



**Cesar Augusto Diaz Mendoza**

**Incorporação de Fósforo em Nanotubos de Carbono de  
Parede Simples produzidos por CVD em Alto Vácuo**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para obtenção do título de Mestre pelo Programa  
de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa

Rio de Janeiro  
Junho de 2014



**Cesar Augusto Diaz Mendoza**

**Incorporação de Fósforo em Nanotubos de Carbono de  
Parede Simples produzidos por CVD em Alto Vácuo**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-  
Graduação em Física da PUC-Rio. Aprovada pela  
Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa**  
Orientador  
Departamento de Física – PUC-Rio

**Prof. Fernando Lázaro Freire Junior**  
Departamento de Física – PUC-Rio

**Prof. Fernando Loureiro Stavale Junior**  
CBPF

**Prof. José Eugenio Leal**  
Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico

Rio de Janeiro, 05 de junho de 2014.

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

### **Cesar Augusto Diaz Mendoza**

Graduou-se em Física pela Universidad del Atlántico (Barranquilla, Colombia–2011). Possui experiência na área de condutores iônicos e matéria condensada.

#### Ficha Catalográfica

Mendoza, Cesar Augusto Diaz

Incorporação de Fósforo em Nanotubos de Carbono de Parede Simples produzidos por CVD em Alto Vácuo/ Cesar Augusto Diaz Mendoza; orientador: Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa. – Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Física, 2014.

v., 93 f : il. ; 29,7 cm

Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2014.

Inclui referências bibliográficas.

1. Física – Tese. 2. Nanotubos de carbono; Fósforo; 3. Raman; XPS. I. Maia da Costa, Marcelo Eduardo Huguenin. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. IV. Título.

CDD: 530

*A minha Família e noiva.*

## Agradecimentos

Gostaria inicialmente de agradecer ao Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa pela amizade e por estar sempre presente em todos os momentos durante o trabalho desta dissertação.

A minha mãe e família por todo apoio que me deram durante estes dois anos fora de casa, assim como, o amor e compreensão de minha querida noiva.

Aos colegas de trabalho que estão na linha de nano-materiais de carbono do Laboratório Van de Graaff, Cinthya Blois, Eric Cardona, Erika Ochoa, Gil Capote, Neileth Stand, Stefania Nardecchina.

Ao doutor Dunieskys Roberto González Larrudé por toda sua ajuda oferecida na realização deste trabalho.

Aos técnicos e funcionários Carlos Augusto, Edson, Nilton, ao engenheiro Sérgio e a química Cassia.

Aos professores e funcionários do departamento de física, em especial ao Prof. Geraldo Monteiro Sigaud (in memória), pela visão clara da academia.

À CAPES pelo apoio financeiro sem o qual esse trabalho não seria possível

## Resumo

Diaz Mendoza, Cesar Augusto; Maia da Costa, Marcelo Eduardo Huguenin. **Incorporação de Fósforo em Nanotubos de Carbono de Parede Simples produzidos por CVD em Alto Vácuo**. Rio de Janeiro, 2014. 93p. Dissertação de Mestrado-Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho estudamos a síntese e caracterização de nanotubos de carbono de paredes simples com incorporação de fósforo. Os nanotubos foram produzidos em duas diferentes temperaturas (800 e 850 °C), usando um precursor em pó (fase sólida) sem diluição em nenhum líquido. O sistema utilizado na síntese foi o CVD em alto vácuo. Para a caracterização comparamos as amostras incorporadas com SWNTs crescidos com etanol. Usamos a espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios x (XPS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para caracterizar as amostras. A espectroscopia Raman e a microscopia eletrônica de transmissão foram usadas para confirmar a presença de SWNTs na amostra. Encontramos evidência de que o fósforo foi incorporado nas amostras ao compararmos os espectros Raman dos SWNTs com amostra de referência. A partir dos resultados de XPS, observamos a presença de fósforo ligado a átomos de carbono que nós faz concluir que houve incorporação de fósforo nos nanotubos.

## Palavras - chaves

Nanotubos de Carbono; Fósforo; Espectroscopia Raman; XPS.

