixamento Schottky
$\alpha$	- Área de emissão eletrônica
$R, S$	- Constantes da Equação de Fowler Nordheim
$V$	- Tensão entre catodo e anodo
$\beta$	- Fator de aumento de campo elétrico devido a presença de pontas
$d$	- Distância entre anodo e catodo
$R_v, S_v$	- Parâmetros da Reta de Fowler Nordheim
$C_2$	- Constante obtida a partir da multiplicação entre as constantes da equação de Fowler Nordheim ( $a \cdot b^2$ )
$\Gamma_F$	- Parâmetro de Forbes, para extração da área emissora
$A_T$	- Área total do Catodo
$A_{max}$	- Área relativa a 27,5% da $A_T$
$A_{min}$	- Área de um nanotubo com 30nm de diâmetro, considerando a ponta circular.
$J_{max}$	- Densidade de corrente máxima
$J_{min}$	- Densidade de corrente mínima

$E_C$	- Energia da banda de condução
$E_F$	- Energia de Fermi
$E_V$	- Energia da banda de valência
$\chi$	- Eletroafinidade eletrônica
$V_a$	- Tensão do anodo
$I_a$	- Corrente do anodo
$V_g$	- Tensão da grade (ou gate)
$E_1, E_2, E_3$	- Energia de estados das pontas dos tubos e/ou de adsorbatos
$E$	- Energia dos elétrons emitidos
$I(E)$	- Corrente em função da Energia
$\phi$	- Diâmetro Médio das nanopartículas de Ni
$\phi_i$	- Diâmetro interno do tubo
$\phi_e$	- Diâmetro externo do tubo
$D$	- Banda do espectro Raman de materiais grafíticos, que identifica a presença de desordem estrutural, localizada em torno de $1350\text{cm}^{-1}$ para excitação laser de 514,5 nm.
$G$	- Banda do espectro Raman, que identifica material grafítico, localizada em torno $1580\text{ cm}^{-1}$ , independente da energia de excitação.
$D'$	- Banda do espectro Raman de materiais grafíticos, que identifica a presença de desordem estrutural, localizada em torno de $1620\text{cm}^{-1}$ para excitação laser de 514,5 nm.
$G'$	- Banda do espectro Raman de materiais grafítico, localizada em torno de $2945\text{ cm}^{-1}$ , para excitação laser de 514,5nm.

$G_1'$	-	Componente da banda G do espectro Raman de materiais gráfitico, localizada em torno de $2685\text{ cm}^{-1}$ , para excitação laser de 514,5nm.
$G_2'$	-	Componente da banda do espectro Raman de materiais gráfitico, localizada em torno $2725\text{ cm}^{-1}$ , para excitação laser de 514,5nm.
$D+G$	-	Combinação das bandas D e G do espectro Raman de grafite, localizada em torno de $2945\text{ cm}^{-1}$ , para excitação laser de 514,5 nm.
$2D'$	-	Sobretom da Banda D', localizado em torno de $3244\text{ cm}^{-1}$ para excitação laser de 514,5 nm.
$2G$	-	Sobretom da Banda G, localizado em torno de $3176\text{ cm}^{-1}$ para excitação laser de 514,5 nm.
$G+$	-	Banda que surge em espectros Raman de SWCNTs, associada com vibrações de átomos de carbono ao longo do tubo (modos LO)
$G-$	-	Banda que surge em espectros Raman de SWCNTs, associada com vibrações de átomos de carbono ao longo da direção circunferencial (modos TO)
$T$	-	Banda que surge em espectros Raman de materiais gráfiticos, localizada em torno de $1800\text{ cm}^{-1}$ , para excitação laser de 514,5 nm.
$I_X$	-	Intensidade das bandas X do espectro Raman, onde $X = D, G, D', G', G + D, 2D', G_1'$ ou $G_1'$
$FWHM(X)$	-	Largura a meia altura das bandas X do espectro Raman, onde $X = D, G, D', G', G + D, 2D', G_1'$ ou $G_1'$



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

1D	- Unidimensional
2D	- Bidimensional
3D	- Tridimensional
a-C	- Carbono amorfo, do inglês “ <i>amorphous-Carbon</i> ”
a-C:H	- Carbono amorfo hidrogenado
C <sub>2</sub>	- Espécies alifáticas
C <sub>3</sub>	- Rota de ciclização para obtenção de aromáticos, passando por compostos formados por 4 carbonos
C <sub>4</sub>	- Rota de ciclização para obtenção de aromáticos, passando por compostos formados por 3 carbonos
C <sub>6</sub>	- Espécies aromáticas
C <sub>6n</sub>	- Agregados poliaromáticos
CCS	- Centro de Componentes Semicondutores, da UNICAMP
CNT	- CNTs, do inglês “ <i>carbon nanotubes</i> ”
CNT1	- Nanotubos de Carbono produzidos no CCS/UNICAMP
CNT2	- Nanotubos de Carbono produzidos em nosso laboratório
CTA	- Centro Técnico Aeroespacial
CVD	- Deposição química a partir da fase vapor, do inglês “ <i>Chemical Vapor Deposition</i> ”
DC	- Corrente Conbtínua, do inglês “ <i>Direct Current</i> ”
DLC	- Carbono amorfo tipo diamante, do inglês “ <i>Diamond-Like Carbon</i> ”
DOS	- Densidade de Estados, do inglês “ <i>Density of State</i> ”
e-beam	- evaporadora por feixe de elétrons, do inglês “ <i>electron-beam</i> ”
FED	- Visualizador por emissão de campo, do inglês “ <i>Field Emission Display</i> ”
FEED	- Distribuição dos elétrons emitidos por efeito de campo, do inglês “ <i>Field emission electron distribution</i> ”

- FEG - Fonte de elétron por emissão de campo, do inglês “*Field Emission Gun*”
- FN - Fowler-Nordheim
- FT-Raman - Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier
- FWHM - Largura a meia altura, do inglês “*Full Width Half Maximum*”.
- HOPG - Grafite Pirolítico Altamente Ordenado, do inglês “*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*”
- HRTEM - Microscópio de Transmissão de alta resolução, do inglês “*High Resolution Transmission Electron Microscope*”
- IEAV - Instituto de Estudos Avançados, do CTA
- ITA - Instituto Tecnológico de Aeronáutica
- iTA - Modo vibracional acústico transversal no plano, do inglês “*in-plane Transverse Acoustic*”
- iTO - Modo vibracional ótico transversal no plano, do inglês “*in-plane Transverse Optic*”
- JWKB - Cálculos para aproximação de coeficiente de penetração na barreira de energia potencial, desenvolvido por Jeffreys-Wentzel-Kramers-Brillouin
- LA - Modo de vibração Acústico Longitudinal, do inglês “*Longitudinal Acoustic*”
- LAP - Laboratório Associado de Plasma, do INPE
- LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – Campinas/SP
- LO - Modo vibracional ótico longitudinal, do inglês “*Longitudinal Optic*”
- MW - Frequência de Microondas, do inglês “*microwave*”
- MWCNT - CNTs Multicamadas, do inglês “*Multi-walled Carbon Nanotubes*”
- MWCVD - CVD assistido por plasma de microondas, do inglês “*Microwave Plasma Assisted CVD*”
- NEA - Eletroafinidade Negativa, do inglês “*negative electroaffinity*”
- PAN - Poliacrilonitrila

- oTA - Modo de vibração acústico transversal fora do plano, do inglês “*out-of-plane Transverse Acoustic*”
- rpm - Rotações por minuto
- XPS - Espectroscopia de foto-elétrons excitados por raios-X, do inglês "X-ray Photoelectron Spectroscopy"
- P1, P2 - Picos da distribuição de nanopartículas de níquel.
- oTO - Modo vibracional ótico transversal fora do plano, do inglês “*out-of plane Transverse Optic*”
- PION 2 - Propulsor Iônico – versão 2
- RBM - Modo vibracional de SWCNTs, correspondente a vibração coerente dos átomos na direção radial, como se o tubo estivesse respirando - do inglês “*Radial Breathing Mode*”.
- RF - Rádio-Frequência
- SWCNT - Nanotubos de Carbono Monocamada, do inglês “*Single-walled Carbon Nanotubes*”
- ta-C - Carbono amorfo tetraédrico
- UNICAMP - Universidade de Campinas
- VLS - Teoria Vapor - Líquido – Sólido



## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

Os Nanotubos de Carbono (CNTs, do inglês “*carbon nanotubes*”) são, atualmente, um dos assuntos mais intensamente estudados nas áreas de física e novos materiais. A principal razão disto é seu conjunto excepcional de propriedades intrínsecas, como as dimensões nanométricas, a grande razão de aspecto, boa condutividade elétrica e térmica e grande módulo de Young, que devem permitir muitas aplicações de interesse.

Uma de suas aplicações mais imediatas foi visualizada pela constatação de suas excepcionais propriedades de emissão de elétrons por efeito de campo. Embora a área de “displays” seja a de maior apelo comercial, tendo em vista o imenso mercado de telas de vídeo e computadores, suas propriedades de emissão por efeito de campo são fundamentais também em outras áreas, em particular a de nosso interesse, em fontes de elétrons para plasmas e fontes de íons.

A tecnologia de fontes de elétrons para aplicações em plasmas é quase que totalmente dependente de fontes termiônicas. O desenvolvimento de materiais para fontes termiônicas foi bastante intenso, existindo fontes capazes de fornecer densidades de corrente de até  $10 \text{ A/cm}^2$ , em regime pulsado. Fontes de óxido de bário já foram desenvolvidas no Laboratório Associado de Plasma (LAP), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), fornecendo  $150 \text{ mA/cm}^2$ , em operação em modo contínuo, e 3 a  $4 \text{ A/cm}^2$  para operação em modo pulsado.

A grande diferença de 2 ordens de grandeza nas densidades de corrente para operação em modo contínuo e pulsado não está na limitação de capacidade do material fornecer tal corrente em modo contínuo, mas sim em limitações operacionais. Os catodos termiônicos têm capacidade de fornecer densidades de corrente na ordem de alguns  $\text{A/cm}^2$  em modo contínuo, mas a operação nestas condições causa um sobre-aquecimento que o degrada rapidamente. Em modo pulsado este sobre-aquecimento é

eliminado, o que possibilita, com altos potenciais elétricos, a extração de corrente, dentro do limite imposto pelo material.

No entanto, as fontes termiônicas têm algumas limitações e problemas intrínsecos, como a alta potência necessária para seu aquecimento, o aquecimento por radiação e necessidade de refrigeração das regiões circunvizinhas, além de, para a extração e modulação dos elétrons, é necessária uma grade aceleradora colocada a certa distância (pelo menos alguns milímetros). A distância, relativamente longa, entre a grade aceleradora e a fonte termiônica tornam necessários altos potenciais elétricos para prover o campo elétrico de extração, além de impor limitações de tempo de trânsito dos elétrons nesta distância, o que implica em limitações no tempo de chaveamento.

O uso de fontes de elétrons por efeito de campo nesta área já tem sido testado e, vários trabalhos, principalmente com emissores baseados em silício, foram publicados (Xu e Ejaz Huq, 2005). A principal vantagem é a extração direta, sem aquecimento prévio e, devido à tecnologia de deposição do eletrodo de extração diretamente em uma máscara sobre o emissor de elétrons, com dimensões micrométricas, reduzir o potencial elétrico necessário, além do tempo de trânsito, o que reduz consideravelmente o tempo de chaveamento e aumenta a frequência de operação.

No entanto, a densidade de corrente necessária para muitas destas fontes de elétrons, e que levou ao desenvolvimento das fontes termiônicas existentes atualmente, impõe a necessidade de materiais capazes de fornecer altas densidades de corrente, por efeito de campo. Dentro desta linha, já foi feito o estudo de catodos de diamante dopados com boro, que demonstraram a possibilidade de obtenção de  $12 \text{ mA/cm}^2$ , com um campo elétrico aplicado de  $32 \text{ V}/\mu\text{m}$ , o que é suficiente, em uma área de  $30 \text{ mm}^2$ , para suprir, por exemplo, as necessidades do propulsor iônico (PION 2), desenvolvido no LAP/INPE. O desenvolvimento de fontes de elétrons, a partir de CNTs, nesta faixa seria extremamente importante para inúmeras aplicações, em substituição a catodos termiônicos que operam em modo contínuo ou modulados por RF.

Os CNTs são capazes de fornecer altas densidades de corrente em modo contínuo, com características apropriadas para fontes de elétrons deste tipo. A principal questão nesse

aspecto é a obtenção de emissão estável a altos valores de densidade de corrente. A obtenção de densidades de corrente na faixa de dezenas ou poucas centenas de mA/cm<sup>2</sup> está próximo do que se tem estudado no desenvolvimento de “displays”. Purcell et al. (Purcell et al., 2001) demonstraram correntes da ordem de microamperes emitidas da ponta de um único CNT de diâmetro em torno de 30nm, ou seja, densidade de corrente extremamente alta, da ordem de 10<sup>5</sup> A/cm<sup>2</sup>, o que indica que a região de saturação da emissão de elétrons pode estar muito acima do que se tem obtido nos estudos convencionais. Rao et al. (Rao et al, 2000) indicam a obtenção de 1 a 3 A/cm<sup>2</sup> ao incrivelmente baixo campo elétrico de 8 V/μm. Estes poucos trabalhos indicam a possibilidade de obter CNTs que possam emitir na faixa de alguns A/cm<sup>2</sup>.

A proposta deste trabalho é, portanto, a produção de CNTs para se estudar a dependência existente das características de emissão de CNTs com sua morfologia e parâmetros de crescimento, com o objetivo de maximizar os níveis de densidade de corrente de emissão. Além disto, como visamos à aplicação destes emissores como fontes de elétrons de dispositivos e sistemas de aplicação de uso espacial, outras características importantes seriam a estabilidade de emissão e durabilidade.

Este trabalho teve seu início no desenvolvimento do processo para a produção dos nanotubos, incluindo adaptações em reatores por plasma de microondas e estudos de processamento de catalisadores nanométricos, além de englobar a caracterização morfológica e estrutural dos materiais obtidos. Portanto, boa parte do tempo de execução foi destinada a aspectos básicos desta tecnologia, em particular em estudos baseados em microscopia eletrônica de alta resolução e espectroscopia Raman.

Os Capítulos 2 a 4 fornecem uma revisão bibliográfica dos temas estudados, os quais englobam uma introdução às formas alotrópicas do carbono, mecanismos de obtenção de CNTs em processos de deposição via vapor químico (CVD, do inglês “*chemical vapor deposition*”), uma breve introdução à espectroscopia Raman de materiais grafíticos e ao efeito de emissão de elétrons de materiais submetidos a altos campos elétricos.

No Capítulo 5, a Parte Experimental é introduzida, com descrição dos processos de deposição e do reator de microondas utilizado. Basicamente temos obtido filmes de CNTs alinhados perpendicularmente em relação ao substrato que os suporta, o que é altamente recomendável para aplicações como emissores. Si e Ti foram os materiais usados como substrato, e Ni e Fe como catalisador. O Capítulo 6 exibe resultados sobre parâmetros de crescimento e morfologia dos filmes, avaliados por microscopia eletrônica. Um estudo comparativo entre espectros Raman de vários materiais gráfiticos foi realizado a fim de identificar características peculiares aos CNTs multicamadas, utilizando três comprimentos de onda do laser de excitação (514,5, 785 e 1064nm) e está apresentado no Capítulo 7. Nesse capítulo também se encontram avaliações sobre o grau de pureza cristalina de filmes de CNTs alinhados com diferentes distribuições de diâmetro dos tubos.

No Capítulo 8, medidas de emissão de elétrons (curvas de  $I \times V$ ) estão apresentadas. Estudos da variação da rugosidade do substrato, da densidade de tubos e da presença de padrões gerados por laser para crescimento de nanotubos em posições específicas do substrato também foram efetuados.

E, finalmente, no Capítulo 9 estão as conclusões dos estudos efetuados e sugestões de trabalhos futuro.



## CAPÍTULO 2

### ESTRUTURA DOS NANOTUBOS

#### 2.1 O elemento carbono e suas formas sólidas

O carbono é um elemento que pode assumir uma variedade de formas alotrópicas. Essa grande diversidade de estruturas de carbono pode se formar, devido às três hibridizações em que ele pode se configurar:  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$ , como ilustrado na Figura 2.1.

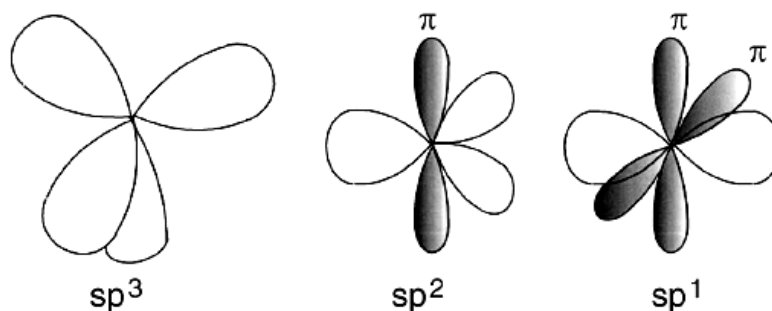


Figura 2.1: Orbitais hibridizados  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$ .  
Fonte: Robertson (2002).

Na configuração  $sp^3$ , como em um diamante, os quatro elétrons de valência do átomo formam um orbital  $sp^3$  tetraedricamente direcionados, o que gera uma forte ligação  $\sigma$  com o átomo adjacente.

Na configuração  $sp^2$ , como na grafite, três dos quatro elétrons de valência entram em orbitais  $sp^2$  trigonalmente direcionados, formando ligações  $\sigma$  em um plano. O quarto elétron do átomo  $sp^2$  forma um orbital  $p_z$ , normal ao plano da ligação  $\sigma$ . Este orbital  $p_z$  forma uma fraca ligação  $\pi$ , com um ou mais átomos vizinhos.

Na configuração  $sp^1$ , dois dos quatro elétrons de valência ficam em orbitais  $\sigma$ , cada um formando uma ligação  $\sigma$  direcionada ao longo do eixo  $x$ , e os outros dois elétrons entram em orbitais  $\pi$  nas direções  $y$  e  $z$ .

As propriedades físicas notáveis do diamante derivam de suas fortes ligações direcionais. O diamante possui um largo “gap” (5.5 eV), a mais alta condutividade térmica à temperatura ambiente, o menor coeficiente de expansão térmica, a mais alta velocidade de elétrons e buracos de todos os semicondutores. A grafite possui uma forte ligação no interior de cada camada (ligação  $\sigma$ ) e ligações fracas entre as camadas (ligações de van der Waals). Um plano de grafite é um semicondutor de gap 0, mas tridimensionalmente é um metal anisotrópico.

A Figura 2.2 ilustra a estrutura cristalina de monocristais de diamante e de grafite .

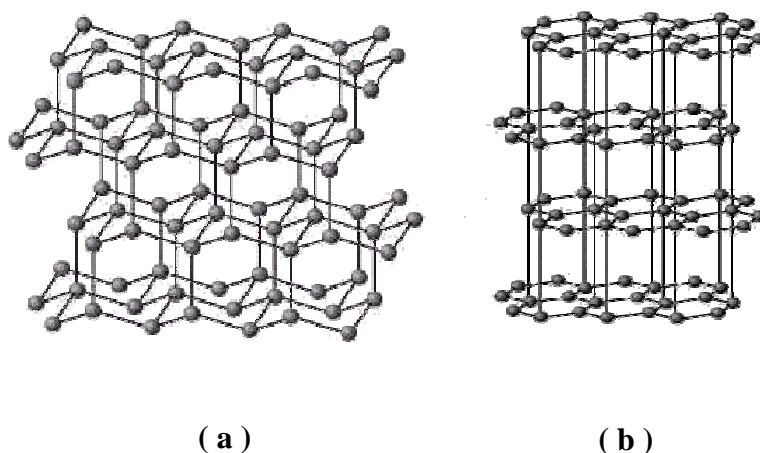


Figura 2.2: Estruturas atômicas de monocristais de (a) diamante e (b) de grafite.

Um outro material, à base de carbono amorfo, com propriedades semelhantes às do diamante, também é bem conhecido: o “*Diamond-Like Carbon*” (DLC). Os DLCs não consistem apenas de carbono amorfo (a-C), mas também de ligas hidrogenadas, a-C:H. Um diagrama de fase ternário da ligas de carbono amorfo hidrogenadas é mostrado na Figura 2.3.

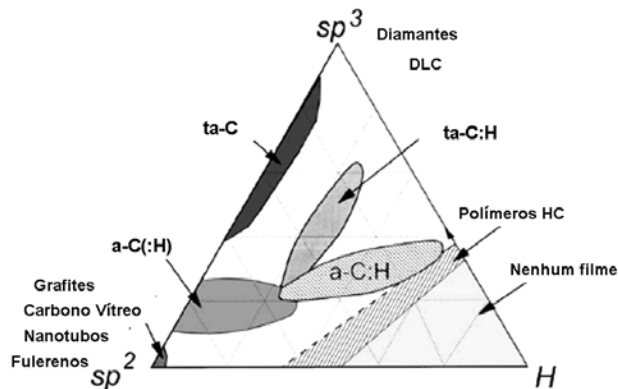


Figura 2.3: Diagrama ternário de ligas de carbono amorfo hidrogenado.  
 Fonte: Adptada de Robertson (2002)

Há muitas variedades de carbonos amorfos com estrutura grafítica desordenada, tais como fuligem, carvão, carbono amorfo evaporado, formado por ligações  $sp^2$  e por ligações com hidrogênio. Em particular, carbonos vítreos e fibras de carbono com diâmetros micrométricos são materiais basicamente formados por ligações  $sp^2$ , mas geralmente possuem defeitos no empilhamento das camadas grafíticas, o que é conhecido por estrutura turbostrática.

Como podem ser observados na Figura 2.3, os carbonos amorfos com estrutura grafítica estão localizados no extremo à esquerda do triângulo e possuem grande quantidade de ligações  $sp^2$ , enquanto os DLCs estão localizados acima, no extremo superior do triângulo. As ligas amorfas deste diagrama são resultantes de carbonos que fazem ligações  $sp^2$  e  $sp^3$ , com ou sem hidrogênio. Quanto maior a proporção de ligações  $sp^3$  o material possuir, mais propriedades semelhantes às do diamante terá (carbono amorfo tetraédrico, ta-C), assim como será mais grafítico quanto maior a proporção de ligações  $sp^2$  (a-C). Quanto mais hidrogênio for adicionado à estrutura, o DLC terá propriedades mais parecidas com as de um polímero. Dois polímeros, o polietileno  $(CH_2)_n$  e o poliacetileno  $(CH)_n$ , definem os limites à direita do triângulo.

Recentemente duas estruturas grafíticas têm despertado a atenção de cientistas por todo o mundo: os fulerenos e os CNTs. A estrutura mais estável dos fulerenos é o  $C_{60}$ , a qual é formada a partir de um icosaedro truncando os 20 vértices, resultando assim, 20 faces

pentagonais e 12 faces hexagonais, os átomos de carbono ocupam os 60 vértices (Figura 2.4). Os átomos nas bordas dos pentágonos têm ligação simples e os átomos ligados entre dois hexágonos têm ligação dupla.

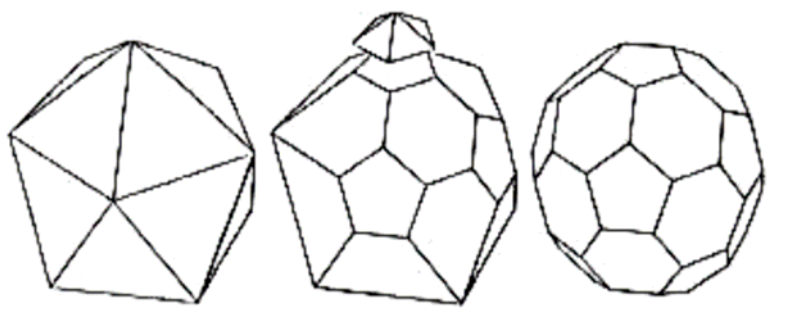


Figura 2.4: Estrutura do C<sub>60</sub> (fulereno), mostrando seu aspecto obtido a partir de um icosaedro truncado.  
Fonte: Kroto et al. (1985).

Os CNTs são estruturas filamentosas com diâmetros nanométricos, e podem ser pensados como folhas de grafite enroladas em forma cilíndrica. A seguir há uma descrição mais detalhada sobre esta forma alotrópica de carbono, desde que este é o alvo deste trabalho.

## 2.2 Os Nanotubos de Carbono

Agora iremos tratar exclusivamente da estrutura dos nanotubos de carbono. Estaremos classificando-os em **nanotubos monocamada** (SWCNT, do inglês “single-walled carbon nanotubes”) e **nanotubos multicamada** (MWCNT, do inglês “multi-walled carbon nanotubes”). Uma maneira simples de representar os SWCNTs é considerar uma folha de grafeno e enrolá-la até formar um cilindro. Uma folha de grafeno é constituída por átomos de carbono formando uma rede hexagonal, com ligações simples e duplas, sendo a distância entre dois átomos mais próximos da ordem de 0,14 nm. Na grafite, as ligações entre camadas de folhas de grafeno são do tipo van der Waals, sendo a distância entre elas da ordem de 0,34 nm. Os nanotubos constituídos por uma monocamada são fechados nos seus extremos com hemisférios, supostamente de fulerenos. Os SWCNTs apresentam características físicas de sólidos e, portanto, podem

ser considerados como cristais e não como espécies moleculares. As observações experimentais indicam que os diâmetros dos SWCNTs variam entre 0,8 nm e 2 nm, e seus comprimentos atingem alguns micrometros (Romero, 2002).

Uma característica importante da estrutura dos SWCNTs é a “helicidade” (ou quiralidade) da rede bidimensional da folha de grafeno em relação ao eixo do tubo. Como é mostrado na Figura 2.5, os SWCNTs podem ser construídos enrolando uma folha de grafeno de tal modo que dois sítios coincidam cristalograficamente.

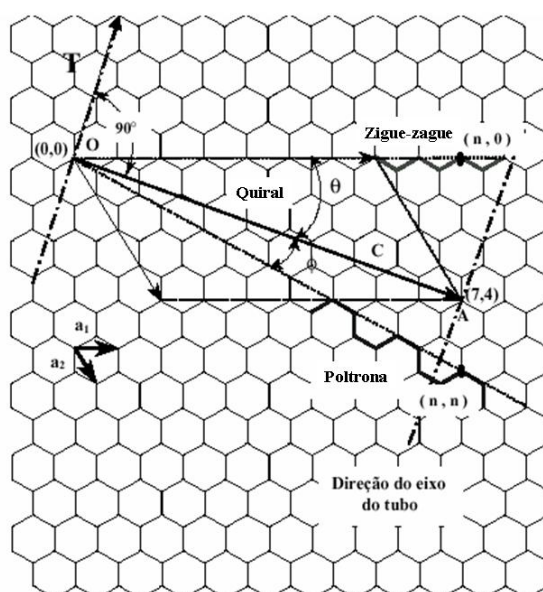


Figura 2.5: Representação esquemática da construção de um SWCNT.  
Fonte: Hamada (2002).

O vetor  $C$ , que define a direção de enrolamento, denominado vetor *quiral*, é especificado por um par de números inteiros  $(n, m)$ , segundo a notação de (Hamada et al., 2002):

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.1)$$

onde  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores unitários da rede hexagonal da folha de grafeno.

Quando (a)  $n=m$  ( $\theta = 30^\circ$ ), são formados os nanotubos “armchair”; (b) quando  $m=0$  ( $\theta = 0^\circ$ ), são formados os nanotubos *zigue-zague*, e (c) quando  $n \neq m \neq 0$  ( $0 < \theta < 30^\circ$ ),

são formados os nanotubos *quiral* (Figura 2.5). No exemplo desta figura, enrola-se a folha de grafeno na direção do vetor “*quiral*”  $C$ , formando um cilindro, onde os pontos com coordenadas  $(0,0)$  e  $(7,4)$  coincidem. Neste caso, seria formado um nanotubo *quiral* com  $n = 7$  e  $m = 4$ .

Na Figura 2.6 são mostrados esquematicamente, exemplos destes três tipos de nanotubos.

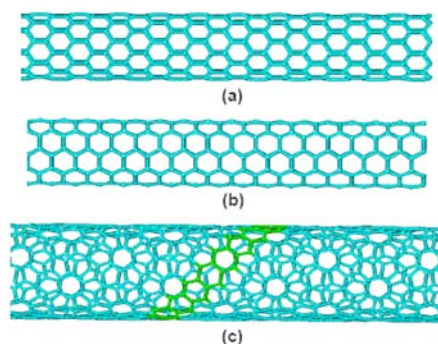


Figura 2.6: Estruturas geométricas de SWCNTs.(a) zig-zague (b) “*armchair*” e (c) *quiral* .  
Fonte: Adaptado de Carvalho (2004).

Os MWCNTs, que são o objeto de nossos estudos, são nanotubos constituídos por duas ou mais camadas de cilíndricos coaxiais (Iijima et al, 1991), e estão ilustrados na Figura 2.7. Os MWCNTs geralmente possuem diâmetros entre 10 e 100 nm.

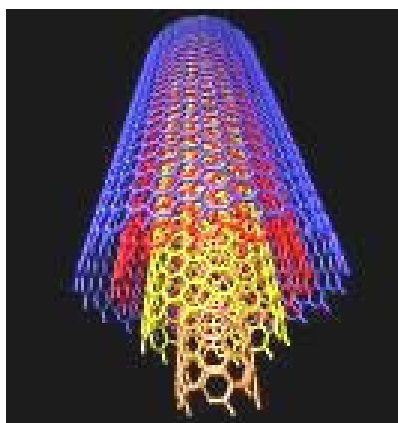


Figura 2.7: Esquema de um MWCNTs com 4 tubos coaxiais.  
Fonte: Rochefort (2006).

### 2.2.1 Estrutura eletrônica

Em primeira aproximação, a estrutura eletrônica de um CNT pode ser obtida da grafite 2D (grafeno), mas no caso de SWCNTs, o confinamento quântico dos estados eletrônicos 1D deve ser levado em consideração. As bandas eletrônicas  $\sigma$  são responsáveis pelas fortes ligações covalentes no plano dentro da folha de grafeno, enquanto as bandas  $\pi$  são responsáveis pelas fracas interações de van der Waals entre cada folha. Próximo ao nível de Fermi, os elétrons podem ser excitados da banda de valência ( $\pi$ ) para a banda de condução ( $\pi_e^*$ ) ópticamente. A Figura 2.8 (a) mostra a dispersão para as bandas  $\pi_e$  e  $\pi_e^*$  do grafeno na primeira zona de Brillouin, obtida pelo método “*tight binding*”. As transições óticas ocorrem próxima às bordas da zona de Brillouin hexagonal 2D, chamados de pontos K, onde as bandas de condução e de valência se tocam.

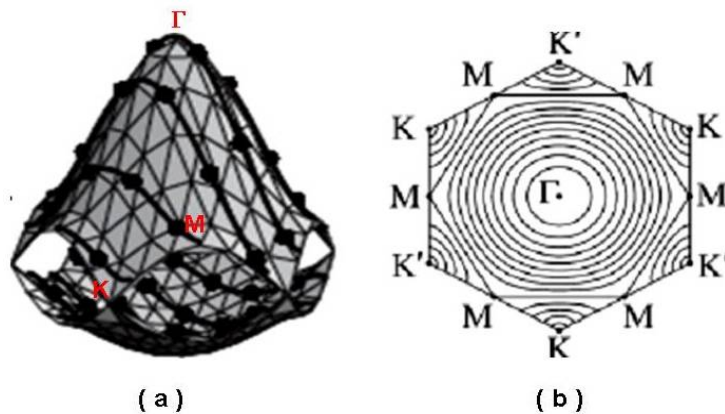


Figura 2.8: (a) Curvas de energia constante calculadas para as bandas de condução e de valência do grafeno na primeira Zona de Brillouin, usando o modelo os vizinhos mais próximos da banda  $\pi$ . As bandas de valência e condução se tocam no ponto K. As linhas em destaque se referem às energias permitidas para um nanotubo (4,2); (b) Esquema 2D de representação do diagrama de energia, mostrando a nomenclatura utilizada na literatura  
Fonte: Samsonidze et al. (2003).

Em outras palavras, a grafite é um dos raros materiais classificados como um semimetal. Ele possui propriedades condutoras intermediárias entre aquelas dos metais e dos semicondutores. Diferentemente de um metal, que possui inúmeros estados eletrônicos no nível de Fermi responsáveis pela sua condução, na grafite um único estado eletrônico responde por quase toda sua condutividade. Por outro lado, os elétrons dos demais estados eletrônicos não podem se mover livremente a menos que se dê a eles a energia necessária para serem promovidos, como acontece em um semicondutor.

No caso dos SWCNTs, por seus diâmetros serem da ordem de nanômetros, efeitos quânticos passam a ser relevantes nos nanotubos. Em uma estrutura periódica fechada, como a circunferência de um nanotubo, a função de onda de um elétron que se espalha ao longo da mesma deve se anular completamente a menos que o comprimento dessa circunferência seja exatamente um número inteiro de comprimentos de onda eletrônica. Isso quer dizer que, da infinidade de comprimentos de onda, ou estados quânticos eletrônicos, que podem coexistir em uma folha de grafeno plana, somente uma pequena porção permanece em um nanotubo, como ilustrado na Figura 2.9. Observe que apenas uma seleção de estados (listras) é permitida devido ao efeito quântico. Os nanotubos cujo subconjunto de estados permitidos inclui o nível de Fermi são condutores (ou metálicos). Aqueles, cujo subconjunto de estados eletrônicos não o inclui, têm natureza de um semicondutor. Os nanotubos possuem, portanto, singularidades em sua densidade de estados, conhecidas como singularidades de van Hove, como exemplificado na Figura 2.10.

Nos MWCNTs, a situação é bem mais complexa, uma vez que cada nanotubo monocamada que o compõe pode ser “enrolado” de uma maneira diferente, tornando muito difícil a simulação e modelagem.



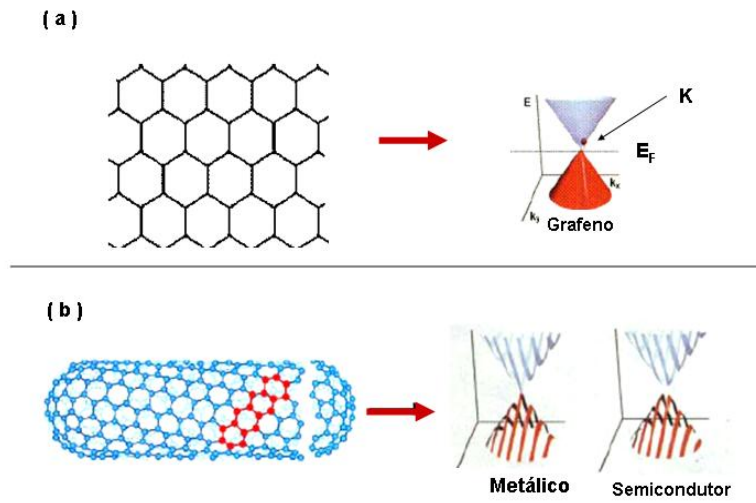


Figura 2.9: Diagramas esquemáticos das bandas de energia de: (a) grafeno e (b) SWCNTs com características metálicas e semicondutoras. Fonte: Collins & Avouris (2000).

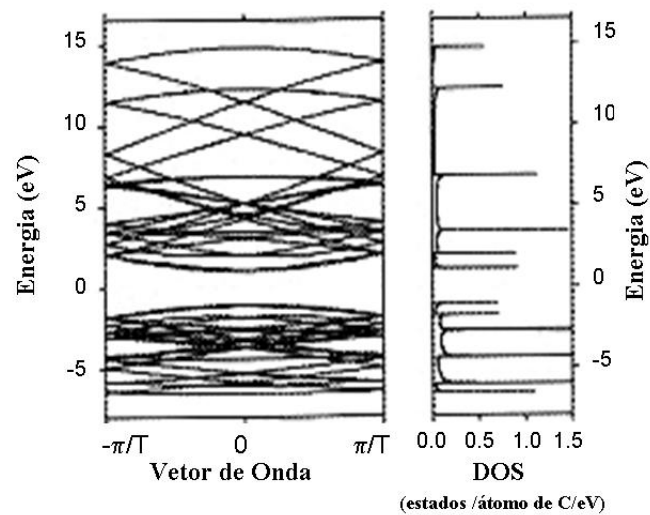


Figura 2.10: (a) Diagrama de banda de energia eletrônica para SWCNTs (4,2) obtidos partir de Figura 2.8 (a); (b) Densidade de estados eletrônicos dos SWCNTs (4,2). Fonte: Samsonidze et al.(2003).

### 2.2.2 Estrutura de Fônons

Os fônons denotam os modos normais de vibração quantizados que fortemente afetam várias propriedades dos materiais, como as térmicas, de transporte e mecânicas. As folhas de grafeno possuem 2 átomos por célula unitária, cada um com três graus de liberdade para a vibração. Com isso são esperados 6 ramos vibracionais, dos quais 3 são caracteristicamente acústicos, e têm frequência nula para  $q = 0$  e 3 têm características óticas. Devido à estrutura plana do grafeno, pode-se separar os ramos de vibração entre modos no plano (“*in plane*”), para os quais o movimento dos átomos estão na direção planar e fora do plano (“*out-of-plane*”), para os quais os átomos se movem na direção perpendicular ao plano. Dentre os três ramos óticos e os três ramos acústicos: dois são modos “*in-plane*”, um transversal e um longitudinal, nos quais a vibração dos átomos é perpendicular ou ao longo do vetor de onda  $\mathbf{q}$ , respectivamente, e um é “*out-of-plane*”.

Como os SWCNTs podem ser considerados uma folha de grafeno enrolada, um processo similar ao usado para descrever a estrutura eletrônica é aplicado para obter as curvas de dispersão e de densidade de estado de fônons. As curvas de dispersão de fônons e densidade de estados de fônons para uma folha de grafeno estão mostradas na Figura 2.11(a-b). Um exemplo de cálculos realizados para um nanotubo (10,10) está na Figura 2.11 (c-d).

Os modos vibracionais mais importantes para os nanotubos, especialmente para os SWCNTs são os modos de respiração radial, conhecidos por RBM (do inglês, “*radial breathing mode*”), os quais correspondem à vibração coerente dos átomos de carbono na direção radial, como se o tubo estivesse respirando. Estes modos ficam na região de baixa frequência: 200-500  $\text{cm}^{-1}$ .

Uma forma de se estudar os fônons, amplamente utilizada para materiais grafíticos, é a espectroscopia Raman, descrita nas próximas seções.

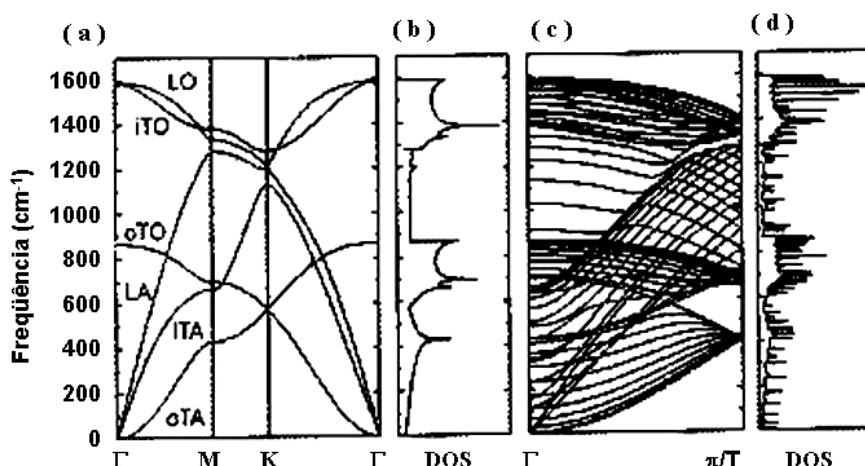


Figura 2.11: (a) Curvas de dispersão de fônon do grafite 2D, usando forças constantes, obtidas em (Maultzch et al., 2004). Os ramos de fônons são chamados: out-of-plane Transverse Acoustic (oTA); in-plane Transverse Acoustic (iTA); Longitudinal Acoustic (LA); out-of-plane Transverse Optic (oTO), in-plane Transverse Optic (iTO); Longitudinal Optic (LO). (b) Densidade de Estados para a folha de grafite. (c) Curvas de dispersão para SWCNT (10,10) calculado usando o procedimento “zone folding” (Saito et al., 1998). (d) densidade de estados para os SWCNTs (10,10).  
 Fonte: Dresselhaus et al. (2005)

### 2.3 Espectroscopia Raman de Nanotubos de Carbono

A espectroscopia Raman dos nanotubos de carbono tem atraído muita atenção atualmente, tanto teórica quanto experimentalmente. Teoricamente, é possível prever características morfológicas tais como diâmetro dos tubos ou suas propriedades de condução, especialmente para os SWCNTs (Dresselhaus et al., 2002). Experimentalmente, é um poderoso método de determinar o grau de ordenamento estrutural ou a presença de contaminantes (Huang et al., 2003; Park et al., 2001).

O efeito Raman é um processo de espalhamento inelástico da luz, onde:

- a) os elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução absorvendo um fóton;

- b) os elétrons (**ou buracos**) excitados são espalhados pela emissão ou absorção de fônons;
- c) os elétrons relaxam para a banda de valência emitindo um fóton;

O espectro Raman é, portanto, a medida da intensidade da luz espalhada em função da frequência de deslocamento da luz espalhada. Assim sendo, a espectroscopia Raman é uma maneira acurada para obter as frequências de fônons dos materiais. Combinando estas informações com a estrutura geométrica de um cristal, pode-se então deduzir as relações de dispersão de fônons ou frequências do modo normal. O espalhamento Raman pode ocorrer por emissão de fônons ou por absorção de fônons, processos conhecidos por Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Desde que os espectros Raman são devidos ao espalhamento inelástico da luz, não apenas fônons, mas também qualquer excitação elementar, como magnons, plasmons, etc. podem estar envolvidos nos processos em que a excitação elementar satisfaça a conservação do momento e da energia no processo de espalhamento.

O número de fônons emitidos ou absorvidos antes da relaxação da rede pode ser um, dois e assim por diante, o que é chamado de processos Raman de um fônon, dois fônons e múltiplos fônons, respectivamente. A ordem de um evento de espalhamento é definida como seu número na seqüência de eventos de espalhamentos totais, incluindo espalhamento elástico por uma imperfeição (como um defeito ou borda) do cristal.

O evento de mais baixa ordem é o processo de espalhamento Raman de primeira ordem, o qual dá o espectro Raman envolvendo a emissão de um fônon. O evento de espalhamento elástico, ou seja, com mudança da direção do fóton, mas não a frequência, corresponde ao espalhamento Rayleigh da luz. Para um elétron recombinar com um buraco, o estado espalhado  $k + q$  não deve diferir de  $k$  por mais de duas vezes o vetor de onda do fóton.

No evento de segunda ordem, os vetores de onda de espalhamentos  $\mathbf{q}$  e  $-\mathbf{q}$  estão envolvidos, tal que um elétron pode retornar a seu estado original  $k$ . Os processo de segunda ordem consistem de:

- a) eventos de espalhamentos de 2 fônons,
- b) ou eventos de espalhamento envolvendo 1 fônon e um espalhamento elástico.

No caso de eventos envolvendo dois fônons, pode-se ter o envolvimento de modos de fônons diferentes (combinações) ou o mesmo fônon (modos de sobretons)

De uma forma geral, quando absorções (ou emissões) ocorrem para estados eletrônicos reais, o denominador na força osciladora se torna singular (Cardona & Güntherod, 1982; Martin & Falicov, 1975). Este é o fenômeno geral de ressonância que ocorre na presença de um campo elétrico oscilante. As intensidades Raman são fortemente aumentadas quando fenômenos de ressonâncias ocorrem. Há duas condições de ressonância para transições ótica:

- ressonância com o fóton do laser incidente ( $E_L = \Delta E$ ),
- ressonância com o fóton espalhado ( $E_L = \Delta E \pm \hbar \omega$ ).

Quando a ressonância ocorre com o fóton incidente, a luz laser incidente tem a mesma energia  $E_L$  da separação  $\Delta E$  entre os estados eletrônicos em ressonância, enquanto o fóton espalhado tem energia adicional do fônon.

A emissão ou absorção ótica na grafite 2D ocorre em uma linha equienergética próxima ao ponto K na zona de Brillouin 2D, já que a banda de valência e de condução se tocam neste ponto. Os eventos de primeira e segunda ordem, envolvendo processos de um fônon e dois fônons, em condição de ressonância, estão representados na Figura 2.12 .

Em princípio, para sólidos, processos de segunda ordem, deveriam conduzir a espectros ruidosos, a menos que a condição de ressonância ocorra. Os eventos de segunda ordem onde há dois processos de ressonância são conhecidos por processos de dupla ressonância. Nos materiais carbonosos, tais processos consistem de espalhamento elástico por defeitos no cristal, ou espalhamento inelástico pela emissão de um fônon

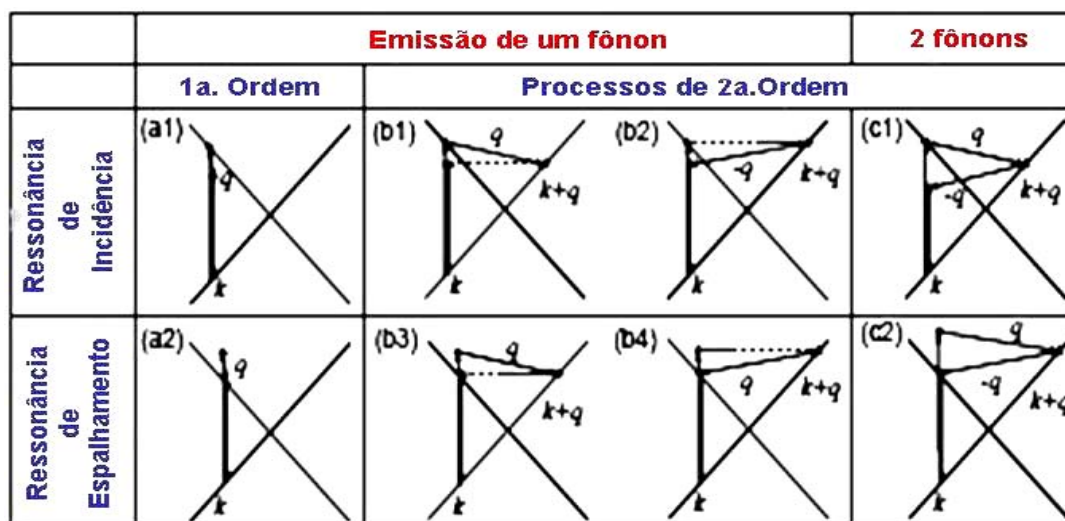


Figura 2.12: Processos Raman Ressonantes: (a) de primeira ordem, envolvendo um fônon; (b) de segunda ordem, envolvendo um fônon e um espalhamento elástico; (c) de segunda ordem, envolvendo dois fônons. Obs: Os pontos de ressonância são mostrados como círculos sólidos.  
Fonte: Dresselhaus et al. (2005).

## 2.4 Espectros Raman de Nanotubos de Carbono

Os espectros Raman de primeira ordem dos materiais grafíticos, em geral, apresentam um forte pico em torno de  $1580\text{ cm}^{-1}$  (G), o qual é referente ao espalhamento de 1ª ordem, uma banda adicional em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$  (D); e uma banda fraca em torno de  $1620\text{ cm}^{-1}$  (D'), usando excitação laser no visível ( $514,5\text{ nm}$ ) (Wang et al., 1998; Beltn et al., 2005, Nemanich et al, 1979). No espectro de segunda ordem, as principais linhas são:  $2450\text{ cm}^{-1}$ ,  $2705\text{ cm}^{-1}$  (G'),  $2945\text{ cm}^{-1}$  (D+G),  $3176\text{ cm}^{-1}$  (2G), e  $3244\text{ cm}^{-1}$  (2D') também com laser de excitação em  $514,5\text{ nm}$  (Tan et al., 2002; Kawashima et al., 2005; Mennella et al., 1995). Grafites com estruturas altamente ordenadas não apresentam as bandas D e D', e por isso o surgimento dessas bandas geralmente é atribuído à presença de algum tipo de defeito na estrutura do material.

