



Paola Alexandra Ayala Hinojosa

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

Tese de Doutorado

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

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

Rio de Janeiro
Maio de 2007



Paola Alexandra Ayala Hinojosa

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

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

Prof. Fernando Lázaro Freire Jr.

Orientador

Departamento de Física — PUC-Rio

Prof. Iván Guillermo Solórzano Naranjo

Co-Orientador

DCMM — PUC-Rio

Prof. Marcos Pimenta

Departamento de Física — UFMG

Prof. Andrea Latgé

Instituto de Física – UFF

Prof. Rodrigo Lacerda

Departamento de Física — UFMG

Prof. Daniel Ugarte

Instituto de Física –UNICAMP

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico — PUC-Rio

Rio de Janeiro, 21 de Maio de 2007

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

Paola Alexandra Ayala Hinojosa

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

Ficha Catalográfica

Ayala Hinojosa, Paola Alexandra

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

v., 126 f: il. ; 30 cm

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

Inclui referências bibliográficas.

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

Agradecimentos

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

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

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

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

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

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

Resumo

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

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

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

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

Palavras-chave

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

Abstract

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

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

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

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

Keywords

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

Sumário

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

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

Lista de figuras

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

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

Lista de tabelas

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

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

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