## Abstract

Diaz Mendoza, Cesar Augusto; Maia da Costa, Marcelo Eduardo Huguenin (Advisor). **Phosphorus incorporation in single Wall carbon nanotubes produced by high vacuum CVD**. Rio de Janeiro, 2014. 93p. MSc. Dissertation-Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work was studied the synthesis and characterization of single wall carbon nanotubes (SWCN) with phosphorus incorporation. The nanotubes were produced in two different temperatures (800 and 850°C), using a powder precursor (solid phase) without liquid dilution. The system used for the synthesis was High Vacuum Chemical Vapor Deposition (HVCVD). The samples were characterized comparing the samples with phosphorus with SWNT synthesized with ethanol. Raman spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) on transmission electron microscopy (TEM) were employed to characterize the samples. The Raman spectroscopy and TEM were employed to confirm the presence of SWNT in the samples. We found evidences that phosphorus were incorporated comparing the Raman spectra with the reference sample. The XPS results showed the presence of phosphorus atoms bonded to carbon atoms which make us conclude that the phosphorus were incorporated to the nanotubes.

## Keywords

Carbon Nanotubes; Phosphorus; Raman spectroscopy; XPS.

# Sumário

1 Introdução .....	19
--------------------	----

2 Nanotubos de carbono .....	21
------------------------------	----

2.1 Introdução .....	21
2.2 Carbono .....	21
2.3 Grafeno .....	22
2.3.1 Propriedades básicas do grafeno .....	22
2.3.2 Propriedades eletrônicas do grafeno .....	23
2.4 Nanotubo de carbono de parede simples .....	26
2.4.1 Estrutura do SWNT .....	26
2.4.2 Propriedades eletrônicas do SWNTs .....	30
2.5 Sínteses dos nanotubos de carbono .....	32
2.5.1 Produção de nanotubos por descarga de arco .....	32
2.5.2 Produção de nanotubos a partir da ablação por laser .....	33
2.5.3 Produção de nanotubos por deposição química a vapor .....	34
2.6 Mecanismos de crescimentos dos nanotubos de carbono .....	36
2.7 Dopagem em nanotubos de carbono .....	38
2.7.1 Propriedades físicas dos nanotubos dopados com fósforos .....	39
2.8 Propriedades e aplicações .....	41

3 Descrição experimental .....	43
--------------------------------	----

3.1 Introdução .....	43
3.2 Preparação do catalisador em pó .....	43
3.3 Sistema de síntese .....	44
3.3.1 Deposição Química a Vapor em Alto Vácuo .....	45
3.3.2 Câmara de vácuo .....	45
3.3.3 Forno .....	46
3.3.4 Gases e vapores utilizados .....	46
3.3.5 Válvula agulha .....	47



3.3.6 Barquinhas de quartzo .....	47
3.4 Processo de síntese.....	48

## 4 Resultados - análise estrutural ..... **51**

4.1 Introdução .....	51
4.2 Espectroscopia Raman.....	51
4.2.1 Espectro Raman em nanotubos de carbono .....	54
4.3 Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X .....	74
4.4 Microscopia eletrônica de transmissão, TEM .....	82

## 5 Conclusões e perspectivas ..... **87**

## Referências Bibliográficas ..... **88**

## Lista de figuras

Figura 2.1: A) Mostra uma folha de grafeno iniciando o rolamento para formar um SWNT [9] e B) uma imagem TEM a alta resolução de um MWNT [10]. .....22

Figura 2.2: Arranjo em forma de colméia e sua zona de Brillouin. Na esquerda: estrutura do grafeno, formada de duas redes triangulares interpenetradas ( $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores unitários da rede, entretanto,  $\vec{\delta}_1, \vec{\delta}_2$  e  $\vec{\delta}_3$  são os vetores dos primeiros vizinhos). Na direita: corresponde a primeira zona de Brillouin. Os cones de Dirac estão localizados nos pontos K e K' [11]. .....24