Cálculos realizados para grafite 2D, utilizando teoria de grupo, predizem apenas a origem da banda G como espalhamento de primeira ordem. As bandas D e D' têm origem explicada pelos processos de dupla ressonância (Baranov et al., 1987; Saito et al., 2003; Thomsen & Reich, 2000), com processos envolvendo um fônon e um

espalhamento elástico (pela presença de defeitos). As bandas G' também têm origem em processos de dupla ressonância, mas se deve a um espalhamento de segunda ordem, que envolve a interação com dois fônons. A banda G não necessita de defeitos para aparecer, tanto que está presente até em grafites pirolíticos altamente ordenados (HOPG, do inglês "*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*") (Tan et al., 1998).

A banda G é essencialmente não dispersiva, enquanto que os picos referentes a processos de dupla ressonância têm suas frequências e intensidades, relativas à banda G, dependentes da energia do laser. (Thomsen & Reich, 2000; Vidano et al., 1981; Pocsik, 1998; Sood et al., 2001, Saito et al, 2002; Sato et al., 2006).

Embora a teoria de dupla ressonância seja capaz de explicar o comportamento dispersivo, o comportamento de dependência da intensidade das bandas de cada material grafítico com a energia de excitação ainda não está claro.

Os CNTs podem ser distinguidos dos outros materiais grafíticos pelos picos RBM. Os picos RBM correspondem à vibração coerente dos átomos de carbono na direção radial, como se o tubo estivesse respirando. Eles são mais facilmente observados em SWCNTs e mostram uma forte dependência com o inverso do diâmetro (Bachilo et al., 2002; Dresselhaus et al., 1996; Alvarez et al., 2001). Os picos RBM não são comuns em MWCNTs, desde que a intensidade Raman referente aos tubos de diâmetros maiores é geralmente muito fraca para ser observável e o conjunto de diâmetros interno alarga as bandas de RBM (Dresselhaus et. al, 2005).

A dependência do diâmetro em espectros de SWCNTs é também observável no espectro de primeira ordem. Há estudos para SWCNTs sobre a forma da banda G (Dresselhaus et al., 1981; Enoki et al., 2003; Pimenta et al., 1998; Brown et al., 2001) frequência da banda D com dependência do diâmetro (Pimenta et al., 2001).

A banda G, em SWCNTs, consiste de dois ou mais componentes, um localizado em  $1590\text{ cm}^{-1}$  (G+) e outro em  $1570$  (G-). O pico G+ é associado com vibrações de átomos de carbono ao longo do tubo (modos de fônon LO) e sua frequência é sensível à transferência de carga proveniente de adições de dopantes (Enoki et al; 2003). O pico

G-, em contraste, está associado com vibrações de átomos de carbono ao longo da direção circunferencial dos SWCNTs (modos TO) e seu formato é altamente sensível se os SWCNTs são metálicos ou semicondutores (Pimenta et al., 1998; Brown et al., 2001; Alvarez et al., 2001; Pimenta et al., 2001)

Ao se estudar as propriedades físicas de grafites geralmente é suficiente considerar apenas um plano hexagonal (grafeno), ou seja, o efeito do empilhamento atômico é desconsiderado, desde que a interação entre planos é muito fraca. Entretanto até mesmo interações fracas podem mudar as regras de seleção de um cristal (Reich & Thomsen, 2004). Para o caso dos CNTs, o efeito de curvatura dos planos de grafeno certamente traz modificações nos espectros Raman.

Em espectroscopia Raman de grafite é comum denominar “defeito” qualquer tipo de anomalia na estrutura cristalina. A seguir estão descritos os principais defeitos que podem ser encontrados em grafite.

## 2.5 Defeitos em grafites

A forma monocristalina é a mais perfeita que um material pode possuir. Monocristais de grafites, também chamados de grafites 3D, são compostos apenas por planos de grafeno, perfeitos e empilhados. Os planos se mantêm unidos por ligações de van der Waals, cujo comprimento de ligação é de aproximadamente 0,3354nm. Os planos de grafeno possuem três formas de empilhamento, conhecidas por: a) hexagonal simples (AAA), b) hexagonal Bernal (ABA) e c) romboédrica (ABC), os quais estão ilustrados na Figura 2.13 a composição de uma grafite natural é aproximadamente 85% ABA e 15% ABC (Bernal, 1924; Lipson & Stokes, 1942; Haering, 1958), enquanto o empilhamento AAA tem sido observado em compostos de intercalação em grafite (Samuelson et al., 1980; Samuelson & Batra, 1980).

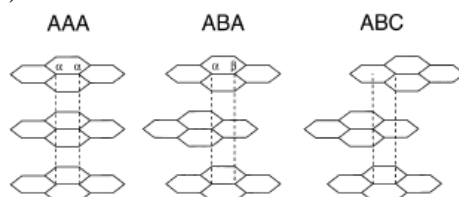
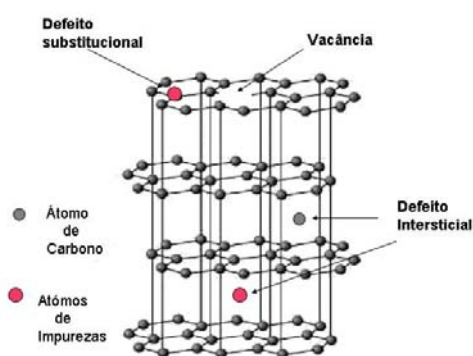


Figura 2.13: Formas de empilhamento de folhas de grafeno  
Fonte: Palser (1999)



Defeitos em estruturas gráficas incluem deslocamentos, falhas no empilhamento, vacâncias e defeitos intersticiais (Amelinckx, 1965). Imperfeições ocorrem, ou na ordem do empilhamento entre as camadas de grafeno (não-basal) ou como defeitos nas camadas de grafeno (basal). As deslocamentos gráficas são definidas como imperfeições em linhas, diferenciando-as dos defeitos pontuais (vacâncias e defeitos intersticiais). A fraca força de van de Waals entre as camadas favorece o surgimento de deslocamentos paralelas aos planos gráficas. Deslocamentos no plano basal resultam de falhas no empilhamento entre camadas, desde que provocam tensões sobre os hexágonos em sua vizinhança. Deslocamentos do plano não basal surgem da inserção de uma coluna de átomos de carbono dentro de uma camada (Thomas et al., 1968).

Defeitos pontuais, como vacâncias, podem ser corrigidos por tratamentos térmicos a temperaturas da ordem de 1273K, pois nestas condições elas adquirem mobilidade. Na Figura 2.14, apresentamos esquematicamente os possíveis defeitos pontuais em grafite.



.Figura 2.14: Diagrama esquemático de defeitos pontuais no grafite.

Na Figura 2.15 está ilustrada uma estrutura turbostrática, com defeitos no empilhamento, ou seja, possui planos de grafeno não perfeitamente alinhados. O que resulta então é uma estrutura com planos de grafenos bastante distanciados, de tal forma que interação interplanar diminui drasticamente e por isso algumas regiões podem ser consideradas como uma Grafite 2D (Barros, 2006). Costuma-se avaliar o grau de

grafitização dessas estruturas, verificando o comprimento de coerência tanto no plano ( $L_a$ ) de grafeno quanto no empilhamento ( $L_c$ ).  $L_a$  e  $L_c$ , portanto, definem o tamanho do domínio grafítico, que também é chamado de cristalito. Quanto maior o tamanho do cristalito, maior o grau de grafitização. A estrutura turbostrática geralmente é verificada em fibras de carbono e carbonos vítreos (espumas gráficas).

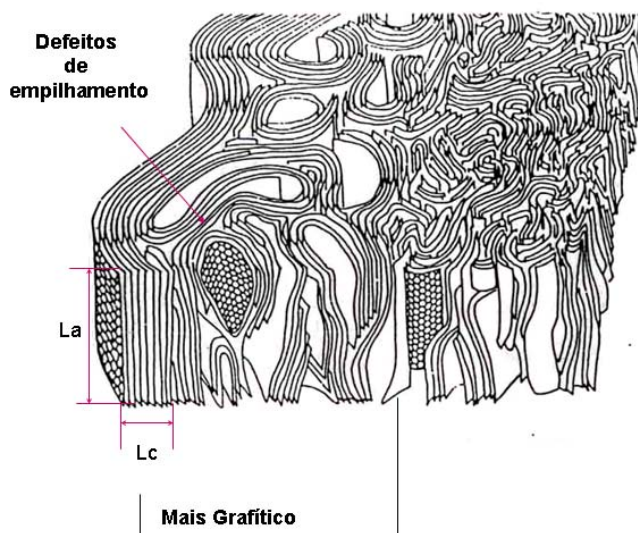


Figura 2.15: Estrutura turbostrática de uma fibra de carbono.  $L_a$  e  $L_c$  são os comprimentos de coerência da folha de grafeno e de seu empilhamento, respectivamente. Note que quanto maior eles forem mais características gráficas terá o material.

Fonte: Jenkins (1976).

Alguns autores (Tuinstra & Koenig, 1970) relatam a importância do tamanho do cristalito para o espectro Raman, principalmente para variações nas intensidades relativas  $I_D/I_G$ , na forma da banda G' e na largura das bandas. A razão  $I_D/I_G$  tem sido o principal parâmetro utilizado para avaliar a pureza estrutural dos materiais gráficas.

A referência (Casiraghi et al., 2005) mostra que, em materiais gráficas com cristalitos menores (nanocristalino comparado com microcristalino), o incremento em  $I_D/I_G$  é maior para comprimentos de onda maiores. Já na referência (Castiglioni et al., 2001), os autores apresentaram uma formulação, alternativa à teoria de dupla ressonância, para explicar espectros Raman de materiais gráficas, baseados na correlação de domínios  $sp^2$  com moléculas de hidrocarbonetos poliaromáticos com diferentes tamanhos. Nesta

formulação, a distribuição de domínios  $sp^2$  de diferentes tamanhos e formas implicam em uma distribuição de energias de excitação (gaps de energia) de estados eletrônicos localizados, que podem ter influência na forma e no máximo da frequência da banda D.

Em (Tan et al., 2001), os autores observaram uma enorme intensidade da banda G' em flocos grafíticos, mas atribuíram este efeito a estrutura de borda com terminações curvadas das folhas de grafite, que eliminam ligações livres. Eles também compararam suas observações com (Gogotsi et al., 2000), que trata de cristais poliédricos de grafite, onde a intensidade da banda G' é também relativamente alta e as estruturas apresentavam terminações curvadas. Na referência (Dong et al., 2002), os autores explicaram as observações de G' sobre os flocos grafíticos por uma alta densidade de estados de fônons favorável a processos multifônicos.

Já em (Barros et al., 2005), a banda G' é pensada como formada por 3 picos, dois devido a grafite 3D e um devido a grafite 2D. Barros et al. encontraram uma correlação entre o aumento do pico G' devido à grafite 2D e o aumento da banda D em espumas grafíticas. Um tripleto em G' também foi observado nos planos da borda do cristal de grafite por (Tan et al., 1998).

Vários tipos de materiais carbonosos também apresentam um alargamento das bandas Raman, o qual é relacionado com o tamanho de domínio grafítico. Em (Nakamura et al., 1990), os autores mostraram uma dependência linear de largura da banda G com o recíproco da dimensão planar do microcristalito, para grafites irradiadas por um feixe de elétron, e encontraram que o alargamento é maior que o previsto pela curva de dispersão. A referência (Casiraghi et al., 2005) mostra uma dependência estrutural na largura da banda G em carbono amorfo hidrogenado.

Para MWCNTs, espera-se também o alargamento da banda G, mas a natureza dos defeitos não está tão clara porque defeitos de rede, deslocações, curvatura local, etc., podem contribuir para o alargamento.

Vale ressaltar que fulerenos, nanocones, nanotubos e outras formas arredondadas de carbono são, por natureza, compostas por folhas de grafeno defeituosas. Os efeitos de

curvatura podem criar defeitos como a presença de pentágonos ou heptágonos, além de criar variações no comprimento das ligações dos hexágonos na própria folha de grafeno, devido à tensão gerada pelo enrolamento. Defeitos no empilhamento das camadas grafiticas também são muito comuns, desde que possuem o efeito da curvatura, que pode induzir à formação de estruturas turbostráticas. Na Figura 2.16 temos alguns exemplos de materiais produzidos a partir de defeitos em folhas de grafeno, mostrando a presença de pentágonos e heptágonos em suas estrutura.

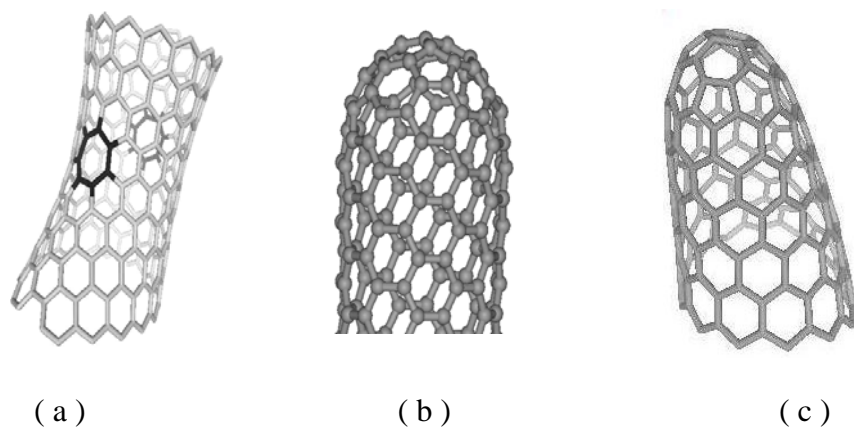


Figura 2.16: Defeitos em folhas de grafeno: (a) nanotubo com diâmetro comprimido devido a presença de um heptágono; (b) ponta do nanotubos é um hemifulereno, (c) nanocone – ponta com pentágonos  
Fonte: Osipov et al.(2006).

## CAPÍTULO 3

### MECANISMOS DE CRESCIMENTO DE NANOTUBOS POR CVD

#### 3.1 Processos CVD assistidos por plasma

A deposição de filmes de material de carbono utilizando vapores/gases de hidrocarbonetos é conhecida por processo CVD, *do inglês “chemical vapor deposition”*. Podem ser classificados em CVD-térmico, quando utiliza apenas a energia térmica para ativar as reações químicas, a temperaturas bastante altas, e CVD assistido por plasma, quando são ativadas por plasma.

Dois tipos de plasma são frequentemente usados em CVD: plasma de descarga luminescente (não-isotérmico) e plasma em arco (isotérmico). A característica deles está sumarizada na Tabela 3.1

Tabela 3.1: Descarga Luminescente x Descarga em Arco.  
Fonte: Pierson (1999)

	Descarga Luminescente	Arco
Tipo de plasma	Não-isotérmico (não equilíbrio)	Isotérmico (equilíbrio)
Frequência	* DC RF: 13.45 MHz e MW: 2.45 GHz	1MHz
Potência	1-100KW	1-20 MW
Taxa de fluxo	mg/sec	nenhum
Concentração de Elétrons	$10^9$ - $10^{12}/\text{cm}^3$	$10^{14}$
Pressão	200 Pa-0,15 atm	0,15-1 atm
Temperatura eletrônica	$10^4\text{K}$	$10^4\text{K}$
Temperatura do Gás	500 - 1000K	$10^4\text{K}$

Obs: \* DC = corrente contínua, RF = Frequência de Rádio, MW = Frequência de Microondas.

Se um gás diatômico, por exemplo, hidrogênio, é aquecido acima de uma dada temperatura, todas as moléculas podem ser dissociadas em átomos  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$  e, eventualmente muitos, se não todos, estes átomos podem tornar-se ionizados, ou seja, são separados dos seus elétrons, formando o plasma. O plasma, portanto, consiste de

íons (com carga positiva), elétrons (com carga negativa) e átomos que não foram ionizados, ou neutros. Entretanto, já que as temperaturas de ionização são extremamente altas ( $>5000\text{K}$ ), é necessária uma grande quantidade de energia térmica. Por exemplo, apesar de uma chama de combustão poder atingir uma temperatura máxima de aproximadamente  $3700\text{K}$ , esta alta temperatura não é suficiente para ionizar completamente um gás como o hidrogênio e, na realidade, atinge apenas 10%. Uma forma mais conveniente de conseguir um plasma é com energia elétrica. Pelo aumento da energia elétrica as moléculas podem se dissociar e ionizar.

Tanto as descargas em arco, quanto as descargas luminescentes podem ser utilizadas para a deposição de materiais carbonosos. Em nosso caso, utilizamos um plasma de descarga luminescente, gerado por microondas. Um plasma de descarga luminescente (não-isotérmico) é gerado em um gás por um campo elétrico de alta frequência, na região de microondas ( $2,45\text{ GHz}$ ), a pressões relativamente baixas. Neste plasma, os seguintes eventos ocorrem:

- Em um campo elétrico de alta frequência, os gases são ionizados em elétrons e íons. Os elétrons, com suas massas extremamente pequenas, são rapidamente acelerados a níveis de alta energia correspondentes a  $5000\text{K}$  ou mais.
- Os íons mais pesados com inércia muito maior não podem responder às rápidas mudanças na direção do campo elétrico. Além disso, devido à baixa pressão, o processo de transferência de energia dos elétrons para o gás por colisão é pouco eficiente. Como resultado, a temperatura do gás permanece baixa, ao contrário da temperatura dos elétrons (daí o nome de plasma não-isotérmico).
- Os elétrons de alta energia colidem com as moléculas do gás, resultando na dissociação e geração de espécies químicas reativas e a iniciação das reações químicas. Em particular, no plasma de microondas a transferência de energia dos elétrons para a dissociação de moléculas é relativamente alta, permitindo inclusive a dissociação de moléculas de hidrogênio, com a formação de hidrogênio atômico, o que é muito menos provável em outros tipos de plasmas não isotérmicos.
- Como resultado da dissociação do hidrogênio em hidrogênio atômico, a mistura gasosa, contendo hidrogênio e hidrocarbonetos, fica extremamente reativa (ou ativada), com a formação de inúmeros radicais intermediários das reações químicas.

Um plasma como este permite o crescimento, dependendo das composições gasosas e da temperatura do substrato, de uma variedade de materiais de carbono, desde polímeros até diamante. A alta concentração de hidrogênio atômico é a principal característica deste plasma e, por isso, é o único plasma não isotérmico que possibilita o crescimento de diamante. O hidrogênio atômico tem a propriedade de erodir eficientemente as ligações  $sp^2$  do carbono e mesmo de transformar ligações  $sp^2$  em  $sp^3$ , através de processos de reação química, por isso, controlando as concentrações de hidrogênio e hidrocarboneto é possível controlar as razões de ligações  $sp^2$  e  $sp^3$ . O crescimento de diamante é feito com misturas de hidrocarboneto altamente diluídas em hidrogênio (~1%).

Com todas estas características, este plasma de microondas tem sido usado com sucesso, também para crescer CNTs por CVD. Uma das principais características deste crescimento é a obtenção de grandes quantidades de nanotubos de alta qualidade cristalina, alinhados sobre o substrato.

### 3.2 Formação de Carbonos $sp^2$

Nesta seção é interessante rever os processos de formação de carbono  $sp^2$ , uma vez que os CNTs são formados por estas ligações. De um modo geral, podemos distinguir dois tipos de processos para formação de carbonos com ligações  $sp^2$ . São eles:

- a) *Processos não-catalíticos*: englobam a formação de fuligem e de carbono pirolítico;
- b) *Processos catalíticos*: englobam a formação de filamentos a partir de um catalisador metálico, tais como ferro, cobalto e níquel. Os filamentos existem em várias formas, dependendo da condição experimental, bem como da natureza e dimensões do metal catalisador e do tipo de hidrocarboneto. Os filamentos podem consistir de paredes grafíticas em torno de um caroço amorfo, ou de folhas grafíticas orientadas em diferentes direções em relação ao eixo do filamento, com um caroço sólido grafítico, conhecidos como nanofibras. Filamentos formados de paredes grafíticas bem ordenadas e caroços ociosos são os chamados de CNTs.

Há um considerável interesse na discussão dos mecanismos de formação dos CNTs em processo CVD, pois ainda há muito a se investigar sobre qual seria o papel das reações de homogêneas e das reações heterogêneas, catalíticas ou não.

As reações homogêneas são processos que propiciam a formação do material carbonoso apenas na fase gasosa, não havendo a necessidade de reações com a superfície de um substrato, como nas heterogêneas. Nas próximas seções estão descritos cada um destes processos.

### 3.1.1 Reações homogêneas (fase gasosa)

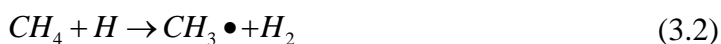
Delhaes (Delhaes, 2002) ao estudar o crescimento de carbonos pirolíticos, que são grafites obtidas a altas temperaturas por processos CVD, sugeriu que os mecanismos de crescimento envolvem a geração de radicais livres e sua posterior recombinação para a formação de aromáticos. Na primeira etapa, espécies não-saturadas (como alenos, propino, butadieno) são formadas. Após a formação desses compostos alifáticos, diferentes processos de ciclização podem ocorrer, sendo os principais as rotas de ciclização C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub> e os mecanismos de abstração de H e adição de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Aromáticos e poliaromáticos são formados em tempos de reações maiores, o que é conhecido como efeito de maturação, envolvendo rotas aromáticas que dependem do tempo de residência das moléculas no volume livre de reação.

Nos processos CVD em geral, as reações de fase gasosa podem ser resumidas em três classes, segundo a referência (Spear & Frenklach, 1995):

- a) Decomposição molecular térmica ou quebra de ligações, que pode ser exemplificada por uma quebra de uma ligação C-H de uma molécula de metano, onde M representa uma espécie química presente ou uma superfície encontrada pelo reagente:



- b) Abstração atômica:



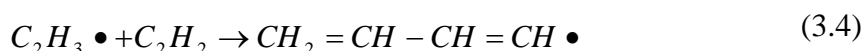


c) Reações de adição, que podem ser de dois tipos:

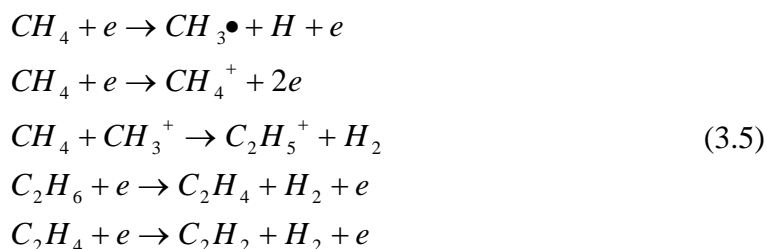
- reações de recombinação radical-radical:



- ou reações radical-molécula, tal como adição de acetileno ao radical vinila, formando um radical  $C_4H_5$ :

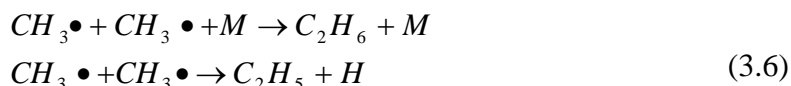


No caso de plasmas, as espécies responsáveis pela fragmentação são os elétrons. A seguir são mostradas algumas das possíveis reações de decomposição do metano para a formação de acetileno:

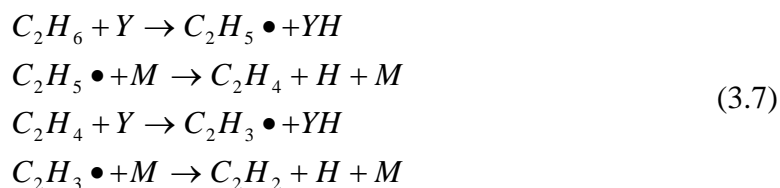


onde  $C_2H_6$ , nestas reações, é formado pela recombinação de radicais metila.

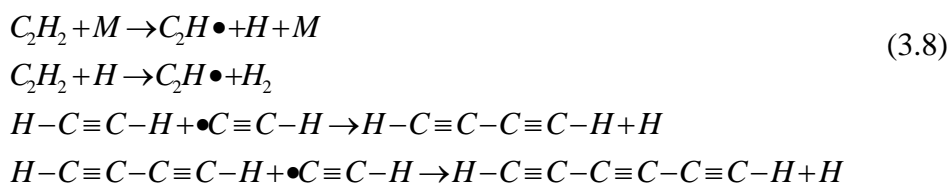
Podem também ocorrer reações de oxidação. Em ambientes uniformemente aquecidos, a pirólise é iniciada pela decomposição molecular e subsequente abstração de H. Os radicais metila resultantes sofrem reações de combinação:



O etano e o radical etila formado por tais reações se decompõem em uma seqüência de reações de abstração e decomposição, para formar acetileno:



onde Y é H ou CH<sub>3</sub>. O acetileno formado por estas reações é a espécie mais estável a temperaturas elevadas. A altas temperaturas, produz-se poliacetileno por meio das reações:



Isto pode levar à formação de aromáticos. Na presença de oxigênio, os radicais principais são mantidos pelos processos de ramificações de cadeias.



H, O e o OH, formados nestas reações, agem como agentes de abstração Y. Nas reações de pirólise descritas acima. A oxidação de carbono gasoso, ou seja, a formação de ligações CO ocorre principalmente via dois canais de reação:

- oxidação de CH<sub>3</sub> por O<sub>2</sub>, OH e O, formando formaldeído, H<sub>2</sub>C=O, que após uma abstração de H é seguido pela decomposição do radical HCO para produzir CO;
- oxidação do acetileno pelo O e OH formando CO e CH<sub>2</sub>, e a oxidação de CH<sub>2</sub> por O<sub>2</sub>.

O CO produzido é convertido em CO<sub>2</sub> pela reação com OH:

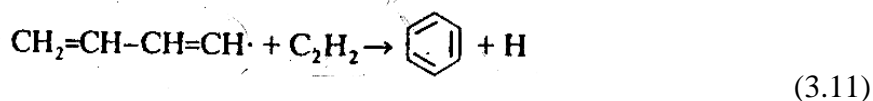


Em misturas ricas em combustível, onde a quantidade de oxigênio é insuficiente para oxidar o hidrocarboneto em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, o CO não pode ser inteiramente convertido a CO<sub>2</sub> e, portanto, está presente em grandes concentrações.

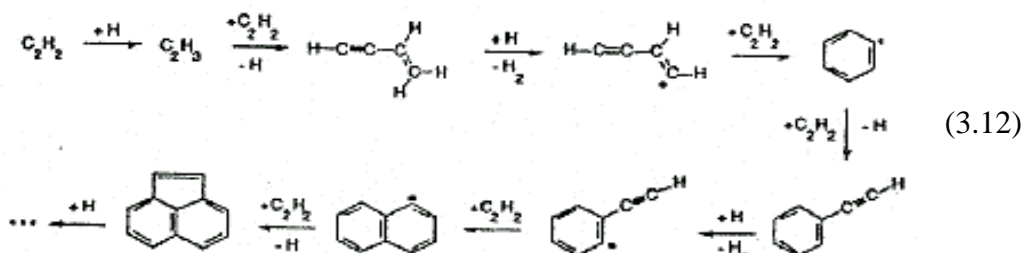
Quando hidrocarbonetos maiores estão sujeitos a pirólise, tanto térmica, quanto oxidativa ou por plasma, se decompõem em fragmentos menores, tais como: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> e seguem as reações descritas anteriormente.

Em (Spear & Frenklach, 1995) estão também descritos mecanismos que poderiam levar à formação de fuligem, através da produção de aglomeração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. A produção dos aglomerados se dá, principalmente, por abstração de hidrogênio e adição de acetileno, de maneira seqüencial, gerando benzeno. As moléculas aromáticas colidem formando dímeros, trímeros, e assim por diante. O crescimento destes aglomerados forma as partículas de fuligem.

Em baixas temperaturas e altas pressões, a formação do primeiro anel aromático ocorre predominantemente via espécies intermediárias, estabilizadas colisionalmente, formadas na reação da Eq. 3.4 seguida de adição de acetileno e ciclização para benzeno.



A altas temperaturas, uma outra rota pode ser viabilizada:



A partir destas considerações, conclui-se que as rotas de reação de fase gasosa são muitas e, dependendo dos parâmetros da fase gasosa (pressão, composição, temperatura e método de ativação) inúmeros processos reativos podem ocorrer, levando inclusive à nucleação homogênea de diferentes formas sólidas de carbono  $sp^2$ , incluindo fuligem, carbono pirolítico e polímeros. Uma pré-condição para o crescimento de CNTs de boa qualidade por um processo CVD é que a nucleação homogênea de outras formas de carbono seja impedida. Desta forma, os parâmetros acima mencionados devem ser controlados para que a nucleação homogênea não ocorra, ou seja minimizada. Apesar disso, fica evidente a partir da descrição das reações químicas acima, que um ambiente CVD de carbono é extremamente rico em diferentes espécies químicas, em particular de radicais intermediários de reações químicas.

A presença de tais radicais deve ter influência fundamental nas reações heterogêneas de formação dos CNTs. Por exemplo, em (Xu & Pacey, 2001) foi sugerida a aceleração da formação de CNTs pela adição de acetona ao acetileno, o que seria uma fonte adicional de radicais livres.

### **3.4 Reações Heterogêneas**

As reações heterogêneas são fundamentais para a formação de materiais a base de carbono, iniciando a nucleação e processos de crescimento em um dado substrato. As reações interfaciais estão associadas ao coeficiente de adesão (“*sticking*”) e à migração superficial, específicos para cada espécie. Nesta etapa, deve-se analisar a influência dos catalisadores, tais como metais de transição ou um gás reagente aditivo.

Em (Delhaes, 2002), sugeriu-se que a fuligem era uma reação de fase gasosa, enquanto os carbonos pirolíticos se formavam em reação com a superfície por várias rotas, tais como: a) através de espécies alifáticas ( $C_2$ ), etileno ou acetileno; b) através da formação de espécies aromáticas ou agregados poliaromáticos. Foi também suposto a formação de fuligem pela formação de poliaromáticos, assim como em (Spear & Frenklach, 1995). Um esquema proposto por Huttinger (Huttinger, 1998) pode ser visto na Figura 3.1.

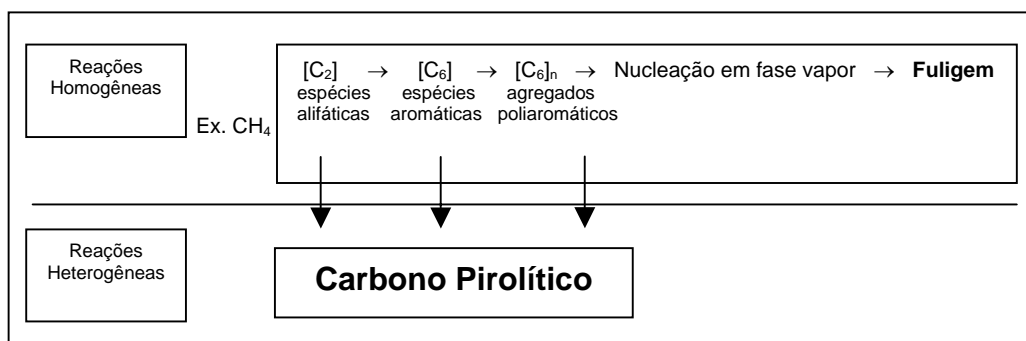


Figura 3.1: Esquema simplificado para deposição de carbono pirolítico.  
 Fonte: Hutinger (1998).

Para a formação dos filamentos nanoestruturados essas proposições também são válidas, mas o essencial é a presença de metais de transição, em particular, ferro, cobalto e níquel. Os metais de transição não possuem a camada d completa e por isso são capazes de interagir com hidrocarbonetos e mostrar atividade catalítica. A interação de qualquer ligação de carbono, seja ela  $sp^2$  ou  $sp^3$ , com a camada d incompleta dos metais de transição leva à dissociação, dependendo das condições ambientes. Os metais de transição são usados como catalisadores para formação de diamante a partir de grafite, no processo de alta pressão e alta temperatura, pois eles dissolvem as ligações  $sp^2$  da grafite e a recristalização do diamante ocorre devido a este ser a fase estável nas condições ambientes (alta pressão e alta temperatura). Estes mesmos metais de transição são usados para polir diamante, pois em condições de pressão atmosférica, eles dissolvem as ligações  $sp^3$  do diamante, formando ligações  $sp^2$ , que são estáveis nestas condições. Eles também são os catalisadores industriais para a conversão de metano em acetileno.

A solubilidade finita do carbono nestes metais pode, também, desempenhar um papel importante para o crescimento, pois, uma vez quebradas as moléculas de hidrocarbonetos, os átomos de carbono se difundem na partícula, podendo vir a formar carbetos ou soluções sólidas. Outro fator de grande relevância é a estabilização do

catalisador, a qual pode ser conseguida misturando vários metais ou até outros componentes, o que provoca alterações na estrutura eletrônica e, ainda, pode evitar que nanopartículas de catalisador se aglomerem.

O modelo de crescimento do carbono em forma de filamento, em geral, é baseado em conceitos da teoria VLS (do inglês, “*vapor-liquid-solid*”), desenvolvida por Wagner e Ellis (Wagner & Ellis, 1965). Neste modelo, assume-se que a decomposição molecular e a solução carbonosa ocorrem de um lado da partícula, que se torna supersaturada (Tibbets, 1998). O carbono então se difunde do lado onde foi decomposto para o outro lado, onde precipita a solução (Baker, 1989). Não está claro a este ponto do modelo o que gera a difusão para dentro da partícula catalisadora. Para muitos autores, a origem da difusão é o gradiente de temperatura criado na partícula por decomposição exotérmica do hidrocarboneto na face da frente e deposição endotérmica do carbono na face de trás, a qual está inicialmente em contato com a superfície do substrato. Outros descrevem a difusão como proveniente de um gradiente de concentração.

O papel das reações do catalisador com a superfície do substrato, em alta temperatura, é de extrema relevância. Partículas nanométricas de material catalisador tendem a reagir rapidamente e desaparecer sobre substratos com os quais tenham interação. Por exemplo, a formação de nanopartículas de níquel sobre silício puro é inviável, devido à difusão do níquel no silício. Para que haja a formação das nanopartículas é necessária a inclusão de uma barreira de difusão. Os diferentes tipos de mecanismos de crescimento são, também, dependentes das interações entre as partículas metálicas e a superfície do substrato. Quando a interação é fraca, as partículas metálicas podem se separar do substrato e serem levadas para as pontas dos nanotubos (crescimento tipo ponta); caso contrário, as partículas permanecem fixas ao substrato (crescimento tipo base). Na Figura 3.2, temos um esquema de cada tipo de crescimento.

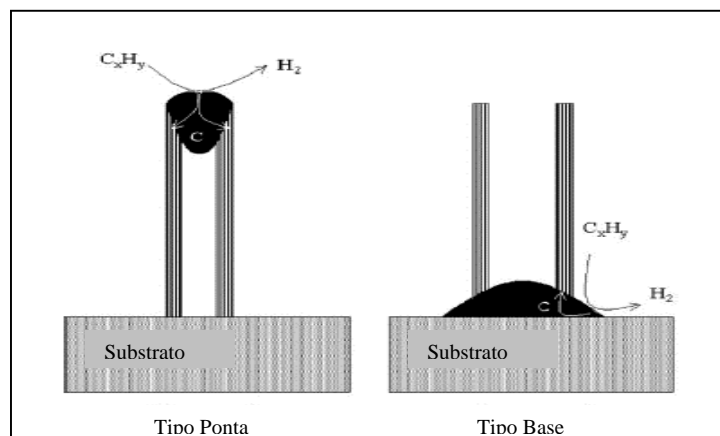


Figura 3.2: Mecanismo de crescimento tipo ponta e tipo base.  
 Fonte: Adptada de Dupuis (2005).

O grande segredo do crescimento dos nanotubos, portanto, é uma boa preparação das partículas catalisadoras, as quais devem possuir diâmetros nanométricos e serem estáveis. Nanopartículas exibem uma energia de superfície muito alta. O mecanismo de Yarmulke, proposto por (Dai et al, 1996), trata o modelamento de um crescimento tipo-base. Imagine que o carbono em excesso presente durante o processo CVD gerasse sobre a superfície da partícula uma cobertura de grafeno, como se fosse uma metade de fulereno, com extremidades fortemente quimisorvidas ao metal. Como os planos basais da grafite têm uma baixa energia de superfície, a energia total da superfície diminui. Então o hemifulereno (não a partícula catalisadora) se levanta e átomos de carbono são então continuamente adicionados às suas extremidades, formando um tubo oco com diâmetro constante, que cresce a partir da partícula (Nikolaev et al., 1990). Sugere-se que a força que conduz ao processo de levantamento seja originária da energia livre devido à relaxação de tensões no hemifulereno, ao redor da superfície esférica da nanopartícula catalisadora, quando os fragmentos de carbono se juntam para formar os nanotubos (Vinciguerra et al., 2003).

Um artigo recente (Helveg et al., 2004) mostra com observações por microscopia eletrônica de transmissão “*in situ*”, o crescimento catalítico tipo-ponta utilizando níquel como catalisador. As partículas de níquel primeiro se alongam com formação simultânea de folhas de grafeno com planos basais orientados paralelos à superfície do

níquel. Uma contração se segue, explicada pelo fato de que o aumento da energia de superfície do níquel não pode ser infinitamente compensada pela energia ganha ao se ligar a superfície gráfica do tubo à superfície do Ni.O Ni então se rompe e sobe, permitindo o crescimento tipo ponta.

Resumindo, a partir do estado da arte dos estudos de processos de crescimento de CNTs conclui-se que as boas condições para se crescer nanotubos de qualidade em um processo CVD depende de que a formação de carbono sólido ocorra apenas através de um processo catalítico em nanopartículas do material catalisador, ou seja, que não haja a formação de outras fases de carbono sólido, seja por nucleação homogênea, ou por nucleação heterogênea não catalítica. Apesar disso, a reatividade da fase gasosa é fundamental, pois a reação catalítica nas nanopartículas depende que radicais de hidrocarbonetos atinjam as nanopartículas catalisadoras, para incorporação do carbono na partícula, até a sua saturação e precipitação na forma de folhas de grafeno enroladas na forma cilíndrica (processo VLS). A presença de radicais favorece o efeito catalítico, pois a energia de dissociação do carbono, através da reação catalítica, é menor. Um ambiente de plasma, em particular em um plasma de microondas, favorece a formação de radicais e, controlando a concentração de hidrogênio atômico, previne a formação de outras formas sólidas de carbono.



## CAPÍTULO 4

### EMISSÃO DE ELÉTRONS POR EFEITO DE CAMPO

São apresentadas duas formas distintas de se estudar a emissão de elétrons por efeito de campo: 1) sob o aspecto da física do processo e 2) sob o aspecto tecnológico. A visão da tecnologia procura diagnosticar as propriedades necessárias para certas aplicações e se preocupa em medir a eficiência de emissores estipulando critérios comparativos, tais como: densidade de sítios emissores, campo elétrico mínimo necessário para emissão, tempo de vida e estabilidade. No ponto de vista da física, ênfase é dada ao aspecto fenomenológico, sugerindo modelamentos em termos de bandas de energia dos elétrons, dependendo do tipo de material analisado. Neste capítulo, iniciamos com uma revisão da teoria básica de emissão de elétrons por efeito de campo, em particular com a teoria de emissão por metais, de Fowler-Nordheim, e indicando as diferenças de emissão por efeito de campo por materiais semicondutores. Depois, dentro da visão dos aspectos tecnológicos, fazemos uma revisão da literatura sobre a emissão por efeito de campo de CNTs.

#### 4.1 Aspectos Físicos

De forma geral, a emissão de elétrons por efeito de campo pode ser entendida como a emissão de elétrons a partir de um material, o qual está submetido a uma diferença de potencial. Para que altos campos elétricos sejam conseguidos é necessário que a distância entre anodo e catodo seja bem pequena (da ordem de microns) e que a diferença de potencial seja alta. Baixa pressão também é desejável ( $\sim 10^{-6}$  mbar ou menor), para que não haja efeitos de ionização da atmosfera (gás residual) e, conseqüentemente, a presença de descargas em arco.

Quando um material é submetido a campos intensos, a barreira de energia potencial que o elétron precisa vencer para deixar a superfície do material torna-se suficientemente estreita, de forma que existe uma probabilidade finita de tunelamento. Note que os

elétrons não têm que ter energia suficiente para sobrepor a barreira em campos altos. Já que qualquer elétron pode participar do tunelamento envolvido em emissão de alto campo, uma grande quantidade de elétrons está disponível para este processo e, mesmo com uma pequena probabilidade de escapar, pode conduzir a densidades de corrente muito grandes. Na Figura 4.1 temos um diagrama de energia mostrando o efeito de tunelamento.

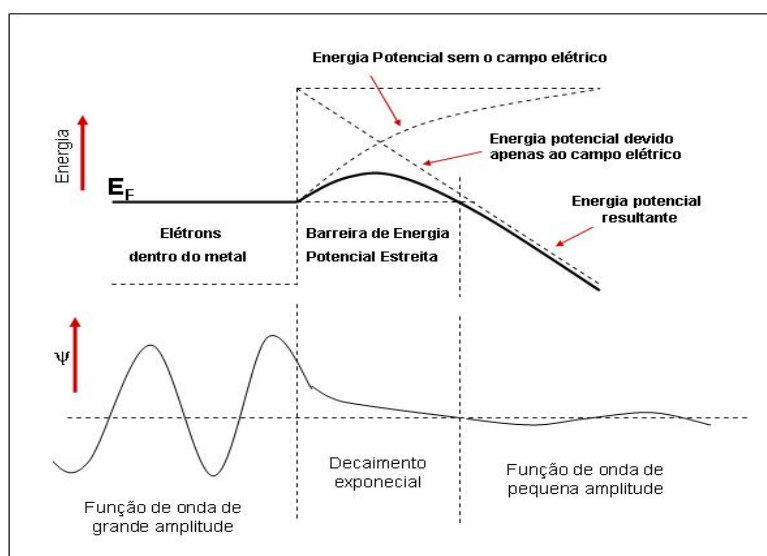


Figura 4.1: Tunelamento de elétrons em campos elétricos muito altos.  
Fonte: Hemenway et al. (1967).

#### 4.1.1 Equação de Fowler-Nordheim

A teoria de emissão de elétrons por efeito de campo tem sido apresentada em muitas versões, a partir da sua primeira versão elementar, escrita por Fowler e Nordheim de 1928 (Fowler & Nordheim, 1928). Ela traduz, conforme já descrito anteriormente, o efeito de tunelamento dos elétrons, sob o efeito de um campo elétrico intenso. Entretanto a formulação comumente usada, especialmente no contexto tecnológico é uma versão a temperatura de zero absoluto, formulada em 1956 por Murphy e Good (Murphy & Good, 1953). A teoria de emissão de elétrons por efeito de campo, considerada por Murphy e Good foi desenvolvida para materiais metálicos e usava as considerações apresentadas a seguir. Que o metal: (a) possuía uma estrutura de banda de

elétrons livres, (b) possuía elétrons obedecendo à estatística de Fermi-Dirac, (c) estava à temperatura de 0K; (d) tinha uma superfície lisa e plana; e (d) possuía uma função trabalho uniforme através da área emissora e independente do campo externo. Assumia também que: (f) havia um campo elétrico uniforme fora da superfície metálica; (g) as interações de troca e correlação entre o elétron emitido e a superfície eram representadas por um potencial imagem clássico; e (h) os coeficientes de penetração na barreira podiam se calculados usando aproximação de Jeffrey-Wentzel-Krammers-Brillouin (JWKB) (Nguyen et al., 1985). A teoria elementar de 1928 desprezava, em primeira aproximação, os efeitos de troca e correlação(g).

A densidade de corrente eletrônica  $J$  pode ser obtida integrando-se a função de probabilidade de transmissão de elétrons através da barreira, multiplicada por uma função de suprimento de elétrons disponíveis dentro de uma faixa de energia. A primeira função também é conhecida em mecânica quântica por coeficiente de transmissão de um elétron por uma barreira de potencial finita e pode ser obtida resolvendo-se a equação de Schrödinger unidimensional com as condições de contorno apropriadas, utilizando a aproximação semi-clássica (Gadzuk et al., 1973). A segunda função nos dá a distribuição da população de elétrons pelos estados energéticos disponíveis, sendo obtida pela distribuição de Fermi-Dirac e pela densidade de estados de elétrons livres em uma caixa. O resultado desse tratamento matemático é uma expressão que nos dá a densidade de corrente de elétrons emitidos  $J$  em função do campo elétrico aplicado. Essa expressão, conhecida por Equação de Fowler-Nordheim.

A equação de Fowler Nordheim (FN) relaciona a densidade de corrente de emissão,  $J$  ( $A/m^2$ ), o campo elétrico na superfície,  $\varepsilon$  (V/m) e a função trabalho do metal  $W$  (eV), como exibido na Eq. 4.1:

$$J = \frac{a\varepsilon^2}{Wt^2(y)} \exp\left(-b \frac{W^{3/2}}{\varepsilon} v(y)\right) \quad A/m^2 \quad (4.1)$$

onde  $a$  e  $b$  são coeficientes constantes e  $y$  se refere ao abaixamento Schottky da barreira da função trabalho e valem:

$$a \equiv e^3 / 8\pi h = 1,541434 \cdot 10^{-6} \text{ AeVV}^{-2}$$

$$b \equiv 4/3(2m_e)^{1/2} / e\hbar = 6,83088 \cdot 10^{-9} \text{ eV}^{-3/2} \text{ Vm}^{-1} \quad (4.2)$$

$$y = \left( 3,79 \times 10^{-4} \left[ \sqrt{\frac{cm}{V}} \text{ eV} \right] \right) \varepsilon^{1/2} / W$$

onde  $e$  é a carga elementar positiva,  $m_e$  é a massa do elétron,  $h$  é a constante de Planck e  $\hbar = h / 2\pi$

O abaixamento e a curvatura da barreira é devido à força imagem sentida por um elétron emitido próximo a superfície metálica. As duas funções  $t^2(y)$  e  $v(y)$ , são funções elípticas calculadas por (Burgess et al., 1953), sem unidade e aproximadas por Spindt (Spindt et al., 1976) para ser:

$$\begin{aligned} t^2(y) &= 1.1 \\ v(y) &= 0,95 - y^2 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Valores para  $y$ ,  $t(y)$  e  $v(y)$  costumam ser determinados como correções para os trabalhos feitos por Nordheim (Fowler & Nordheim, 1928) e estão ilustrados na Figura 4.2 .

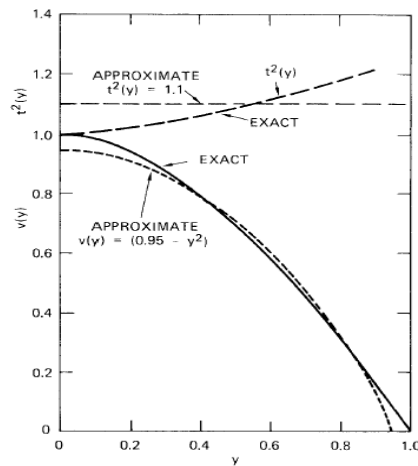


Figura 4.2: Aproximações consideradas por Spindt para  $t^2(y)$  e  $v(y)$ .  
Fonte: Spindt (1976).