Figura 2.3: Relação de dispersão de energia para os elétrons  $\pi$  e  $\pi^*$  do grafeno. À esquerda, é mostrada a dispersão eletrônica ao longo das linhas de alta simetria da primeira zona de Brillouin [8,11]. A direita um aumento da banda de energia em um dos pontos de Dirac. ....26

Figura 2.4: Esquema da estrutura de colmeia de abelhas da folha de grafeno. Os átomos de carbono se encontram nos vértices dos hexágonos. Os nanotubos de carbono se formam no enrolamento da folha de grafeno ao longo dos vetores de rede. Os dos vetores bases são  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  [13]. .....27

Figura 2.5: Rede recíproca de um nanotubo de carbono (4,2). Os vetores de onda permitidos formam um conjunto discreto de linhas, as chamadas linhas de corte [8]. .....30

Figura 2.6: Relação de dispersão de energia para elétrons  $\pi$  e  $\pi^*$  do grafeno, calculada pelo método *tight-binding* de primeiros vizinhos, as linhas de corte que representam os vetores de onda permitidos para um nanotubo (4,2) sobrepostas na figura. (b) Dispersão de energia eletrônica unidimensional resultante para o nanotubo (4,2), e (c) respetiva densidade de estados eletrônicos [15].....31

Figura 2.7: Diagrama esquemático da descarga por arco [17]. .....33

Figura 2.8: Diagrama esquemático da ablação por laser [17]. .....34

Figura 2.9: Diagrama esquemático do spray pirólise [13] .....35

Figura 2.10: As etapas do modelo *VLS* para o crescimento de CNT são: (a) adsorção do hidrocarboneto em forma gasosa na partícula catalizadora; (b) decomposição catalítica em átomos de carbono e dissolução no líquido; (c) segregação de carbono na superfície com a formação de um precipitado sólido; (d) a formação de uma estrutura cristalina sólida [24]. .....37

Figura 2.11: Diferentes maneiras de modificar as propriedades eletrônicas dos nanotubos: intercalação entre *SWNTs* dentro de um feixe de nanotubos ou dopagem exoédrica, formação de heteronanotubos (átomos substitucionais) e dopagem endohédrica enchendo os nanotubos com cristais ou fullerenos (os chamados *peapods*) [13]. .....39

Figura 3.1: Sistema de crescimento do tipo HVCVD, utilizado para a sintetização de nossas amostras. ....44

Figura 3.2: Esta figura é um esquema do adaptador do tubo KF25. Na esquerda o lugar onde o tubo de quartzo é introduzido, deslizando-se sobre O-ring. Na direita a flange KF25 que permite ao tubo de quartzo ser vinculado ao resto do sistema de vácuo. ....45

Figura 3.3: Barquinhas empregadas na síntese das amostras; na direita barquinha mais catalisador e na esquerda barquinha mais precursor. ....47

Figura 3.4: O sistema completo HVCVD. Os números identificam os componentes. (1) Bomba turbo-molecular, (2) válvula de porta, (3) Controlador de fluxo de massa, (4) posição do tubo de quartzo com o percurso no caso de CNTs puros, (5) adaptador do tubo de quartzo, (6) placa quente, (7) forno, (8) tubo de quartzo, (9) válvula agulha, (10) Bomba mecânica, (11) Barquinhas de quartzo. ....48

Figura 4.1: Espalhamento Raman. (a) processo Stokes. Um fóton incidente  $\omega_L$  excita um par elétron-buraco ( $e-h$ ). O par decai em um fônon ( $\Omega$ ) e em outro par elétron-buraco ( $e-h$ ). Depois da recombinação emite um fóton ( $\omega_{sc}$ ). (b) processo Anti-Stokes. O fônon é absorvido por o par ( $e-h$ ). (c) Espalhamento Raman e Rayleigh em condições ressonantes e não ressonantes [39]. ....53

Figura 4.2: Espectro Raman de um SWNT puro. Em torno de  $100-300\text{ cm}^{-1}$  observa-se o modo radial de respiração (RBM), em torno de  $1250-1800\text{ cm}^{-1}$ , a banda D e G, e em

torno de  $2700\text{ cm}^{-1}$  observa-se a banda  $G'$ . Espectro obtido com  $E_{laser}= 2,62\text{ eV}$ .....55

Figura 4.3: Está figura, tomada de [44], mostra o ajuste dos pontos experimentais com os parâmetros  $Z = 217,8\text{ cm}^{-1} \times nm$  e  $X = 15,7\text{ cm}^{-1}$  .....57

Figura 4.4: Esquerda: Vibrações atômicas ao longo das direções tangenciais (longitudinal e circunferencial) de um nanotubo de carbono, que dão origem á banda G. direita: modos ativos em Raman, de simetria  $A_1$ ,  $E_1$  e  $E_2$ , e as linhas de corte correspondentes na primeira zona de Brillouin bidimensional [45]. .....58

Figura 4.5: Centro: espectro na região da banda G de nanotubos de carbono isolados, metálicos e semicondutores. Nos nanotubos semicondutores, a banda G é composta por duas Lorentzianas, enquanto no caso dos nanotubos metálicos, a componente de baixa frequência é mais alargada e assimétrica. As figuras, mostram também os modos de vibração relacionados a cada pico [46].....59

Figura 4.6: Espectrômetro Raman confocal (configuração *Upright*) da NT-MDT, tipo NTEGRA SPECTRA. O laser é mostrado na figura inserta.....61

Figura 4.7: Espectro Raman normalizado para três tipos de amostras; a curva de cor preta representa os SWNTs sintetizados com etanol (amostra de referência) e as curvas de cor vermelha e azul representa os SWNTs produzidos com trifenilfosfina na fase solida em duas diferentes temperaturas ( $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Também podemos ver a presença em todas as curvas do pico de silício em  $520\text{ cm}^{-1}$ ,

esta ocorreu por ser utilizada uma lamina de silício para suporte das amostras no momento da medição.....63

Figura 4.8: Gráfico de Katura obtida na página do Dr. Prof. Shigeo Maruyama's [48]. .....64

Figura 4.9: RBM normalizado para três tipos de amostras; a curva azul corresponde a amostra preparada com etanol e a curva vermelha e preta correspondem a amostra preparada com trifenilfosfina em duas temperaturas diferentes (800 °C e 850 °C). .....66

Figura 4.10: Gráfico das bandas D e G do espectro Raman normalizado dos tubos produzidos com trifenilfosfina com duas temperaturas diferentes (curva vermelha e azul) e amostra de referência (SWNTs puros) curva preta. A seta indica a posição da banda D. ....68

Figura 4.11: Gráfico dos modos  $G^-$  e  $G^+$  do espectro Raman normalizado dos tubos produzidos com trifenilfosfina a duas diferentes temperaturas (curva vermelha e azul) e a curva preta representa amostra de referencia (SWNTs puros). A seta indica a posições dos modos  $G^-$  e  $G^+$ . ....69

Figura 4.12: Gráfico do deslocamento do modo  $G^+$  do espectro Raman normalizado dos tubos produzidos com trifenilfosfina a 800 °C (curva vermelha) e 850 °C (curva azul) ao compará-los com amostra de referência (curva preta), usando a potência de incidência do laser na amostra de 0,12 mW. Foi observado um deslocamento de  $\sim 5\text{cm}^{-1}$ . ....70

Figura 4.13: Bandas  $G'$  de diferentes materiais de carbono  $sp^2$  medidos com  $E_{\text{laser}}=2.41\text{ eV}$ . As setas indicam os picos provenientes de regiões dopadas em SWNTs [7]. .....72

Figura 4.14: Bandas G' da amostra de referência (a) e as amostras sintetizadas com trifenilfosfina em duas temperaturas diferentes (b) e (c). Observa-se que amostras com trifenilfosfina tem um deslocamento de  $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$  para menores frequências ao compara as com amostra de referência. As medidas foram feitas com  $E_{\text{laser}}=2,62 \text{ eV}$  e potência de 0,12 mW. ....73

Figura 4. 15: Fotografia da câmara do espectrômetro de fotoelétrons induzido por raios x.....76