Generalizando, podemos chamar  $t^2(y)$  e  $v(y)$  de dois parâmetros de correção  $r$  e  $s$ , de forma que a Eq. 4.1 pode ser reescrita como:

$$I = r\alpha aW^{-1}\varepsilon^2 \exp\left\{-sbW^{3/2} / \varepsilon\right\} \quad (4.4)$$

Chamando  $\alpha aW^{-1}$  de  $R$  e  $bW^{3/2}$  de  $S$ , podemos escrever a Eq.4.4 como:

$$I = rR \varepsilon^2 \exp\left\{sS / \varepsilon\right\} \quad (4.5)$$

Substituindo  $\varepsilon$  por  $\beta V/d$ , teremos então a Eq. 4.5 escrita em termos de  $V$  e levamos em consideração o  $\beta$  (Eq. 4.6), onde  $V$  é a diferença de potencial entre o catodo e o anodo,  $d$  a distância entre eles, e  $\beta$  o fator de aumento de campo elétrico devido a presença de pontas.

$$I = rR \frac{\beta^2 V^2}{d^2} \exp\left\{sS \frac{d}{\beta V}\right\} \quad \text{ou} \quad \frac{I}{V^2} = rR \frac{\beta^2}{d^2} \exp\left\{sSd \frac{1}{\beta V}\right\} \quad (4.6)$$

Aplicando o logaritmo na base  $e$ , podemos então escrever a Eq. 4.6 na forma da equação de uma reta (Eq.4.7):

$$\ln\left\{\frac{I}{V^2}\right\} = \ln\left\{rR \frac{\beta^2}{d^2}\right\} + \frac{sSd}{\beta} \frac{1}{V} \quad (4.7)$$

Ainda rearranjando as constantes, a Eq. 4.7 transforma-se na Eq. 4.8 :

$$\ln\left\{\frac{I}{V^2}\right\} = \ln\{R_c\} + S_c \frac{1}{V} \quad (4.8)$$

A Figura 4.3 ilustra a reta da Eq. 4.8. Este é o Gráfico Fowler – Nordheim (Gráfico FN) que é bastante utilizado para avaliação de dados experimentais.

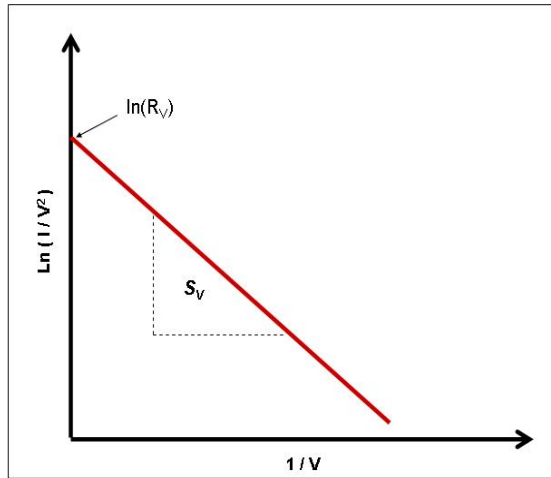


Figura 4.3: Gráfico Fowler-Nordheim.

#### 4.1.2 Estimativa da área de emissão

Através do gráfico  $\ln(I/V^2) \times 1/V$ , pode-se calcular a área de emissão ( $\alpha$ ). Para calculá-la, utiliza-se o seguinte artifício, conforme descrito por Forbes:

$$\alpha = \frac{R_c \cdot S_c^2}{C_2 \Gamma_F} = \frac{rR (sSd)^2}{d^2 C_2 \Gamma_F} = \frac{rs^2 RS^2}{C_2 \Gamma_F} = \frac{rs^2 \cdot \alpha \alpha W^{-1} \cdot b^2 W^{3/2}}{ab^2 \Gamma_F} \quad (4.9),$$

$$\alpha = \frac{\alpha rs^2 W^2}{\Gamma_F} \Rightarrow \Gamma_F \equiv rsW^2$$

onde:

$$C_2 = ab^2 = 7,192489 \cdot 10^{13} \text{ Am}^{-2} \text{ eV}^{-2} \quad (4.10)$$

função  $\Gamma_F$  é chamada de função extração de área e seu valor pode ser obtido através de uma tabela desenvolvida por (Forbes, 1999). Supondo que a função trabalho  $W$  dos nanotubos seja igual à da grafite ( $\sim 5\text{eV}$ ) a aplicação dos dados desta tabela estão

resumidos no gráfico da Figura 4.4, onde a linha contínua é o resultado da regressão linear dos pontos obtidos a partir da tabela de Forbes.

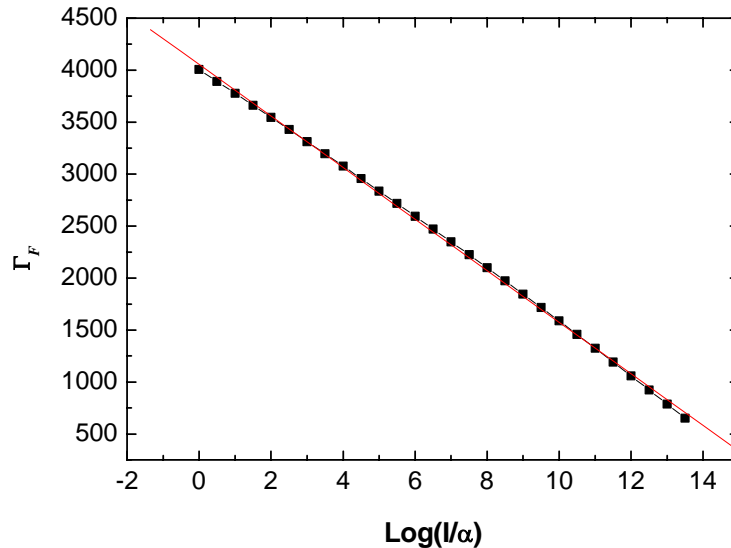


Figura 4.4: Gráfico para determinação da função extração de área.  
Fonte: Forbes (1999)

Para estimar a área emissora através deste gráfico, devem-se seguir os passos seguintes:

Estipular uma densidade de corrente;

- Supor uma área e calcular o  $(I/\alpha)$ ;
- Procurar o valor de  $\Gamma_F$  correspondente no gráfico da Figura 4.4;
- Substituir  $\Gamma_F$  na Eq. 4.9 e calcular  $\alpha$ ;
- Verificar se a área calculada é igual à área suposta inicialmente. Se não for, deve-se interagir e fazer o mesmo teste até que a área calculada seja igual à área suposta.
- Este procedimento será utilizado na análise dos dados experimentais de emissão de elétrons, para obter a área de emissora efetiva, e será apresentado no CAPÍTULO 8.

### 4.1.3 Emissão de elétrons por semicondutores

A teoria de emissão de elétrons por efeito de campo para semicondutores é mais complexa, porque deve levar em consideração os seguintes aspectos: (a) a banda de condução; (b) a banda de valência; (c) as bandas de estado de superfície, se presentes (d) as concentrações de portadores. Além disso, a penetração do campo e a curvatura da banda podem ser modificadas pela presença de estados superficiais; queda de tensão pode ocorrer dentro de um emissor resistivo; o nível de Fermi de estados superficiais pode ser diferente do nível de Fermi dos estados do “*bulk*” próximos à superfície e; é possível que semicondutores de banda larga tenham superfície com eletroafinidade negativa (Forbes, 2001)

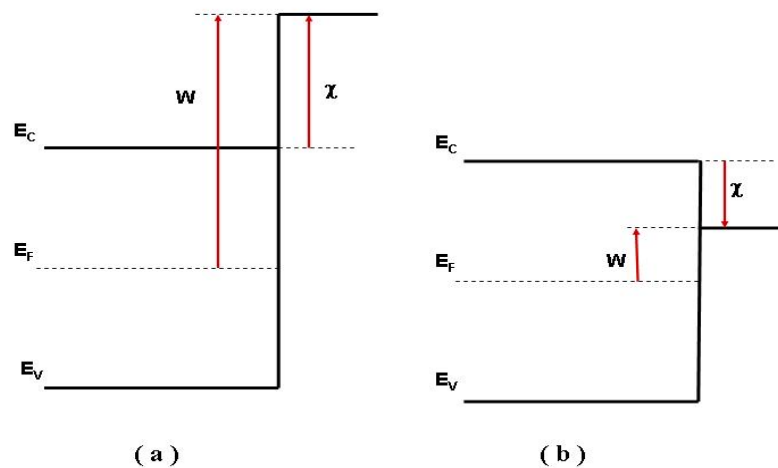


Figura 4.5: Estrutura de bandas de energia de semicondutores, considerando a eletroafinidade: (a) positiva e (b) negativa. Fonte: Forbes (2001).

Na Figura 4.5,  $\chi$  é a eletroafinidade, a qual é definida como o trabalho necessário para remover um elétron da parte inferior da banda de condução ao nível de vácuo e, a função trabalho  $W$  é definida como o trabalho necessário para remover um elétron do nível de Fermi ao nível de energia de vácuo. Nível de vácuo é uma posição fora da



superfície, fora da região das forças imagem. As quantidades  $\chi$  e  $W$  variam com a natureza cristalográfica. Para uma superfície granular com caminhos de diferentes estruturas cristalográficas, os valores de  $\chi$  e  $W$  variam com a posição através da superfície. Por causa do nível de Fermi ser constante através do material em equilíbrio, o nível de vácuo ( $=E_F+W$ ) também varia com a posição.

Adsorbatos sobre a superfície podem criar efeitos de dipolo elétrico. Isto é verdadeiro tanto para superfícies metálicas quanto semicondutoras. A mudança no potencial através da camada de dipolo muda tanto a função trabalho quanto a afinidade eletrônica pela mesma quantia. Um adsorbato eletronegativo ou terminação (como oxigênio) geralmente aumenta a função trabalho e a eletroafinidade. Se a eletroafinidade de uma superfície limpa é pequena (como para alguns planos cristalinos do diamante), então uma terminação eletropositiva pode criar uma superfície com afinidade eletrônica negativa (Forbes, 2001)

Vale ressaltar que todos os parâmetros de correção terão formas diferentes das formas de elétrons livre no metal encontradas na literatura; isto é devido a diferenças na estrutura de banda (e, portanto, no fornecimento de elétrons) e na física da força imagem. Para uma superfície com eletroafinidade negativa (NEA), desde que não existe nenhuma barreira para o elétron escapar da banda de condução, não deve existir o tunelamento. Para as bandas mais baixas (de menor energia), é esperado o tunelamento, ou a injeção de elétrons na banda de condução por processo que ocorram no interior do filme ou na interface entre o filme e o substrato; se este processo de injeção de elétrons envolver o tunelamento, então uma linha reta no gráfico FN também pode ser esperada (Forbes, 2001).

## 4.2 Aspectos tecnológicos

As características primárias que um catodo ideal deve possuir são (Hemenway, 1967):

- a) Emitir elétrons livremente, sem qualquer forma de persuasão, tal como aquecimento ou bombardeamento (os elétrons passariam do catodo para o vácuo tão facilmente quanto passariam de um metal para outro);
- b) Emitir copiosamente, alimentando uma densidade de corrente ilimitada;
- c) A duração da emissão deve ser longa;
- d) Deve emitir elétrons uniformemente e com velocidade praticamente zero.

É claro que catodos reais não possuem nenhuma destas características ideais. Por exemplo, catodos termiônicos devem ser aquecidos a temperaturas da ordem de  $1000^{\circ}\text{C}$  para produzir apreciável emissão de elétron. A esta temperatura a densidade de corrente não é ilimitada, mas ao invés disto é da ordem de amperes por centímetro quadrado. Por causa da necessidade de alta temperatura de operação, alguns dos principais constituintes do catodo evaporam o que leva a sua exaustão e eventualmente o fim da vida do catodo.

A razão para a 4<sup>a</sup> característica de um catodo ideal não é tão óbvia quanto a das outras três. Primeiro, a emissão eletrônica flutua em escala microscópica porque a condição da superfície do catodo varia rapidamente com o tempo. Segundo, elétrons são emitidos com velocidades aleatórias em direções aleatórias relativas à superfície do catodo. Há no mínimo duas razões por que um catodo ideal deveria emitir elétrons uniformemente e viajar a uma velocidade praticamente zero. São elas:

- Flutuações na emissão eletrônica conduzem a correntes com ruído no feixe eletrônico.
- Variações nas velocidades de emissão eletrônica nas direções com que os elétrons deixam a superfície do catodo conduzem a problemas na focalização dos elétrons em um feixe bem definido.
- Materiais para catodos frios têm importantes aplicações, principalmente para substituir os catodos quentes, onde eles não são aconselháveis. Podem ser utilizada como fonte para geradores de microondas, fonte de elétrons para propulsores iônicos, fonte para geração de raios-x, microscópios eletrônicos

ou ainda para a confecção de displays de tela plana (FED, do inglês “*field emission display*”). Protótipos de FED já têm sido produzidos com sucesso e podem conduzir a uma mudança significativa em termos de resolução para a indústria de displays (Ghis et al., 1991; Choi et al., 1999).

Um fato que merece a atenção quando queremos comparar a eficiência de emissores é a interpretação de dados macroscópicos e microscópicos. Deve-se tomar cuidado ao analisar dados de densidade de corrente e valor do campo elétrico porque a geometria da superfície do material pode influenciar enormemente na distribuição de cargas elétricas, devido aos efeitos de ponta. Muitas vezes a área emissora é muito menor do que a área macroscópica e, portanto, a densidade de corrente pode ser muito maior do que a estimada.

A geometria dos equipamentos de caracterização das propriedades de emissão eletrônica também deve ser levada em consideração. Os principais tipos de dispositivos para testes de emissão são tipos diodo ou triodo (Figura 4.6), com configuração de placa paralela ou anodo tipo ponta ou esférico. Um diagrama esquemático da configuração tipo diodo está ilustrado na Figura 4.6(a). Na configuração tipo diodo, uma tensão é aplicada entre anodo e catodo ( $V_a$ ) e a corrente eletrônica ( $I_a$ ) é medida em função de  $V_a$ . Na configuração tipo triodo (Figura 4.6(b)) uma tensão é aplicada ao anodo para atrair os elétrons emitidos, induzidos pela tensão da grade. A corrente de emissão ( $I_a$ ) pode ser medida como função da tensão do anodo ( $V_a$ ) enquanto a tensão da grade ( $V_g$ ) é mantida constante.

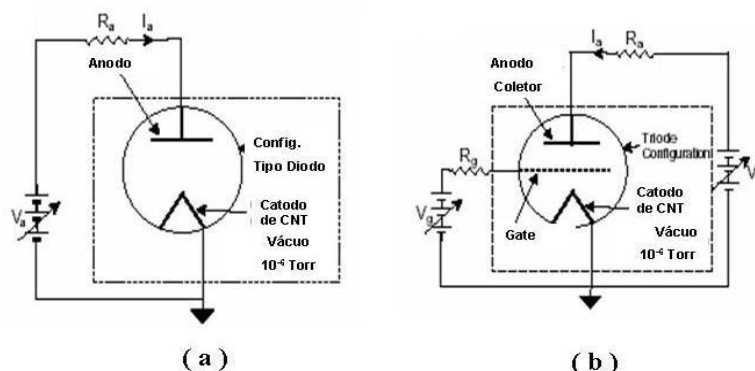


Figura 4.6: Configurações de equipamentos de testes de emissão: (a) tipo diodo e (b) tipo triodo.

Fonte: Wong et al. (2005).

Baseadas na idéia do efeito de ponta, pesquisas sobre catodos frios iniciaram com seriedade entre os anos 60 e 70, quando catodos tipo Spindt (Shoulders, 1961; Spindt, 1968) (Figura 4.7) foram desenvolvidos. Este tipo de catodo é constituído de pontas de molibdênio microfabricadas em configuração tipo triodo. Subseqüentemente, arranjos de micropontas de silício foram fabricados e microtriodos a vácuo de silício foram introduzidos. Este desenvolvimento levou à criação de uma nova área de pesquisa chamada de microeletrônica de vácuo. Os arranjos de micropontas de Mo e de Si foram subseqüentemente desenvolvidos para emissores eletrônicos endereçáveis em uma grande área, os protótipos de FEDs.

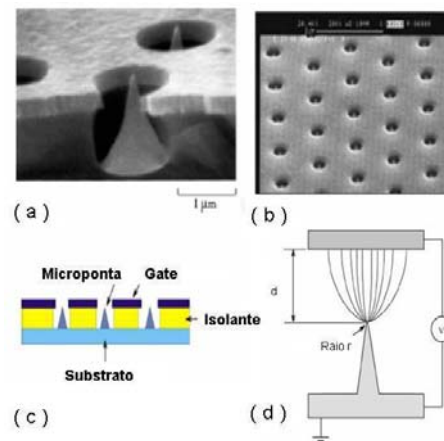


Figura 4.7: Estrutura de micropontas de molibdênio (a, b, c); esquema de campo elétrico em uma ponta (d)  
 Fonte: Xu & Ejaz Huq (2005).

Catodos frios utilizam o aumento de campo local em uma ponta de uma protrusão (ou microponta) para abaixar o limiar de tensão para a emissão de elétrons. Entretanto, a planta e os processos de fabricação são relativamente caros e complicados, os quais utilizam técnicas de litografia óptica convencionais, utilizando luz UV, litografia por feixe de elétrons, litografia holográfica (Xu & Ejaz Huq, 2005) e outras menos convencionais como as que utilizam máscaras de nanoesferas de polímeros (Huang et al., 2002). É possível reduzir o limiar de voltagem se a função trabalho ou afinidade eletrônica de um emissor for mais baixa que a do Mo ou Si. Na busca de materiais e técnicas apropriadas, filmes finos de diamante começaram também a ser usados. Além

de ter uma afinidade eletrônica superficial negativa, os diamantes e materiais relacionados são quimicamente inertes e têm uma alta condutividade e dureza, portanto são ótimos candidatos para a produção de catodos frios. Recentemente, arranjos de micro/nanopontas de diamante e arranjos de micro e nanopontas de Si revestida por DLC (Choi et al.,1996; Yavas et al., 2001). Em (She et al., 2002), os autores têm mostrado propriedades de emissão e robustez muito superiores a arranjos de micro/nanopontas de Mo ou Si.

Desde a descoberta dos nanotubos, muita atenção tem sido voltada a explorar este nanomaterial como catodo frio. Os CNTs podem ter uma razão de aspecto tão alta quanto 1000, o que é equivalente ao aumento do campo na ponta do nanotubo (valor de  $\beta$  na equação de FN, que equivale ao aumento de campo elétrico). Isto fornece uma grande oportunidade para o uso deste material em campos elétricos muito mais baixos. Muitos estudos têm sido realizados em CNTs, principalmente por causa de sua capacidade de crescerem alinhados perpendicularmente à superfície, em forma de torres. Estes resultados demonstraram uma oportunidade real de produzir arranjos de nanotubos alinhados endereçáveis, o que é uma estrutura essencial para aplicações de microeletrônica de vácuo.

### **4.3 Emissão de elétrons a partir de nanotubos de carbono**

A caracterização de emissão dos CNTs envolve o uso de várias técnicas analíticas, incluindo técnicas de imageamento com anodo transparente, microscopia de emissão eletrônica por efeito de campo, espectrometria da energia dos elétrons por emissão de campo e sonda anodo dentro de um microscópio eletrônico de varredura.

A Tabela 4.1 lista alguns importantes dados típicos relatados por alguns autores sobre as propriedades de emissão de CNTs.

TABELA 4.1: Propriedades típicas de emissão e valores máximos reportados na literatura.

Fonte: Xu & Ejaz Huq (2005).

Parâmetro	Típico	Melhor
Densidade de corrente de filmes de CNT	100mA/cm <sup>2</sup> a 1 A/cm <sup>2</sup>	3 A/cm <sup>2</sup>
Densidade de corrente um único CNT	10 <sup>5</sup>	10 <sup>7</sup>
<i>Turn-on field</i> (V/μm)	1.0	0,6
<i>Threshold</i> (V/μm)	6	5
Densidade de sítios de emissão (cm <sup>-2</sup> )	10 <sup>5</sup>	10 <sup>8</sup>

**Obs.:** O “*turn-on field*” é o campo elétrico necessário para obtenção de uma densidade de corrente de emissão de 10 μA/cm<sup>2</sup> e o “*threshold field*” é o campo necessário para obtenção de densidade de corrente de 10mA/cm<sup>2</sup>

O “*turn-on field*” medido para os nanotubos é muito baixo e isto certamente tem origem na forma dos tubos, os quais conduzem a um grande aumento do campo por fatores geométricos. A influência das propriedades estruturais dos tubos sobre a emissão não foi esclarecida completamente até o momento. Este tópico é complicado pelo fato de que as propriedades físicas e químicas são profundamente modificadas pelas etapas de preparação e purificação do nanotubos. Sua curva característica  $I \times V$  pode ser afetada por vários parâmetros, tais como: tipo de nanotubo envolvido, estrutura de emissão da ponta, o estado químico da superfície, a densidade de CNTs em um filme e até as condições de trabalho, ou seja, os fatores ambientais nas condições de vácuo. Apesar das dificuldades, são apresentados aqui os principais modelos propostos para a emissão de campo de CNTs (Gröning et al., 2003).

Alguns autores registraram que a curva característica  $I \times V$  segue a lei de FN (uma reta), pelo menos em certo intervalo de corrente, de onde concluíram que CNTs se comportam como emissores metálicos.

Rinzler et al (Rinzler et al., 1995) interpretaram que a maior eficiência na emissão pode ser conseguida com MWCNTs com as pontas abertas. Obraztsov et al (Obraztov et al.,

1999) propuseram que nas camadas de grafite com formas encurvadas em pontas abertas dos nanotubos, os átomos de carbono mostram ligações atômicas tipo  $sp^3$  ao invés da configuração  $sp^2$  típica de grafeno. Esta mudança na coordenação diminuiria a altura da barreira de potencial e explicaria as funções trabalho baixas que os autores estimam dos gráficos FN.

Em (Bonard et al., 2001), concluiu-se que os elétrons são emitidos dos níveis de energia muito bem definidos devido a estados localizados na ponta fechada dos tubos. A luminescência induzida pela emissão eletrônica poderia surgir de transições radiativas entre dois níveis participantes da emissão de campo.

Os elétrons de condução são os responsáveis pela emissão, e o comportamento deles é descrito pela estatística de Fermi-Dirac. A função trabalho  $W$  corresponde à diferença entre o nível de Fermi e o topo da barreira da superfície. Acima do nível de Fermi a probabilidade de tunelamento aumenta, mas a densidade de estados decresce muito rapidamente. Abaixo do nível de Fermi a densidade de estados (DOS, do inglês “*Density of State*”) aumenta levemente, mas a probabilidade de tunelamento decresce fortemente. Estas considerações refletem diretamente na forma da distribuição de energia dos elétrons (FEED, do inglês “*field emission electron distribution*”) preditos pela teoria de FN. Os picos FEED ao redor do nível de Fermi possuem uma cauda exponencial que depende da temperatura dos elétrons e da inclinação da barreira de tunelamento. Qualquer desvio das formas metálicas é devido a adsorbatos ou a densidade de estados não-metálicos. A FEED pode ser, portanto, usada para obter informações sobre a DOS dos elétrons de emissão assim como determinar a função trabalho. A largura a meia altura (FWHM), dos FEED para metais é tipicamente 0,45 eV. Medidas em nanotubos mostraram que a FEED é bem mais estreita e a presença de picos adicionais sugerem que a emissão seja mais complicada do que para emissores metálicos. A medida da FEED foi primeiramente realizada por (Heer et al, 1997), onde um pico estreito de 0,21 eV em filmes de MWCNTs foi observado. Espectros consistindo de muitos picos também foram observados. Além disso, o fato de ser analisado um conjunto de nanotubos, também, pode dificultar a interpretação: múltiplos picos poderiam surgir de um único tubo (o que apontaria para densidade de estados não-

metálicos) ou de vários tubos (tendo diferentes quedas de tensão através dos tubos ou nos contatos, ou a DOS não metálica localizada a diferentes posições em relação ao nível de Fermi). A forma das FEED mostra uma largura de banda (FWHM) de 0,2 a 0,4 eV (Figura 4.8 (a)).

Fransen et al (Fransen et al., 1999) observaram dois tipos de comportamento de emissores de MWCNTs individuais. Alguns espectros mostraram picos com FWHM de 0,3 eV, que deslocava com o campo aplicado. Estes deslocamentos de picos são devidos à queda de tensão na área de contato entre o tubo e o suporte ou à penetração do campo no tubo. Outros espectros foram compostos por vários picos com FWHM de ~0,15 eV e que não deslocavam com a tensão. A pequena FWHM foi atribuída à presença de estados ressonantes na DOS nas pontas fechadas dos tubos.

Dean et al. (Dean et al., 1999) detectaram um pico localizado no nível de Fermi de um SWCNT individual a temperatura ambiente, consistente com estados metálicos, localizados ou de adsorbatos (Figura 4.8 (b)) na energia de Fermi. Nenhum deslocamento de pico foi observado com a variação da tensão aplicada. Um decréscimo na corrente emitida com um aumento no sinal FEED ocorreu quando a temperatura foi aumentada para 600°C. Além disso, o aumento na temperatura resultou no aparecimento de picos adicionais no espectro acima da energia de Fermi. Desde que a FEED é uma convolução entre uma DOS eletrônica e a barreira de tunelamento, concluiu-se que estados de tunelamento estão presentes acima do nível de Fermi em SWCNTs limpos.

Em (Loavall et al., 2000), os autores detectaram picos na cauda de baixa energia do espectro de FEED de um SWCNT a temperatura ambiente. Pequenos ombros localizados a 0,64 e 10,05eV abaixo da energia de Fermi foram atribuídos a singularidades na densidade de estado dos SWCNTs (Figura 4.8 (c)) (Saito et al., 1992; Wildoer et al., 1998).

Em (Bonard et al., 2002), foi afirmado que a corrente medida no processo de emissão vem apenas de CNTs com o fator de aumento de campo ( $\beta$ ) de no mínimo 8 vezes mais do que aqueles da população média de CNT. Além disso, sabe-se que o condicionamento dos CNTs pode modificar as curvas característica I-V. O



condicionamento pode ser feito por um processo de auto-aquecimento dos CNTs, pelo fato das correntes de emissão estarem na faixa de microamperes (Purcell et al., 2001). Em (Dean et al., 1999), usou-se aquecimento externo para limpeza de CNT. Acredita-se que ambos os métodos podem limpar os adsorbatos sobre a superfície. Os efeitos de aquecimento sobre curvas característica  $I \times V$  incluem (a) estabilização da emissão e (b) aumento de ambos os campos de “*turn-on e de threshold*” (Xu et al., 2001)

Alguns autores têm relatado sobre um desvio das previsões do comportamento FN de filmes de nanotubos em regiões de altos campos e têm atribuído isso a diferentes origens. Em (Bonard et al., 1998) foi sugerido que a não-linearidade dos gráficos FN ocorre devido à presença de densidades de estado não-metálicas na ponta dos tubos. Já em (Xu et al., 2001), os autores atribuíram ao efeito de carga espacial resultante da colisão e ionização de moléculas do gás residual pelos elétrons emitidos.

É desejável que nos filmes, os nanotubos cresçam todos alinhados na direção ortogonal à superfície. Entretanto, filmes com alinhamento, possuem densidade de nanotubos mais altas, o que pode promover o efeito de “*screening*” (*blindagem*), ou seja, a minimização do aumento de campo ( $\beta$ ) resultante da alta razão de aspecto dos CNTs. Para evitar o efeito de “*screening*”, a separação entre dois nanotubos vizinhos deveria ser 2 vezes o seu comprimento (Wei et al., 2001) Um artifício que tem se mostrado útil para minimizar o efeito de “*screening*”, caso não estejam disponíveis técnicas litográficas, é crescer “*bundles*” de nanotubos em forma de cone.

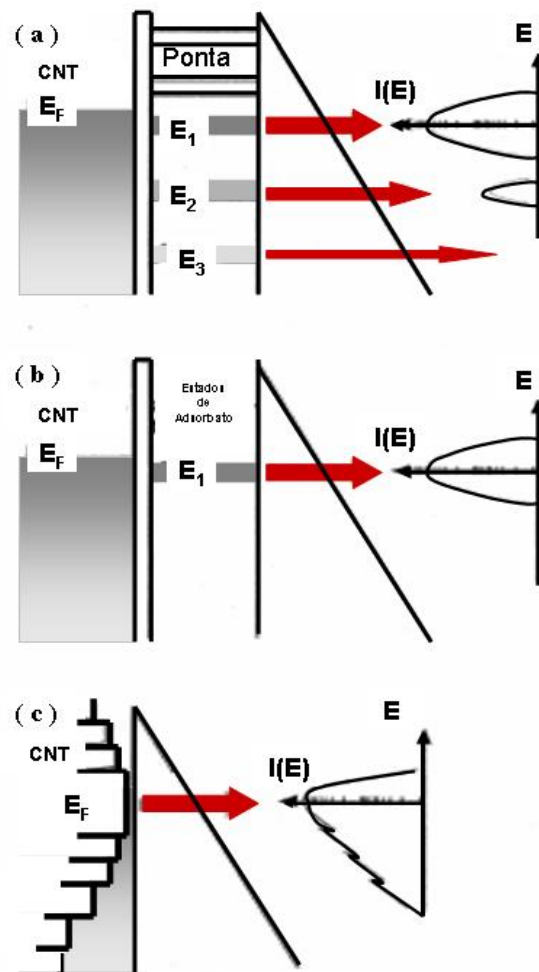


Figura 4.8: Modelos para emissão de campo de nanotubos, mostrando as bandas de energia em diferentes partes do nanotubos, a barreira de potencial e a correspondente FEED. (a) emissão através de bandas de energia correspondente estados eletrônicos localizados na ponta fechada do tubo, (b) tunelamento ressonante do adsorbato, (c) emissão de DOS típica de SWCNT metálico.

Fonte: Bonard (2001)

Para melhorar as propriedades de emissão, alguns autores (Yu et al., 2004; Ahan et al., 2004) têm incluído tratamentos por plasma de RF, utilizando tanto gases reativos ( $H_2$  e  $NH_3$ ) como não reativos (Ar). Gases reativos, além de poderem provocar corrosão da

estrutura tubular, ajudam na incorporação de - H, gerando terminações CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> no filme, o que contribui para mudanças na eletroafinidade.

Problemas podem surgir durante a análise das propriedades de emissão de elétrons. Para MWCNTs um encurtamento do tempo de emissão e danos nas camadas externas dos nanotubos devido a altas correntes tem sido observado. Em (Bonard et al., 2003), os autores atribuíram essas falhas a altas corrente, que geraram evaporação local devido ao aquecimento resistivo. A degradação também pode ser atribuída a falhas mecânicas devido ao campo elétrico, ou seja, os nanotubos podem ser arrancados dos substratos ou rompidos devido à força elétrica. Além disso, a inclusão de camadas isolantes entre o substrato e os nanotubos também pode limitar a corrente de emissão.

Resumindo, o principal aspecto da emissão por efeito de campo por CNTs é o baixo campo elétrico de emissão, aproximando-se do item (a) das exigências de um emissor ideal. Este baixo campo elétrico de emissão indica ou uma função trabalho muito baixa, ou um grande fator de aumento de campo. O maior consenso é considerar a função trabalho igual à da grafite e dar todo o crédito ao fator de aumento do campo elétrico, devido à grande razão de aspecto dos CNTs. Apesar do baixo campo elétrico de emissão e alguns autores terem relatado altas densidades de corrente de até A/cm<sup>2</sup>, na verdade a maioria dos experimentos mostram correntes máximas bem menores, na ordem de dezenas de mA/cm<sup>2</sup> e, mesmo assim, com baixa estabilidade, ou seja, o emissor se deteriora com o tempo, com a queda da corrente de emissão para um mesmo campo elétrico aplicado. Estabilidade de emissão é normalmente obtida para densidades de corrente bem menores, da ordem de centenas de  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Estes dois aspectos mostram que os CNTs estão longe de atender as exigências (b) e (c) para um emissor ideal. Ainda, os resultados de FEED mostram que a distribuição de energia dos elétrons emitidos é bastante complexa e certamente não atende a exigência (d) para um emissor ideal.

Apesar das limitações observadas na literatura para o uso de CNTs como emissores de efeito de campo, a sua aplicabilidade é plenamente viável. Basta encontrar as condições ótimas para operação do dispositivo emissor.



## CAPÍTULO 5

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 5.1 Deposição de Nanotubos de Carbono

##### 5.1.1 O Reator de microondas

A deposição dos nanotubos foi realizada em reator de plasma de microondas, o qual foi viabilizado durante o projeto FAPESP PROCESSO. Nº 97/07128-8. O propósito inicial de uso era operar com gases halogenados, por esse motivo foi construído em alumínio anodizado, com uma cavidade ressonante cilíndrica  $TM_{01x}$ , de diâmetro interno de 108 mm e com um magnetron de forno de cozinha, o qual permitia uma potência de microondas máxima de 1,5 kW.

Um esquema do conjunto do reator de microondas de alumínio anodizado pode ser visto na Figura 5.1.

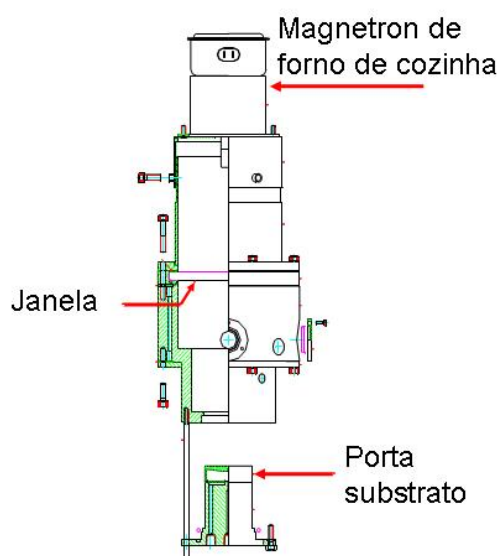


Figura 5.1: Uma vista do desenho de conjunto do reator de microondas de alumínio anodizado.

Algumas adaptações foram feitas para um gerador de microondas (2,45GHz) de 6kW, marca SAIREM, modelo GMP 60KSM, poder ser acoplado, como mostrado na fotografia da Figura 5.2 .



Figura 5.2: O reator de microondas: 1) gerador de microondas; 2) acoplador do guia de onda retangular para a cavidade cilíndrica; 3) câmara; 4) sistema de vácuo e 5) sistema de aquecimento.

O gerador de microondas é mostrado à direita nesta fotografia, no alto do suporte. Dele parte um guia de onda com um sintonizador de 3 pinos, um acoplador do guia retangular para a cavidade cilíndrica e um curto-circuito móvel. O acoplamento para a cavidade cilíndrica é feito através de uma antena em uma estrutura coaxial. Este acoplador tem ajustes da posição da antena e da posição do curto-circuito da estrutura coaxial, o que oferece amplas possibilidades de casamento de impedância com a cavidade do reator.

Conectada ao reator, está uma bomba de vácuo mecânica da Edwards, sendo o controle de pressão no reator feito através de um sensor tipo Barocel, também da Edwards. A entrada de gases é monitorada por um controlador de fluxo de massa MKS-247C. Vale ressaltar que existem janelas de quartzo na altura do porta-amostra que permite a observação da amostra e do plasma.

Adaptações também foram feitas para melhor controle da temperatura de deposição. Assim, optamos por construir um novo porta-substrato com sistema de aquecimento, conforme mostrado na Figura 5.3.

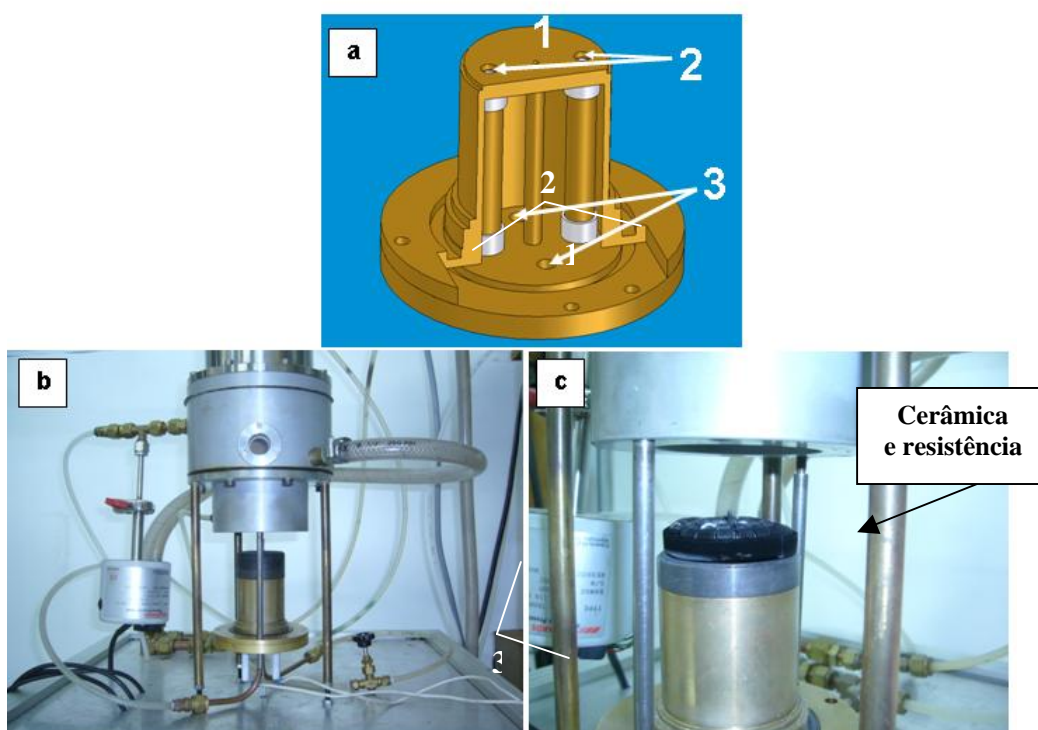


Figura 5.3: (a)Esquema do porta-substrato com sistema de aquecimento e refrigeração, mostrando as entradas para: 1) termopar, 2) eletrodos, 3) água; (b)detalhe da câmara com porta substrato encaixado; (c) detalhe do sistema de aquecimento , mostrando resistência de Ni-Cr envolvida por cerâmica.

O esquema da Figura 5.3(a) é uma ilustração tridimensional, em corte, do porta-substrato projetado. A Figura 5.3 (b) é uma foto do porta-substrato montado na câmara de deposição. Uma peça cerâmica (Figura 5.3(c)) serve de suporte para uma resistência elétrica. A resistência foi confeccionada com um fio de níquel-cromo cuja resistividade

era de 5,3 ohms/m, enrolado em forma helicoidal, envolvido em miçangas cerâmicas de alumina, moldado em forma de espiral. Uma peça de molibdênio também foi incorporada à parte superior do porta-substrato, para permitir um aquecimento rápido e uniforme. A peça cerâmica fica entre a parte de latão e a parte de molibdênio e é responsável também pelo isolamento elétrico da resistência.

### **5.1.2 Processo de Deposição**

O processo de deposição de filmes de CNTs por técnicas de CVD se dá pela preparação da superfície de um substrato com uma camada intermediária (com função de barreira de difusão), um catalisador metálico nanoparticulado e a inserção das amostras em atmosferas contendo gases de hidrocarbonetos a temperaturas elevadas.

Em nosso caso, utilizamos:

- 3 tipos de substrato: silício, quartzo e titânio.
- 2 tipos de barreira de difusão: filmes de SiO<sub>2</sub> e de TiN
- 2 tipos de catalisador: a) filme de Ni, obtido por uma evaporadora por feixe de elétrons (e-beam) da Edwards, modelo EB3-AUTO306; b) filmes de nitrato férrico em solução etanólica, depositados por “dip coating” ou “spin coating”

As deposições foram realizadas utilizando misturas gasosas de N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>, com temperaturas entre 700 e 800°C, potência do plasma de 800W e pressão de trabalho entre 20 e 30 Torr. Os principais estudos efetuados foram:

- a) Estudo das condições de plasma - variação da concentração de hidrogênio na mistura gasosa, temperatura e tempo de deposição.
- b) Estudo da morfologia do filme, utilizando espectroscopia Raman e microscopia eletrônica, avaliando:
  - Efeito da variação da espessura do filme catalisador de Ni (3-20nm);
  - Efeito da concentração da solução de nitrato férrico em etanol;
  - Efeito da variação da viscosidade da solução de nitrato férrico;



- Efeito da variação da rugosidade do substrato de Ti para o crescimento com solução de nitrato férrico;
- Crescimento de nanotubos em padrões gerados por laser.

Um esquema do processo de deposição pode ser visto na Figura 5.4.

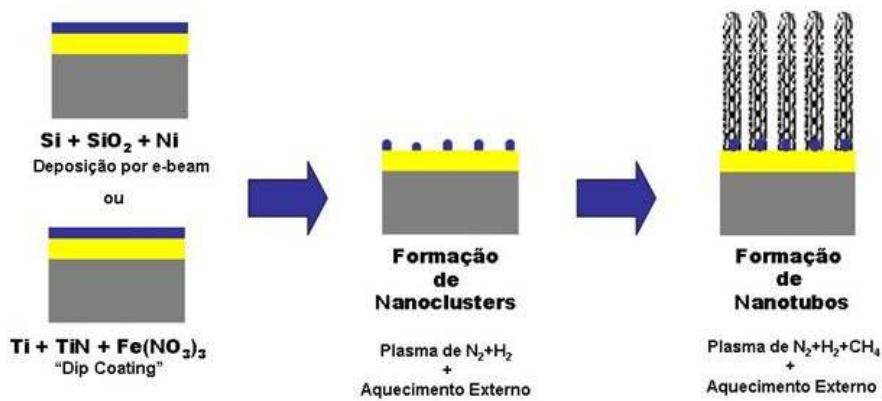


Figura 5.4: Esquema do processo de deposição.

De uma forma geral, os nanotubos foram obtidos em grandes quantidades, alinhados sobre o substrato, independente do substrato, da barreira de difusão e do tipo de catalisador. A principal diferença obtida foi com relação ao tipo de catalisador: com o catalisador de níquel sobre silício o crescimento dos nanotubos perdurava apenas cerca de 1 a 2 minutos, atingindo de 10 a 20 microns de comprimento, a partir de quando o filme de nanotubos era completa e rapidamente erodido; com o catalisador de nitrato férrico sobre titânio o crescimento podia se estender por muito tempo e, crescimentos de até 30 min. foram realizados.

## **5.2 Equipamentos de Caracterização**

### **5.2.1 Microscópios Eletrônicos**

Para este trabalho utilizamos quatro microscópios eletrônicos de varredura, sendo três deles de fonte termiônica e um com fonte eletrostática, de alta resolução. São eles, respectivamente: Jeol JMS 53 (INPE), LEO 440 (INPE), Jeol JSM 5900LV(LNLS) e Jeol JSM 6330F (LNLS).

Os microscópios de transmissão utilizados neste trabalho foram: Hitachi HG000-NA, da Universidade de Aveiro - Portugal e um microscópio de transmissão de alta resolução (HRTEM, do inglês "*High Resolution Transmission Electron Microscope*"), marca JEM modelo 3010 URP, do LNLS – Campinas. Vale ressaltar que, para visualizar os nanotubos em microscópio de transmissão, os mesmos precisam ser retirados dos substratos e colocados sobre grades de cobre com filme de carbono, conhecidas como "*Holey Carbon*". Para remover os nanotubos, uma raspagem sobre o substrato é feita, e eles são mergulhados em álcool isopropílico, seguido de um banho de ultrassom. Embora a finalidade do ultrassom seja dispersá-los de uma forma uniforme no álcool, isso não acontece em um intervalo de tempo curto. O que geralmente se faz nesses casos é, por intermédio de uma seringa, tentar pegar a solução de nanotubos sobrenadante, o que garante que os tubos não estejam tão aglomerados, e despejá-la sobre a grade.

### **5.2.2 Espectrômetros Raman**

Três espectrômetros Raman foram utilizados: a) um micro Raman Renishaw, modelo 2000, com laser de argônio (514,5 nm); b) um sistema montado, composto de um laser Ti-Safira, sintonizado a 785 nm (Spectra Physics 3900s), bombeado por um laser de Argônio (Spectra Physics 2017 a 514,5 nm) e c) um espectrômetro por transformada de Fourier (FT-Raman) da Bruker/RF100 com laser de Nd:YAG (1064 nm).

### 5.2.3 Sistema para medida de corrente eletrônica por emissão de campo

Para medir as propriedades de emissão eletrônica por efeito de campo utilizamos dois equipamentos equivalentes, sendo um do Laboratório de Plasma - LAP (INPE) e outro construído em nosso Laboratório. Estes equipamentos possuem configuração de diodo de placas paralelas, com distância anodo-catodo em torno de  $100\mu\text{m}$ , e a pressão mantida entre  $10^{-5}$  e  $10^{-6}$  Torr. Uma fonte DC de 1kV, Tectrol modelo TCH 1000-2000BR1A, foi utilizada para geração do campo elétrico. Um resistor de “*balast*” de  $10\text{ k}\Omega$  foi inserido para proteção dos filmes e do equipamento. As medidas de corrente foram realizadas utilizando um eletrômetro da Keithley Instruments 602. Um esquema dos equipamentos está na Figura 5.5 .

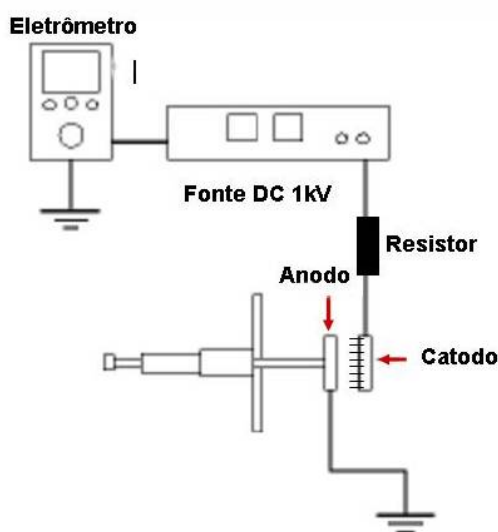


Figura 5.5: Esquema do equipamento de medidas de emissão.

Na Figura 5.6 e na Figura 5.7 temos um esquema detalhado dos dois dispositivos de medida de emissão, o do LAP/INPE e o construído no nosso laboratório. O dispositivo do LAP/INPE é acoplado a um micrômetro para ajuste da distância entre o catodo e o anodo, enquanto o outro é mais simples, com distância entre anodo e catodo fixa.