Figura 4.16: Espectro de XPS exploratório (*survey*) da amostra sintetizada com trifenilfosfina a 850 °C mostrando os diferentes elementos presentes na amostra. ....77

Figura 4.17: Espectro de XPS do C1s das amostras sintetizadas com trifenilfosfina a 850 °C.....79

Figura 4.18: Espectro de XPS do fósforo (P2p) dos nanotubos sintetizados com trifenilfosfina a 850°C. O ajuste dos três picos aos dados experimentais foi feito com seis picos localizados em 127,2 eV, 128 eV, 129,3 eV, 130,2 eV, 132,6 eV e 133,4 eV.....80

Figura 4.19: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em modo imagem de campo claro dos nanotubos sintetizados com etanol; (a) feixes de nanotubos em zona limpa da amostra. (b) presença de estruturas tubulares em zonas com presença de outros materiais da amostra. O Microscópio usado foi o modelo JEOL JEM 2100F, calibrado para uma energia do feixe de elétrons de 100kV. ....83

Figura 4.20: imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em modo imagem de campo claro dos nanotubos sintetizados com trifenilfosfina a 800 °C; (a) e (b) são zonas diferentes da mesma amostra. O Microscópio usado foi o modelo JEOL JEM 2100F, calibrado para uma energia do feixe de elétrons de 100kV. ....86



## Lista de tabelas

Tabela 4.1: Comparação entre as relações $I_D/I_G$ dos distintos SWNTs.....	67
Tabela 4.2: Posição dos modos $G^-$ e $G^+$ dos distintos SWNTs.....	70
Tabela 4.3: Concentrações relativas estimadas de fosforo total, carbono total, oxigênio total, carbono-carbono e carbono- fósforo. ....	81

*“Na ciência tentamos informar as pessoas, de um modo que seja entendido por todos, alguma coisa que ninguém sabia até então. Na poesia se faz exatamente o oposto.”*

**Paul Dirac.**

# 1 Introdução

Os últimos 25 anos foram sem dúvida marcados pela emergência dos materiais nano estruturados de carbono e o entusiasmo na comunidade científica devido a suas propriedades únicas.

O início desta era foi marcado pelo prêmio Nobel destinado à descoberta do fulereno em 1985 aos pesquisadores Curl, Kroto, e Smalley. Seguido pelo trabalho feito por Iijima em 1991 sobre os nanotubos de carbono, que provavelmente teve um impacto similar ou maior na ciência dos materiais do que a descoberta do fullereno. O mais recente Nobel nesta área foi o prêmio entregue a Geim e Novoselov em 2010 por suas pesquisas em grafeno [1].

Após esta breve histórica, nesta dissertação nos focamos nos Nanotubos de carbono (CNTs) que são sistemas quase-unidimensionais, estáveis devido às ligações covalentes  $sp^2$  entre os átomos de carbono. São compostos de folhas de grafeno enroladas que podem ser de dois tipos: o primeiro de parede simples (SWNTs -*single wall carbon nanotubes*) ou segundo de paredes múltiplas (MWNTs -*multi wall carbon nanotubes*) [2]. Os SWNT são tubos com diâmetros em escala nanométrica e um comprimento podendo chegar a escala de centímetro dependendo do tipo de síntese. Além disto, possuem propriedades físicas singulares, como: o transporte elétrico balístico [3] e o módulo de Young elevado (cerca de 1000 GPa, ou seja, 5 vezes maior que o do aço) [4], o que o faz um material excelente para aplicações onde há necessidade de materiais fortes, leves e com boas propriedades elétricas. Para torná-los compatíveis com estas aplicações, é necessário controlar essas propriedades. Uma das maneiras de fazê-lo é dopar os nanotubos com átomos ou moléculas através de ligações covalentes ou iônicas; ou mesmo por adsorção de radicais ou átomos pelas paredes dos nanotubos.