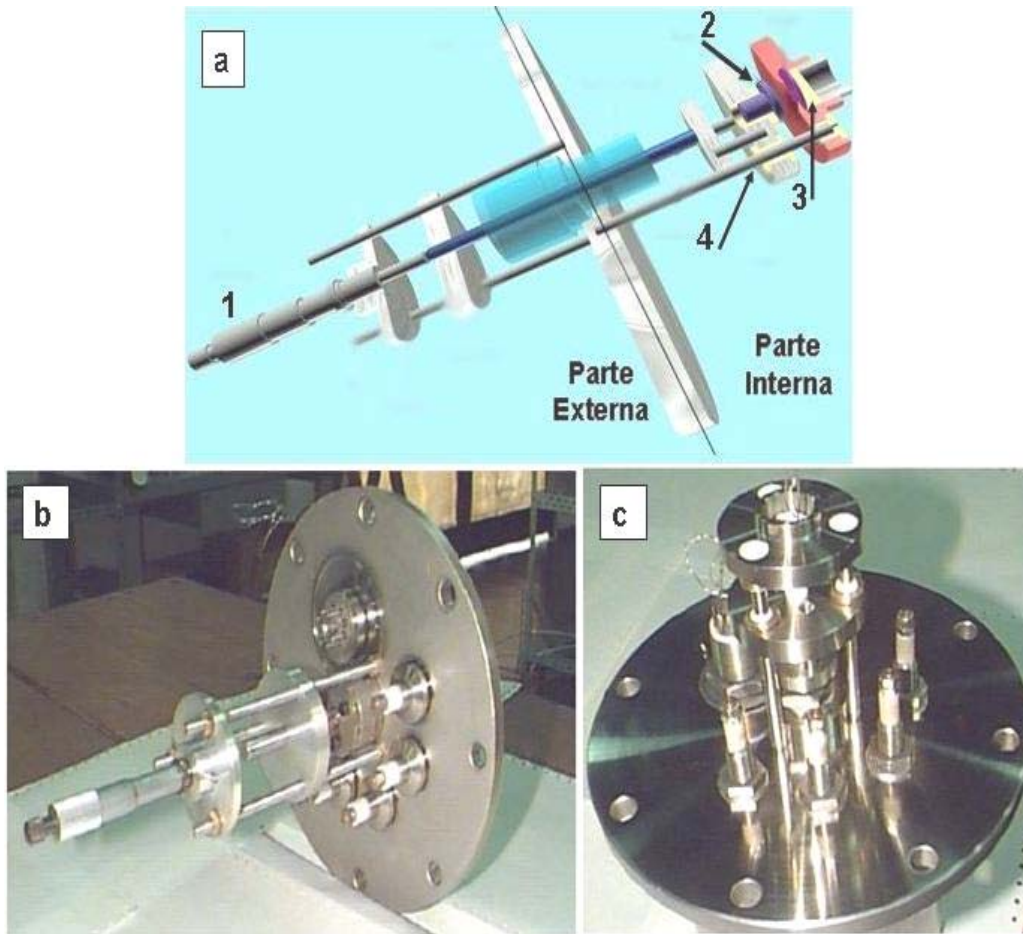


Figura 5.6: Equipamento construído no LAP (a) esquema, mostrando a parte externa e interna a câmara de vácuo, onde vê-se em 1) o micrômetro regulador da distância catodo-anodo, 2) o anodo, 3) catodo e 4) o isolante; (b) foto da parte externa ; (c) foto da parte interna

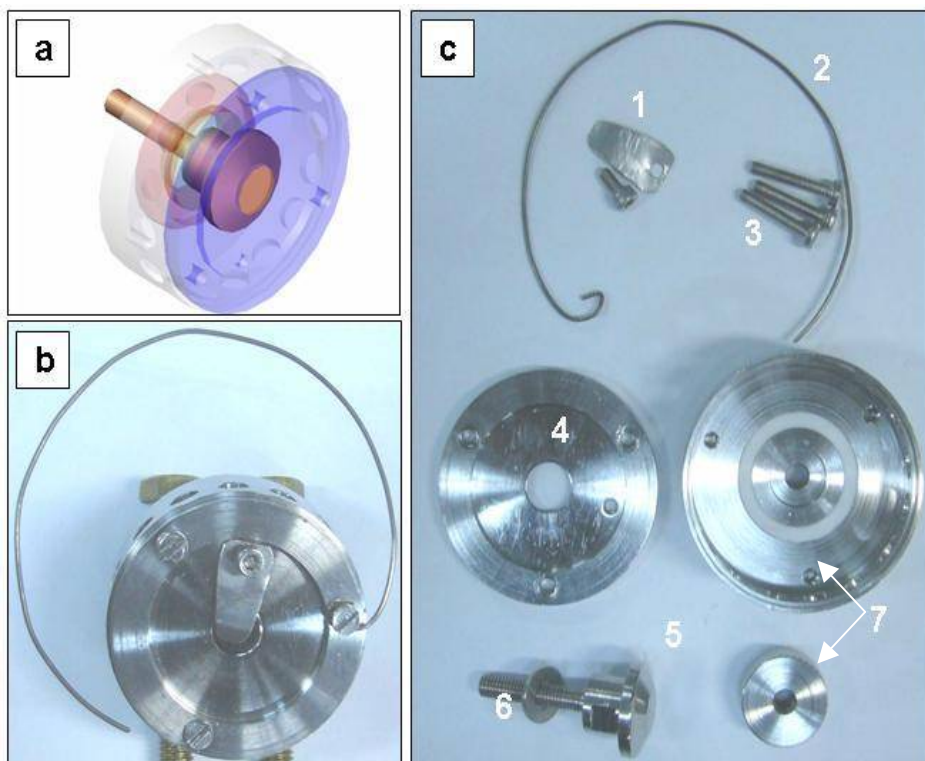


Figura 5.7: Equipamento construído em nosso laboratório: (a) esquema do dispositivo; (b) foto; (c) detalhes do dispositivo: 1) presilha da amostra, 2) aterramento, 3) parafusos para fixação, 4) suporte da amostra (catodo) com área de teste com 1 cm de diâmetro, 5) anodo , 6) regulador de espaçamento entre anodo e catodo, 7) peças para isolamento entre anodo e catodo (a parte branca é feita de teflon).



## CAPÍTULO 6

### RESULTADOS - Microscopia Eletrônica de Varredura

Para efeitos de organização, os estudos estão agrupados de acordo com o tipo de substrato utilizado.

#### 6.1 Substratos de Si Polido /Quartzo

Nesta seção foram utilizados substratos de Si polido, os quais passaram por uma limpeza química com ácido sulfúrico e ácido fluorídrico para remoção de camadas de óxido nativo. A seguir apresentamos os estudos realizados com este tipo de substrato.

##### 6.1.1 Efeito da concentração de hidrogênio, do tempo de pré-tratamento e de deposição.

O substrato de Si polido e limpo foi recoberto com uma camada de 50nm de SiO<sub>2</sub> (ou Ti), como barreira de difusão, e pelo filme catalisador de Ni, com espessura controlada. Neste estudo, procurou-se verificar a morfologia do filme crescido, dependendo da concentração de hidrogênio na mistura gasosa. Procurou-se também avaliar o tempo de formação das nanopartículas e o tempo máximo de crescimento para que os efeitos de erosão do filme não fossem significativos. Para tanto foram utilizados os seguintes parâmetros de plasma:

##### a) Pré-tratamento:

- Gases: N<sub>2</sub>: 10 sccm e H<sub>2</sub>: 90 sccm/60sccm/30 sccm
- Pressão de trabalho: 20 Torr
- Potência de Microondas: 800 W
- Tempo: 5 e 10 min
- Temperatura: ~750 °C

## 2) Deposição:

- Gases: N<sub>2</sub>: 10 sccm; H<sub>2</sub>: 90 sccm/60sccm/30 sccm; CH<sub>4</sub>: 14sccm
- Pressão de trabalho: 20-30Torr
- Potência de Microondas: 800 W
- Tempo: 1-10 min
- Temperatura: 790°C

Um breve estudo do tempo de formação das nanopartículas foi efetuado para os filmes de Ni de 5 e 10 nm de espessura, com tempos de pré-tratamento de 5 e 10 min (Figura 6.1).

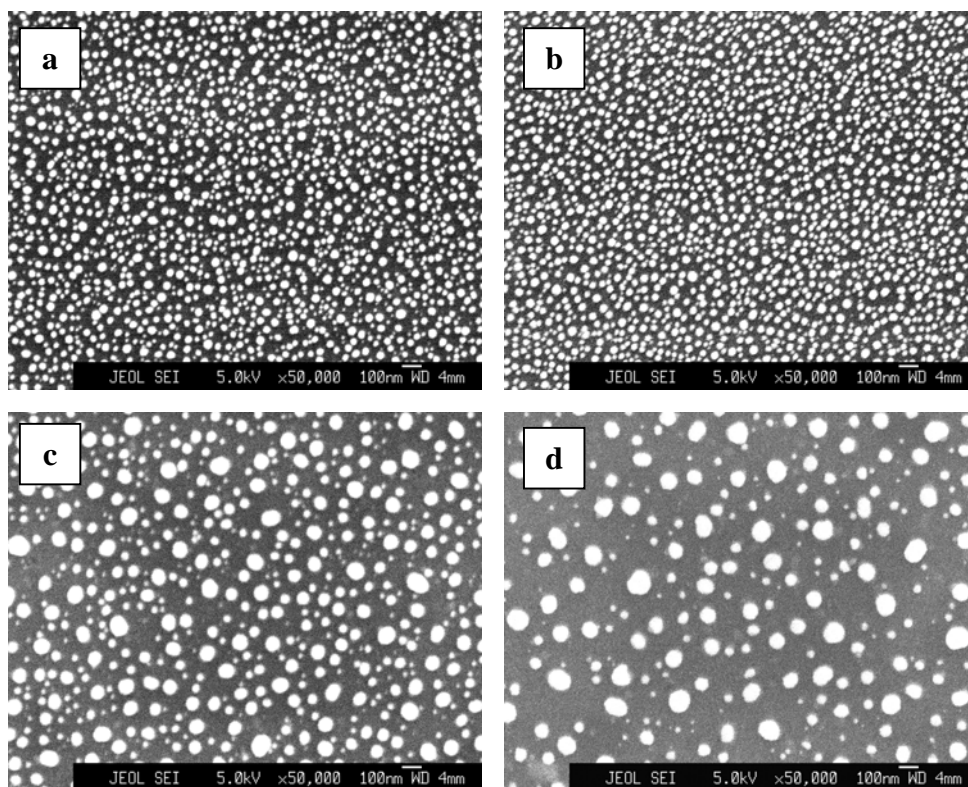


Figura 6.1: Microscopia Eletrônica de Varredura de amostras com: (a) camada de Ni de 5nm tratada durante 5min, (b)camada de Ni de 5nm tratada durante 10 min, (c) camada de Ni de 10nm tratada durante 5min e (d) camada de Ni de 10nm tratada durante 10min.

Com as imagens da Figura 6.1, percebe-se um suave aumento na uniformidade do diâmetro dos aglomerados quando o tempo de tratamento foi de 10 min (b-d),



comparando com o de 5 min (a-c). Em (Moshkalyov et al., 2004), os autores observaram algo semelhante com imagens de microscopia de força atômica. Os aglomerados devem possuir certa mobilidade sobre a superfície de SiO<sub>2</sub>, durante o tratamento que, com o aumento do intervalo de tratamento, os mesmos tendem a se juntar. As imagens da Figura 6.1(c-d) podem mostrar, de uma forma mais nítida, o efeito da mobilidade (Zhu et al., 2001); os aglomerados ficam visivelmente maiores para o tempo de tratamento de 10min. Para as amostras com camada de Ni de 5nm, a diferença das dimensões das nanopartículas não é tão evidente com o aumento do tempo e, para as amostras de 10nm, as nanopartículas se tornam maiores. Sendo assim, julgamos mais viável estudar a morfologia de nanotubos crescidos sobre filmes de níquel submetidos ao pré-tratamento durante 5 min.

As Figuras 6.2(a-b) ilustram o aspecto típico das amostras conseguidas nas condições com 90 sccm e 60 sccm de H<sub>2</sub>, com filme de Ni de 5 nm de espessura e tempo de pré-tratamento de 5 min.

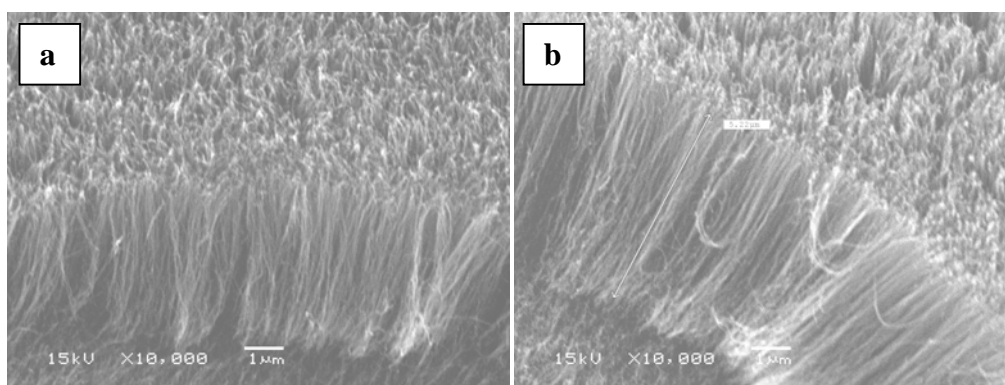


Figura 6.2: Amostras de nanotubos de carbono obtidas: (a) 90sccm de H<sub>2</sub> e (b) 60sccm de H<sub>2</sub>, sobre filme de Ni de 5nm, a um tempo de pré-tratamento de 5min e de deposição, de 2 min

Basicamente não houve diferença em mudar o fluxo de hidrogênio de 90 sccm para 60sccm, mas em 30 sccm o plasma adquire muita instabilidade, dificultando o crescimento. Os nanotubos produzidos tanto com 90 sccm quanto 60 sccm de hidrogênio com temperatura em torno de 790°C são altamente alinhados.

Apesar dos nanotubos produzidos sobre a camada de níquel de 10nm possuírem menos uniformidade quanto aos diâmetros dos tubos, há uma vantagem para caracterizá-los: os tubos são mais grossos e, portanto, mais fáceis de serem visualizados pelo microscópio. A análise das imagens da Figura 6.3 mostra filmes de CNTs crescidos sobre camada de níquel de 10nm, as quais revelaram importantes aspectos da morfologia dos tubos e do seu processo de crescimento. Na Figura 6.3(a), pode-se notar que, apesar do aparente alinhamento visto por ampliações menores, os tubos crescem perpendiculares ao substrato, mas não são totalmente retos, apresentando muitas curvas que acabam por entrelaçá-los uns com os outros. Na Figura 6.3(b) está um detalhe da superfície dos tubos, mostrando que não são completamente lisos e alguns deles apresentam uma estrutura similar a uma trança. Na Figura 6.3(c), tentou-se identificar a presença das partículas de níquel presas ao substrato. Os pontos mais claros podem ser um indicativo das mesmas já que o níquel é um elemento com peso atômico mais elevado que o carbono. A Figura 6.3(d) é uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão, mostrando detalhes da estrutura interna tipo bambu.

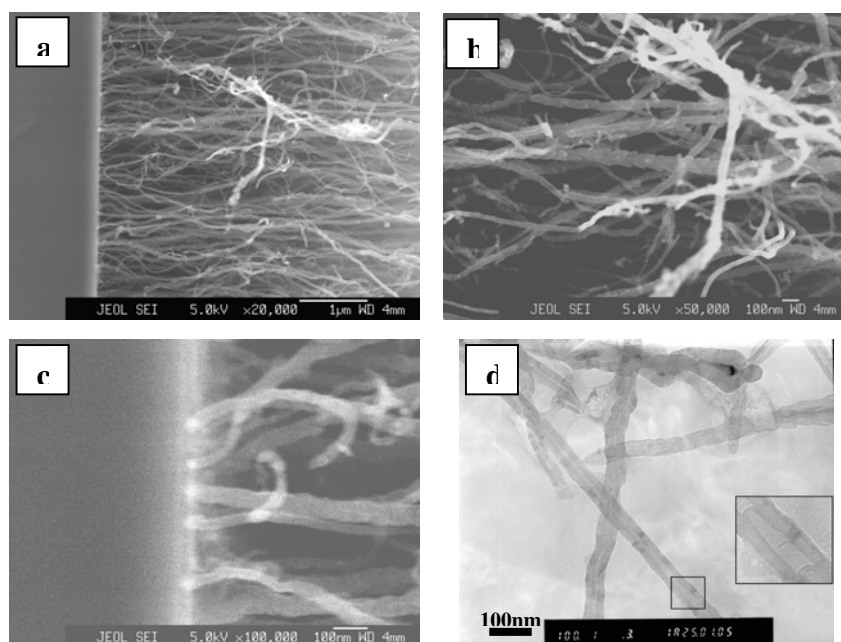


Figura 6.3: Detalhes do filme de CNTs preparados sobre camadas de níquel de 10nm, 5 min de pré-tratamento e 2 min de deposição: (a) Nanotubos entrelaçados; (b) Presença de uma estrutura tipo “trança”; (c) Nanotubos presos ao substrato através das partículas de níquel; (d) Microscopia de transmissão mostrando estrutura interna tipo bambu.

Quanto ao tempo de deposição, pode-se dizer que intervalos de 3 a 10 minutos são prejudiciais à deposição, levando à erosão do filme por quase toda a superfície do substrato, e por esse motivo não mostramos as imagens das amostras obtidas nestas condições. O tempo ideal está entre 1 e 2 minutos, onde a erosão nas bordas do filme é quase imperceptível. Tempos menores que 1 min podem ser requeridos, se a espessura do filme catalisador for menor do que 3 nm, conforme veremos mais adiante.

Temos duas hipóteses para as causas desse efeito erosivo nos filmes. O provável causador da erosão é o hidrogênio atômico, presente em grande quantidade no plasma de microondas. Mas, de que forma ele age? Por que somente após alguns minutos seu efeito erosivo torna-se notável? Nossa primeira hipótese é sobre a **blindagem do catalisador**. Esta hipótese sugere que, se o catalisador estiver localizado na base dos tubos e os filmes forem muito densos (ou seja, a separação entre cada nanotubo for da ordem de alguns nanômetros), pode estar ocorrendo uma blindagem, a qual impede que as espécies gasosas presentes no plasma, responsáveis pelo crescimento dos nanotubos, atinjam a partícula catalisadora. Essa blindagem geraria, então, um ambiente não propício ao crescimento dos tubos e com isso o efeito do ataque do hidrogênio torna-se-ia preponderante. Por outro lado, isto parece sugerir que deveria haver um equilíbrio entre taxa de crescimento e taxa de erosão, de tal forma que existiria uma espessura máxima do filme de nanotubos, tal que, a partir dela, o crescimento não mais evoluísse, mas também não houvesse erosão. Entretanto, o fato é que esse equilíbrio não ocorre, pois há erosão total do filme e começa a partir das bordas do substrato. Por isso, propõe-se uma segunda hipótese: a **desativação da partícula catalisadora**. Por alguma razão a partícula de níquel deixaria de promover o crescimento catalítico de nanotubos. Nesta condição, o meio gasoso extremamente redutor erodiria todas as estruturas sólidas de ligação  $sp^2$ . Isto indicaria uma condição de equilíbrio muito estreita para a formação e estabilidade dos nanotubos neste ambiente. Por outro lado, o equilíbrio dos nanotubos apenas na presença de um catalisador ativo justificaria a grande pureza cristalina dos filmes crescidos, sem a presença de estruturas de carbonos amorfos. Uma possível razão para a perda de atividade do catalisador seria sua evaporação; por exemplo, se ele estiver no topo dos nanotubos e dependendo da temperatura e do tempo de deposição. A

erosão ocorre a partir das bordas simplesmente pelo fato dessa região ser a que tem maior contato com o plasma, ou seja, tanto pela parte de cima, quanto pelas laterais.

É provável que ambos os processos ocorram concomitantemente. Em (Chen et al., 2004), os autores observaram que a partícula de níquel acaba se dividindo em duas quando o processo de crescimento se inicia. Uma parte fica na parte de baixo, prendendo o nanotubo ao substrato, e a outra vai catalisar o crescimento. Essa partícula que fica na ponta do tubo, devido ao efeito de temperatura e do plasma, acaba se evaporando por completo e então o processo de catálise cessa, fechando a ponta do tubo. Quando isso ocorre o crescimento é freado e começa a haver um processo de erosão, devido à atmosfera altamente redutora de hidrogênio atômico. Camadas mais finas de níquel tendem a produzir partículas de níquel menores e, portanto, com uma evaporação mais rápida, o que gera filmes de MWCNTs com espessura máxima menores.

### **6.1.2 Estudo do efeito da espessura do filme de Ni**

Nesta seção foi estudado o efeito da variação da espessura da camada de Ni (3-20nm) sobre a formação das nanopartículas. Os seguintes parâmetros de plasma foram utilizados:

#### **a) Pré-tratamento**

- Gases: N<sub>2</sub>: 10 sccm, H<sub>2</sub>: 90 sccm;
- Pressão de trabalho: 30 Torr;
- Potência de Microondas: 800 W;
- Tempo: 5 min;
- Temperatura: ~750 °C.

#### **b) Deposição**

- Gases: N<sub>2</sub>: 10 sccm, H<sub>2</sub>: 90 sccm, CH<sub>4</sub>: 14sccm;
- Pressão de trabalho: 30 Torr ;
- Potência de Microondas: 800 W;
- Tempo: 30s - 1 min;
- Temperatura: 790°C.

A Figura 6.4 mostra as nanopartículas de Ni formadas após o pré-tratamento. Na Figura 6.5 temos a distribuição de diâmetro das nanopartículas, formadas com cada espessura da camada de Ni. A contagem de partículas foi realizada com o software IMAGE J

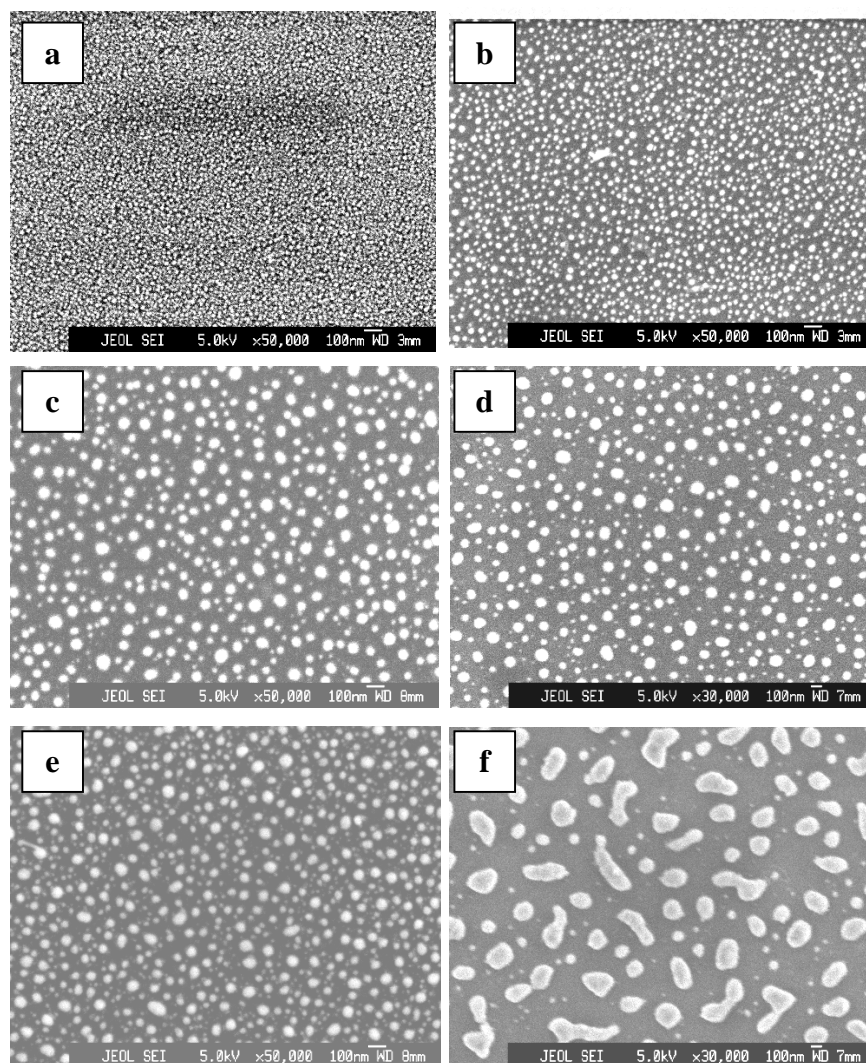


Figura 6.4: Nanopartículas formadas com cada espessura do filme de Ni: (a) 3nm, (b) 5nm, (c) 7nm, (d) 10nm, (e) 15nm, (f) 20nm., obtidas a um tempo de pré-tratamento de 5min.

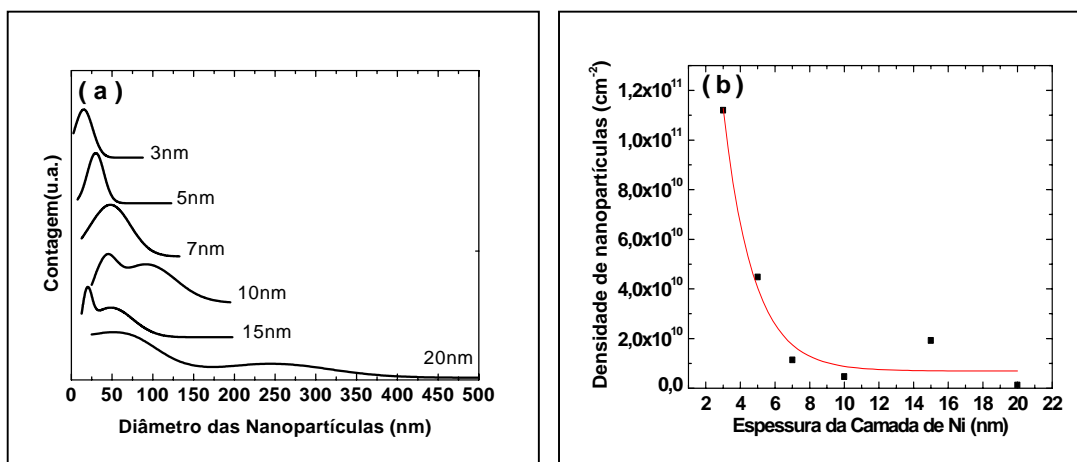


Figura 6.5: (a) Distribuição de diâmetro de nanopartículas de Ni, após pré-tratamento; (b) Densidade de nanopartículas

Na Tabela 6.1, os diâmetros médios das nanopartículas são mostrados. Note que o tamanho das nanopartículas e a sua distribuição têm forte dependência da espessura da camada de Ni.

TABELA 6.1: Análise da Distribuição de Diâmetro.

**Nº do Pico: Diâmetro médio  $\pm$  Desvio (nm)**

Ni: 3nm	Ni: 5nm
P1: 15 $\pm$ 12.	P1: 30 $\pm$ 11
P2: não	P2: não
Ni : 7nm	Ni: 10nm
P1: 48 $\pm$ 29	P1: 42 $\pm$ 13
P2: não	P2: 92 $\pm$ 41.
Ni : 15nm	Ni: 20nm
P1: 20 $\pm$ 5	P1: 54 $\pm$ 46
P2: 48. $\pm$ 32	P2: 246 $\pm$ 77

Quanto mais fina a camada de Ni, menor o diâmetro das nanopartículas e mais estreita é a sua distribuição. Camadas de Ni abaixo de 7nm produzem nanopartículas com alta uniformidade, como mostrado pelo pico bem definido da distribuição de diâmetro, enquanto camadas mais espessas produzem distribuição bimodal. Observou-se um crescimento exponencial na densidade de nanopartículas para camadas com espessura menor que 7nm. Em particular, a camada de Ni de 15nm de espessura apresentou nanopartículas de menores diâmetros do que o esperado, porque o pré-tratamento foi realizado a uma temperatura maior, embora tenha apresentado, também, uma distribuição bimodal.

Estes fatos trazem variações na morfologia dos CNTs produzidos, em sua distribuição de diâmetro, como mostrado na Figura 6.6. Uma avaliação estatística da distribuição de diâmetros dos nanotubos não foi realizada, mas pode ser claramente visto nas imagens que são proporcionais ao diâmetro das nanopartículas (Figura 6.6 (a-f))



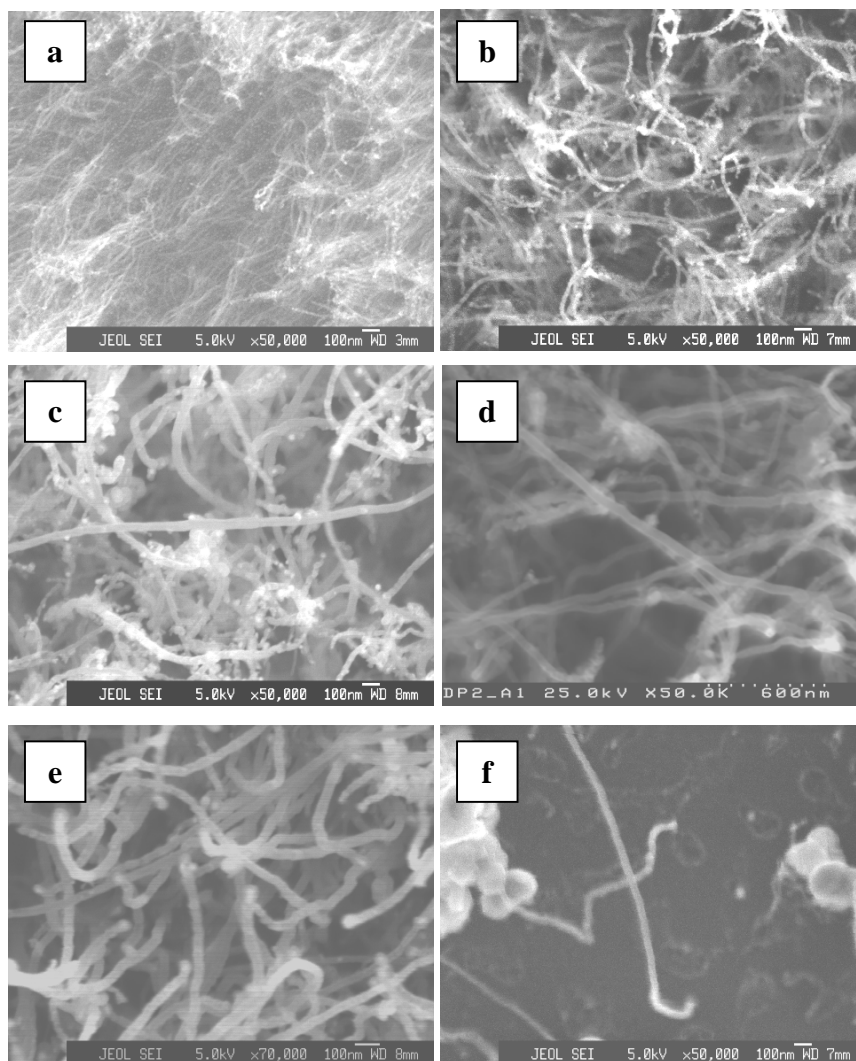


Figura 6.6: Filmes de MWCNTs crescidos em cada espessura de camadas de Ni (a)3nm, (b) 5nm, (c)7nm (d)10nm,(e)15nm, (f)20nm, a tempo de pré-tratamento e de deposição de 5min e 1 min, respectivamente. Uma exceção é a amostra (a), onde um tempo de 30 s foi utilizado para deposição.

A Figura 6.7(a) é a seção transversal de filmes típicos de MWCNTs alinhados, obtidos com camadas de Ni de 3 a 15 nm, enquanto a Figura 6.7(b) é uma vista da superfície dos nanotubos obtidos com a camada de Ni de 20nm, em que maiores clusters de Ni não produzem os tubos eficientemente e o principal resultado foi a formação de clusters de grafite com dezenas de micrometros. A espessura dos filmes de MWCNTs alinhados ficou entre 4 e 20 $\mu\text{m}$ , para as camadas de Ni de 5 a 15nm, e cerca de 1 $\mu\text{m}$ , para a camada de Ni de 3nm.

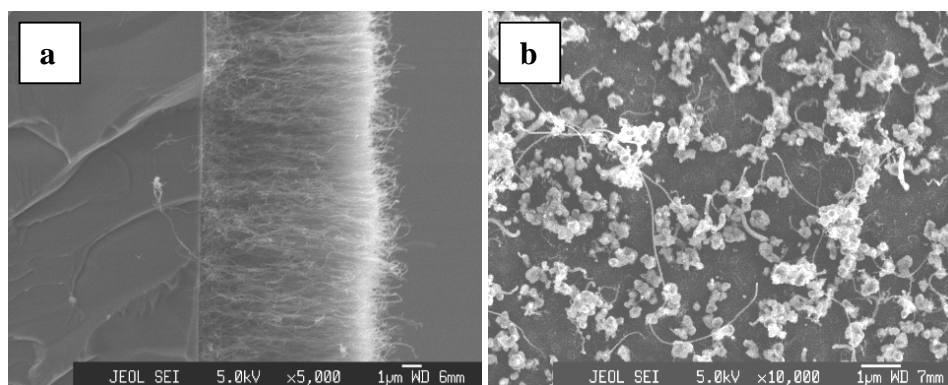


Figura 6.7: (a) Seção transversal típica dos filmes de CNTs alinhados crescidos com camadas de Ni de 3 a 15nm (vista lateral); (b) Formação de micropartículas nas camadas de Ni de 20nm (vista de topo).

### 6.1.3 Barreira de Difusão de Ti

Se a barreira de  $\text{SiO}_2$  for substituída por uma de Ti, filmes de MWCNTs com aparência similar aos anteriores são obtidos (Figura 6.8).

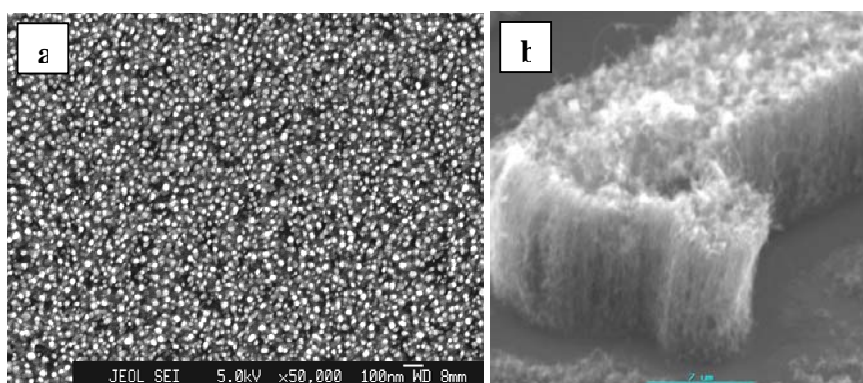


Figura 6.8: Crescimento de MWCNTs sobre substrato de Si recoberto por Ti (a) Filme de Ni após pré-tratamento(5min)e (b) CNTs alinhados, obtidos após a etapa de deposição (1min).

#### 6.1.4 Crescimento de nanotubos sobre quartzo

Como os MWCNTs cresceram com sucesso utilizando barreira de difusão de SiO<sub>2</sub>, testes também foram realizados utilizando quartzo. Na Figura 6.9(a) estão mostradas micrografias de nanotubos produzidos sobre quartzo, com catalisador de Ni. Note que os nanotubos possuem um comprimento bem inferior aos produzidos sobre Si e ainda não possuem um bom alinhamento. O motivo dessa diferença na morfologia se deve a altura do substrato de quartzo, que é de 2 a 3 vezes a espessura do Si utilizado. Ou seja, a superfície do quartzo fica imersa no plasma, o que favorece processos erosivos, devido à presença de hidrogênio atômico e/ou processos de evaporação das nanopartículas, devido a maior temperatura a que estão expostas.

Entretanto, testes realizados pela inserção de uma camada intermediária de Ti de 20 nm revelaram que é possível obter alinhamento dos tubos (6.9 (b)). Os filmes de Ni e o Ti devem formar uma liga que propicia melhorias na formação e estabilidade das nanopartículas.

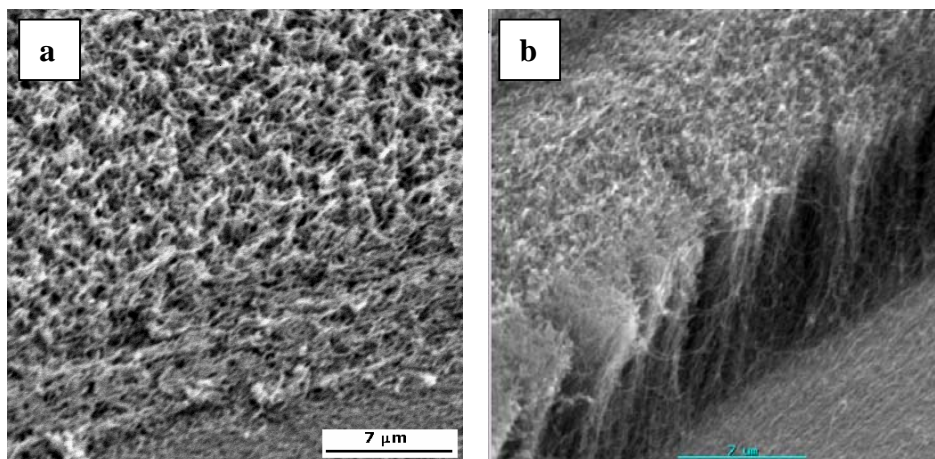


Figura 6.9: MWCNTs crescidos em substrato com (a)Ni (5nm) e (b) com Ni (5nm) e uma camada intermediária de Ti (20nm), com pré-tratamento de 5min e deposição de 1min.

### 6.1.5 Microscopia eletrônica de alta resolução

As Figuras 6.10 - 6.12 mostram CNTs obtidos com os procedimentos da seção 6.1.2, para filmes de Ni de 5nm.

Na Figura 6.10, os CNTs exibem diâmetros externos na faixa de 20 a 30nm, e diâmetro interno em torno de 10nm ou menor. Note que há muitas irregularidades nas estruturas internas.

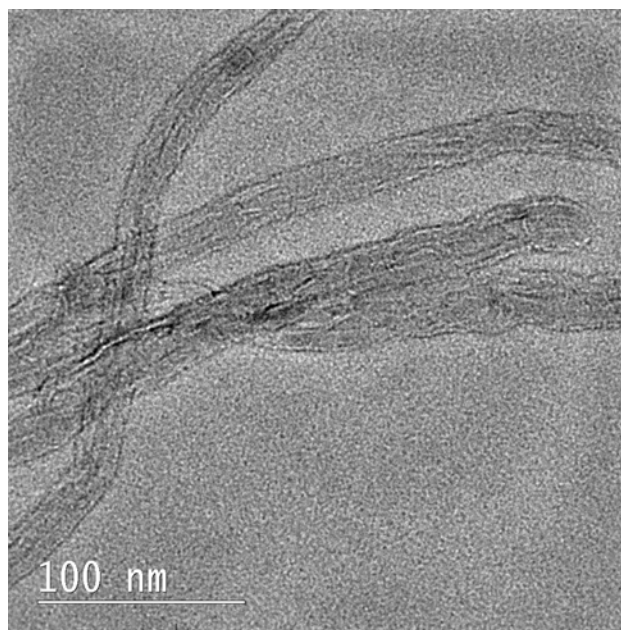


Figura 6.10: MWCNTs crescidos sobre Si com camada Ni.

A Figura 6.11 mostra um detalhe da ponta de um tubo, onde se encontra uma partícula de Ni. Detalhes dos planos atômicos grafíticos também podem ser visualizados.

A Figura 6.12 mostra o detalhe de um tubo com diâmetro externo ( $d_e$ ) de ~30 nm e diâmetro interno ( $d_i$ ) de ~8nm. Possui em torno de 25 paredes grafíticas e interior oco.

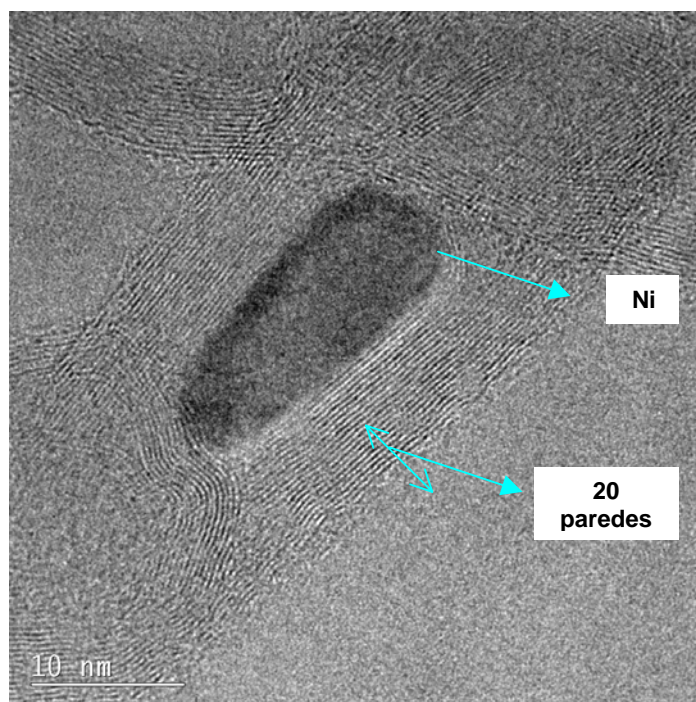


Figura 6.11: MWCNTs crescidos sobre Si com catalisador de Ni - detalhe da extremidade do tubo, mostrando uma partícula de Ni

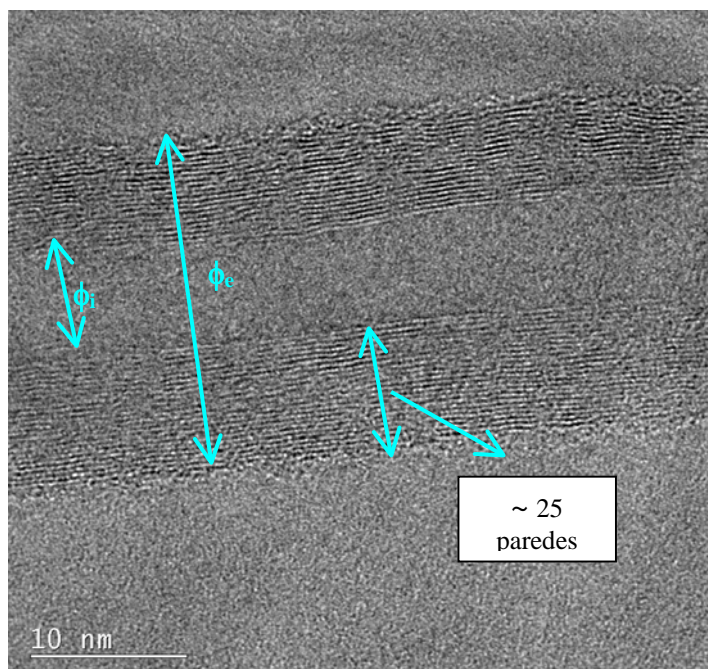


Figura 6.12: MWCNTs crescidos sobre Si com catalisador de Ni - detalhe das múltiplas paredes de grafite e do interior oco do tubo.

## 6.2 Substratos de Ti

Para estes experimentos, uma solução padrão de 1,5g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  em 100mL de etanol foi preparada e os mesmos parâmetros de plasma já otimizados para a deposição de nanotubos sobre substrato de Si, revestido por um filme de Ni depositado por evaporação com “*e-beam*”, foram utilizados. As condições de plasma foram, portanto:

### a) Pré-tratamento:

- Gases: 90sccm de  $\text{H}_2$ , 10sccm de  $\text{N}_2$ ;
- Pressão de Trabalho: 30Torr;
- Potência de Microondas: 800W;
- Temperatura 700-760°C;
- Tempo: 5 min.

### (b) Deposição:

- Gases: 90sccm de  $\text{H}_2$ , 10sccm de  $\text{N}_2$ , 14sccm de  $\text{CH}_4$ ;
- Pressão de Trabalho: 30Torr;
- Potência de Microondas: 800W;
- Temperatura 740-800°C ;
- Tempo: 1min.

Primeiramente, seguindo o roteiro de obtenção de nanopartículas a partir de filmes de Ni depositados por “*e-beam*”, continuamos a usar o Si polido como substrato. Então trocamos o Ni por Fe, a fim de avaliar se seria necessário algum ajuste antes de iniciar os crescimentos com catalisador na forma líquida, o qual também utiliza Fe. Problemas com a erosão do filme de nanotubos foram diagnosticados, assim como quando

utilizamos Ni, porém de forma mais abrupta. O filme de nanotubos aparece em cerca de 30s (ou menos) e rapidamente é erodido, tornando muito difícil o controle do crescimento. Uma solução para esse problema foi proteger a superfície do Si com o filme catalisador do ataque direto do plasma e, assim, um tempo de crescimento de até 2 min pode ser utilizado. Nanotubos verticalmente alinhados foram obtidos, conforme Figura 6.13(a).

Com condições de plasma já ajustadas, testes de deposição utilizando a nova solução foram iniciados com substratos de Si. Nanotubos foram obtidos com sucesso, embora o alinhamento vertical tenha sido precário, devido à baixa densidade de tubos conseguida (Figura 6.13(b)). Desta forma, já estávamos aptos a dar início aos testes com substratos de Ti polido. Os nanotubos, neste caso, cresceram com bastante uniformidade, alta densidade e perpendiculares ao substrato, como mostrado nas Figuras 6.13 (c-d). Durante o pré-tratamento, o qual é feito com plasma de hidrogênio e nitrogênio, obtém-se a formação de uma camada superficial dourada, que apesar de não termos realizado medidas com Espectroscopia de foto-elétrons excitados por raios-X (XPS, *do inglês* “*X-ray Photoelectron Spectroscopy*”), podemos inferir, pela sua coloração, que se trata de nitreto de titânio, material que serve perfeitamente como barreira de difusão para o Fe.

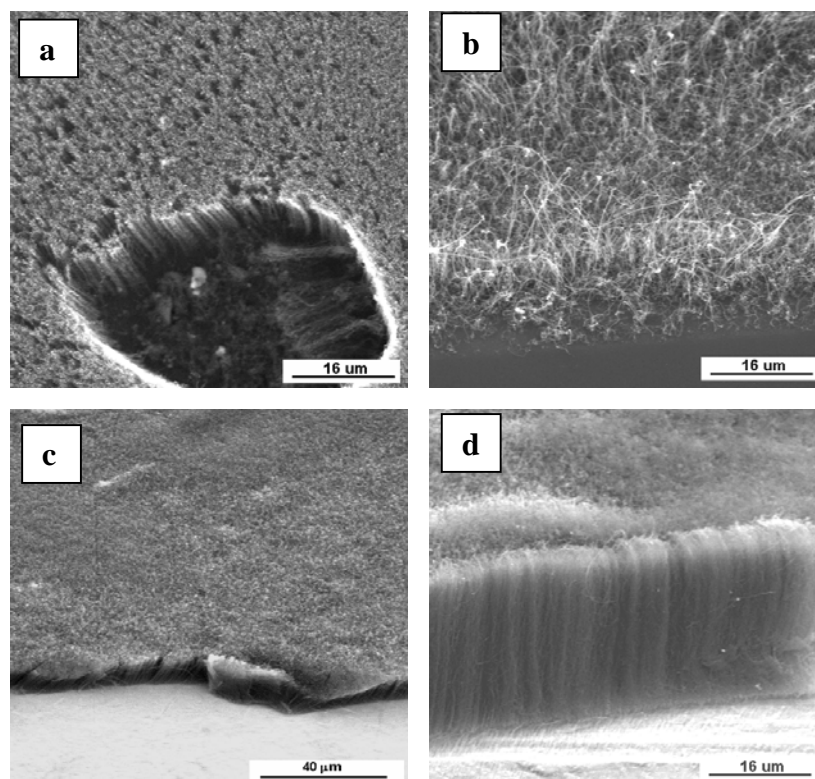


Figura 6.13: MWCNTs crescidos (a) sobre substrato de Si polido, utilizando filme de Fe depositado com e-beam; (b) sobre substrato de Si polido, utilizando filme de nitrato férrico dissolvido em etanol; (c) e (d) sobre substrato de Ti polido, utilizando filme de nitrato férrico dissolvido em etanol

Apesar de ambos os substratos (Ti e Si) serem polidos, o Ti é um material cujo polimento dificilmente atinge o mesmo grau de perfeição do silício. As propriedades superficiais dos filmes de  $\text{SiO}_2$  e de TiN, juntamente com as características mono e policristalina de cada substrato provocam diferenças na capacidade de reter a solução líquida catalisadora e, portanto, na densidade de nanopartículas formadas, as quais geram os nanotubos.

Testes variando a rugosidade das amostras de titânio foram feitos, utilizando lixas de várias granulometrias (Lixa 80, 120, 320 e 600) e verificou-se que o líquido é mais facilmente retido nas regiões rugosas, conforme mostra a Figura (6.14 (a-b)). A Figura 6.14(a) mostra um titânio polido, onde nitidamente as partículas estão em maior



quantidade em regiões com rugosidade um pouco maior. A Figura 6.14(b) mostra a grande quantidade de partículas ancoradas nas rugosidades geradas por uma lixa 80, As FiguraS 6.14(c-d) são, respectivamente, de titânio polido e lixado com lixa 80, exibindo regiões com alta densidade de nanopartículas de Fe. As nanopartículas possuem, em ambos os casos, cerca de 15 a 50nm de diâmetro.

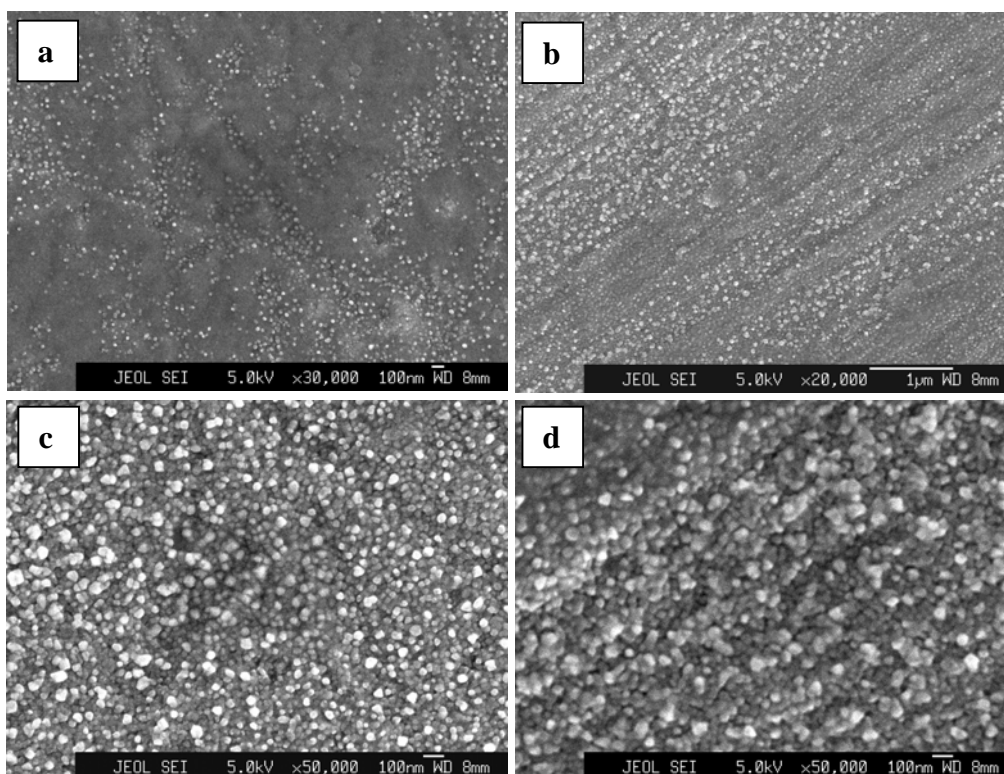


Figura 6.14: Nanopartículas formadas em (a) e (c) Ti Pol; (b) e (d) Ti com lixa 80.

Nas Figuras 6.15(a-d) estão apresentados os filmes de CNTs crescidos sobre os substratos de Ti a cada granulometria da lixa usada - 80, 120, 320, 600, respectivamente. Para todos os casos, é obtida uma alta densidade de tubos, os quais cresceram acompanhando a rugosidade. Diferença nas alturas dos tubos devido à rugosidade obtida com o lixamento pode gerar diferentes sítios de emissão eletrônica por efeito de campo, teste que foi realizado e cujos resultados serão apresentados no CAPÍTULO 8.

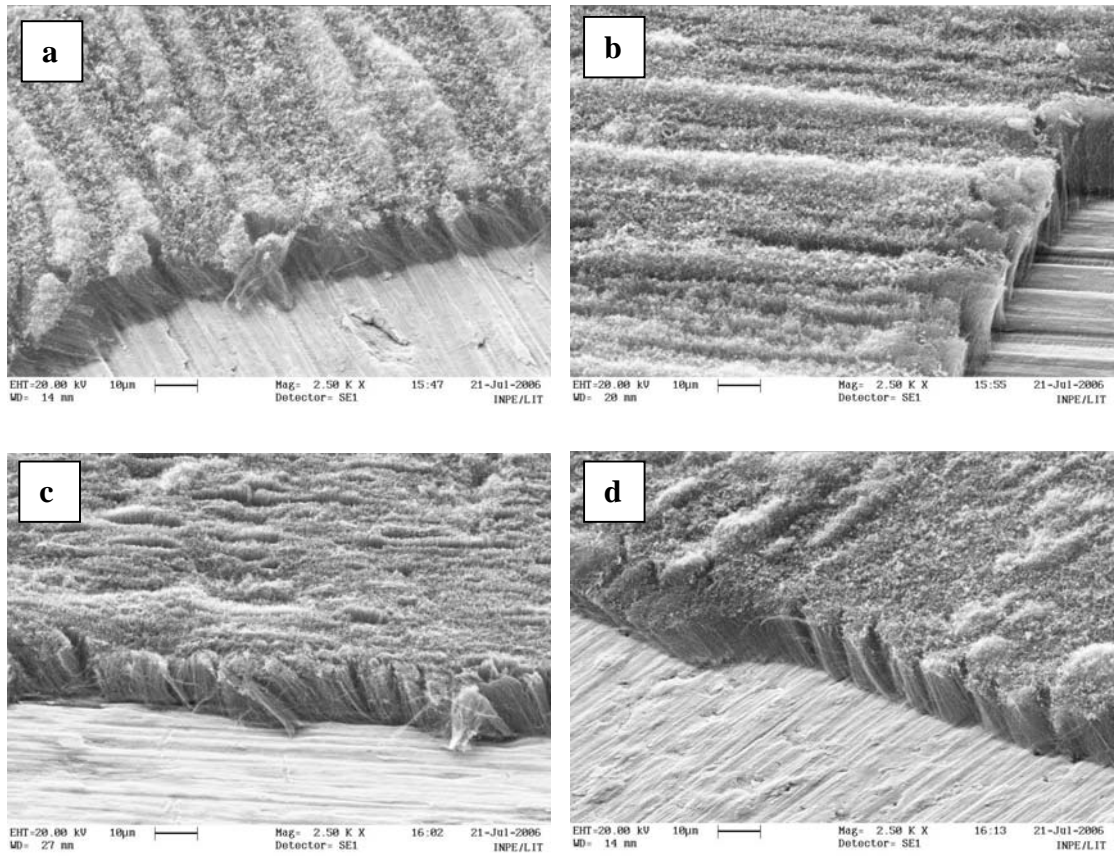


Figura 6.15: Nanotubos crescidos sobre titânio com lixa (a) 80; (b) 120; (c) 320; (d) 600

O controle da densidade de nanotubos pode ser feito através da variação da concentração da solução de nitrato férrico. A Figura 6.16 mostra as nanopartículas obtidas com a solução padrão diluída em quatro partes de etanol (25%). Comparando as Figura 6.14 e 6.16, é possível notar como a densidade de partículas pode variar consideravelmente.

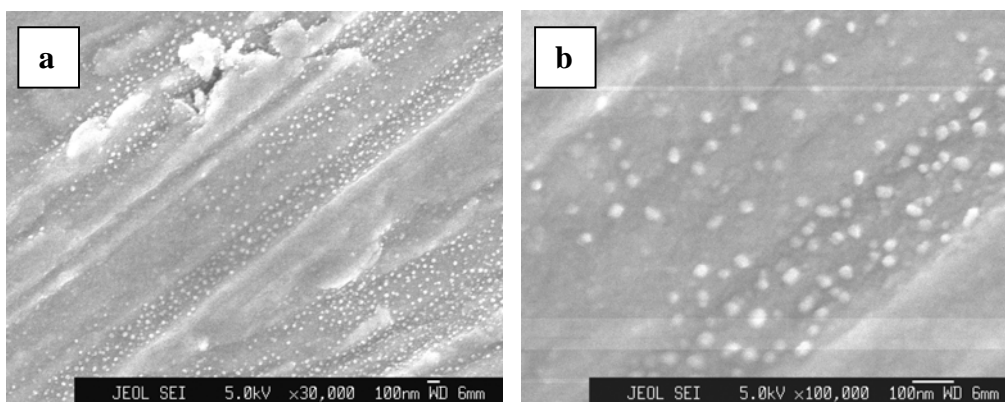


Figura 6.16: Nanopartículas obtidos com solução catalisadora diluída 4x (25%), com magnificação de (a) 30.000 X e (b) 100.000x

Nas Figuras 6.17(a-e) estão mostradas micrografias dos filmes de nanotubos produzidos para as seguintes diluições da solução padrão: (a)16x (6,25%), (b)8x (12,5%), (c)4x (25%), (d)2x (50%) e (e)1x(100% ). As soluções foram depositadas por “dip coating” sobre substratos de Ti não polido.

O nitrato férrico também pode ser dissolvido usando glicerina ou água DI, entre outros solventes. Desta forma, pode-se controlar também a viscosidade da solução, o que pode ser útil para as deposições por “*spin coating*”. A deposição do nitrato férrico sobre as amostras foi feita com baixa velocidade de rotação (600 rpm). Para nossos experimentos, as soluções de glicerina são as menos indicadas para garantir uma deposição uniforme por todo o substrato, embora as características dos filmes de nanotubos produzidos sejam muito semelhantes, como mostrado na Figura. 6.18 (a-c).

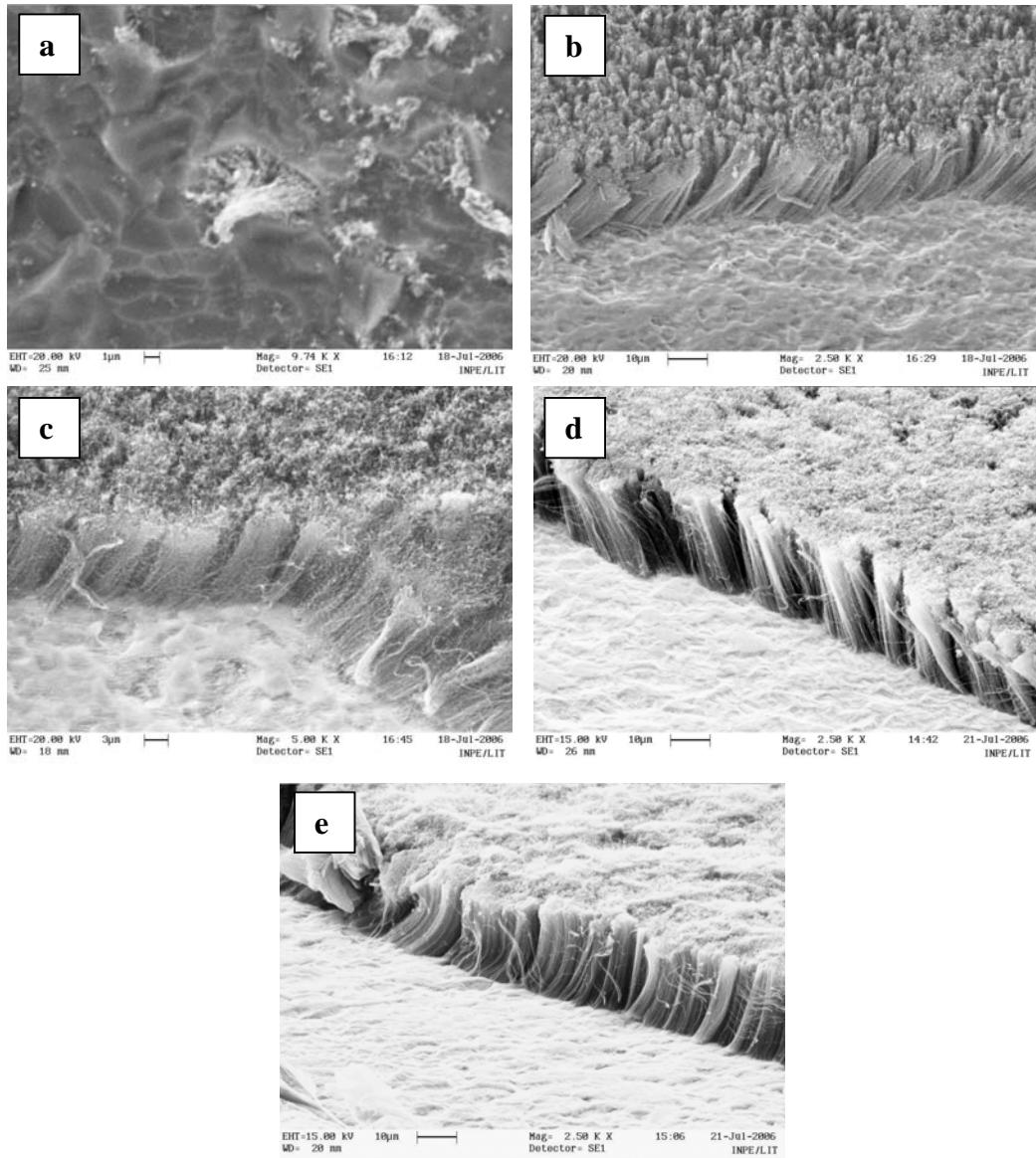


Figura 6.17: Nanotubos depositados com diferentes concentrações da solução padrão (a)6%; (b) 12% ; (c) 25%; (d)50% e (e)100%

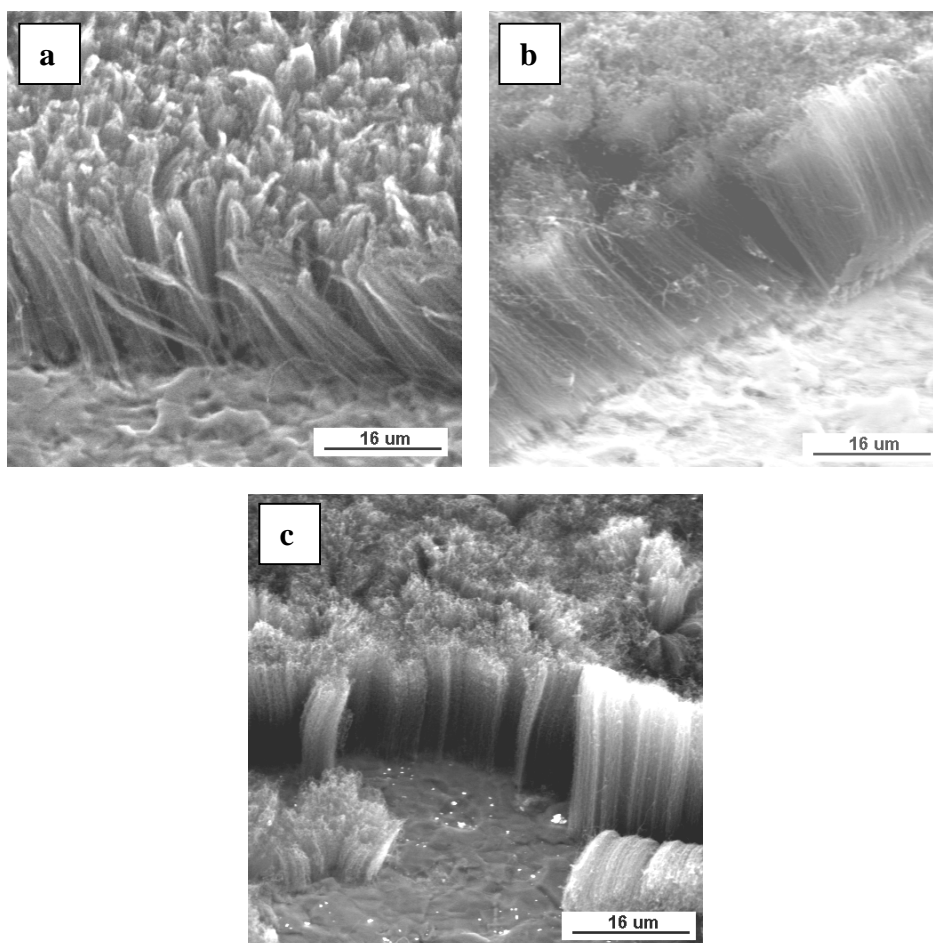


Figura 6.18: Nanotubos produzidos com as soluções com (a) glicerina; (b) água; (c) etanol

A deposição utilizando o reator de microondas é muito eficiente, desde que produz nanotubos livre de partículas de carbono amorfo e em um intervalo e tempo muito curto. Tempos de crescimento de até meia hora foram testados. Ao contrário do que ocorre com a deposição utilizando substratos de Si com Ni ou Fe depositados por evaporadora por “*e-beam*”, os nanotubos não sofrem erosão, ou seja, consegue-se um controle de sua espessura com a variação do tempo de crescimento, embora não apresente uma relação linear entre a taxa de crescimento e o tempo. A Figura 6.19(a) apresenta um exemplo de filme de nanotubos crescidos em 1 min e a Figura 6.19(b) em 30 min. As

espessuras aproximadas do filme são de 20 a 30  $\mu\text{m}$ , para 1min, e de 100  $\mu\text{m}$ , para 30 min.

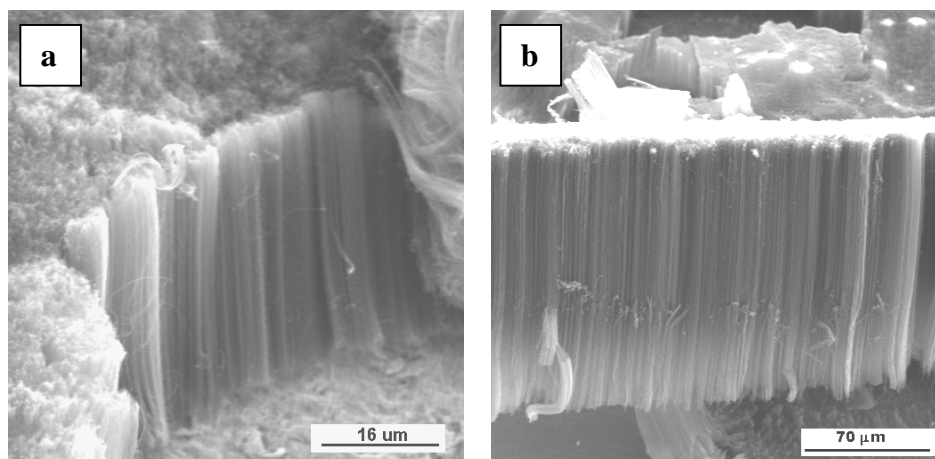


Figura 6.19: CNTs crescidos com diferentes tempos de deposição : (a) 1 min e (b) 30 min

### 6.2.1 Amostras de CNTs crescidas sobre Ti/TiN litografadas por laser

Almejando a diminuição do efeito de “*screening*” na emissão eletrônica, a utilização de técnicas litográficas pode se fazer necessária. Na literatura, os trabalhos apresentam desde técnicas de litografia convencional (Wong et al., 2005) (utilizadas em microeletrônica) até técnicas nanolitográficas, envolvendo máscaras de nanoesferas de poliestireno (Huang et al., 2003) ou por feixe de elétrons (Teo et al., 2002).

Neste trabalho, optamos por uma técnica simples de litografia por laser. Esta técnica foi disponibilizada pelo Instituto de Estudos Avançados (IEAV), do Centro Técnico Aeroespacial (CTA) e foi realizada com auxílio do Prof. Dr. Rudimar Riva. As amostras de Ti foram preparadas com lixa 600, e a deposição da solução de nitrato férrico padrão foi feita lente por “*spin coating*”. Padrões quadrados foram gerados com o laser, para remover o filme de nitrato férrico. O laser utilizado é do tipo AVIA-X, de YAG triplicado (355nm), tempo de pulso <30ns, com perfil TEM 00(M2=1,3), diâmetro de

saída 3,5mm, sendo o diâmetro estimado no foco com 192 mm. Os parâmetros de laser utilizados foram: 10 kHz e 4μJ por pulso.

A Figura 6.20 (a-d) são microscopias óticas dos quatro padrões gerados, com quadrados de lado medindo, respectivamente 20μm, 50 μm, 100μm e 200 μm.

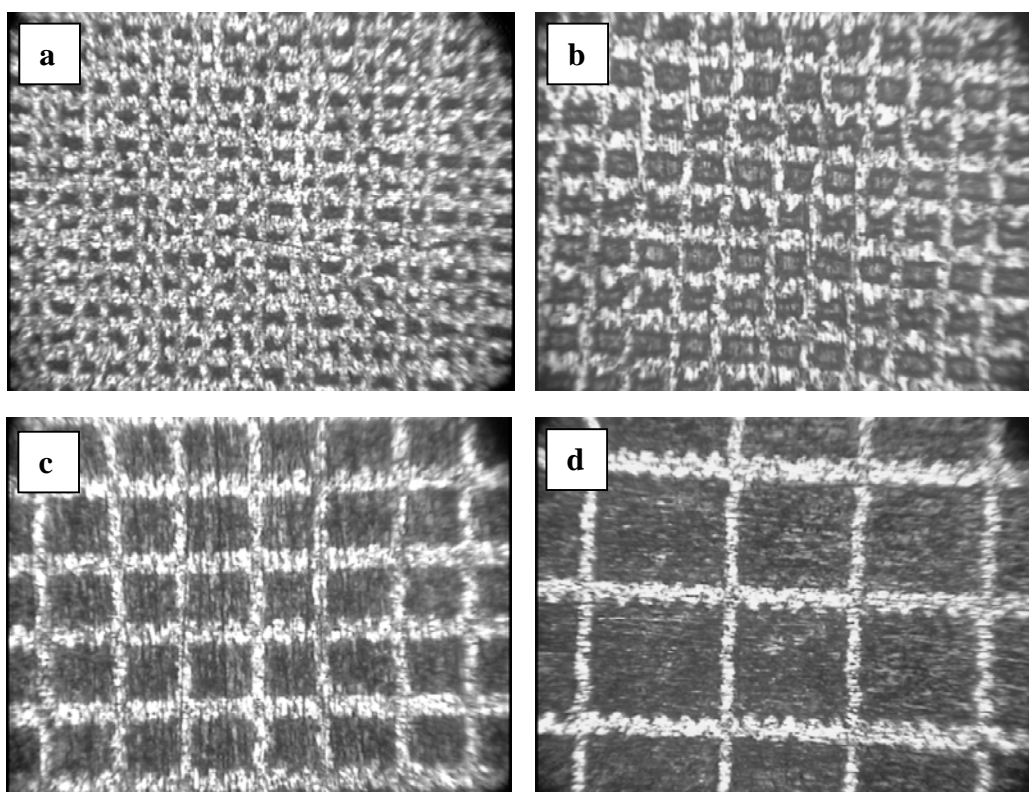


Figura 6.20: Padrões gerados sobre o Ti com dimensão aproximada de (a) 20μm x 20 μm (b) 50μm x 50μm (c) 100μm x 100μm (d) 200μm x 200μm.

Na Figura 6.21 estão imagens de microscopia eletrônica de varredura dos padrões, já com os nanotubos depositados. Note que há muitas irregularidades, o que é comum nestes processos de remoção a laser. Além disso, como os nanotubos têm seu alinhamento diretamente relacionado com a densidade de nanopartículas, é normal que eles venham a perder sua perpendicularidade ao substrato nas bordas dos padrões gerados, conforme ilustrado na Figura 6.22 .

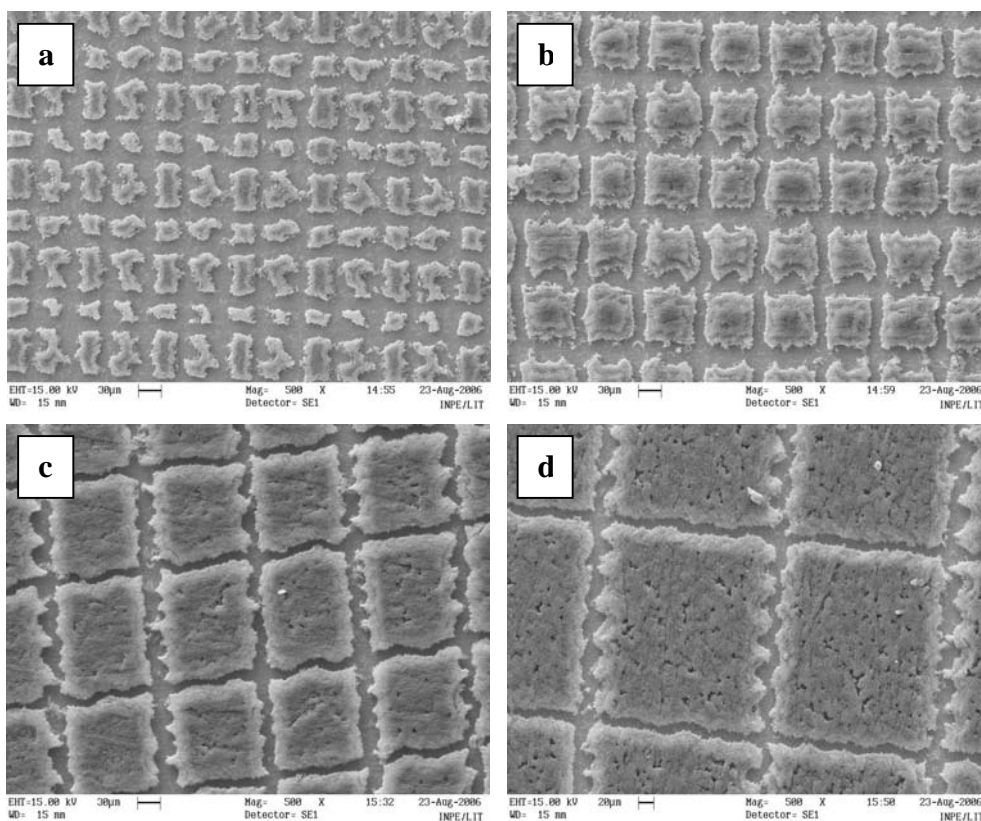


Figura 6.21: Nanotubos depositados sobre os padrões de dimensões aproximadas (a)  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$  (b)  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$  (c)  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$  (d)  $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ .

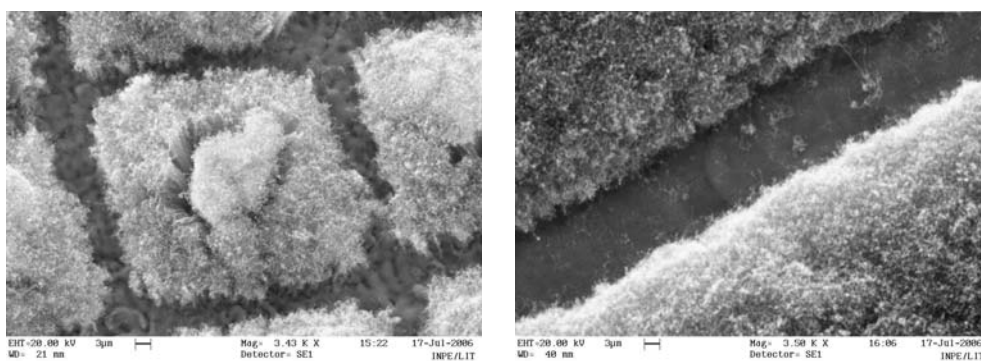


Figura 6.22: Perda de perpendicularidade dos tubos nas bordas dos padrões gerados.



## 6.2.2 Microscopia de Transmissão

Para a visualização em microscópio de transmissão foram utilizadas amostras de CNTs crescidas sobre substrato de Ti/TiN com lixa 600 e a solução catalisadora padrão de nitrato férrico, com as condições já descritas na seção 6.2.

Na Figura 6.23, temos uma imagem mostrando tubos com diâmetros externos entre 10 e 40 nm. As partes mais escuras no interior de alguns tubos, provavelmente sejam partículas catalisadoras de Fe. Note que diversos tubos apresentam defeitos internos.

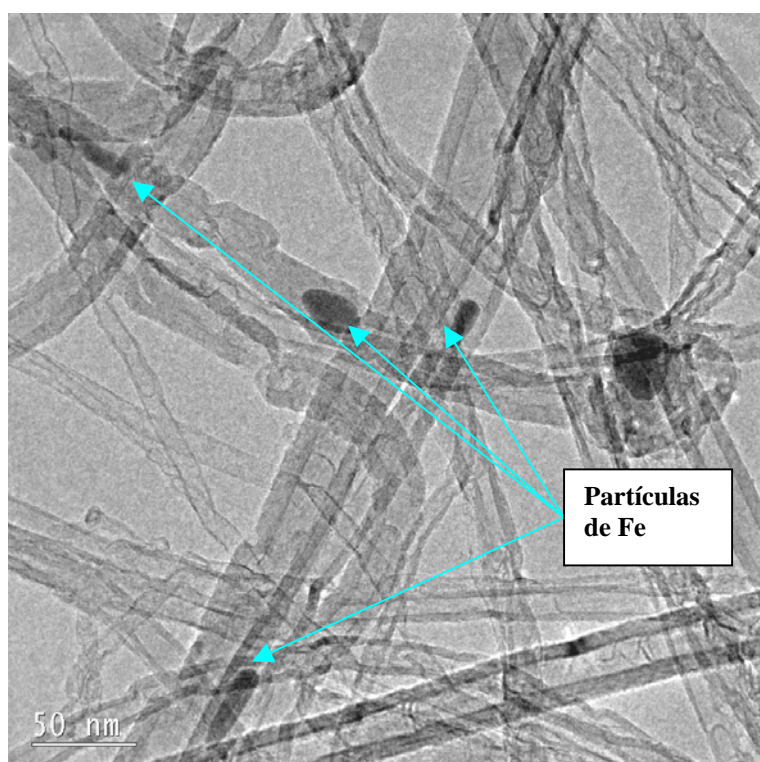


Figura 6.23: CNTs crescidos sobre Ti com catalisador de solução de nitrato férrico, mostrando tubos de diversos diâmetros. As partes mais escuras no interior de alguns tubos são partículas de Fe

A Figura 6.24 mostra um nanotubo com diâmetro externo de ~15nm e interno de 5 nm, com planos grafíticos um pouco defeituosos. Vale ressaltar que a interação do feixe de elétrons do microscópio com as amostras pode, também, ocasionar danos nos tubos, o que pode mascarar a interpretação da imagem.

A Figura 6.25 mostra um detalhe de um nanotubo com estrutura interna tipo bambu. Esta estrutura nada mais é do que a formação de paredes grafíticas internas ao tubo,

compostas por 2 ou 3 planos atômicos. As estruturas do tipo bambu são geralmente relacionadas com a presença de nitrogênio no ambiente de crescimento (Droppa Junior, 2004).

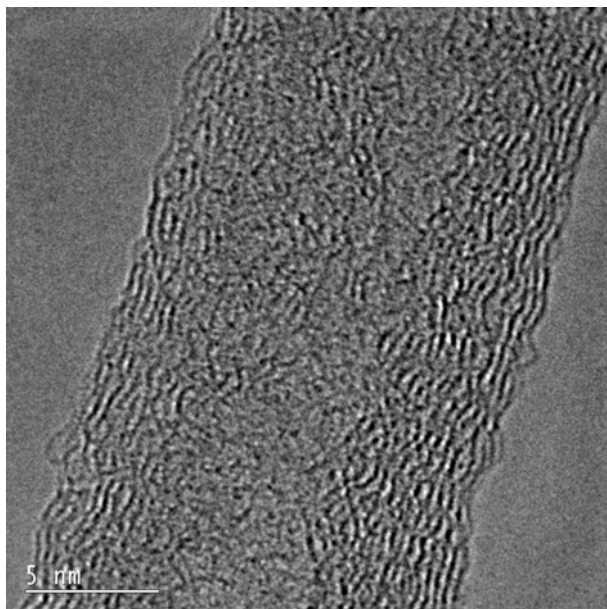


Figura 6.24: CNTs utilizando solução de nitrato férrico, mostrando detalhes de irregularidades nas paredes gráficas.

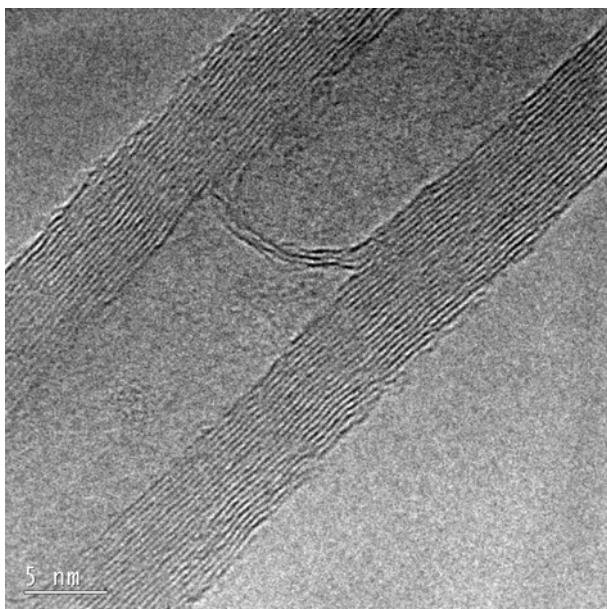


Figura 6.25: CNTs mostrando detalhes da estrutura tipo bambu e paredes gráficas com alto grau de ordenamento cristalino.

## CAPÍTULO 7

### Resultados – Espectroscopia Raman

Neste capítulo são apresentados 2 estudos distintos e inéditos de espectroscopia Raman de CNTs. O primeiro é um estudo comparativo dos espectros de 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordem entre alguns materiais gráfiticos, incluindo MWCNTs, que mostra espectros muito semelhantes entre si, mas com padrões diferentes de variação da intensidade das bandas, em função do comprimento de onda de excitação. O segundo estuda a dependência dos espectros de 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordem com o diâmetro dos MWCNTs.

#### 7.1 Estudos comparativos de espectros Raman de primeira e segunda ordem de MWCNTs, com excitações laser no visível e no infravermelho

Nesta parte do trabalho, temos o estudo de espectros Raman de MWCNTs. Outros três materiais gráfiticos foram usados para comparação – fibras de carbono, grafite comercial em pó e grafite pirolítico altamente ordenado (HOPG). Análises de CNTs alinhados, produzidos por plasma de microondas e crescidos por processo térmico foram realizadas. Três sistemas Raman foram utilizados, com laser na região do visível (514,5 nm) e infravermelho (785 e 1064 nm). Os resultados confirmam o comportamento não dispersivo das bandas provenientes de espalhamento de 1<sup>a</sup> ordem e dispersivo das bandas referentes a processos Raman de 2<sup>a</sup> ordem para todos os materiais estudados. Entretanto, cada material mostrou uma variação diferente das intensidades das bandas com o comprimento de onda do laser. Em particular, defeitos nas estruturas gráfiticas são muito sensíveis à excitação no infravermelho, produzindo uma considerável variação na intensidade das bandas D e G'.

### 7.1.1 Experimentos

Dois diferentes tipos de CNTs foram obtidos. As amostras de nanotubos aqui chamadas de CNT1 foram produzidas no Centro de Componentes Semicondutores (CCS), da Universidade de Campinas (UNICAMP), sobre substratos de silício revestidos por uma camada de SiO<sub>2</sub> (50nm) e uma camada de Ni (6nm), depositada por uma evaporadora por feixe de elétrons. A amostra foi então aquecida em um forno de tubo de quartzo a 700°C em atmosfera de 1mbar de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, com limpeza por plasma de RF durante 15min. Estando já formadas as nanopartículas de Ni, um fluxo de 400 sccm de H<sub>2</sub> foi introduzido na câmara até atingir a pressão atmosférica e a temperatura rapidamente subir a 900°C. No estágio inicial de crescimento, H<sub>2</sub> é trocado por 400 sccm de NH<sub>3</sub> e, CH<sub>4</sub> foi introduzido a 100sccm. Após cinco minutos de adição de CH<sub>4</sub>, o NH<sub>3</sub> é trocado por H<sub>2</sub> (400sccm). O tempo total de crescimento foi de 30 min (Moshkalyov et al., 2004).

As outras amostras de nanotubos, chamadas CNT2, foram as produzidas em nosso laboratório, na forma de filme fino sobre substrato de Si revestido por SiO<sub>2</sub> (50nm) e camada de Ni (5nm), utilizando o reator de microondas. Uma etapa de pré-tratamento em plasma de 10 sccm de N<sub>2</sub> + 90 sccm de H<sub>2</sub>, a 30 Torr e 700°C, foi efetuado para a formação de nanopartículas de Ni, durante 5 min. Subseqüentemente, 14 sccm de CH<sub>4</sub> foi adicionado como fonte de carbono para a produção dos nanotubos, a uma temperatura de aproximadamente 760°C, durante 2 min.

As fibras de carbono foram produzidas a partir das fibras de poliacrilonitrila (PAN). A temperatura usada para tratar as fibras foi de 2000°C, usando passos de 60°C/h em atmosfera de nitrogênio, até atingir 1000°C, e por mais 4h até atingir 2000°C. Já a grafite em pó foi obtida a partir de uma grafite comercial de boa qualidade cristalina, proveniente da empresa Carbono Lorena Ltda. O HOPG foi obtido por empréstimo, apenas para a realização da espectroscopia Raman, da Universidade Federal de São Carlos.

Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada com um microscópio modelo FEG-JSM6330 (FEG, do inglês "*Field Emission Gun*"), para análise destas amostras

específicas. As amostras CNT1 possuem longos tubos distribuídos aleatoriamente sobre a superfície, como mostrado na Figura 7.1(a). Os nanotubos em CNT2 cresceram perpendicular ao substrato, formando uma densa floresta de nanotubos alinhados, como mostrado na Figura. 7.1(b). A Figura 7.1(c) é uma maior magnificação dos CNT2. Ambos, CNT1 e CNT2 são MWCNTs com diâmetro externo de 30-80 nm.

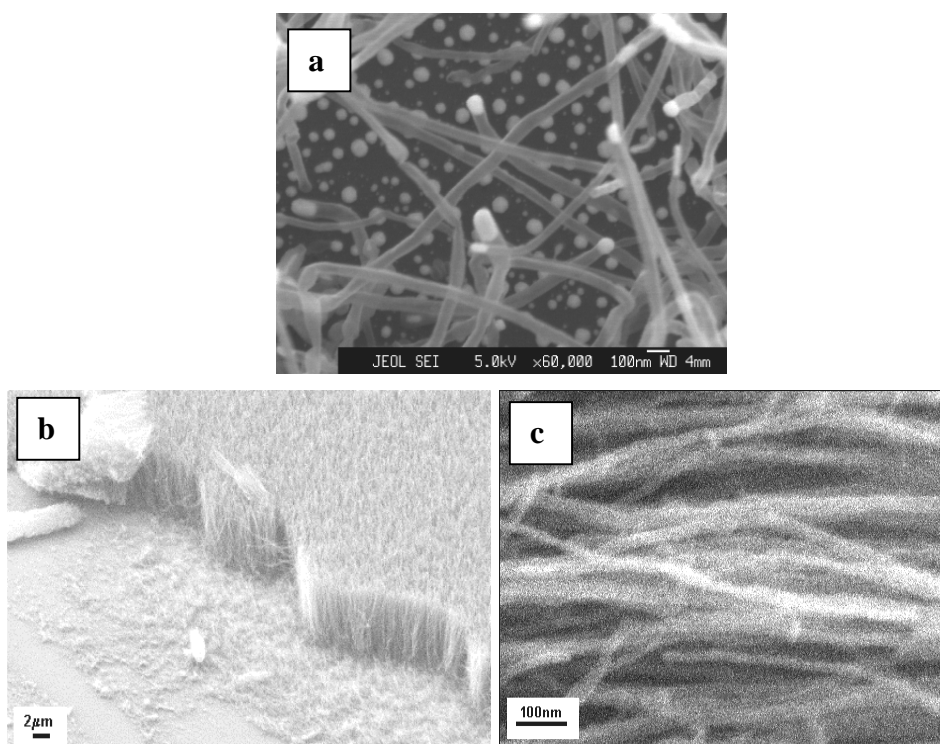


Figura 7.1: (a) CNT1 - magnificação: 60.000X; (b) CNT2 - magnificação: 5.000X;(c) CNT2 - magnificação: 120.000X

#### 7.1.1.1 Espectros de Primeira Ordem

A Figura 7.2 mostra o espectro Raman de primeira ordem, obtido para HOPG, grafite, fibras de carbono e nanotubos.

O HOPG mostra apenas a banda G em excitação laser visível e apenas uma pequena intensidade da banda D com excitação no infravermelho. Grafite, fibras de carbono e nanotubos têm espectros Raman muito similares.

Todos eles mostram as bandas D, G e D'. Em particular, um pequeno ombro à esquerda da banda D foi observado com excitação 1064nm para os CNT2. A origem das bandas D, G e D' já tem sido explicada por diversos autores (Dresselhaus, 2005), mas a origem do ombro ainda não está clara. Provavelmente o ombro tenha sua origem em processos de dupla ressonância, pois seu deslocamento Raman ( $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ ) é um ponto sobre as curvas de dispersão de fônons. A banda  $1200 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a modos iTA, LA ou LO, muito próximos ao ponto K, ou, a uma convolução (Saito et al., 2002; Shimada et al., 2005).

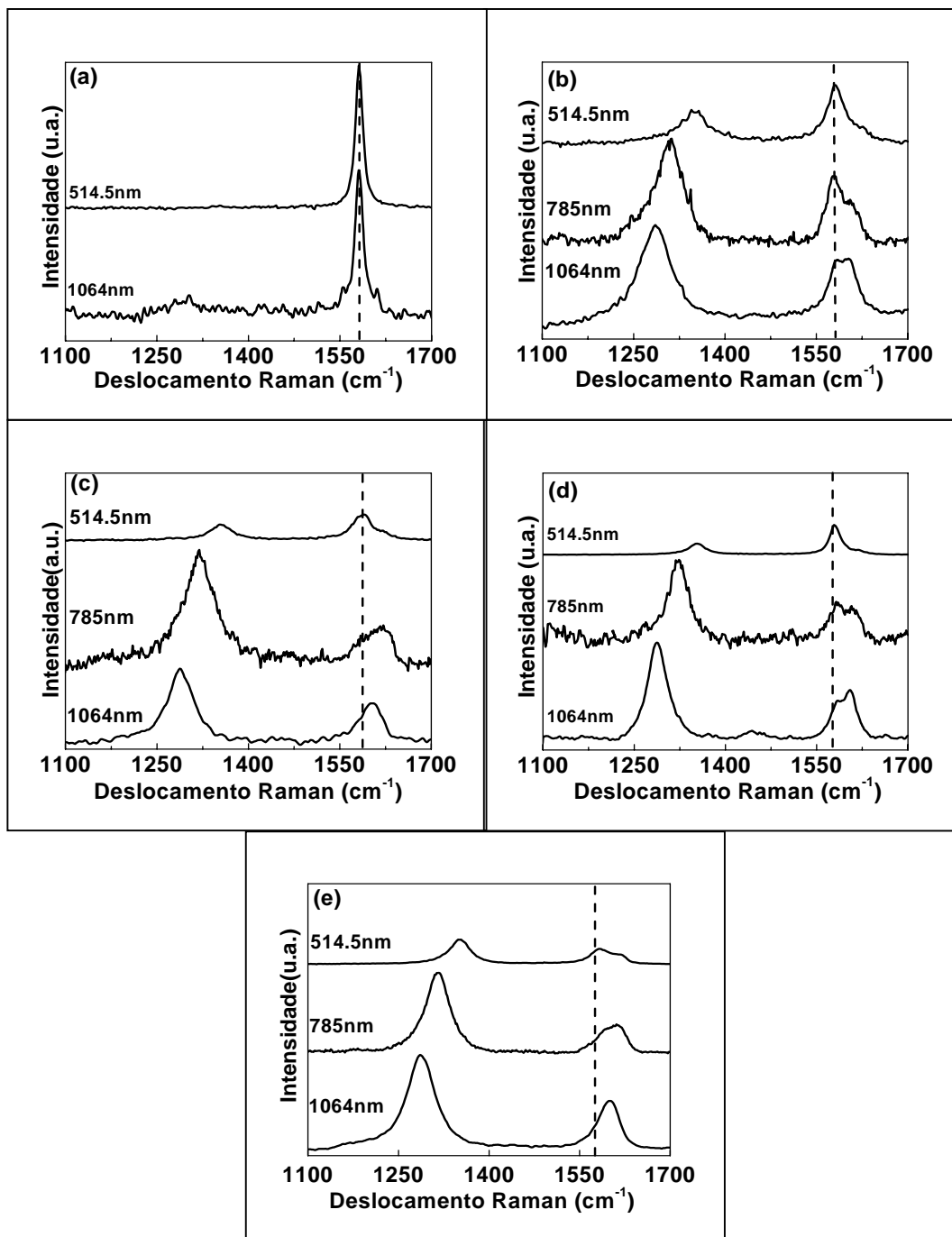


Figura 7.2: Espectro de Primeira Ordem (normalizado pelo pico G) de: (a) HOPG, (b) Grafite comercial em Pó, (c) Fibra de Carbono, (d) CNT1 e (e) CNT2, usando três comprimentos de onda de excitação (514,5, 785 e 1064nm); a posição da banda G está marcada pela linha pontilhada, como referência.

## **A - Deconvolução das bandas de Primeira Ordem**

Uma observação dos espectros da Figura 7.2 mostra que as bandas D deslocam-se para números de onda menores e aumento de sua intensidade relativa com o aumento do comprimento de onda; a posição da banda G não varia e está marcada pela linha pontilhada, como referência. O aumento da intensidade relativa da banda D' causa a impressão de que a banda G se deslocou para números de onda maiores com o aumento do comprimento de onda. Entretanto, uma observação mais próxima está mostrada na Figura 7.3, com a deconvolução das bandas G e D'. Note que a banda D' pode se tornar maior do que a banda G para comprimento de excitação no infravermelho. Para ajustar as curvas, usamos formas Lorentzianas para as bandas D e G, e formas Gaussianas para a D', como proposto por (Mennela et al., 1995). Esta alternativa de deconvolução dos picos sempre resultou em uma convergência natural sem dispersão da banda G. Outras formas resultaram em um deslocamento da banda G para números de onda maiores para excitação laser no infravermelho. Como muitos autores concordam que a banda G não é dispersiva, este é um método adequado para a deconvolução do espectro.