Sabemos que os nanotubos de carbono podem ter caráter metálico ou semicondutor, dependendo da simetria de enrolamento da folha de grafeno do qual é formado [2]. CNTs semicondutores podem ser usados como elementos ativos em transistores moleculares [5]. Devido á adsorção de oxigênio da atmosfera, combinada com a configuração dos contatos elétricos entre tubo-metal do dispositivo eletrônico, a maioria dos transistores são do tipo  $p$  e tornam-se tipo

## Introdução

*n* em atmosfera inerte [6]. A dopagem com átomos doadores de elétrons, como o fósforo, pode tornar esses dispositivos permanentemente tipo *n*, tornando-os viáveis para aplicações em qualquer ambiente [7]. Estas e outras aplicações de nanotubos dopados são muito importantes do ponto de vista de novas tecnologias. O estudo da incorporação de fósforo em nanotubos é o principal objetivo desta tese, que é motivado pelo possível uso em novas aplicações. Nesta dissertação será tratado a sintetização e caracterização da incorporação de fósforo em nanotubos de carbono de parede simples produzidos por CVD em Alto Vácuo, mediante a utilização da trifenilfosfina,  $P(C_6H_5)_3$ , como precursor em fase sólida. Também estudamos a caracterização destes tubos usando a espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-x (XPS) e a microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Esta dissertação está organizada em 5 capítulos. O primeiro é esta introdução. O segundo começa com a descrição básica das propriedades do grafeno para chegar às dos CNTs, sem deixar do lado as aplicações e os recentes progressos na literatura, assim como os métodos de sínteses. O terceiro tem a metodologia de trabalho, incluindo o método usado para a síntese e os parâmetros de crescimento. O quarto descreve os resultados obtidos neste trabalho com suas respectivas discussões. O último é uma rápida revisão de nossos resultados e conclusões, e perspectivas futuras.

## 2 Nanotubos de carbono

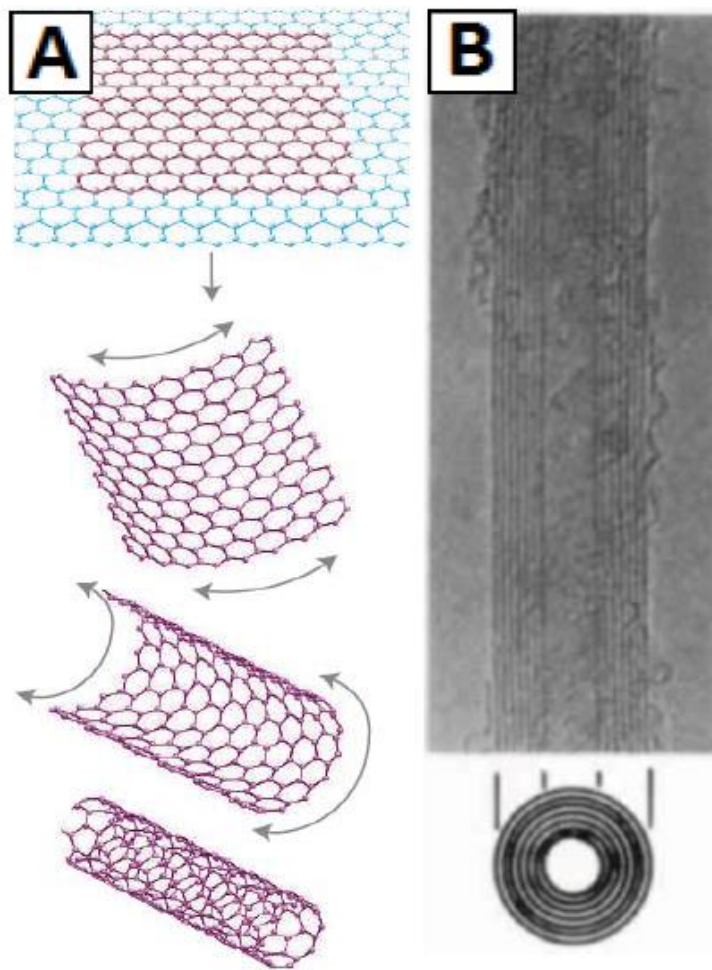
### 2.1 Introdução

Neste capítulo será feita uma breve revisão bibliográfica sobre os nanotubo de carbono, iniciando pelo carbono e seus polimorfos, para logo passar pelos conceitos básicos do grafeno que geraram a base teórica dos nanotubo até chegar a suas aplicações atuais.