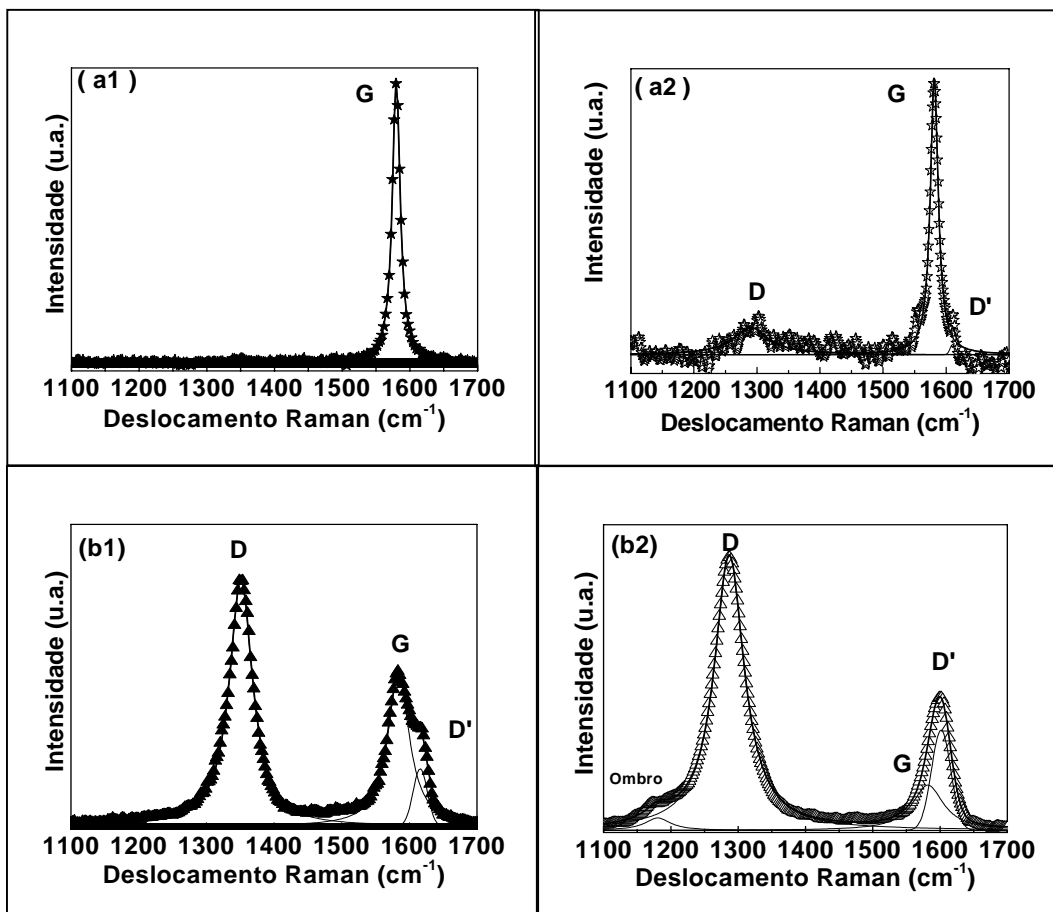


Figura 7.3: Deconvolução das Bandas de 1a ordem. HOPG: (a1) 514,5nm e (a2)1064nm; CNT2: (b1) 514,5nm e (b2) 1064nm

## B – Avaliação das Intensidades das Bandas

Na Figura 7.4 as posições de cada pico são plotadas para os 3 comprimentos de onda de excitação. A posição da banda G é relativamente constante para materiais gráfiticos excitados a diferentes comprimentos de onda, enquanto a posição da banda D varia drasticamente (cerca de  $70 \text{ cm}^{-1}$ ), com o mesmo comportamento dispersivo para todos os materiais testados. A banda D' é também dispersiva, mas com uma tendência menor (cerca de  $20 \text{ cm}^{-1}$ ) do que para a banda D. Estas observações estão de acordo com as

observações de (Wang et al., 1988) para outros materiais gráfiticos. A presença de uma banda G intensa, o comportamento dispersivo das bandas D e D', e os valores relativamente baixos das larguras de linhas ( $20\text{-}40\text{ cm}^{-1}$ ) indicam um alto grau de grafitação de todos materiais.

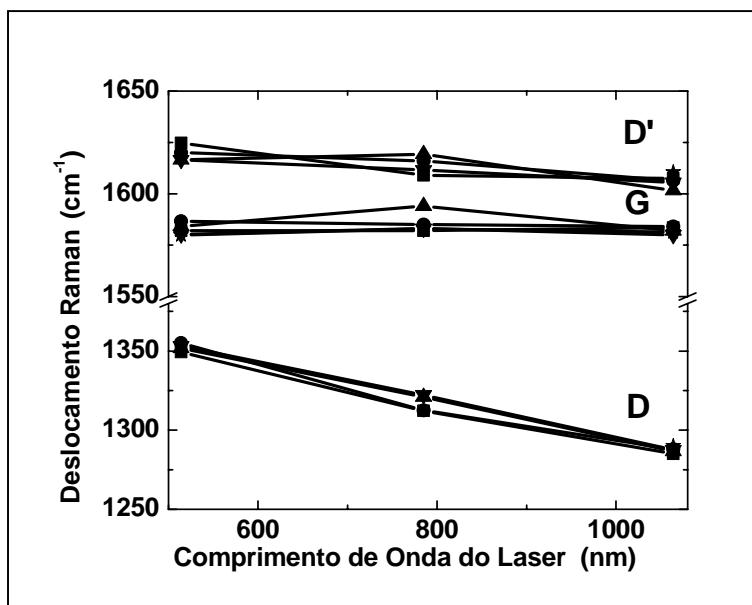


Figura 7.4: Deslocamento Raman para as bandas D, G e D. Legenda: ★HOPG, ■Grafite em pó, ●Fibra de Carbono, ▼CNT1, ▲CNT2

A Figura 7.5 mostra os gráficos de intensidades relativas das bandas D e G para diferentes comprimentos de onda de excitação. A razão  $I_D/I_G$  aumenta com comprimentos de onda de excitação para todos os materiais testados. Entretanto, o comportamento é diferente para cada tipo de material. A grafite apresenta os menores valores para  $I_D/I_G$  e uma menor tendência com o aumento do comprimento de onda. As amostras CNT1 de fibra de carbono têm aproximadamente o mesmo valor da grafite a 514,5 nm, mas a tendência com o aumento do comprimento de onda é maior. A inclinação das curvas  $I_D/I_G$  para fibras de carbono é maior do que para CNT1. CNT2 tem valores muito maiores do que a grafite e, ainda, a maior inclinação de todos. É muito importante reafirmar o grande aumento da intensidade da banda D em relação a G

no infravermelho, o qual é responsável pelos altos valores de  $I_D/I_G$ , aproximadamente 6 para o CNT2.

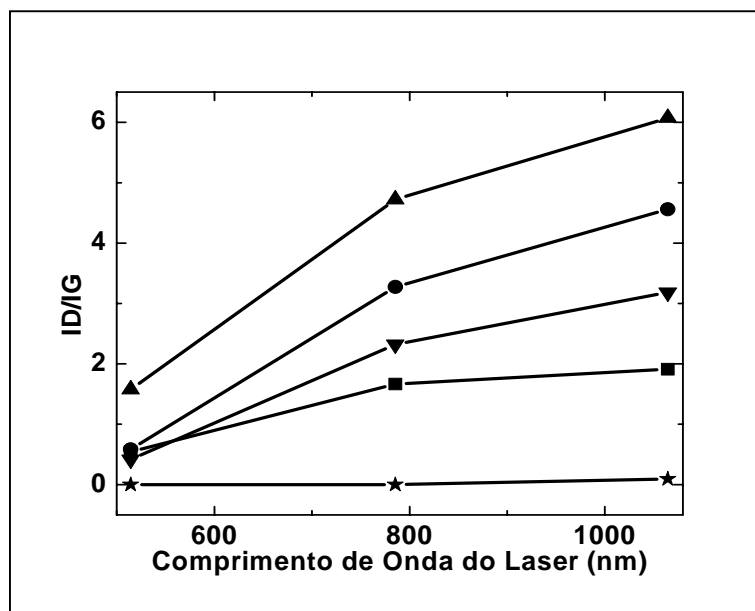


Figura 7.5:  $I_D/I_G$ . Legenda: ★HOPG, ■ Grafite comercial em pó, ● Fibra de carbono, ▼CNT1, ▲CNT2

A Figura 7.6 mostra o gráfico de  $I_{D'}/I_D$  como função do comprimento de onda de excitação para os 5 materiais. Esta razão aumenta com o aumento do comprimento de onda para todos os materiais testados. Apesar de ambas as bandas D e D' terem sua origem em processos de dupla ressonância, elas têm origem em processos distintos. Em (Saito et al., 2002) foi demonstrado que a banda D tem origem em processos de dupla ressonância denominados “intervale”, os quais envolvem estados eletrônicos ao redor de dois pontos inequivalente (K e K') da zona de Brillouin do grafeno, enquanto a banda D' aparece de um processo “intravale” ao redor do mesmo ponto K.

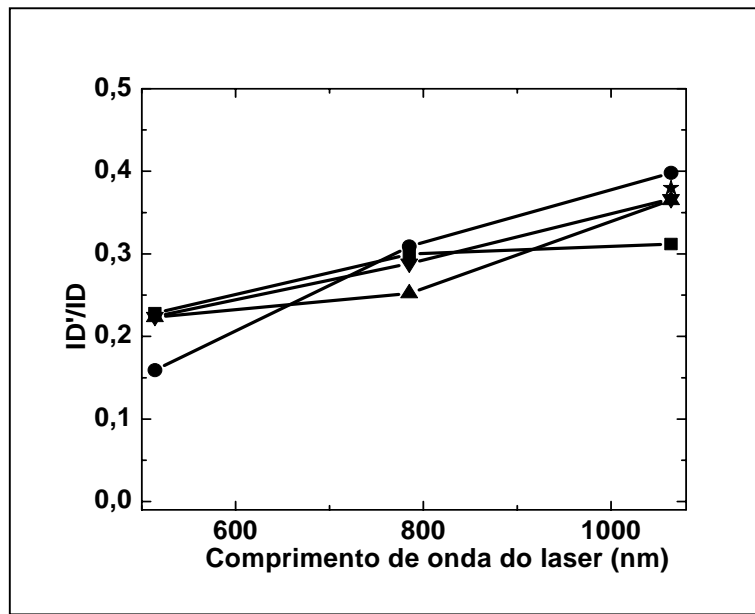


Figura 7.6:  $I_D/I_G$ . Legenda: ★HOPG, ■ Grafite em pó, ● Fibra de carbono, ▼CNT1, ▲CNT2

A razão  $I_D/I_G$  tem sido usada para correlacionar a pureza estrutural dos materiais grafiticos ao tamanho de domínio cristalino (Nemanich & Solin, 1979) como obtido por difração de raios X (Lee, 2004). A intensidade da banda D é considerada dependente do defeito. De acordo com a teoria de dupla ressonância, os defeitos do cristal espalham os elétrons excitados. Em princípio, quanto maior o número de defeitos, maior a intensidade da banda D. A teoria de dupla ressonância explica muito bem o comportamento dispersivo, entretanto não descreve sobre as intensidades relativas.

Os resultados obtidos neste estudo em geral confirmam estas hipóteses assumidas: a grafite tem maior grau de ordenamento cristalino, enquanto fibras e carbono e MWCNTs têm mais defeitos estruturais, e a razão  $I_D/I_G$  aumenta com o aumento do

comprimento de onda do laser. Contudo a tendência (ou inclinação da curva) da razão  $I_D/I_G$  é diferente para cada material testado.

Nossos resultados estão de acordo com os resultados de (Ferrari & Robertson, 2001). A amostra CNT2 tem domínios  $sp^2$  menores do que as fibras, a qual tem menores domínios que CNT1, que tem domínios  $sp^2$  menores do que a grafite em pó, que tem menores domínios  $sp^2$  que do que o HOPG, como mostrado pelo aumento da razão  $I_D/I_G$ . Menor domínio  $sp^2$  também sugere uma maior tendência com o comprimento de onda de excitação. Entretanto, a observação apenas a 514,5 nm indica uma densidade de defeitos ou tamanho de domínio  $sp^2$  similares, para grafite, fibra de carbono e CNT1, enquanto a observação para maiores comprimentos de onda de excitação, indicam maior densidade de defeitos e menores tamanhos de domínio  $sp^2$  em CNT1 e fibras de carbono do que na grafite em pó. A Figura 7.5 sugere um ponto de cruzamento para os três materiais, na região do visível. A razão  $I_D/I_G$  obtida com excitação laser no visível é comumente usada para determinar o grau de grafitação das fibras de carbono ( $L_a \cdot I_D/I_G = 43.5$ , onde  $L_a$  é a dimensão da unidade estrutural básica da fibra de carbono) (Tuinstra & Koenig, 1970) Entretanto, não foi encontrado nenhum estudo de fibras de carbono PAN com espectro Raman no infravermelho, como mostrado neste estudo. Recentemente no artigo (Lee, 2004) foram encontradas discrepâncias na avaliação de  $L_a$  em espectros Raman de primeira ordem (excitação a 488 nm), comparados com resultados de difração de raios X. O autor observou que  $L_a$  foi estimado com números maiores e  $I_D/I_G$  foi relativamente insensível à variação da estrutura. Ele então propôs o uso de espectro Raman de 2ª ordem como uma melhor alternativa, usando a comparação da intensidade da banda G' e seu alargamento de linha.

Em (Tan et al., 2001), foi mostrado um novo tipo de flocos de grafite em que a razão  $I_D/I_G$ , claramente, não está associada com o tamanho de cristalito e sugeriu que pode ser um fator de aumento devido a estrutura de terminação dos flocos.

Recentemente, em (Barros et al., 2005) os autores apresentaram um estudo em diferentes regiões de uma espuma gráfitica, as quais mostraram diferentes razões  $I_D/I_G$ . Eles correlacionaram estas diferenças a estruturas 2D e 3D da grafite na espuma. A

grafite 2D é interpretada como uma estrutura de folhas de grafite não alinhadas e não igualmente espaçadas. A grafite 3D é interpretada como uma estrutura de folhas de grafeno bem alinhadas e igualmente espaçadas. Eles sugeriram que a grafite 2D aumenta a intensidade da banda D. Uma boa revisão do dubleto observado na banda D foi apresentado por Tan et al (Tan et al., 2004). Este dubleto é característico dos planos da borda da grafite e tem sido relacionado ao acoplamento entre folhas de grafeno bem alinhadas e uniformemente espaçadas (grafite 3D). Neste dubleto, o pico de energia mais baixa foi considerado como um pico típico da bordas da grafite, enquanto o de energia mais alta é relacionado ao número de defeitos (Compagnini et al., 1997).

Todas estas observações indicam que a correlação da razão  $I_D/I_G$  com o tamanho de domínio só pode ser considerada em primeira aproximação e há alguma influencia dos arranjos estruturais sobre o aumento da intensidade da banda D em relação à banda G.

Nas observações apresentadas aqui, vale notar que um arranjo estrutural diferente para cada material está sendo testado: o HOPG é composto por uma longa estrutura 3D que é observada sobre seu plano basal, a grafite em pó tem granulometria na faixa de micrometros, obtido a partir de grafite policristalino de boa qualidade e, seu espectro Raman, deve ter uma grande contribuição das bordas dos planos; a fibra de carbono é altamente grafitizada, mas ainda contém alguma estrutura turbostrática, que deve dar alguma contribuição da grafite 2D para o espectro Raman; os CNT1 são tubos longos com baixa densidade de defeitos ao longo do seu eixo e; os CNT2 são amostras analisadas a partir da superfície de cima e uma maior contribuição para o espectro Raman é das pontas dos nanotubos alinhados, o que certamente apresenta grande densidade de defeitos com relação aos planos basais da grafite, pois esta pontas devem ter uma estrutura semi-esférica de dimensões de dezenas de nanômetros.

A comparação de materiais de diferentes arranjos estruturais, como aqui mostrado, indica que não apenas o tamanho do domínio, mas também o tipo de defeito pode ser responsável pelas diferenças nas razões  $I_D/I_G$ . Estudos teóricos, considerando estes fatos experimentais, precisam ser realizados para uma interpretação mais realística dos espectros Raman de materiais gráfiticos.

### 7.1.1.2 Espectro de 2<sup>a</sup> ordem

A Figura 7.7 mostra o espectro Raman de segunda ordem para HOPG, grafite comercial em pó, fibra de carbono e os nanotubos CNT1 e CNT2, com excitação a 514,5 e 1064 nm. Estes espectros não foram realizados em 785nm devido a dificuldades do arranjo experimental. Todos os espectros foram normalizados em relação à banda G ( $\sim 1584 \text{ cm}^{-1}$ ) de cada espectro. Os espectros com excitação de 1064nm estão sempre superpostos a uma fluorescência devido ao aquecimento infravermelho das amostras. Este sinal de fundo evita uma análise precisa das bandas 2D' em torno de  $3200 \text{ cm}^{-1}$ , com a excitação de 1064nm. Todas as outras bandas nesta região do espectro foram analisadas pela subtração apropriada do fundo, deconvolução das bandas por formas Lorentzianas e normalização pela intensidade da banda G de cada espectro.

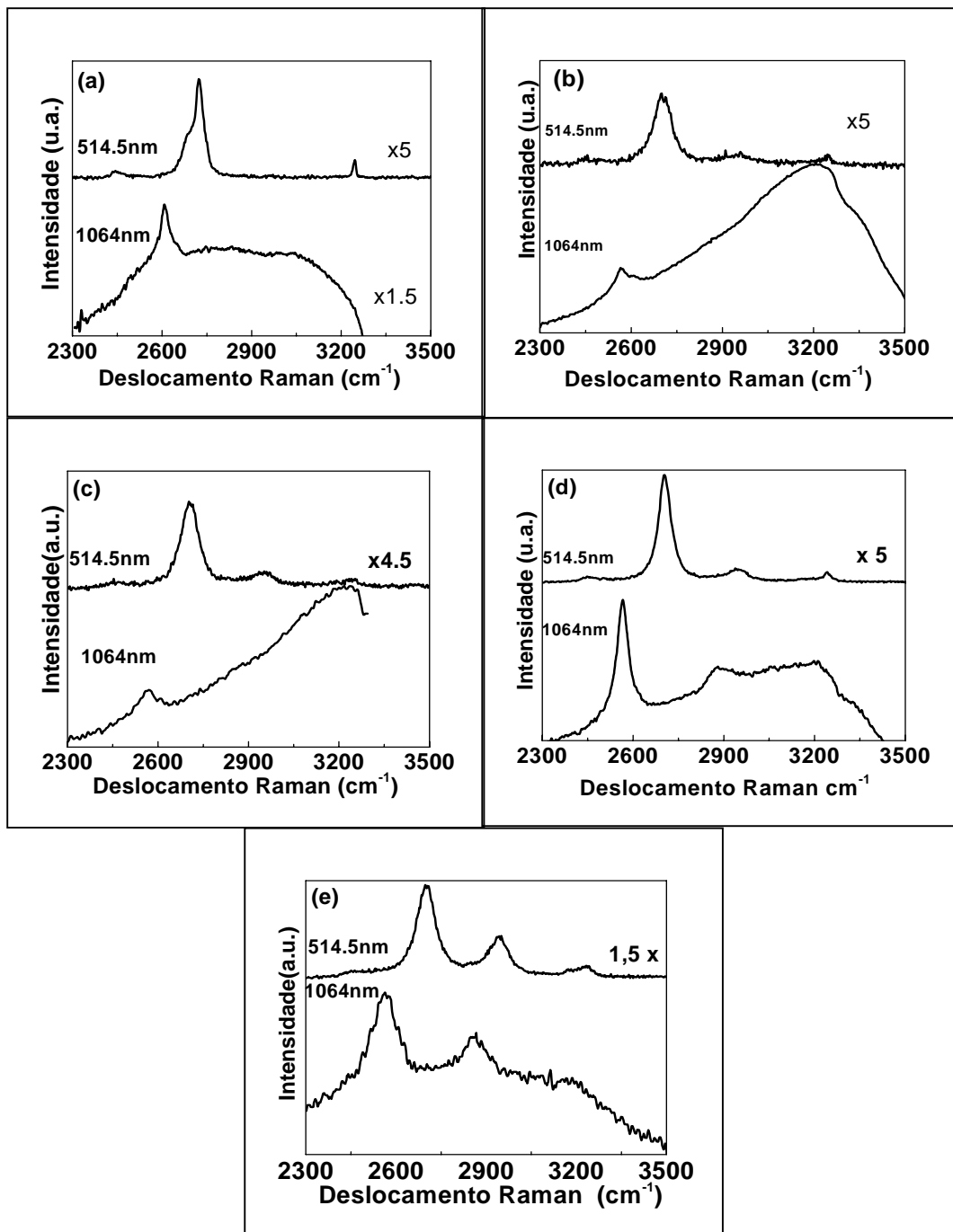


Figura 7.7: Espectro de Segunda Ordem (normalizado pelo pico G) de: (a)HOPG, (b)Grafite comercial em Pó, (c)Fibra de Carbono, (d)CNT1 e (e)CNT2, usando três comprimentos de onda de excitação (514,5, 785 e 1064nm).



A deconvolução típica das bandas de 2ª ordem do HOPG e do CNT2 estão apresentadas na Figura 7.8. As bandas  $G_1'$  e  $G_2'$  e um ombro a sua esquerda no espectro é o conjunto de bandas de mais difícil identificação. A análise de outras bandas é direta. As bandas  $G_1'$  e  $G_2'$  são fundamentais para análise do comportamento de cada material. Nota-se que o HOPG tem a banda  $G_2'$  de maior intensidade, enquanto o CNT1 tem apenas uma única banda  $G_1'$ .

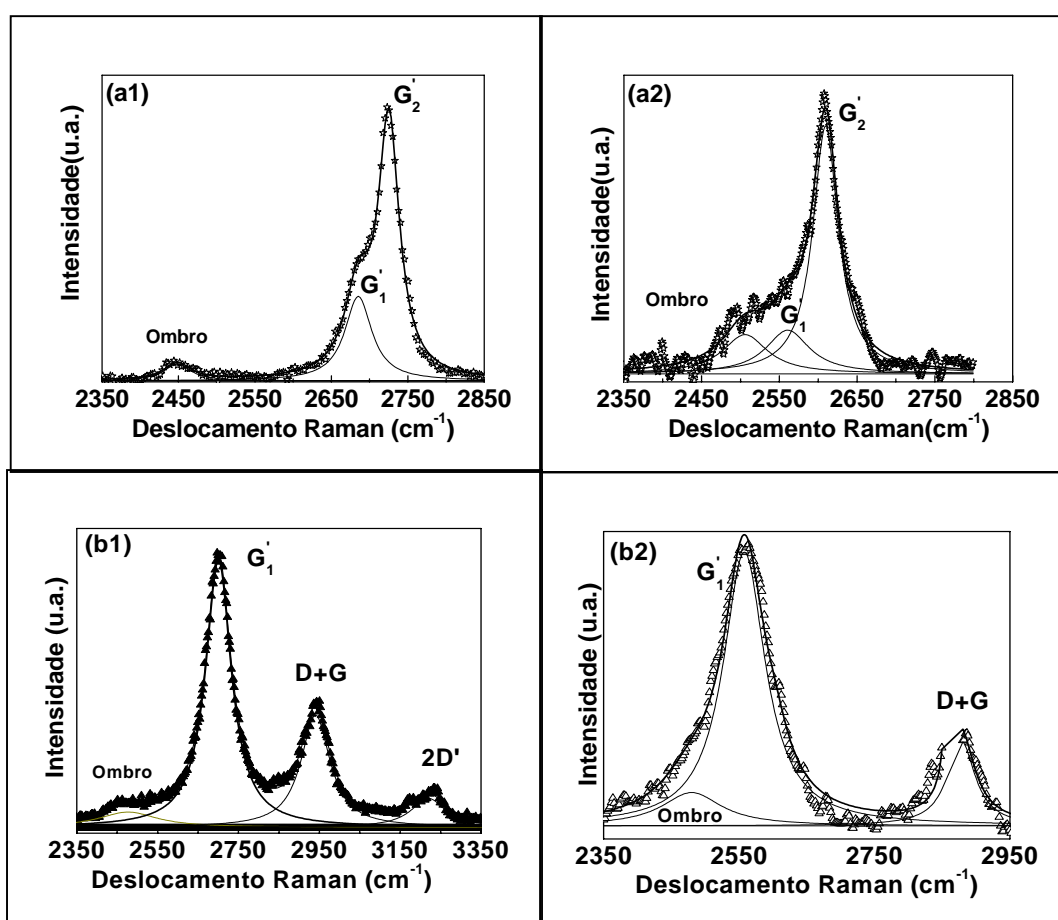


Figura 7.8: Deconvolução das bandas de 2ª Ordem. HOPG: (a1)514,5 nm e (a2)1064nm. CNT2: (b1)514,5nm e (b2)1064nm.

A Figura 7.9 sumariza o comportamento de todas as bandas Raman, tanto de primeira quando de segunda ordem. Todas as intensidades são normalizadas em relação à

intensidade da banda G. Os símbolos e linhas sólidas correspondem à excitação em 514,5 nm. Os símbolos abertos e linhas tracejadas correspondem à excitação de 1064nm. A escala para intensidade relativa obtida a 514,5 nm (escala da esquerda) é 30% da intensidade das bandas obtidas a 1064 nm (escala da direita), o que indica que todas as bandas têm intensidade relativa à banda G maior com excitação no infravermelho. As bandas de primeira ordem foram incluídas para comparação.

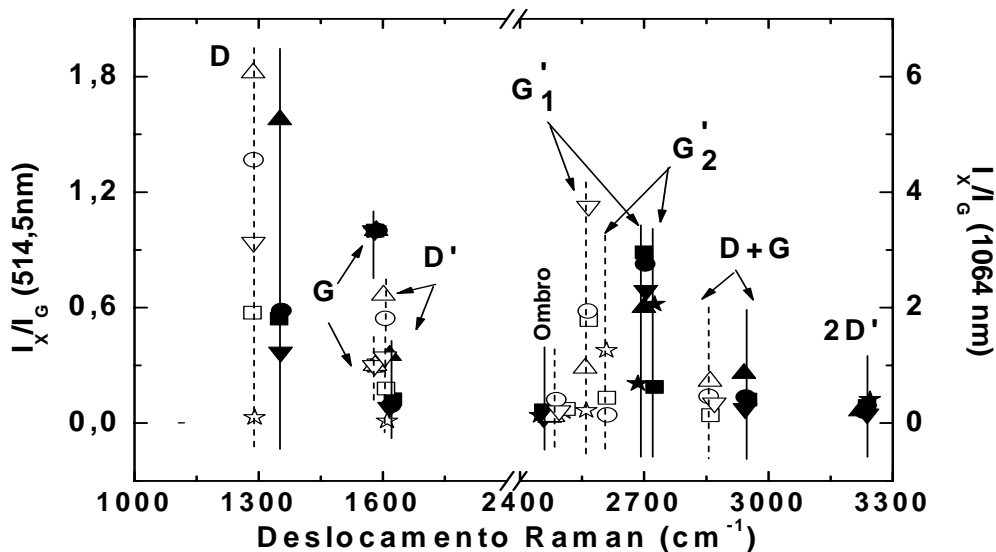


Figura 7.9: Intensidade Relativa dos Picos de Primeira Ordem ( $X = D, G$  e  $D'$ ) e de Segunda Ordem ( $X = \text{Ombro}, G_1', G_2', D+G$  e  $2D'$ ) para cada material de carbono, usando dois comprimentos de onda de excitação (514,5 e 1064 nm). Legenda - 514,5nm:  $\star$  HOPG,  $\blacksquare$  Grafite em pó,  $\bullet$  Fibra de carbono,  $\blacktriangledown$  CNT1,  $\blacktriangle$  CNT2; 1064nm:  $\star$  HOPG,  $\square$  Grafite em pó,  $\circ$  Fibra de carbono,  $\nabla$  CNT1,  $\triangle$  CNT2.

O espectro de segunda ordem do HOPG com excitação a 514,5 nm mostra um ombro a  $2450 \text{ cm}^{-1}$ , a banda  $G'$ , com as bandas características  $G_1'$  ( $2685 \text{ cm}^{-1}$ ),  $G_2'$  ( $2725 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $2D'$  ( $3245 \text{ cm}^{-1}$ ). Bandas de menor intensidade não foram analisadas. Com excitação a 1064 nm, as bandas  $G_1'$  e  $G_2'$  deslocam-se para  $2560$  e  $2610 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Os outros materiais testados também apresentaram um ombro e G', além das bandas D+G e 2D'. A banda D+G apareceu a  $2950\text{ cm}^{-1}$ , e a 2D' em torno de  $3230\text{ cm}^{-1}$ , sob a excitação visível. A banda D+G desloca-se para  $2870\text{ cm}^{-1}$  com a excitação no infravermelho. A banda 2D' não foi analisada com laser no infravermelho devido à presença de radiação térmica de fundo.

A banda em  $2450\text{ cm}^{-1}$  foi reportada por (Tan et al., 1998) como a banda T+D, a qual possui dispersão negativa, onde T é uma banda que aparece ao redor de  $1083\text{ cm}^{-1}$ , para comprimentos de excitação no visível. Em (Shimada et al., 2005), os autores relataram que a banda  $2450\text{ cm}^{-1}$  não mostra qualquer dispersão e deve ser caracterizada como um modo de sobretom do fônon LO próximo do ponto K. Entretanto, neste trabalho, consideramos que ela seja dispersiva. Com excitação a  $1064\text{ nm}$ , o ombro se dispersa para valores de até  $2510\text{ cm}^{-1}$  e as intensidades foram quase as mesmas para todos os materiais testados. A dispersão deste ombro é para números de onda maiores (dispersão negativa). Com excitação no infravermelho esta dispersão é muito clara, variando ligeiramente entre os vários materiais.

Recentemente, a origem do ombro de  $2450\text{ cm}^{-1}$  foi descrita como um sobretom da banda  $1200\text{ cm}^{-1}$  (modos iTA, LA ou LO, próximos ao ponto K ou uma convolução deles). A observação da dispersão desta banda é muito importante, porque pode identificar sua origem desde que cada modo tem sua dispersão predita pela teoria de dupla ressonância. Entretanto a dispersão observada em nossos estudos é muito maior que os valores previstos teoricamente para dispersão destes ramos de fônons (Saito et al., 2002; Shimada et al., 2005).

As intensidades das bandas 2D' também são similares para todos os materiais testados. As intensidades das bandas D+G são menores do que a da banda D, mas as intensidades relativas entre os diferentes materiais seguem o mesmo comportamento da banda D. Também, a dispersão da banda D+G é similar à dispersão da banda D. Estas três bandas (ombro, D+G e 2D') não ajudam a distinguir entre materiais grafíticos, por que o ombro e a banda 2D' parece ser independente do material (ou no mínimo suas intensidades são muito pequenas para se levar em conta a variação de seus valores) e a banda D+G

traz informações similares à da banda D. Em contraste, as bandas  $G_1'$  e  $G_2'$  mostraram variações entre os materiais testados. O HOPG mostrou os dois picos comuns a 2685 e 2725  $\text{cm}^{-1}$  a 514,5 nm, os quais se deslocaram para 2560 e 2610  $\text{cm}^{-1}$  a 1064 nm. A razão das intensidades ( $I_{G_1'}/I_{G_2'}$ ) é menor do que 1 e da mesma ordem de magnitude, independente do comprimento de onda de excitação (0,33 a 514,5 nm e 0,18 a 1064 nm). A grafite em pó também apresentou ambas as bandas em 2700 e 2725  $\text{cm}^{-1}$  ( $I_{G_1'}/I_{G_2'}=4,7$ ) a 514,5  $\text{cm}^{-1}$ , e 2566 e 2610  $\text{cm}^{-1}$  ( $I_{G_1'}/I_{G_2'} = 4,1$ ) a 1064 nm. A fibra de carbono a 514,5 nm mostrou  $G_1'$  e  $G_2'$ , aproximadamente nos mesmos números de onda da grafite, mas com maior razão das intensidades  $I_{G_1'}/I_{G_2'}$  (5,6). Em 1064 nm, a presença de  $G_2'$  não ficou clara. A banda pode naturalmente ser deconvoluída, achando um pico a 2610  $\text{cm}^{-1}$ , mas com  $I_{G_1'}/I_{G_2'}$  maior do que 13. Portanto, consideramos mais razoável marcar apenas a banda  $G_1'$  (2565  $\text{cm}^{-1}$ ) para fibra de carbono com excitação de 1064 nm. Para as amostras de CNTs (CNT1 and CNT2) apenas a banda  $G_1'$  foi observada em torno de 2700 e 2560  $\text{cm}^{-1}$ , para excitação de 514,5 e 1064 nm, respectivamente.

Similarmente, as razões  $I_{G_1'}/I_G$  são também diferentes. Grafite em pó e fibra de carbono possuem valores similares para ambos os comprimentos de onda de excitação ( $\sim 0,8$  a 514,5 nm e  $\sim 1,8$  a 1064 nm). Ambas as amostras de nanotubos apresentaram valores similares para 514,5 nm de excitação ( $I_{G_1'}/I_G \sim 0,6$ ), mas o comportamento com a excitação de 1064 nm é bastante diferente. As amostras de CNT1 têm alto valor de  $I_{G_1'}/I_G$  (3,75), enquanto a amostra CNT2 tem razão  $I_{G_1'}/I_G$  aumentada somente para 0,95.

A banda  $G'$  tem origem em processos de dupla ressonância, como a banda D, mas apresenta apenas processos inelásticos, desde que envolve interações com dois fônons com vetores de onda  $\mathbf{q}$  e  $-\mathbf{q}$ . Em outras palavras, o espalhamento elástico de fônons, responsável pelo aparecimento da banda D na presença de defeitos da rede, é substituído por um processo de emissão/absorção de fônons para o caso da banda  $G'$ .

Conforme já mencionado na seção 2.5, em (Barros et al., 2005), encontrou-se uma correlação entre o aumento do pico  $G'$  devido à grafite 2D e o aumento da banda D, em espumas gráficas. Os picos de grafite 3D são correspondentes ao  $G_1'$  e  $G_2'$  do HOPG

(2685 e 2725  $\text{cm}^{-1}$  a 514,5nm) e o pico da grafite 2D é correspondente à banda  $G1'$  dos outros materiais grafíticos (2700  $\text{cm}^{-1}$  a 514,5 nm), como encontrado em nossos estudos. Por este ponto de vista, a estrutura dos materiais grafíticos apresentados em nossos estudos pode ser interpretado qualitativamente como observado pra a banda  $G'$ : HOPG é um material grafítico 3D; o pó de grafite apresenta uma maior contribuição da grafite 2D, mas ainda mantém contribuições da grafite 3D ( $I_{G1'}/I_{G2'}$  é aproximadamente 4 para ambos os comprimentos de onda); a estrutura turbostrática das fibras de carbono apresenta maior contribuição da grafite 2D e a contribuição da grafite 3D é menor do que no grafite em pó; CNT1 e CNT2 são essencialmente grafites 2D.

A variação observada da razão  $I_{G1'}/I_G$  para ambos os nanotubos (CNT1 e CNT2) podem refletir a diferença nas estruturas deles. Apesar do fato de que os nanotubos têm diâmetro parecido, o CNT1 é composto por um filme de com baixa densidade de nanotubos, com baixa densidade de defeitos ao longo de seu eixo, enquanto o CNT2 contém uma alta densidade de nanotubos com alta densidade de defeitos, devido à estrutura tipo bambu. As variações também podem ter sido ocasionadas pelo procedimento de análises. Para o CNT1, o laser incide sobre a lateral dos tubos. Para o CNT2, o laser incide sobre a ponta dos tubos, onde há maior concentração de defeitos. As características das amostras também se refletem na largura de linha das bandas.

CNT1 possui a menor largura de linha de todas as amostras analisadas (exceto o HOPG), enquanto CNT2 apresentou a maior largura de linha. A menor largura de linha indica que a amostra CNT1 tem a distribuição mais estreita de defeitos, enquanto a mais larga de CNT2 indica uma mais larga distribuição de defeitos.

A alta intensidade da banda  $G'$ , observada em CNT1 é claramente dependente da energia do laser, já que foi observada apenas na região do infravermelho. Isso não pode ser correlacionado diretamente com as observações de Tan et al. (Tan et al., 2001), já que a observação deles não depende da excitação laser (de 488 a 632 nm).

Futuros trabalhos teóricos são necessários para compreender a alta variação da intensidade da banda  $G'$  observada neste estudo.

## 7.2 Espectroscopia Raman de MWCNTs com diferentes diâmetros

Nesta seção, apresentamos um estudo de espectros Raman de primeira e segunda ordem em função do diâmetro dos tubos mostrados na seção 6.1.2. Os experimentos apresentaram diferenças notáveis na razão de intensidade dos picos e na largura das bandas.

### 7.2.1 Experimentos

Os MWCNTs alinhados permitiram a análise por espectroscopia Raman tanto da superfície formada pelas suas pontas quanto da lateral dos tubos. As principais observações mostram dependência do diâmetro na razão de intensidade para as bandas D e G', com relação à banda G e, nas larguras de linha das diversas bandas. As diferenças notáveis observadas mostram que a banda D e G' têm dependências distintas. Enquanto a razão de intensidade da banda G' e as larguras são dependentes dos defeitos, aparentemente independente do tipo de defeito, a banda D apresenta dependências distintas na razão de intensidade e largura. A largura da banda D mostra sensibilidade específica ao diâmetro dos tubos.

Os espectros foram coletados com um micro-Raman Renishaw 2000, operando com laser de argônio a 514nm.

A Figura 7.10 mostra os espectros Raman de primeira e segunda ordem dos filmes dos MWCNTs, normalizados pela intensidade da banda D, coletado sobre o topo do filme (Figura 7.10 (a)), e sobre a lateral (Figura 7.10(b)). Espectros na lateral dos MWCNTs produzidos com o filme de 3nm não foram tomados, devido ao seu comprimento curto, o qual não permitiu um bom alinhamento do ponto focal do laser.

Espectros do topo mostraram alta intensidade da banda D, enquanto, na lateral, houve um decréscimo na intensidade da banda D e crescimento significativo da banda G'.

De forma geral, os espectros não mostraram deslocamento significativo das posições dos picos. A análise das intensidades relativas integradas mostra um considerável

decréscimo de  $I_D/I_G$  e um aumento de  $I_{G'}/I_G$  nos espectros coletado no topo de tubos, produzidos com camadas de Ni mais espessas, ou seja, de diâmetros maiores.

O comportamento das intensidades relativas dos sobretons foi similar ao comportamento das respectivas bandas de primeira ordem.

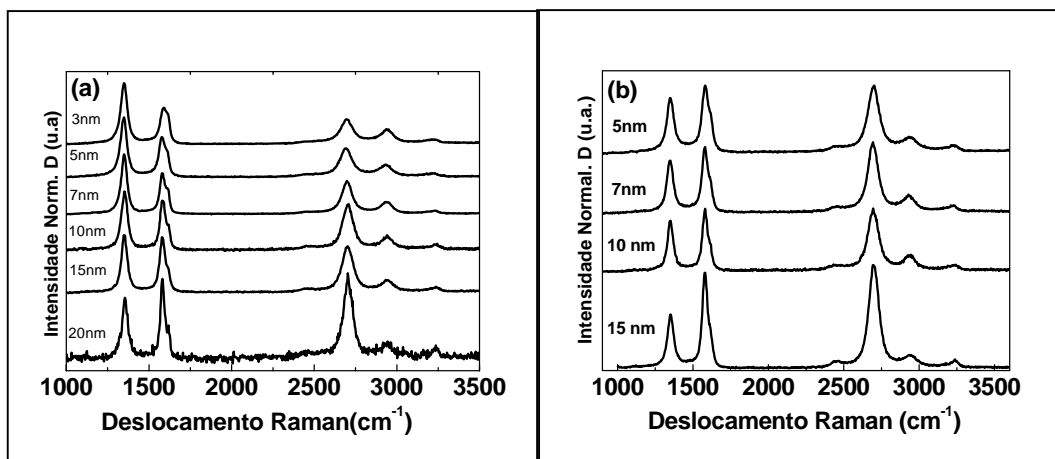


Figura 7.10: Espectro Raman de MWCNTs com excitação laser de 514,5 nm, coletado (a)no topo e (b)na lateral .

A Figura 7.11 mostra o comportamento das intensidades relativas integradas e a Figura 7.12 mostra o comportamento das larguras de linha das principais bandas do espectro (D, G, D' e G'). Escolhemos plotar ambos os dados,  $I_X/I_G$  e FWHM, contra o recíproco dos diâmetros médios ( $1/\phi$ ) dados na Tabela 6.1 , onde para as distribuições bimodais, escolhemos o maior diâmetro.  $I_{G'}/I_G$  é muito sensível à distribuição de diâmetros para a incidência do laser tanto no topo quanto na lateral, enquanto  $I_D/I_G$  e  $I_{D'}/I_G$  são mais sensíveis apenas no topo, como observado pela inclinação da reta ajustada aos pontos experimentais. Todas as larguras de banda tipicamente aumentam com o aumento de  $1/\phi$ , mas com diferentes sensibilidades.

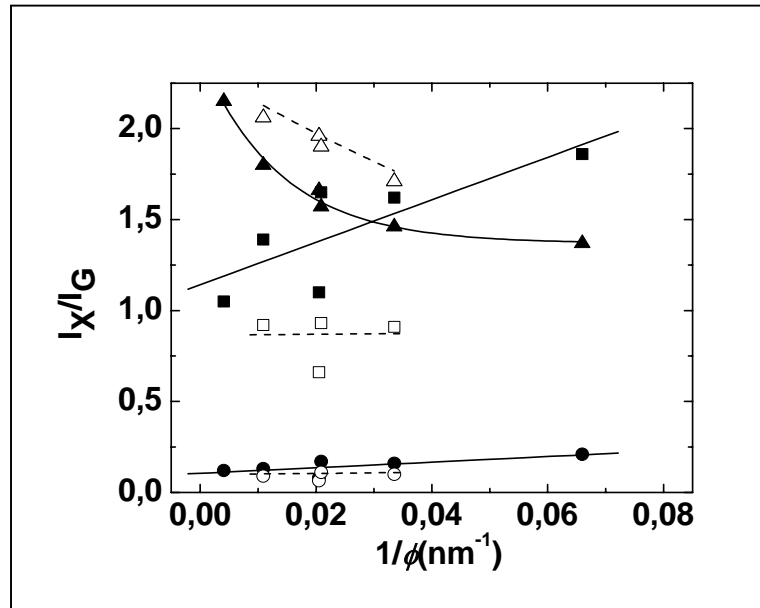


Figura 7.11: Comportamento das intensidades relativas ( $\blacksquare$ ) $I_D/I_G$ , ( $\bullet$ ) $I_D/I_G$  e ( $\blacktriangle$ ) $I_G/I_G$  com o recíproco do diâmetro, dos espectros coletados sobre o topo do filme (símbolo e linhas sólidos) e sobre a vista lateral (símbolo aberto, linha tracejada).

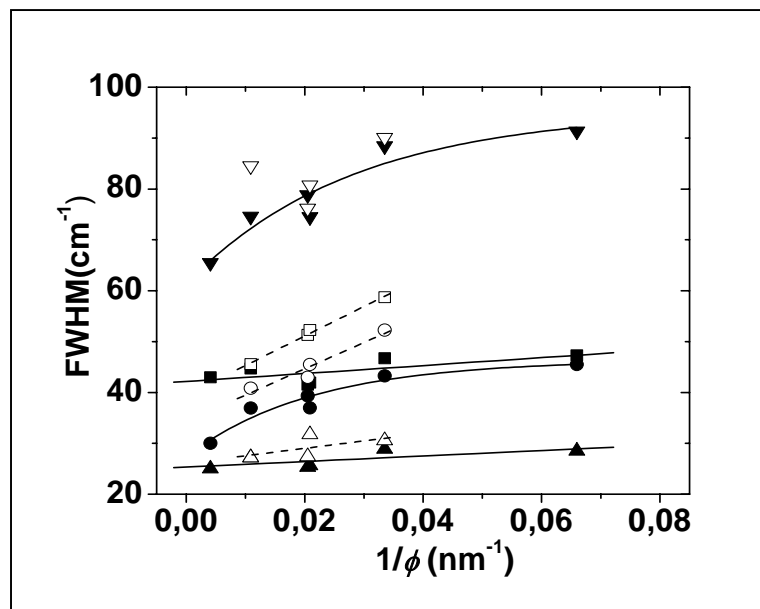


Figura 7.12: Comportamento da largura das bandas ( $\blacksquare$ )D, ( $\bullet$ )G, ( $\blacktriangle$ )D' e ( $\blacktriangledown$ )G' com o recíproco do diâmetro, dos espectros coletados sobre o topo do filme (símbolo e linhas sólidos) e sobre a vista lateral (símbolo aberto, linha tracejada).



Os resultados mostram quatro principais fatos: a) as razões  $I_D/I_G$  e  $I_{D'}/I_G$  aumentam nos espectros coletados no topo com o aumento de  $1/\phi$ , mas não variam significativamente na lateral; b) a razão  $I_G/I_G$  decresce em ambas as superfícies com  $1/\phi$ ; c) a largura da banda D (FWHM(D)) é quase insensível à variação do diâmetro do tubo na superfície do topo, mas é sensível na superfície lateral; d) as larguras da banda G e G' (FWHM(G) e FWHM(G')) são sensíveis à variação do diâmetro do tubo em ambas as superfícies.

A razão  $I_D/I_G$  tem sido usada frequentemente para correlacionar a pureza estrutural dos materiais grafíticos e o tamanho de domínio grafítico (Tuinstra & Koenig, 1970) e a intensidade da banda D é considerada dependente da densidade de defeitos.

De acordo com a teoria de dupla ressonância, os defeitos cristalinos espalham os elétrons excitados para satisfazer a condição do vetor de onda para o surgimento da banda D. Este comportamento é observado na superfície do topo, na qual o aumento de diâmetro de tubo implica em uma redução da curvatura da ponta e, conseqüentemente, em uma redução da densidade de defeitos, que é responsável pela diminuição em  $I_D/I_G$ . Esta também é a razão para o  $I_D/I_G$  ser muito menor na superfície lateral, onde é esperado que a densidade de defeitos seja menor que na superfície de cima.

A Figura 7.13 ilustra os defeitos induzidos pelo diâmetro, em termos dos comprimentos de coerência  $L_c$  e  $L_a$ . Note que quanto menor o diâmetro: a) menor o comprimento  $L_a$  e maiores os defeitos de empilhamento  $L_c$ , nas pontas dos tubos; e b) menor  $L_c$  (mas praticamente sem defeitos de empilhamento) e sem grandes modificações em  $L_a$  nas laterais. A tensão devido à curvatura dos tubos ou de se sua ponta, onde o efeito é mais intenso, é mostrada, portanto, por falhas no empilhamento dos planos grafíticos.

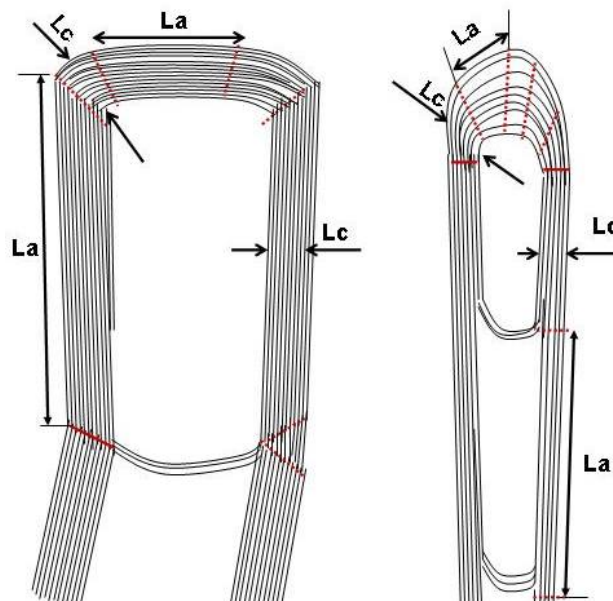


Figura 7.13: Efeito da curvatura dos tubos sobre a dimensão dos cristalitos.

Em (Rao et al, 2000) os autores mostraram, com experimentos de espectroscopia de Raman na superfície lateral de MWCNTs alinhados, que o sinal Raman com luz polarizada paralela à direção de crescimento de tubo é muito mais alto que para polarização perpendicular. Isto significa que a espectroscopia Raman é mais sensível às estruturas de grafeno ao longo do eixo do tubo, porque uma polarização no plano do campo elétrico é necessária para estas transições ópticas. A contribuição circunferencial para os espectros Raman é muito menor e não é observada diretamente como no caso dos SWCNTs. Estas considerações podem explicar os menores valores da razão  $I_D/I_G$  e  $I_D/I_G$  na superfície lateral e a independência em relação ao diâmetro do tubo observada neste trabalho.

Em MWCNTs a contribuição circunferencial pode ser responsável por alguma assimetria e alargamento na banda G (Dresselhaus et al., 2005). As bandas G+ e G- observadas em SWCNTs são de difícil identificação em MWCNTs, porque a diferença nas posições da banda decrescem com o aumento de diâmetro de tubo e da presença de tubos concêntricos múltiplos. Os espectros tendem a ser semelhantes a outros materiais gráficos. Esta contribuição pode ser responsável pelo aumento observado da largura da

banda G com o aumento de  $1/\phi$ . Porém, a Figura 7.12 mostra um aumento geral das larguras das bandas com o aumento de  $1/\phi$ . As bandas D e D' nos espectros do topo mostram a menor variação e a banda G' mostra a maior variação.

Alguns autores (Barros et al., 2005; Tan et al, 2004) têm discutido, que as banda D e G' podem ser compostas por múltiplos picos e que alguns destes picos são favorecidos em circunstâncias diferentes. O alargamento de linha de cada banda poderia ser influenciado por uma complexa dependência destes picos com o arranjo estrutural de domínios grafíticos.

Vários tipos de materiais carbonosos apresentam um alargamento das bandas Raman que são relacionadas a parâmetros estruturais, como o tamanho de domínio grafítico, como mostrado em (Nakamura et al.,1990; Casiraghi et al., 2005) para a banda G. Para MWCNTs, espera-se também alargamento da banda G, mas a natureza dos defeitos não está tão clara porque defeitos de rede, deslocamentos, curvatura local, etc., podem contribuir para o alargamento. A Figura 7.12 mostra a forte dependência da FWHM(G) com  $1/\phi$ , tanto no topo quanto na superfície lateral. Esta observação mostra que FWHM(G) é mais sensível, na lateral, à variação de diâmetro dos tubos do que a razão  $I_D/I_G$ . Porém, uma correlação direta não pode ser estabelecida, porque defeitos estruturais, além da curvatura local, podem ser induzidos proporcionalmente a esta curvatura.

FWHM(G') é cerca de duas vezes FWHM(G). É interessante notar que a tendência de FWHM(G') com  $1/\phi$  é bem similar à tendência do produto de  $I_D/I_G$  por FWHM(D), como mostrado na Figura 7.14, e mostra quase a mesma sensibilidade à densidade de defeitos induzida pela curvatura.

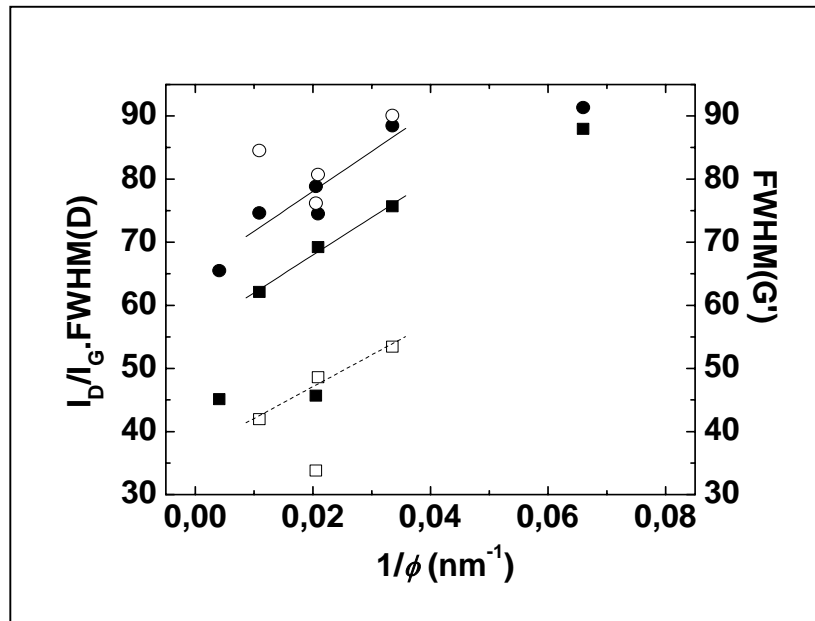


Figura 7.14: Comportamento de (■)  $I_D/I_G \cdot \text{FWHM}(D)$  e de (●)  $\text{FWHM}(G')$  com o recíproco do diâmetro médio, para espectros coletados no topo (linha e símbolos sólidos) e na lateral (linha tracejada, símbolo aberto).

A variação mais proeminente com o diâmetro dos tubos observada nos espectros da Figura 7.10 é a intensidade da banda  $G'$ . Ela diminui com o aumento de  $1/\phi$  em ambas as superfícies, topo e lateral. A Figura 7.15 mostra o gráfico  $I_{G'}/I_G$  versus  $\text{FWHM}(G)$ , que apresenta uma forte correlação entre ambos os parâmetros. Até mesmo dados de  $I_{G'}/I_G$  mais espalhados da Figura 7.11 mantêm uma boa dependência linear com  $\text{FWHM}(G)$ .

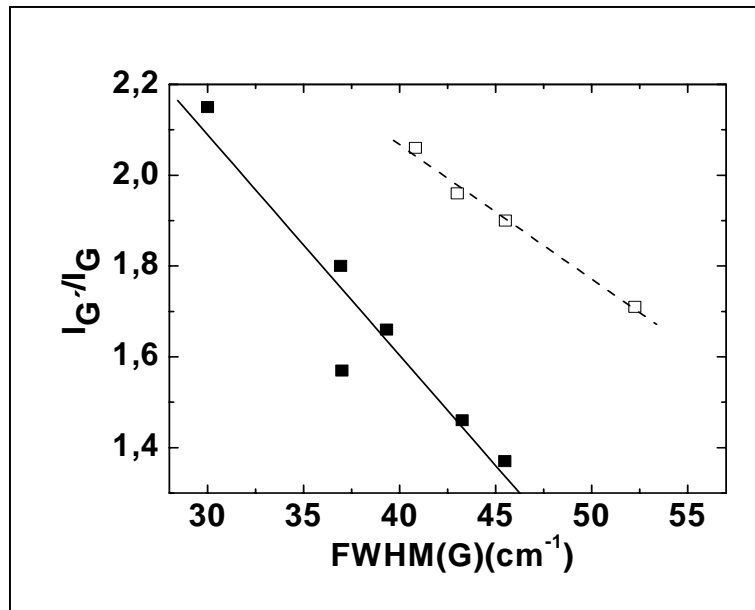


Figura 7.15: Relação entre  $I_{G'}/I_G$  e FWHM da banda G, para espectros coletados no topo (linha e símbolos sólidos) e na lateral (linha tracejada, símbolo aberto).

Não há muitos estudos na dependência da intensidade da banda  $G'$  com a cristalinidade de materiais grafíticos. Em (Hishiyama et al., 2001; Endo et al., 1998), os autores observaram um aumento de  $I_{G'}/I_G$  com o aumento de cristalinidade da grafite. Recentemente, Lee (Lee, 2004) encontraram discrepâncias na avaliação de  $L_a$  com espectros Raman de primeira ordem (excitação a 488 nm) em fibras de carbono, comparado com dados de difração de raios X. Ele observou que  $L_a$  foi superestimado e que  $I_D/I_G$  era relativamente insensível à variação da estrutura. Ele propôs o uso do espectro Raman de segunda ordem como uma alternativa mais indicada para o estudo, comparando a intensidade e a largura da banda  $G'$ .

Em (Tan et al., 2001), um novo tipo de grafite em flocos (whiskers) foi mostrado, no qual a razão  $I_D/I_G$  não está associada ao tamanho de cristalito e os autores sugeriram que deve existir um fator especial de aumento da intensidade da banda D, provavelmente associado à estrutura de borda dos flocos (“*brim structure*”). Eles também observaram

uma intensidade muito alta da banda G' nos flocos de grafite e atribuíram este efeito à estrutura da região de borda, onde há uma terminação curvada das folhas de grafite, que eliminam muitas ligações livres. É muito interessante notar que o FWHM(G) destes flocos é de apenas  $18 \text{ cm}^{-1}$ .

Os pontos experimentais devido à camada de Ni de 15nm se diferenciam em toda a análise, pois foram crescidos a uma temperatura um pouco maiores que a usual, no entanto isto o torna muito instrutivo nesta análise. O crescimento a uma temperatura mais alta proporciona diminuição na densidade de defeito (melhora a cristalinidade) ao longo do eixo de tubo. A Figura 7.11 mostra uma diminuição notável da razão  $I_D/I_G$  para este ponto, tanto no topo quanto nas superfícies laterais, relativamente aos outros pontos experimentais. Esta variação também está presente em outros parâmetros ( $I_G/I_G$  e FWHM(G)). Porém não se reflete nos dados de FWHM(D).

Estas observações podem indicar que a banda D discrimina o tipo de defeito: se ao longo do eixo de tubo é observado pela variação de relação de  $I_D/I_G$ ; se dependente da curvatura é observado pela variação de FWHM(D).

A origem destas dependências não está clara, particularmente a dissociação de diferentes tipos de defeitos contribuindo para a forma da banda D. Os fatos observados nestes experimentos de que a variação de FWHM(D) mostra uma correlação direta com o diâmetro de MWCNTs é de grande interesse. Estudos serão necessários para confirmar e compreender este fato dos pontos de vista teóricos e experimentais.

## CAPÍTULO 8

### RESULTADOS - Emissão de Elétrons por Efeito de Campo

Esta seção trata dos estudos de emissão de elétrons por efeito de campo. Os equipamentos utilizados já foram descritos no Capítulo 5, consistindo de um dispositivo tipo diodo, com geometria de placas paralelas com anodo de aço inoxidável. O catodo é cada amostra com filme de nanotubos testada. A distância entre anodo e catodo foi fixada em 100 $\mu$ m. Todas as medidas foram efetuadas com os dispositivos inseridos em uma câmara de vácuo com pressão em torno de 10<sup>-6</sup> mbar.

#### 8.1 Medidas realizadas sobre MWCNTs crescidos sobre Si/SiO<sub>2</sub>/Ni e Si/Ti/Ni

As medidas de corrente de emissão foram coletadas, variando a tensão anodo-catodo entre 100 e 2400 V, dependendo da corrente medida, utilizando o equipamento do LAP. Para evitar danos nos filmes estipulamos aumentar a tensão até atingirmos um valor de corrente de 0,5 mA. Os gráficos  $I \times V$  obtidos estão mostrados na Figura 8.1 e 8.2, para filmes de nanotubos crescidos sobre Si/SiO<sub>2</sub>/Ni e Si/Ti/Ni, respectivamente.

Em algumas amostras (nomeadas de F1-F15) fizemos várias medidas (indicadas por M1-M6) para verificar se haveria alterações na corrente de emissão e até ultrapassamos o valor de corrente estipulada para testar os limites da emissão.

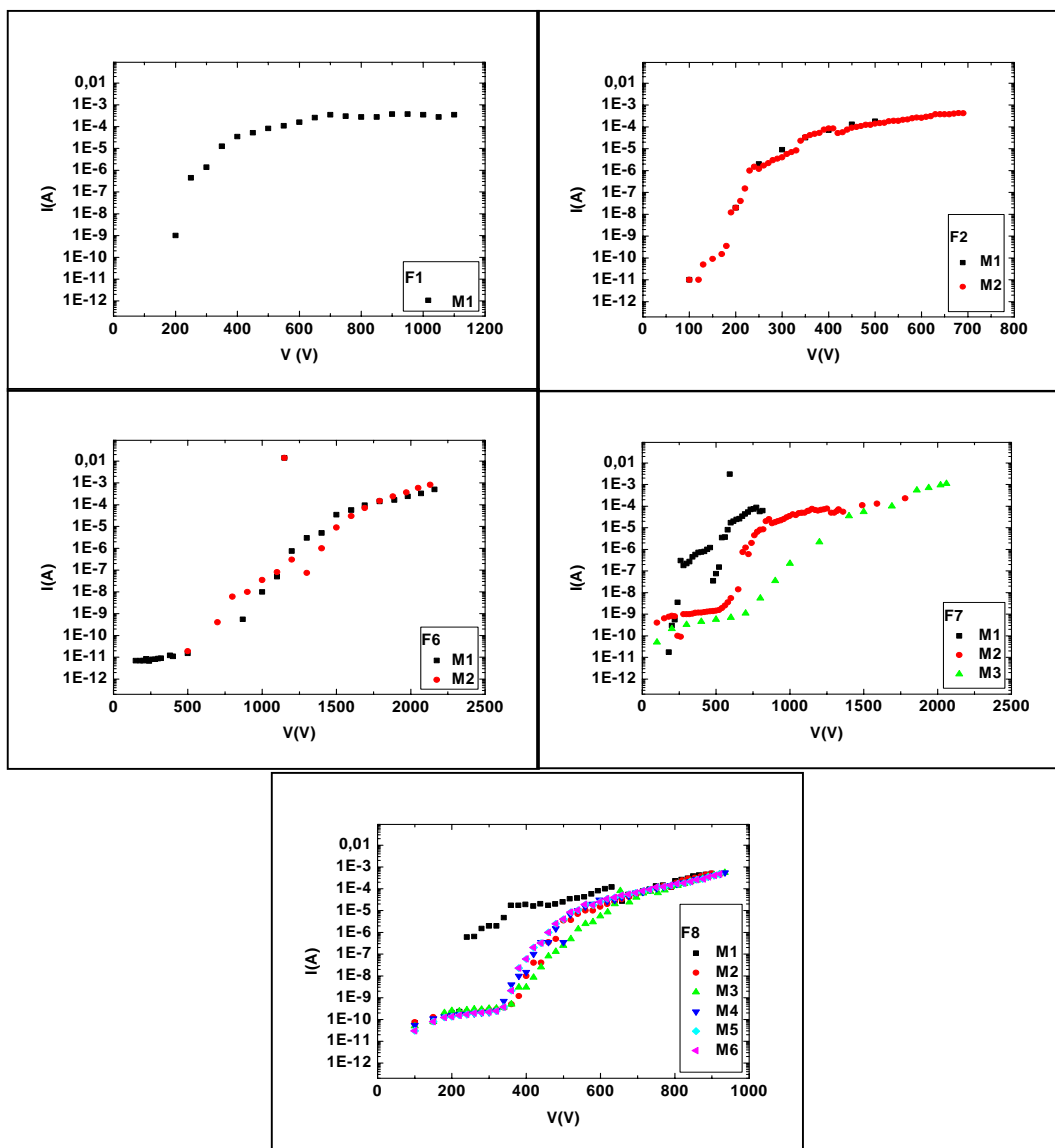


Figura 8.1: Medidas da corrente de emissão de elétrons versus tensão aplicada entre anodo – catodo, a uma distância de 100 $\mu$ m, utilizando barreira de difusão de SiO<sub>2</sub>



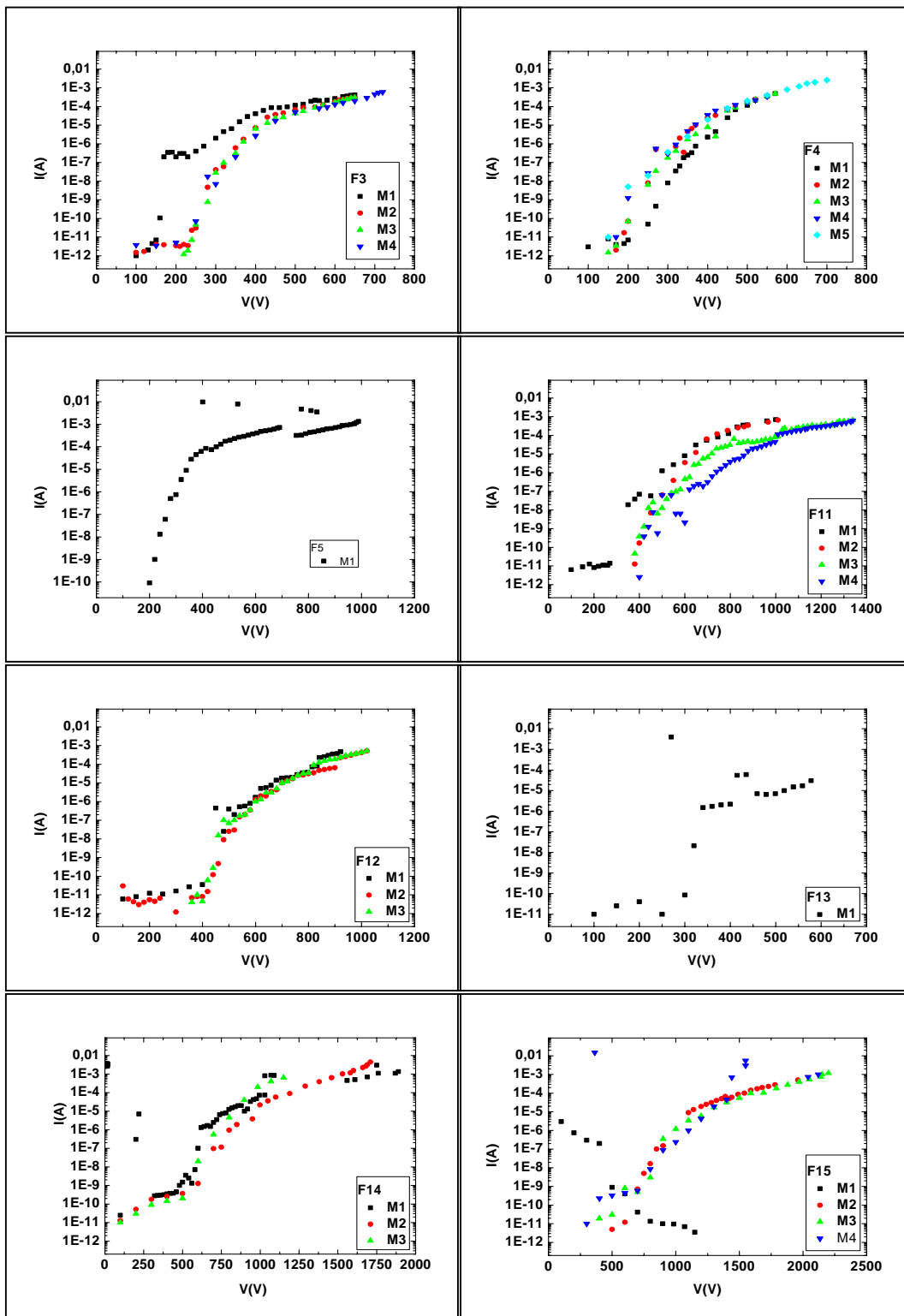


Figura 8.2: Medidas da corrente de emissão de elétrons versus tensão aplicada entre anodo – catodo, a uma distância de  $100\mu\text{m}$ , utilizando barreira de difusão de Ti.

Costuma-se utilizar como parâmetro comparativo entre os vários autores o “*turn-on field*” e “*threshold field*”, contudo há muita controvérsia sobre a forma de defini-lo. Em (Xu & Ejaz, 2005) “*turn-on field*” é definido como o campo necessário para gerar uma densidade de corrente de  $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$  e “*threshold field*”  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ . Já, em (Yu et al., 2001), por exemplo, os autores consideram, respectivamente, para densidades de corrente de  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$  e  $1\text{mA}/\text{cm}^2$ . Todavia, mais complicado do que definir a densidade de corrente para comparação, é estimar a área efetiva de emissão, pois como o filme de nanotubos não é plano, a área total do dispositivo de caracterização não corresponde à área de emissão geral. Neste trabalho, foram feitas estimativas para a determinação da área de emissão.

### 8.1.1 Gráficos tipo Fowler-Nordheim (FN)

A Figura 8.3 mostra os gráficos tipo FN para 5 amostras F2-M3, F3-M2, F8-M6, F6-M1, F12-M2. Essas amostras foram escolhidas, pois não apresentaram degradação visível dos filmes. A análise desses gráficos, entretanto não é direta, pois a teoria de Fowler-Nordheim é feita por considerações iniciais, que podem precisar de correções para melhor se aproximar da realidade.

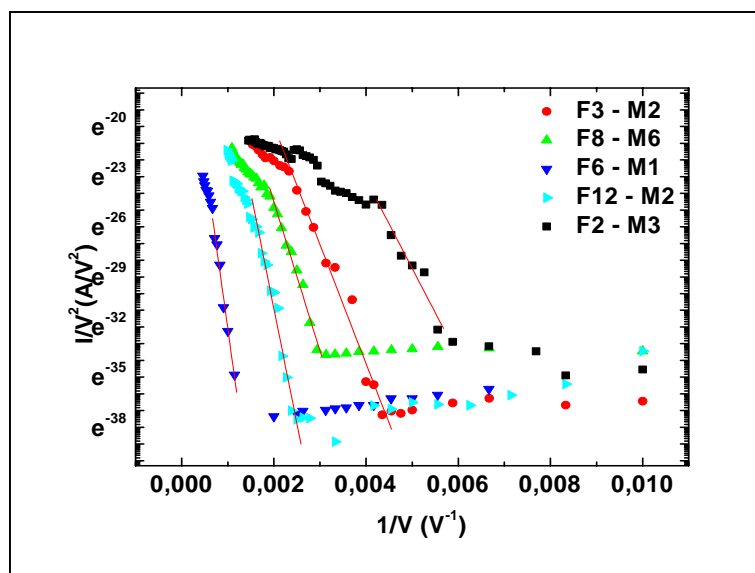


Figura 8.3: Gráfico tipo Fowler-Nordheim obtido para 5 amostras, indicadas na legenda.

No caso destes experimentos, estamos falando da emissão de elétrons a partir de um catodo plano, de forma circular com 10 mm de diâmetro, a uma distância de 100 $\mu$ m de um anodo também plano. No entanto, o catodo não é de fato microscopicamente plano. Alguns nanotubos se sobressaem, com altura maior que a média da superfície. Por isso, a teoria de FN não é diretamente aplicável, uma vez que os efeitos do fator de aumento de campo ( $\beta$ ), área real de deposição e função trabalho efetiva, não são indistinguíveis. Uma análise adequada destes dados foi realizada usando o método de Forbes, já descrito na seção 4.1.2, pois este método é capaz de extrair a área de emissão apenas a partir dos parâmetros macroscópicos medidos, a partir do gráfico FN.

### 8.1.2 Estimativas de área de emissão

Estimativas da área de emissão foram feitas utilizando o método proposto por Forbes, o qual foi descrito na seção 4.1.2.

Os valores de  $R_v$  e  $S_v$  das amostras exibidas na Figura 8.3 bem como a constante para cada gráfico dado por  $R_v S_v^2 / C_2$ , a qual dividida pelo valor de  $\Gamma$  dá a área de emissão (Eq. 4.9), estão apresentados na Tabela 8.1 .

Tabela 8.1: Constantes obtidas para cada reta FN

<b>Amostra</b>	<b><math>\ln(R_v)</math></b>	<b><math>S_v</math></b>	<b><math>R_v</math></b>	<b><math>R_v S_v^2 / C_2</math></b>
<b>F2 - M3</b>	-2,54	-5182	0,078866	2,95E-08
<b>F3 - M2</b>	-5,71	-7119,71	0,003313	2,34E-09
<b>F8 - M6</b>	-6,66	-8925,19	0,001281	1,42E-09
<b>F6 - M1</b>	-12,12	-19941,21	5,45E-06	3,00E-11
<b>F12 -M2</b>	-3,28	13800,83	0,037628	9,97E-08

Antes de efetuar os cálculos pelo método de Forbes, estimamos os valores máximos ( $A_{\max}$ ) e mínimos ( $A_{\min}$ ) possíveis para a área de emissão os quais estão apresentados na

Tabela 8.2.  $A_{\max}$  se refere à área de 27,5%, da área total do eletrodo ( $A_T$ ) e  $A_{\min}$  à área de 1 nanotubo, considerando um diâmetro médio de 30nm. A  $A_{\max}$  foi estipulada em torno de 27,5%, pois o software IMAGE J fornecia aproximadamente esse valor em porcentagem da área total para a área ocupada por partículas, ao utilizar filmes de Ni com espessura de 5nm. Tomando um valor de corrente, o qual deve estar inserido na região em que a reta FN (Figura 8.3 ) foi traçada (intervalo entre as linhas vermelhas na Figura 8.4), calculamos a densidade de corrente máxima e mínima esperada e achamos  $\Gamma_F$  pelo gráfico da Figura 4.4 .

Tabela 8.2:  $A_{\max}$ ,  $A_{\min}$ ,  $J_{\max}$ ,  $J_{\min}$  e  $\Gamma_F$

$A_{\max}(\text{m}^2)$ 2,01745E-05	$J_{\min}(\text{A}/\text{m}^2)$ 4,96E-02	$\Gamma_F$ (eV <sup>2</sup> ) extrapolado 4350
$A_{\min}(\text{m}^2)$ 7,06858E-16	$J_{\max}(\text{A}/\text{m}^2)$ 1,41E+09	$\Gamma_F$ (eV <sup>2</sup> ) 1780

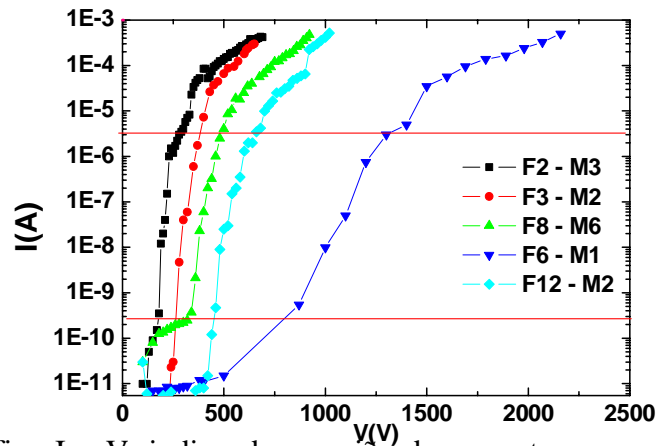


Figura 8.4: Gráfico I x V, indicando a região de corrente, correspondente ao gráfico FN da Figura 8.3 . A corrente de  $1\mu\text{A}$  foi utilizada em nossos cálculos

Conhecendo-se o intervalo possível de valores da área (Tabela 8.2), supusemos uma certa área contida neste intervalo, escolhemos uma corrente de  $1\mu\text{A}$  e seguimos o procedimento de Forbes para estimar a área emissora.

A área e a densidade de corrente efetivas bem como a fração da área máxima que emite e a quantidade de tubos por  $\text{cm}^2$  que ela representa, estão mostradas na Tabela 8.3.

Tabela 8.3: Cálculos pelo método de Forbes

<b>Amostra</b>	$A_F(\text{m}^2)$	$J_F(\text{A}/\text{m}^2)$	Fração da $A_{\text{max}}$ , que emite (%)	Qtde de tubos por $\text{cm}^2$ , que emite
<b>F2 - M3</b>	1,04E-11	9,59E4	5,17E-05	2,20E+04
<b>F3 - M2</b>	8,99E-13	1,1E6	4,46E-06	1,90E+03
<b>F8 - M6</b>	5,66E-13	1,77E6	2,81E-06	1,20E+03
<b>F6 - M1</b>	1,41E-14	7,07E7	7,01E-8	2,99E+1
<b>F12 - M2</b>	3,36E-11	2,98E4	1,66E-4	7,09E+4

Com as estimativas realizadas, podemos ter uma idéia sobre quão discrepante pode ser a densidade de corrente, dependendo da forma como o problema é visto. Ainda não há um consenso dos autores para estabelecimento da área efetiva de emissão, para facilitar na comparação da eficiência do emissor.

A área de emissão se mostrou dependente da amostra. A amostra F6-M1, por exemplo, a qual necessitou de um campo mais alto do que a média das amostras analisadas para começar a emitir, foi a que apresentou menor área de emissão. Todas as áreas estimadas são pelo menos sete ordens de grandeza menores que a área da superfície plana do catodo. Isto implica em densidades de corrente altíssimas ( $>10^4 \text{A}/\text{cm}^2$ ), emitidas por uma fração pequena da área do catodo ( $< 0,01\%$ ) e uma fração pequena dos nanotubos crescidos ( $< 10^{-5}$ ). Estes valores parecem excessivos e fora da realidade, mas certamente indicam que a consideração de uma área plana é totalmente inadequada. Por outro lado, a observação dos danos ocorridos nos nanotubos submetidos à emissão são um grande indicativo de que são poucos os nanotubos emissores, provavelmente apenas aqueles que se sobressaem, mais altos na superfície e que, por eles passam correntes imensas, capazes de fazê-los evaporar, assim como o substrato sob eles. As densidades de corrente calculadas acima indicam valores compatíveis com os obtidos na literatura para a emissão por um único nanotubo (Tabela 4.1).

## 8.2 Substratos de Ti/TiN/Fé

Para medir as propriedades de emissão eletrônica por efeito de campo utilizamos equipamento de medidas de nosso laboratório, mas os parâmetros foram mantidos semelhantes aos dos experimentos anteriores, realizados com Si.

Para avaliar o desempenho dos emissores também foi feito o levantamento da curva da densidade de corrente versus o campo elétrico aplicado. No mínimo 3 curvas foram levantadas sobre cada amostra. Desta forma, utilizando a primeira curva, foram estabelecidos o “*turn-on field*” e o “*threshold field*”, que são os campos para obtenção de uma densidade de corrente de  $10\mu\text{A}$  e  $10\text{mA}$ , respectivamente. Um teste de 1h e 30 min de emissão foi também realizado, para testar a estabilidade da emissão.

Testes de emissão de elétrons foram realizados, variando a rugosidade da amostra, da concentração da solução de nitrato férrico e a dimensão dos padrões litografados por laser. Gráficos do comportamento do “*turn-on*” e do “*threshold field*” para as seqüências de diluição, de lixas e de dimensões de padrão laser estão mostrados na Figura 8.5 (a-c). Em geral, eles apresentaram “*turn-on field*” entre 1,5 e 3  $\text{V}/\mu\text{m}$  e “*threshold field*” entre 3,8 e 7,5  $\text{V}/\mu\text{m}$ .

Embora tratamentos estatísticos não tenham sido realizados, pode-se perceber que há uma leve tendência, para o “*turn-on field*” e “*threshold field*”, da Figura 8.5 (a) de aumentar quanto maior for o grau de polimento; (b) de decréscimo com a diminuição da concentração de nitrato férrico na solução e (c) de se manter independente da dimensão do padrão gerado pelo laser . As amostras com um padrão gerado por laser, as lixadas com Lixa 120 e com a concentração a 6% apresentaram os mais baixos “*turn-on field*” ( $150\text{-}190\text{V}/\mu\text{m}$ ), o que mostra que é possível diminuir o efeito de “*screening*” mesmo sem dispor de técnicas litográficas sofisticadas.

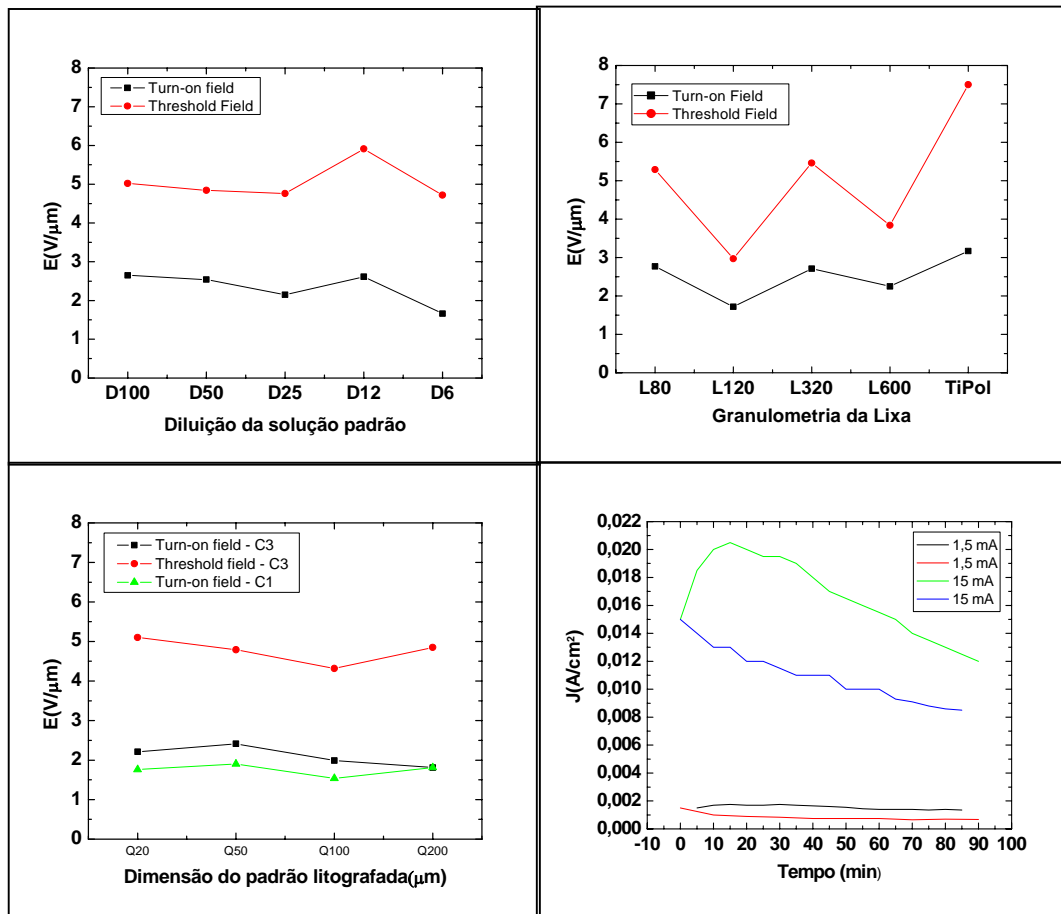


Figura 8.5: Comportamento do “turn-on field” e do “threshold field” em função da granulometria da lixa(a), da diluição da solução padrão(b), da dimensão do padrão gerado pelo laser (C1 é a indicação de que as medidas foram feitas sobre a 1ª curva coletada sobre a amostra, e C3 é a indicação de que foi na 3ª curva.) (c). Testes de estabilidade com corrente (a)1,5 mA e (b) 15 mA (d).

Testes de estabilidade em correntes de 1,5 e 15 mA foram feitos (Figura 8.5(d)), utilizando Ti com diversas rugosidade, visto que a curva de emissão não é afetada fortemente pela rugosidade no nível aqui estudado. Nota-se que em correntes mais baixas, consegue-se uma maior estabilidade, embora todas as curvas tenham uma característica de decaimento.

Algumas curvas podem sofrer uma leve subida antes do início da queda. Isto ocorre porque há um compromisso entre a queda de tensão no resistor de “balast” e a corrente estabelecida no circuito, que varia com o tempo. Para manter a tensão entre anodo e

catodo fixa, deve-se desenvolver um mecanismo de correção da tensão total aplicada. O resistor de “*balast*” é de extrema importância para garantir a estabilidade dos tubos. Quando ele não está presente, a deterioração do filme, e até do substrato, é completa (Figura 8.6)

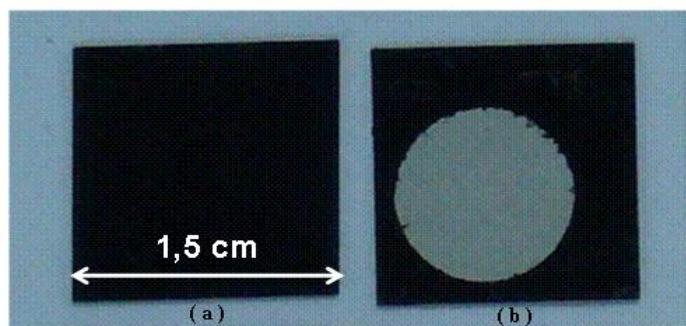


Figura 8.6: Danos no filme devido à ausência de um resistor de “*balast*”. Fotografia do filme de MWCNTs (a) antes e (b) após o teste de emissão.

### 8.3 Danos causados durante os testes de emissão

A Figura 8.7 mostra estragos típicos quando uma corrente na faixa de mA é atingida. Uma extensa área é danificada, chegando a fundir superficialmente o substrato (Figura 8.7 (a-c)). Muitas dessas amostras possuíam pedaços do filme sobre sua superfície, indicativo que poderiam ter sido arrancadas pelo efeito de altos campos elétricos (Figura 8.7 (d)). Por outro lado, na Figura 8.7 (e-g), por exemplo, podemos ver vários buracos formados no filme após o teste de emissão, evidências de que poderia haver nestes locais tubos mais longos, os quais formaram sítios de emissão e sentiram densidades de correntes tão altas a ponto de evaporar tais tubos e sua vizinhança.

A degradação gradual de emissores de nanotubos tem sido observada por outros autores (Wang et al., 2002; Wei et al, 2001; Dean et al, 2001; Meunier et al., 1999; Klinke et al., 2003). Para SWCNTs, a degradação tem sido relacionada a evaporação por efeito de campo, ao bombardeamento iônico, ou oxidação seletiva. Para MWCNTs um encurtamento do emissor com o tempo ou danos nas paredes externas dos nanotubos, devido a altas densidades de corrente, também têm sido observados.



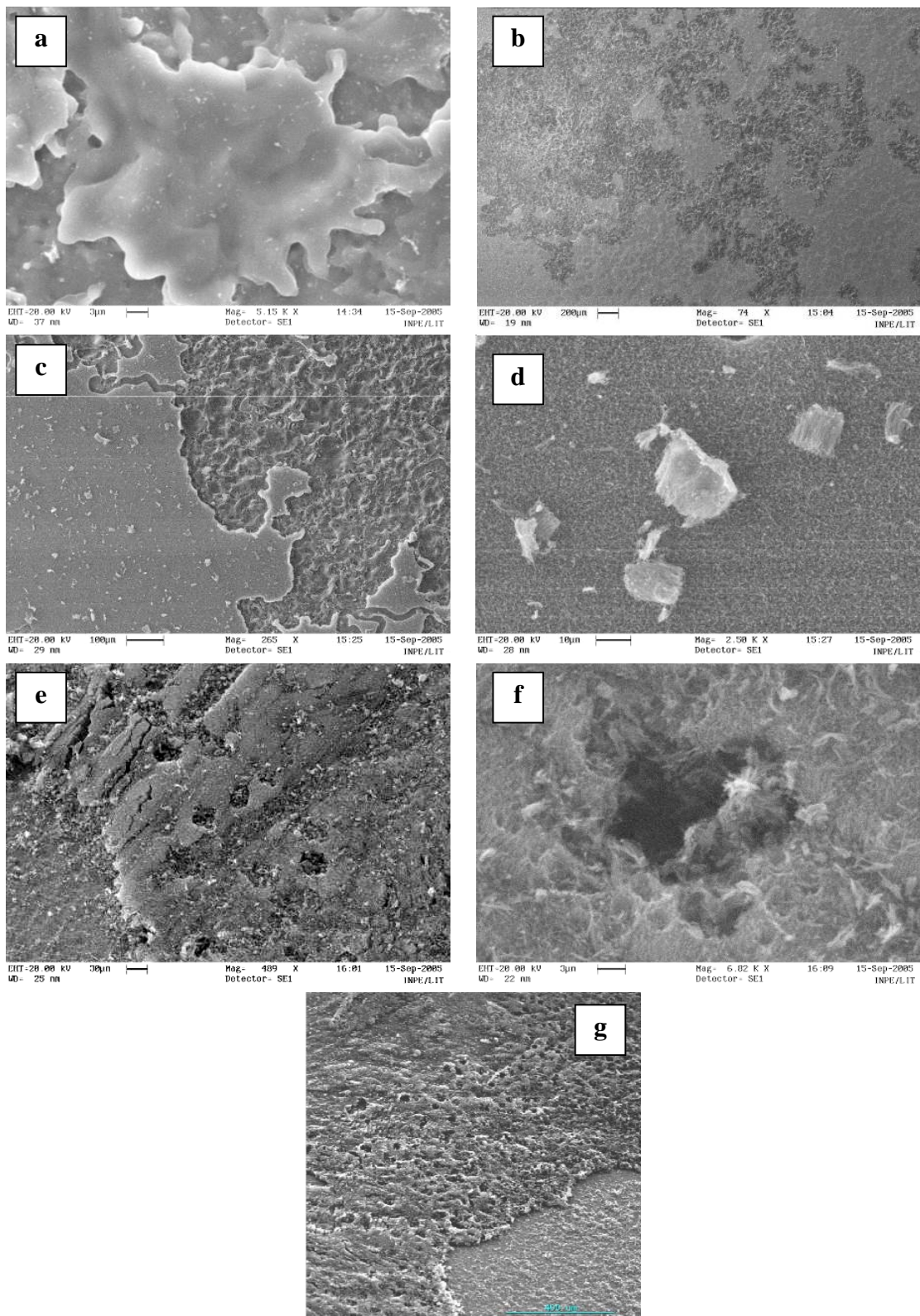


Figura 8.7: Danos típicos causado nos filmes e no substrato após o teste de emissão.

Os estragos provocados nas amostras sugerem que realmente a densidade de corrente deve ser bem maior que a calculada utilizando  $A_{\max}( = 0,257 \cdot A_T)$  ou  $A_T$  do catodo ( $0,785\text{cm}^2$ ). Portanto, é admissível que a quantidade de tubos que emitem por  $\text{cm}^2$  seja tão baixa quanto as mostradas na Tabela 8.3. Em várias imagens de microscopia eletrônica de varredura nota-se que os nanotubos não possuem exatamente o mesmo comprimento, o que sugere que apenas os mais altos formam sítios de emissão, enquanto os outros sofrem forte efeito de “*screening*”.

Mesmo antes de realizar os testes de estabilidade, é possível verificar que algum tipo de deteriorização dos filmes ocorre no processo de emissão. Durante o levantamento das curvas  $E \times J$ , no mínimo três curvas foram coletadas por amostra. A cada nova curva coletada era possível observar um deslocamento para a direita. A princípio, poderíamos imaginar que o deslocamento fosse ocasionado por efeito de carga espacial, mas isso não é verdadeiro. Após um simples teste de desligar o experimento e depois de um dia retomar as medidas, percebe-se que o “*turn-on field*” não volta ao valor inicial e ainda continua a se deslocar cada vez mais para a direita, ou seja, o processo é irreversível. Na Figura 8.8 são mostrados alguns exemplos de deslocamento da curva. O gráfico mostra o comportamento de nanotubos crescidos sobre substratos de Ti, lixados com lixa 120, mostrando uma escala de densidade de corrente de até  $1 \text{ mA/cm}^2$ , para melhor visualização do efeito, apesar de correntes da ordem de até dezenas de mA terem sido atingidas, mas esse fenômeno ocorre para todos os casos. As quatro primeiras medidas foram feitas elevando a corrente até 15 mA e, as duas últimas, até atingir o limite da fonte. Note que após atingir o limite da fonte houve um deslocamento considerável (curva rosa). Observações semelhantes foram relatadas por (Bonard et al., 2002)

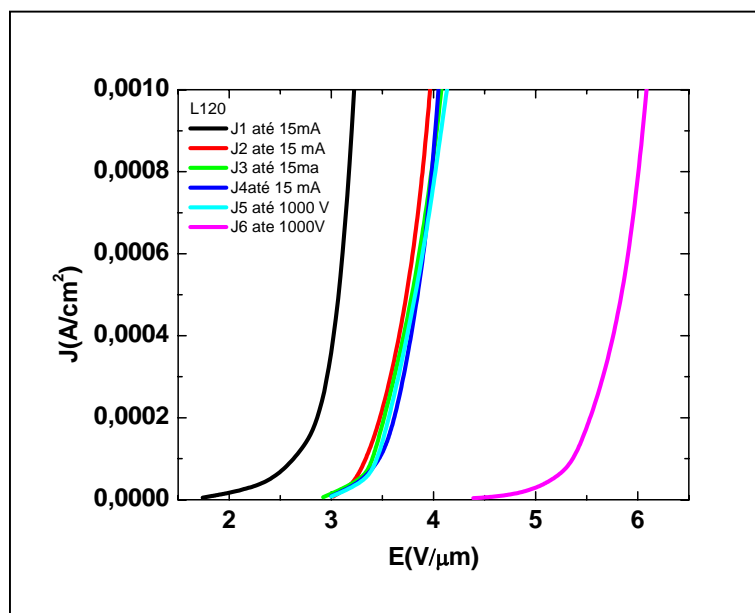


Figura 8.8: Deslocamento para direita das curvas de emissão após repetidas coletas de dados sobre uma mesma amostra.

Na Figura 8.9 (a-b) temos imagens de microscopia eletrônica mostrando filmes de CNTs com padrões gerados por laser, após passar pelo processo de emissão. O padrão  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$  (a) apresentou perda quase total dos tubos, enquanto o padrão  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$  (b), onde apesar de haver deslocamentos em suas curvas, são imperceptíveis os danos no filme na ampliação usada na imagem.

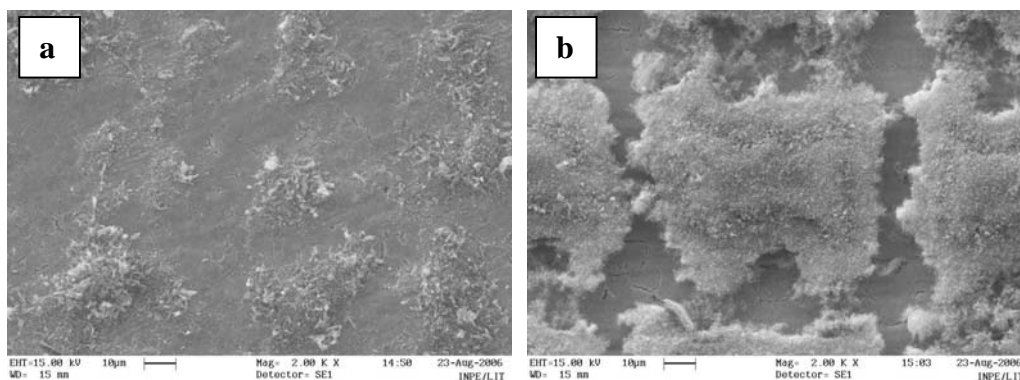


Figura 8.9: Danos ocasionados durante o processo de emissão (a)  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$  e (b)  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ .

#### 8.4 Comparações entre as medidas de emissão eletrônica em Si/SiO<sub>2</sub>/Ni e Si/Ti/Ni com as Ti /TiN/Fe

Apesar das semelhanças entre os filmes de nanotubos obtidos sobre Si/Ni e Ti/Fe, os últimos são capazes de produzir correntes de até duas ordens de grandezas maior. Isso provavelmente se deva ao fato do Ti/TiN serem condutores enquanto Si/SiO<sub>2</sub> serem semicondutores/isolantes. A densidade de tubos produzida com a solução padrão de nitrato férrico também proporciona uma densidade de tubos maior do que nas amostras padrão com 5 nm de Ni, o que pode acarretar em diferenças na corrente total. Também, a distribuição de diâmetros dos tubos obtidos a partir do catalisador com solução de nitrato férrico indica a existência de tubos de diâmetro maior, os quais podem suportar, individualmente, uma corrente maior.

Como algumas escalas do eletrômetro usado estavam danificadas nesta segunda fase de experimentos de emissão, foi possível medir apenas correntes maiores que 10<sup>-6</sup> A nos experimentos realizados com filmes crescidos sobre Ti/TiN/Fe. Portanto não é aconselhável realizar estimativas de área efetiva de emissão com gráficos tipo *Fowler-Nordheim*, visto que nesta região a corrente de emissão já tende à saturação (Murakami et al., 2000; Ma et al., 1999) já fora do regime de emissão de *Fowler-Nordheim*, o que não permite uma comparação direta com os resultados obtidos com filmes de níquel sobre silício.

Muitos autores, inclusive nós, têm considerado o “*turn-on field*” como o campo necessário para a geração de uma densidade de corrente de 10 μA/cm<sup>2</sup>. Tendo em vista que esta densidade de corrente já está na região de saturação seria mais apropriado chamar de “*turn-on field*” os campos da ordem de nA. O gráfico da Figura 8.10 mostra medidas feitas em filmes de nanotubos crescidos sobre Si/Ni, onde nota-se três regiões com inclinações diferentes. Seria mais correto se considerássemos o termo “*turn-on field*” para o ponto da mudança entre as inclinações 1 e 2, que se trata do ponto de início de emissão, e o termo “*threshold field*” o ponto de mudança para a inclinação 3, que é a região de saturação da emissão. Para efeitos comparativos entre diversos

materiais, contudo, não há problemas em escolher uma densidade de corrente qualquer e fazer uma avaliação de qual campo é necessário para obtê-la em cada um deles.

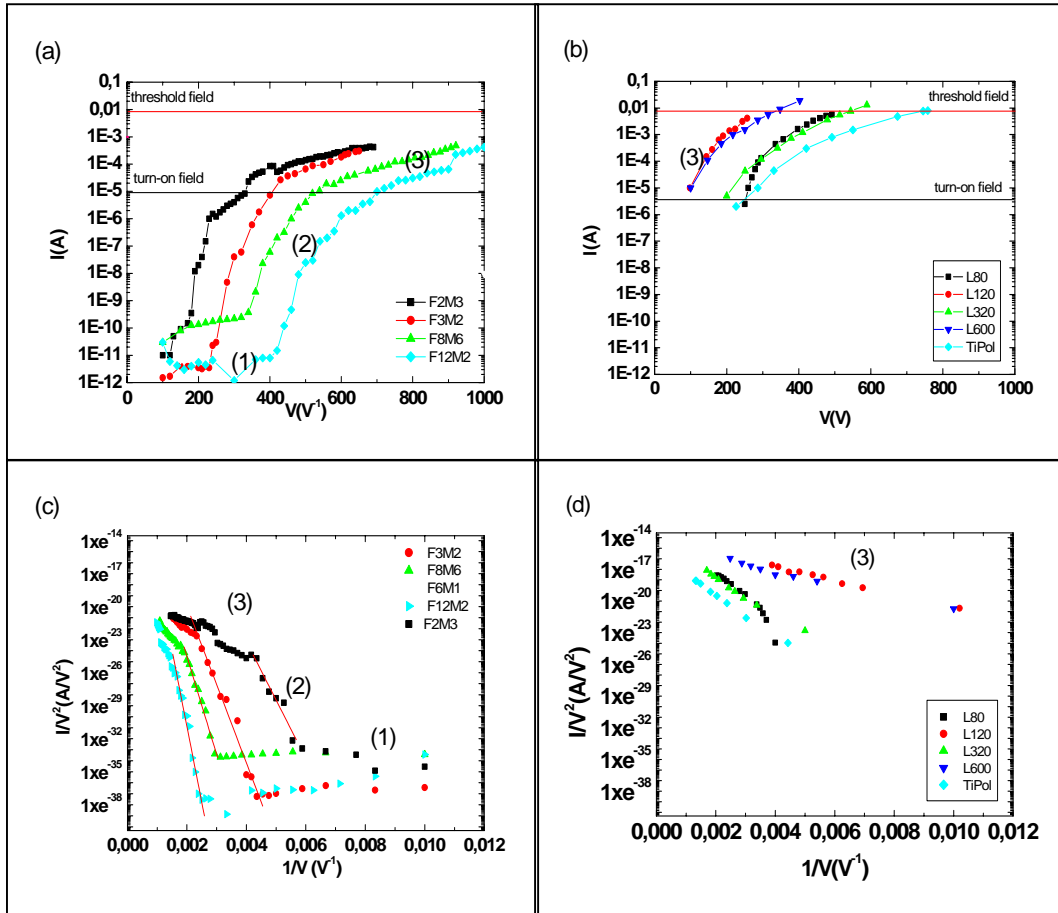


Figura 8.10: Curvas I x V com escala logarítmica, para nanotubos depositados sobre: (a) Si/SiO<sub>2</sub>/Ni e Si/Ti/Ni; (b)Ti/TiN/Fe. Curvas FN, para nanotubos depositados sobre: (c) Si/SiO<sub>2</sub>/Ni e Si/Ti/Ni ; (d)Ti/TiN/Fe



## CAPÍTULO 9

### CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

#### 9.1 Produção de MWCNTs por plasma de microondas

MWCNTs alinhados de boa qualidade cristalina foram obtidos com excelente reprodutibilidade, utilizando plasma de microondas. O plasma de microondas é uma forma muito eficiente de produção de nanotubos em forma de filme fino, visto que praticamente 100% das partículas metálicas usadas como catalisadores são nucleadas, indicando uma alta eficiência de aproveitamento do catalisador. A atmosfera rica em hidrogênio atômico, utilizada em nossos experimentos, é essencial para a formação de nanotubos livres de partículas de carbonos amorfos. A inclusão de barreiras de difusão ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiN}$ ) para que as nanopartículas metálicas não se difundissem pelo substrato também é outro parâmetro fundamental para o crescimento

Duas formas de produção da partícula catalisadora foram utilizadas, sendo uma por filmes de Ni e Fe depositados sobre o substrato por evaporação, e outra por solução de nitrato férrico depositada por “dip coating” ou “spin coating”. Em termos de escalonamento da produção, a segunda opção é bem mais simples de ser executada e, além disso, o efeito catalítico da solução de nitrato férrico é mais prolongado, permitindo o crescimento de nanotubos com comprimento maior.

O controle da morfologia dos tubos foi implementado, variando a espessura do filme de Ni evaporado e a concentração de nitrato férrico em etanol. Camadas mais finas do catalisador produziram filmes de MWCNTs com diâmetro médio menor e com distribuição mais estreita. Soluções mais diluídas produzem filmes com uma menor densidade de tubos. Para o uso da solução na forma líquida é aconselhável utilizar substrato com certa rugosidade para sua retenção, caso seja almejado um filme com alta densidade de tubos.

Nanotubos podem ser depositados em áreas selecionadas, mediante a utilização de técnicas litográficas. Em nosso caso, utilizamos uma litografia bastante simples, onde a solução e nitrato férrico previamente depositada e seca sobre um substrato de Ti foi removida a laser, de algumas regiões pré-definidas. Os nanotubos não cresceram totalmente alinhados nas laterais dos padrões gerados, o que mostra que o alinhamento dos tubos conseguidos em nossos filmes é devido exclusivamente ao efeito da densidade de nanopartículas e não a um campo elétrico gerado pelo plasma (bias).

Trabalhos futuros, pensando em obtenção de nanotubos alinhados, deveriam incluir a aplicação de tensão de polarização, a fim de promover alinhamento independente da densidade de nanopartículas.

A obtenção de SWCNTs também é desejável, principalmente para a realização de estudos fundamentais. Para tanto um melhor estudo da fase de pré-tratamento e obtenção de nanopartículas deve ser realizado. Catalisadores mistos a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fe-Mo tem sido utilizados com sucesso e, em estudos futuros pretende-se avaliar seu comportamento em reatores de microondas (Su et al., 2002; Zheng et al., 2002)

## **9.2 Espectroscopia Raman em diversos materiais grafíticos**

Materiais grafíticos mostram espectros Raman com comportamento muito similar entre si, quando excitados no visível e no infravermelho, mas as bandas devido a processos de dupla ressonância são vistas com uma eficiência muito maior na região do infravermelho. No espectro Raman de primeira ordem, a posição do pico G independe da energia de excitação, enquanto a banda D é fortemente dispersiva ( $\sim 50\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ ) e a banda D' apresenta uma dispersão menor ( $\sim 12\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ ). Este fenômeno já tem sido explicado pela teoria de dupla ressonância. Entretanto temos observado que cada material grafítico tem um incremento específico em  $I_D/I_G$ , o que pode mostrar informações sobre a presença de defeitos, e também sobre a presença de diferentes tipos de defeitos. Alguns materiais grafíticos (CNT1, grafite em pó e fibra de carbono) mostram quase o mesmo valor da razão  $I_D/I_G$  quando excitados por comprimentos de onda no visível, mas possuem valores muito diferentes quando excitação no infravermelho é usada. Em princípio, a tendência da razão  $I_D/I_G$  com aumento do



comprimento de onda de excitação laser é aumentar para materiais com tamanhos de cristalito menores, mas os resultados sugerem que o arranjo estrutural ou defeitos de diferentes origens também influenciam.

Em espectro Raman de segunda ordem, o principal pico é o G'. O HOPG mostra essa banda dividida em dois picos G'<sub>1</sub> e G'<sub>2</sub>, enquanto os outros materiais apresentam uma convolução menos distinta dos dois picos ou ainda apenas G'<sub>1</sub>. Em particular, CNT2 e CNT1 apresentaram apenas G'<sub>1</sub>. Embora a origem da banda G' não dependa dos defeitos estruturais, nossos dados experimentais mostraram que sua intensidade é dependente deles, particularmente para excitação laser no infravermelho. Todos os materiais apresentaram comportamentos similares para a razão I<sub>G1'</sub>/I<sub>G</sub> usando comprimentos de onda no visível e no infravermelho, exceto CNT1, que apresentou um valor muito mais alto (3,75).

A baixa largura de linha das amostras CNT1 indicaram que os MWCNTs possuem muito bom ordenamento estrutural. Isto provavelmente contribui para a observação do aumento da banda G', desde que se as bandas fossem mais largas o efeito seria mascarado.

A similaridade entre espectros Raman de primeira e segunda ordem de materiais grafíticos torna difícil distinguir entre eles. Entretanto tanto a razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> quanto I<sub>G'</sub>/I<sub>G</sub> no infravermelho (1064nm) variam de acordo com o ordenamento estrutural. A alta magnificação de defeitos estruturais faz da excitação no infravermelho uma poderosa alternativa para estudos Raman de materiais grafíticos.

### **9.3 Espectro Raman dependente da distribuição de diâmetro**

A dependência do espectro Raman com o diâmetro do tubo foi verificada, coletando o espectro no topo do filme (ponta dos tubos) e em sua lateral (ao longo do eixo do tubo). Como um primeiro resultado estes experimentos mostraram que a razão para a alta intensidade da banda D normalmente encontrada para CNTs alinhados. A superfície do topo é mais defeituosa devido à curvatura da ponta e o provável encapsulamento das nanopartículas de Ni, ou mesmo devido à presença de pontas abertas e fechadas dos

tubos. A superfície lateral mostra realmente que os MWCNTS produzidos possuem bom ordenamento estrutural.

Além desta observação, a análise dos resultados revelou correlações muito interessantes entre parâmetros do espectro Raman e a densidade de defeitos em MWCNTs alinhados .

Em resumo, os resultados mostraram que  $I_{G'}/I_G$ , e as larguras das bandas G e G' são sensíveis à densidade de defeitos em MWCNTs, os quais são proporcionais ao diâmetro do tubo

FWHM (G') é aproximadamente duas vezes FWHM(G) e  $I_{G'}/I_G$  tem uma correlação linear com FWHM(G). A banda D mostra um comportamento distinto: a razão  $I_D/I_G$  é sensível a defeitos estruturais, mas não à variação circunferencial, enquanto a largura da banda D apresenta uma correlação direta com o diâmetro do tubo. O produto de  $I_D/I_G$  por FWHM(D) apresenta quase a mesma sensibilidade da largura da banda G' em relação à densidade de defeitos.

#### **9.4 Medidas de emissão de elétrons e comentários sobre o “uso dos nanotubos como fonte de elétrons para geração de plasmas”**

As características de emissão de elétrons são compatíveis com as da literatura (Bonard et al., 2002; Xu & Ejaz Huq, 2005; Sohn et al. 2001; Jo et al., 2004; Choi et al., 2003) embora tenhamos conseguido uma boa estabilidade apenas em correntes da ordem de dezenas de  $\mu\text{A}$ . Estes resultados são plenamente compatíveis com os observados na literatura, onde estabilidade de emissão só é obtida com baixas densidades de corrente. Este estudo experimental demonstra que as promessas de emissores de nanotubos com altas densidades de corrente de emissão, até da ordem de  $\text{A}/\text{cm}^2$  são de difícil execução, apesar de ter comprovado, a partir dos cálculos da área de emissão, a habilidade de tubos individuais de emitir altíssimas densidades de corrente ( $>10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$ ). Tanto as amostras obtidas por lixamento do substrato de Ti, quanto as litografadas a laser, mostram que a criação de irregularidades superficiais auxilia, efetivamente, na redução do campo elétrico necessário à emissão, ou seja, aumenta efetivamente o fator de aumento do campo elétrico ( $\beta$ ), no entanto, em nenhum caso foi obtido um aumento

significativo da corrente máxima de emissão e, muito menos, um aumento da estabilidade de emissão. A análise dos danos provocados pelos testes de emissão é muito instrutiva sobre o comportamento da emissão propriamente dita. Primeiro, os buracos em meio à superfície de nanotubos indicam a evaporação dos nanotubos mais altos e sua vizinhança. Segundo, quando se tem uma irregularidade profunda, como a obtida na litografia, onde ao lado da superfície do substrato sobem paredes de nanotubos alinhados, o grande aumento de campo elétrico nesta região faz com que a emissão se concentre nesta região. O efeito disto é uma propagação de uma frente de danos, em um comportamento semelhante à propagação de um incêndio em um canavial, sempre a partir da borda. Por exemplo, nos padrões litografados de 20  $\mu\text{m}$  X 20  $\mu\text{m}$ , onde obtivemos a maior área nestas condições, todo o filme de nanotubos é rapidamente degradado durante os testes de emissão.

Ensaio preliminares, utilizando um protótipo do propulsor iônico, revelaram que, para a geração de plasma na câmara de ionização utilizando catodos termoeletrônicos de óxido de bário estrôncio e cálcio, são necessários aproximadamente 30mA de corrente de elétrons primários (Gonçalves, 2002). Com os filmes de CNTs produzidos sobre substrato de titânio uma densidade de corrente de 30 mA/cm<sup>2</sup> pode ser atingida a campos elétricos relativamente baixos, da ordem de 7 V/ $\mu\text{m}$ . Contudo, os testes de estabilidade da corrente eletrônica elimina a possibilidade de aplicá-los como fontes para propulsores iônicos, pois a corrente cai pela metade em aproximadamente 1,5 h de uso.

Uma possível solução para este tipo de deterioração seria o uso de fontes pulsadas, onde deveria ser controlado o tempo de pulso para evitar a deterioração de nanotubos individuais, evitando o aquecimento excessivo gerado pela alta densidades de corrente nestes tubos com alto fator de aumento de campo ( $\beta$ ). No entanto, uma estrutura para este tipo de medida não estava disponível durante a realização deste trabalho e, ela fica como sugestão para trabalhos futuros.

Maiores avanços no aumento da densidade de corrente total, aumentando o número de nanotubos emissores por unidade de área, dependem de testar as formas mais adequadas

de distribuição destes nanotubos sobre a superfície. Este tipo de trabalho depende de uma infra-estrutura de litografia, tanto na escala micrométrica quanto na escala nanométrica, as quais não eram disponíveis durante a realização do trabalho. Por isso, também ficam como sugestão para trabalhos futuros.

A estrutura criada e o estabelecimento de condições de deposição dos CNTs de alta pureza cristalina e livres da presença de impurezas de carbono amorfo, abre toda uma gama de possibilidades de estudos. Uma delas já foi iniciada, com os testes de adesão celular (fibroblastos) sobre estes nanotubos. Outras perspectivas são a utilização em eletrodos para eletroquímica e em compósitos tribológicos, isto apenas para ficar dentro das linhas de aplicação já tradicionais no grupo DIMARE. A incorporação dos CNTs como mais uma material de aplicação pelo grupo é o principal ganho obtido por este trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ahn, K.S.; Kim, J.H.; Lee, K.N.; Kim, C.O.; Hong, J.P. In-situ rf Plasma Treatment of Multi-Wall Carbon Nanotubes with Various Reactive Gases for Enhanced Field Emission. **Journal of Korean Physics Society**, v. 45, n.1, p.154-157, 2004.

Amelinckx, S; Delavignette, P; Heerschap, M. In:Walker Jr, P.L **Chemistry and physics of carbon**. New York: Marcel Dekker, 1965. v. 1

Alvarez, L.; Righi, A; Rols, S; Anglaret, E.; Sauvajol, J.L.; Muñoz, E.; Maser, W. K.; Benito, A. M.; Martinez, M. T.; de la fuente, G. F. Diameter dependence of Raman intensities for single-wall carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 63, n.15, p. 153401-1 – 153401-4, APR.2001.

Bachilo, S.M.; Strano, M. S.; Kittrel, C.;Hauge, R.H.; Smaley, R. E.; Weisman, R. B. Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Science** **2002**, v. 298, p. 2361-2366, Dec.2002.

Baker, R.T. K. Catalytic growth of carbon filament. **Carbon**, v. 27, n. 3, p. 315-323,1989.

Baranov, A. V.; Bekhterev, A. N.; Bobovich, A.N.; Petrov, V. I. Interpretation of certain characteristics in Raman spectra of graphite and glassy carbon. **Optics and Spectroscopy**, v. 62, n.5, p. 612-616,1987.

Barros, E.B.; Demir, N.S.;Souza Filho, A.G.;Mendes Filho, J.; Jorio, A.; Dresselhaus, G. ; et al. Raman spectroscopy of graphitic foams. **Physical Review B**, v. 71, n. 16, p. 165422-1 - 165422-5, Apr.2005.

Barros, E. B. **Propriedades das espumas gráficas e dos nanotubos de carbono**. Fortaleza. 144p.Tese (Doutorado em Física) -Universidade Federal do Ceará, 2006.

Beltn, T.; Epron, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering B**, v. 119, n. 1, p. 105-118, Apr.2005.

Bernal, J.D. The structure of Graphite. **Proceedings of Royal Society. of London – Series A**, v. 106; n.740, p. 749-773, Set.1924.

Bonard, J.M.; Slavelat, J. P.; Stöckli, T.; Heer, W.A.; Lászlo; Châtelain, A. Field emission from single-wall carbon nanotube films. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 7, p. 918-920, Aug.1998.

- Bonard, J. M.; Kind, H.; Stockli, T; Nilsson, L.O. Field emission from carbon nanotubes: the first five years. **Solid-State Electronic**, v. 45, p. 893-914, 2001.
- Bonard, J. M.; Dean, K.A.; Coll, B.F.; Coll, B.F;Klinke,C. Field Emission of Individual Carbon Nanotubes in the Scanning Electron Microscope. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 19, p. 197602-1 - 197602-2, Nov.2002.
- Bonard, J.M.; Croci, M; Klinke, C.; Kurt, R., Noury, O.; Weiss, N. Carbon nanotube films as electron field emitters. **Carbon**, v. 40, n.10, p.1715-1728, Aug.2002.
- Bonard, J.M.; Klinke, C.; Dean, K.A.; Coll, B.F. Degradation and failure of carbon nanotube field emitters. **Physical Review B**, v. 67, n. 11, p. 115406-1 – 115406-10, Feb.2003.
- Brown, S.D.M.; Jorio, A.; Corio, P.; Dresselhaus, M.S, Dresselhaus, G.; Saito, R. Kneipp, K. Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G - band feature of metallic carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 63, n.15, p. 155414-1 – 155414-8, Mar.2001.
- Burgess, R.E.; Kromer, H.; Houston, J. M. Corrected Values of Fowler-Nordheim Field Emission Functions  $v(y)$  and  $s(y)$ . **Physical Review**, v. 90, n. 4, p. 515-515, May.1953.
- Cardona, M . In:Cardona, M; Güntherodt, G. (ed.)**Light scattering in solids II** – topics in modern physics. Berlin: Springer Verlag, 1982. v. 50, n., p. 19-176.
- Carvalho, A. C. M. **Estrutura eletrônica de nanotubos de nitreto de carbono**. Campinas. 167p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas, 2004.
- Castiglioni, C.; Mapelli, C.; Negri, F. Origin of the D line in the Raman spectrum of graphite: A study based on Raman frequencies and intensities of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. **Journal of Chemical Physics**, v. 114, n.2, p. 963-974, Jan 2001.
- Casiraghi, C.; Ferrari, A. C.; Robertson, J. Spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Physical Review B**, v. 72, p. 085401-1 - 085401-14, Aug.2005.
- Chen, X.; Wang, R; Xu, J; Yu, D. TEM investigation on growth mechanism of carbon nanotubes synthesized by hot-filament chemical vapor deposition. **Micron**, v. 35, n. 6, p. 455-460, Aug.2004.
- Choi, W. B.; Chung, D. S.; Kang J. H; Kim, Jin, Y. M.; Han, J. T.; Lee Y. H; Jung, J. E.;Lee, N. S.; Park, G. S.; Kim, J. M. Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 20, p. 3129 - 3131, Nov.1999.

Choi, S.; Park, K.H; Lee, S; Koh, K.H. Raman spectra of nano-structured carbon films synthesized using ammonia-containing feed gas. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 7, p. 4007-4011, Oct.2002.

Choi, G. S.; Son, K. H.; Kim, D.J. Fabrication of high performance carbon nanotube field emitters. **Microelectronic Engineering**, v. 66, n. 1-4, p. 206-212, Apr.2003.

Choi, W.B.; Cuomo, J.J; Zhinov; Myers, A. F; Hern, J.J. Field emission from silicon and molybdenum tips coated with diamond powder by dielectrophoresis. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 5, p. 720-722. Jan.1996

Collins, P. G.; Avouris, P. Nanotubes for electronics. **Scientific American**, v. 283, n., p.38-46, Dec.2000.

Compagnini, G.; Puglisi, O; Foti, G. Raman spectra of virgin and damaged graphite edge planes. **Carbon**, v. 35, n.12, p. 1793-1797, July 1997.

Dai, H; Rinzler; A. G.; Nikolaev, P; Thess, A; Coldert, D. T.; Smalley, R. E. Single wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. **Chemical Physics Letters**, v. 260, n. 3-4, p. 471-475, Nov.1996.

Dean, K.A.; von Allmen, P; Chalamala, B. R. Three behavioral states observed in field emission from single-walled carbon nanotubes. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 17, n. 5, p. 1959-, Sep./Out. 1999.

Dean, K.A.; Groning, O; Küttel, O.M.; Schalapbach, L. Nanotube electronic states observed with thermal field emission electron spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 75, n.18, p. 2773-2775, Nov.1999.

Dean, K.A.; Burgin, T. P.; Chalamala, B.R; Evaporation of carbon nanotubes during electron field emission. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 12, p. 1873-1875, Sep.2001.

Delhaes, P; Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials. **Carbon**, v. 40, n. 5, p. 641-657, Apr.2002.

Dong, J.; Shen, W.;Tatarchuk, B Origin of strong G' band in Raman spectra of carbon whiskers. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 20, p. 3733-3735, May.2002.

Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G. Intercalation compounds of graphite. **Advances in Physics**, v. 30, n. 2, p. 139-126, Mar./Apr.1981.

Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G; Eklund P.C. **Science of fullerene and carbon nanotubes**. New York: Academic, Jan.1996. 965 p.

Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G; Saito, R; Jorio, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Report**, v. 409, n. 2, p. 47-99, Mar.2005.

Droppa Junior;Roosevelt; **Síntese e caracterização de nanotubos e fulerenos nitrogenados gerados por arco elétrico**. Campinas,SP. 143p. (D837s).Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin", 2004.

Dupuis, A C. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes - a review. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 8, p. 929-961, Nov.2005

Endo, M.; Kim, C; Karaki, T.; Tamaki, T.; Nishimura, Y.; Matthews, M.J.; Brown, S.D.M., Dresselhaus, M.S. Structural analysis of the B-doped mesophase pitch-based graphite fibers by Raman spectroscopy. **Physical Review B**, v. 58, n. 14, p. 8991-8996, Oct.1998

Enoki, T.; Endo, M; Suzuki, M. **Graphite intercalation compounds and application**. New York: Oxford University Press, Mar.2003. 456 p.

Ferrari, A.C.; Robertson, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond-like carbon. **Physical Review B**, v. 64, n. 7, p. 075414-1 - 075414-13, July 2001

Forbes, R. Field Emission: New theory for the derivation of emission area from Fowler-Nordheim plot. **Journal of Vacuum Science and Technology**. B v.17, n. 2, p. 526-532, Mar.1999;

Forbes, R. G.; Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and other electrically nanostructured heterogeneous materials: hypotheses about emission mechanism. **Solid-State Electronics**, v. 45, n. 6, p. 779-808, June.2001.

Fowler, R. H.; Nordheim, L. W. Electron emission in Intense Electric Field. **Royal Society of London Transactions Series A**, v. 119, n. 781, p.173-181, May 1928.

Fransen, M. J.; van Rooy, T. L.; Kruit, P. Field emission energy distributions from individual multiwalled carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 1446, n. 1-4, p. 312, May.1999.

Gadzuk, J.W.; Plummer, E. W. Field Emission Energy Distribution (FEED). **Review of Modern Physics**, v. 45, n. 3; p. 487-548, Jul.1973.

Ghis, A.; Meyer, R.; Rambaud, P;Levy, F; Leroux, T. Sealed vacuum devices: fluorescent microtip displays. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 38, n. 10, p. 2320, Oct.1991.

Gogotsi, Y.; Libera, J. A.;Kalashnikov, N; Yoshimura, M. Graphite polyhedral crystals. **Science** , v. 290, p. 317-320, Oct.2000.



Gonçalves, J. A. N. **Estudo de catodos de diamante dopados com boro para utilização em propulsores iônicos.** São José dos Campos. 194p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2002.

Gröning, P.; Ruffieux, P; Schlapbach, L.; Gröning, O. Carbon Nanotubes for Cold Electron Sources. **Advanced Engineering Materials**, v. 5, n.8 p. 541-550, Aug.2003.

Haering, R.R. Band Structure of rhombohedral graphite. **Canadian Journal of Physics** v. 36, p.352, 1958.

Hamada, N; Sawada, S; Oshiyama, A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 10, p. 1579 - 1581, Mar.1992.

Heer, W.A.; Bonard, J.M.; Fauth, A; Chatelain, A; Forro, L; Ugarte, D. Electron field emitters based on carbon nanotube films. **Advanced Materials**, v. 9, n. 1, p. 87-89, Oct.2004.

Hemenway, C. L.; Henry, R. W; Caulton, M. **Physical Electronics 2.ed.** John Wiley and Sons, Inc ,1967.

Helveg, S.; López-Cartes, C; Sehested J; Hansen, P. L.; Clausen, B. S.; Rostrup-Nielsen et al. Atomic scale imaging of carbon nanofibre growth. **Nature**, v. 427, p. 426-429, Jan.2004.

Hishiyama, Y.; Irumano, H; Kaburagi, Y; Soneda, Y. Structure, Raman Scattering and Transport Properties of Boron Doped Graphite. **Physical Review B**, v. 63, n. 24, p. 245406-1 - 245406-10 , May.2001

Huang, Z.P.; Carnahan, D.L.; Rybcynch, J.; Giersig, M.; Sennet, M; Wang, J.; Wen, G.; Kempa, K; Ren, Z.F. Growth of large periodic arrays of carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 3, p. 460-462, Jan.2002.

Huang, W.; Wang, Y.; Luo, G.; Wei, F. 99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing. **Carbon**, v. 41, n. 13, p. 2585-2590, 2003.

Huttinger, K. J; CVD in hot wall reactors-the interaction between homogeneous gas-phase and heterogeneous surface reactions. **Adv. Mater. CVD**, v. 4, p. 151-158, 1998.

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

Jenkins, G.M.; Kawamura, K. **Polymeric carbons-carbon fibre, glass and char**, New York: Cambridge University Press, 1976, 166 p.

Jo, S. H.; Wang, Z; Huang, J. Y.; Lu, W. Z.; Kempa, K.; Ren, Z. F. Field emission of carbon nanotubes grown on carbon cloth. **Applied Physics Letter**, v. 85, n. 5, p. 810-812, Aug.2004.

- Kroto, H. W. ; Heath, J. R.; O'brien, S. C.; Curl, R. F. ; Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162-163, Nov.1985.
- Kawashima, Y.; Katagiri, G. Fundamentals, overtones and combination in Raman spectrum of graphite. **Physical Review B**, v. 52, n. 14, p. 10053-10059, Oct.1995.
- .Klinke, B. C.; Dean, K.A.; Coll, B.F. Degradation and failure of carbon nanotubes field emitter. **Physical Review B**, v. 67, n. 11, p. 115046-1 - 115046-10, Mar.2003.
- Lee, Y. J.The second order Raman spectroscopy in carbon crystallinity. **Journal of Nuclear Materials**, v. 325, n. 2-3, p. 174-179, Feb.2004.
- Lipson, H.,Stokes,R.The structure of Graphite. **Proceeding of.Royal .Society of. London Ser A** v.98, n. 181, p. 101-105, Sep.1942.
- Lovall, D.; Buss, M; Graugnard, E; Andres, R.P.; Reifenberg, R. Electron emission and structural characterization of a rope of single-walled carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 61, n. 8, p. 5683 - 5691, Feb.2000.
- Ma, X.C.; Wang, E.G.;Zhou, W.Z; Jeferson, D.A.;Chen,J; Deng, S.Z.;Xu, N.S.;Yuan, J. Polymerized carbon nanobells and their field-emission properties. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 20, p. 3105-3107, Nov.1999.
- Martin, RM; Falicov L.M. In Cardona, M. **Light scattering in solids – topics in modern physics**, Berlin: Springer Verlag, 1975. v. 8, p. 79-145.
- Maultzsch, J.; Reich, S; Thomsen, C; Requardt, H; Ordejon, P; Phonon dispersion in graphite. **Physical Review Letters**, v. 92, n. 7, p. 075501-1-075501-4, Feb.2004
- Mennela, V.; Monaco, G.; Colangeli, L.; Bussoleti, E. Raman Spectra of Carbon Based Materials. **Carbon**, v. 33, n.2, p. 115-121,1995.
- Meunier, V.; Senet, P; Lambin, P. Scanning tunneling spectroscopy signature of finite-size and connected nanotubes: a tight-binding study. **Physical Review B**, v. 60, n.11, p. 7792-7795, Sep.1999.
- Moshkalyov, S. A.; Moreau, A.L.D.; Gutiérres, H. R.;Cotta, M.A.; Swart, J.W. Carbon Nanotubes growth by chemical vapor deposition using thin film nickel catalyst. **Materials Science and Engineering B**, v. 112, n. 2-3, p. 147-153, Sep.2004.
- Murakami, H.; Hirakawa, M; Tanaka, C.; Yamakawa, H. Field emission from well aligned, patterned, carbon nanotubes emitters. **Applied Physics Letters**, v. 76, n.13, p. 1776-1778, Mar.2000.
- Murphy, E. L.; Good, R. H. Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region. **Physical Review**, v. 102, n. 6, p. 1464 -1473, June.1956

- Nakamura, K.; Fujitsuka, M; Kitajijma, M. Disorder-induced line broadening in first-order Raman scattering from graphite. **Physical Review B**, v. 41, n. 17, p. 12260-12263, June.1990.
- Nemanich, R.J.; Solin, S. A. First- and second-order Raman scattering from finite size crystals of graphite. **Physical Review B**, v. 20, n. 2, p. 392-401, July.1979.
- Nguyen, H. Q.; Cuttler, P.H.;Feuchtwang, T. E.; Miskouvsy, N;Lucas, A. A. Investigation of a new numerical method for the exact calculation of one-dimensional transmission coefficients: Application to the study of limitations of the WKB approximation. **Surface Science**, v. 160, n. 1, p. 331-352, Sep.1985.
- Nikolaev P.; Bronikowski, M; Brabeley, R; Rohmund, F.; Colbert, D; Smith K Gas phase catalytic growth of single walled carbon naotubes from carbon monoxide. **Chemical Physics Letters**, v. 313, n. 1-2, p. 91-97, Nov.1999.
- Obraztov, A. N.; Volkov, A.P.; Pavlovskii, I. Y.; Chuvilin, A.L.; Rudina, V.L.; Kuznetnov. Role of the curvature of atomic layers in electron field emission from graphitic nanostructured carbon. **Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters**, v. 69, p. 411-417, 1999.
- Osipov, V; Pincak, R; Kolesnikov, D; Katkov ,V. **Carbon nanostructures**. Disponível em: <<http://theor.jinr.ru/disorder/carbon.html>>. Acesso: 3 Dec.2006.
- Palser, A.H.R. Interlayer interactions in graphite and carbon nanotubes. **Physical Chemistry Chemical Physics** v.1, p.4459-4464, July 1999.
- Park, Y. S.; Choi, Y. C.; Kim, K. S.;Chung, D. C., Bae, D. J.; An, K. H. et al. High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing. **Carbon**, v. 39, n. 5, p. 655-661, Apr.2001.
- Pimenta, M.A; Marucci, A; Empedocles, S.; Bawendi, M.; Hanlon, E. B.; Rao, A.M; et al. Raman modes of metallic carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 58, n. 24, p. R16016 – R16019, Dec.1998.
- Pimenta, M. A.; Jorio, A; Brown, S. D. M.; Souza Filho, A. G.; Dresselhaus G.;Hafner, J. H. Diameter dependence of the Raman D-Band in isolated single-wall carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 64, n. 4, p. 041401-1 - 041401-4, June 2001.
- Pierson, H. **Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) – principles, technology, and applications**. 2.ed. . New York: Noyes Publications, 1999, 482p.
- Pocsik, I.; Hundhausen, M; Koos, M.; Ley, I. Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 230, p.1083-1086, 1998.

Purcell, S.T.; Vincent, P; Journet, C.; Binh, V.T. Hot Nanotubes: Stable Heating of Individual Multiwall Carbon Nanotubes to 2000 K Induced by the Field-Emission Current. **Physical Review Letters**, v. 88, n. 10 p. 105502-1-105502-4, Feb.2001.

Rao, A. M.;Jorio, A; Pimenta, M. A.; Dantas, M.S.S.; Saito, R; Dresselhaus, G; Dresselhaus, M.S.. Polarized Raman study of aligned multiwalled carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v.84, n.8, p.1820-1823, Feb.2000.

Rao, A. M.; Jaques, D.; Haddon, R.C.; Zhu, W.; Bower, C.; Jin, S. T. In situ-grown carbon nanotube array with excellent field emission characteristics **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 25, p. 3813-3815, June.2000.

Reich, S.; Thomsem, C. Raman spectroscopy of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences** v. 362, n. 1824, p. 2271-2288, Nov.2004.

Rinzler, A. G.; Hafner, J.H.; Nikolaev, P;Lou, L; Kim, S.G.;Tomanek, D; Nordlander, P; Colbert, D.T.;Smalley, R.E. Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire. **Science**, v. 269, n. 5230, p.1550-1553, Sep.1995.

Robertson, J. Amorphous Carbon. **Advances in Physics**, v. 35, n. 4, p. 317-374, Oct. 1986.

Robertson, J. Diamond-Like Amorphous Carbon. **Materials Science and Engineering - R**, v. 37, n. 4-6, p. 129-281, May. 2002.

Rocheftort, A. **Multiwall carbon nanotubes structure**. Disponível em <[www.nanotechnow.com/images/multiwall-large.jpg](http://www.nanotechnow.com/images/multiwall-large.jpg)>. Acesso em: 30 Nov. 2006

Romero, J. G. V. **Síntese de Fullerenos (C60 e C70) e nanotubos de carbono de parede simples em plasma de hélio, e sua caracterização por IV, UV, DRX, Adsorção de Gases, Espectroscopia Raman, MEV e MET**. Campinas. 154p.Tese (Doutorado em Física) - Universidade de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, 2002

Sato, K; Saito, R. Oyama, Y.; Jiang, J.; Cañado, L. G., Pimenta, M.A., Jorio, A; Samsonidze, Ge. G, Dresselhaus, G., M.S. Dresselhaus. D-band Raman intensity of graphitic materials as a function of laser energy and crystallite size. **Chemical Physics Letters** v. 427, n.1-3, p. 117-121, June 2006.

Saito, R.; Fujita, M; Dresselhaus, G; Dresselhaus, M. S. Electronic structure of chiral graphene tubules. **Applied Physics Letters**, v. 60, n.18, p. 2204 - 2206, May.1992.

Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S. **Physical properties of carbon nanotubes**. London: Imperial College Press, 1998.

Saito, R.; Jorio, A.; Souza Filho, A.G.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S., Pimenta, M. A. Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman scattering. **Physical Review Letters**, v. 88, n.2, p. 027401-1 - 027401-4, Dec.2001.

Saito, R.; Jorio, A.; Souza Filho, A.G.; Grüneis, A.; Pimenta, M.A.; Dresselhaus, G. Dispersive Raman spectra observed in graphite and single wall carbon nanotubes. **Physica B**, v. 323, n.1-4, p.100-106 Oct.2002.

Saito, R.; Grüneis, A.; Samsonidze, G.G.; Brar, V. W.; Dresselhaus, G. Dresselhaus, M.S. ; Jorio, A.; Cançado, L.G. ; Fantini, C; Pimenta, M. A; Souza Filho, A.G. Double resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes. **New Journal of Physics**, v. 5, p. 157.1-157.15, Dec.2003.

Samsonidze, G. G.; Saito, R.; Jorio, A.; Pimenta, M. A.; Souza Filho, A. G.; Grüneis, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. The concept of cutting lines in carbon nanotube science. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 3, n.6, p. 431-458, 2003

Samuelson, L.; Batra I.P.; Roetti, C. A comparison of electronic properties of various modifications of graphite. **Solid State Communication** v. 33, n. 7, p. 817-820, Feb.1980

Samuelson, L.; Batra I.P. Electronic properties of various stages of lithium intercalated **Journal of Physics C**, v.13, n.27, p. 5105-5124, Sep.1980

She, J. C.; She, N.; Xu, N.S.; Huq, S.E.; Deng, S.Z.; Chen, J. Silicon tip arrays with ultrathin amorphous diamond apices. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 22, p. 4257-4259, Nov.2002.

Shimada, T.; Sugai, T.; Fantini, C.; Souza, M.; Cançado, L.G.; Jorio, A.; Pimenta, M. A. Saito, R.; Grüneis, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S; Ohno, Y.; Mizutani, T.; Shinohara, H. Origin of the  $2450\text{cm}^{-1}$  Raman Bands in HOPG, single-wall and double-wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, n. 5, p. 1049-1054, 2005.

Shoulders, K. R. "Microelectronics using electron beam activated machining techniques **Adv. Computer. F. L. Alt. Ed**, v. 2, p. 135-293, 1961.

Sood, A. K.; Gupta, R.; Asher, S. Origin of the unusual dependence of Raman D band on excitation wavelength in graphite-like materials. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 9, p. 4494-4497, Nov.2001.

Sohn, J. I.; Lee, S.; Song, Y.H.; Choi, S.Y.; Cho, K.I. Large field emission current density from well-aligned carbon nanotubes field emitters arrays. **Current Applied Physics**, v. 1, n. 1, p. 61-65, Jan.2001.

Spear, K. E; Frenklach, M. High temperatura chemistry of hydrocarbons pyrolysis. In: \_\_\_\_ . **Synthetic diamond emerging CVD science and technology**. New York: John Wiley & Sons, 1995, Cap. Appendix, p. 290-304.

Spindt, C. A. A Thin-Film Field-Emission Cathode. **Journal of Applied Physics**, v. 39, n. 7, p. 3504-3505, June 1968.

Spindt, C. A.; Brodie, I.; Humphrey, L.; Westerberg, E.R. Physical properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones. **Journal of Applied Physics**, v. 47, n.12, p. 5248, Dec.1976.

Su, M.; Zheng, J.; Liu, J. A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity. **Chemical Physics Letters**, v. 322, n. 5, p. 321-326, May.2000.

Tan, P. H.; Deng, Y. M.; Zhao, Q. Temperature-dependent Raman spectra and anomalous Raman phenomenon of highly oriented pyrolytic graphite. **Physical Review B**, v. 58, n. 9, p. 5435-5439, Sep.1998.

Tan, P.H.; Hu, C.Y.; Dong, J.; Shen, W.C.; Zhang, B.F. Polarization properties, higher-order Raman spectra, and frequency asymmetry between Stokes and anti-Stokes scattering of Raman modes in a graphite whisker. **Physical Review B**, v. 64, n.21, p. 214301-1 - 214301-12, Nov.2001.

Tan, P. H.; An, L.; Liu, L. Q.; Guo, Z. X.; Czerw, R.; Carrol, D. L.; Ajayan, P.M.; Zhang, N.; Guo, H. Probing the phonon dispersion relations of graphite from the double-resonance process of Stokes and anti-Stokes Raman scatterings in multiwalled carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 66, n. 24, p. 245410-1 - 24510-8, Dec.2002.

Tan, P.H.; Hu, C. Y.; Dong, J.; Shen, W.C.; Zhang, B. F. Polarization properties, higher-order Raman spectra, and frequency asymmetry between Stokes and anti-Stokes scattering of Raman modes in a graphite whisker. **Physical Review B**, v. 64, n. 21, p. 214301-1 - 214301-12, Nov.2001.

Tan, P.H.; Dimovski, S; Gogotsi, Y; Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals, whiskers and cones. **Philosophical Transaction. Royal Society A**, v. 362, n.1824 , p. 2289-2310, Nov.2004.

Teo, K. B. K; Chhowalla, M; Amaratunga, G. J.; Milne, W. I., Pirio, G.; Legagneux, P; Wyczisk, F; Pribat, D.; Hasko, D. G. Field Emission from dense, sparse, and patterned arrays of carbon nanofibers. **Applied Physics Letters**, v. 80, n.11, p. 2011-2013, Mar.2002.

Thomas, J. M; Roscoe, C. In: Walker Jr, P.L. (eds). **Chemistry and physics of carbon**. New York: Marcel Dekker, 1968. v. 3

Thomsen, C.; Reich, S. Double Resonant Raman Scattering in Graphite. **Physical Review Letters**, v. 85, n. 24, p. 5214-5217, Dec.2000.

Tibbets, G. G.; Why are carbon filaments tubular? **Journal of Crystal Growth**, v. 66, n. 3, p. 632-638, May.1984.

Tuinstra, F; Koenig, J. L. Raman spectrum of graphite. **Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126-1130, Aug.1970.

Vidano, R. P.; Fischbach, D. B.; Willis, L. J.; Loehr, T.M. Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. **Solid State Communication**, v. 39, n. 2, p. 341-344, July1981.

Vinciguerra, V.; Buonocore, F.; Panzera, G.; Occhipinti, L. Growth mechanisms in chemical vapor deposited carbon nanotubes. **Nanotechnology**, v. 14, n. 6, p. 655-660, June 2003.

Wagner, R. S.; Ellis, W. C. The Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Crystal Growth and Its Application to Silicon. **Trans Metall. AIME**, v. 233, p. 1053-1064, 1965

Wang, Z.; Huang, X.; Xue, R.; Chen, L. Dispersion effects of Raman lines in carbon. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 1, p. 227-231, July1998.

Wang, Z.L.; Gao, R.P.; Heer, W.A; et al. In situ imaging of field emission from individual carbon nanotubes and their structural damage. **Applied Physics Letters**, v. 80, n.5, p. 856-858, Dec.2002.

Wei, Y.; Xie, C.G.; Dean, K.A.; et al. Stability of carbon nanotubes under electric field studied by scanning electron microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 27, p. 4527-4529, Dec.2001.

Wildoer, J. W. G.; Venema, L.C.; Rinzler, A.G.; Smalley, R.E.; Dekker, C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. **Nature**, v. 391, n. 6662, p. 59-62, Jan.1998.

Wong, Y.; Kang, W.; Davidson, J. L.; Choi, B. K.; Hofmeister, W.; Huang, J.H. Array geometry, size and spacing effects on field emission characteristics of aligned carbon nanotubes. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 11-12 p. 2078-2083, Nov.-Dec.2005.

Xu, X; Pacey, P.D. Interactions between acetylene and carbon nanotubes at 893 and 1019K. **Carbon**, v. 39, n. 12, p. 1835-1847, Oct. 2001.

Xu, N.S.; Chen, Y.; Deng, S. Z.; Chen, J; Ma, X. C.; Wang, G. Vacuum gap dependence of field electron emission properties of large area multi-walled carbon nanotube films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 34, n.11, p. 1597-1601, June 2001.

Xu, N. S.; Ejaz Huq, S. Novel cold cathode materials and applications. **Material Science and Engineering R: Reports**, v. 48, n. 2-5, p. 47-189, Jan.2005.

Yavas,O; Hashimoto, T; Suzuki, N; . Takai, M ;. Higichi, Y; Kobayashi, M.:. Hosono, A ;Okuda, S. Pulsed laser deposition of diamond like carbon on gated Si field emitter arrays form improved electron emission. **Japanese. Journal of Applied. Physics**, v.38, n.12b; p. 7208-7212; Dec.1999.

Yu, K.; Zhu, Z; Zhang, Y; Li, Q; Wang, W; Luo, L;Yu, X;Ma, H; Li, Z; Feng, T. Change of surface morphology and field emission property of carbon nanotube films treated using a hydrogen plasma. **Applied Surface Science**, v. 225, n.1-4, p. 380-388, Mar.2004.

Yu, J.; Zhang, Q; Ahn, J; Yoon, S. F.; Rusli; Li, Y. J.; Gan, B.; Chew, K.; Tan, K.H. Field emission from patterned carbon nanotube emitters produced by microwave plasma chemical vapor deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 10, n. 12, p. 2157-2160, Dec.2001.

Zheng, B.; Li, Y.; Liu, J. CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes on aerogel-supported catalyst. **Applied Physics A**, v. 74, n. 3, p. 345-348, Mar. 2002.

Zhu, Y.B.; Wang, W. L. ; Liao, K.J.; Ma, Y. Theoretical analysis of external diameter distributions of carbon nanotubos by CVD. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 10-11, p. 1862-1866, Oct.-Nov.2001.



## ANEXO 1

### Artigos Publicados e Submetidos à Publicação no período do Doutorado

#### A1.1 Artigos Publicados

- **ANTUNES, E. F.; LOBO, A. O.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; MARTIN, A. A.** Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation. *Carbon* 44(2006)2202-2211
- **LOBO, A. O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J.** Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman. *Revista Brasileira de aplicações de Vácuo* 24(2005) 98 – 103

#### A1.2 Resumos estendidos publicados

- **ALMEIDA, E.C.; ANTUNES, E.F.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; FERREIRA, N.G.** Vertically Aligned Nanotubes for Applications in Lithium Ion Storage Devices. *Proceedings of Nanosmat/2004 –Aveiro/Portugal*
- **ANTUNES, E. F.; LOBO, A. O.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J.** Raman Spectra of Aligned MWNT with Different. *Proceedings of Carbon Conference 2006 – Aberdeen/Scotland*, 2P91

#### A1.3 Artigos aceitos para publicação na revista “Carbon”

- **ANTUNES, E. F.; LOBO, A. O.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J.** Influence of diameter in the Raman Spectra of Aligned Multi-Walled Carbon Nanotubes - *In Press, Accepted Manuscript, Available online 17 January 2007,*

**A1. 4 Artigo aceito para publicação na revista “Materials Science and Engineering C”**

- **LOBO, A.O.; ANTUNES, E.F.; MACHADO, A. H. A.; PACHECO-SOARES, C., TRAVA-AIROLDI, V. J. , CORAT, E. J.** Cell viability and adhesion on as grown multi-wall carbon nanotube films *In Press, Accepted Manuscript, Available online 19 January 2007,*

**A1. 5 Artigo submetido para a revista “Materials Science and Engineering C”**

- **LOBO, A.O.; ANTUNES, E.F.; PALMA, M. B. S.; C., PACHECO-SOARES, C.; TRAVA-AIROLDI, V. J. , CORAT, E. J.** Biocompatibility of multi-walled carbon nanotubes grown on titanium and silicon surfaces

---

## **PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE**

### **Teses e Dissertações (TDI)**

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

### **Manuais Técnicos (MAN)**

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

### **Notas Técnico-Científicas (NTC)**

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programa de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

### **Relatórios de Pesquisa (RPQ)**

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

### **Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)**

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

### **Publicações Didáticas (PUD)**

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

### **Publicações Seriadas**

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

### **Programas de Computador (PDC)**

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.

### **Pré-publicações (PRE)**

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.