### 2.2 Carbono

A química orgânica e a matéria prima para a vida estão baseadas no carbono. Cada átomo de carbono tem seis elétrons os quais ocupam os orbitais atômicos  $1s^2$ , (elétrons do núcleo fortemente ligados),  $2s^2$  e  $2p^2$  (elétrons de valência). Os elétrons de valência são importantes na formação das ligações covalentes nos materiais baseados em carbono, que são considerados únicos, isto devesse principalmente com as possíveis configurações dos estados eletrônicos do átomo de carbono, que se conhece como hibridação (mistura dos orbitais  $2s$  e  $2p$ ). Podendo assim encontrar ao carbono em diferentes formas polimórficas tais como grafite, diamante, fibras de carbono, fulerenos, nanotubos e grafeno.

As propriedades físicas dos nanotubos de carbono (CNTs – do inglês *carbon nanotubes*) eletrônicas, óticas e mecânicas dependem fortemente da geometria que eles assumem. Começaremos pelo número de paredes do tubo, se o tubo possuir apenas uma única parede, se designa como nanotubo de carbono de parede simples (SWNTs – do inglês *single wall nanotubes*), que está composto de uma única folha de grafeno enrolada. No caso de múltiplas paredes, se designa como nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWNTs – do inglês *multi wall nanotubes*), este é composto de uma superposição concêntrica de vários SWNTs como se mostra na figura 2.1. Portanto, é importante entender as propriedades básicas do grafeno para depois entender as dos nanotubos de carbono [8].



**Figura 2.1:** A) Mostra uma folha de grafeno iniciando o rolamento para formar um SWNT [9] e B) uma imagem TEM a alta resolução de um MWNT [10].

## 2.3 Grafeno

### 2.3.1 Propriedades básicas do grafeno

A flexibilidade estrutural do grafeno é refletida em suas propriedades eletrônicas. O grafeno é formado por átomos de carbono com elétrons que tem hibridização  $sp^2$ , agregados em uma estrutura hexagonal plana, como mostra a figura 2.1. A estrutura pode ser vista como uma rede triangular com uma base de

dois átomos por unidade de célula. A ligação  $\sigma$  (planar) que é formada entre os átomos de carbono é responsável pela rigidez da estrutura da rede cristalina em todas suas fases polimórficas, enquanto a ligação  $\pi$  é perpendicular a folha de grafeno e é responsável pela parte eletrônica [11].

### 2.3.2 Propriedades eletrônicas do grafeno

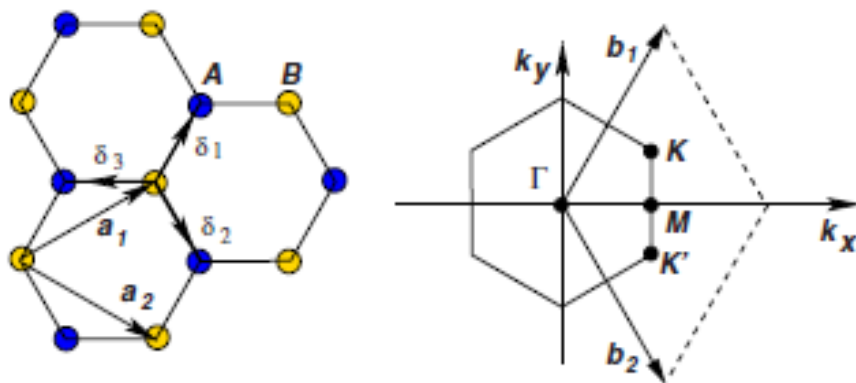
Na figura 2.2 ilustra-se a célula unitária e a primeira zona de Brillouin do grafeno. Os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores unitários da rede direta, entretanto os vetores  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são os vetores unitários da rede recíproca. Em coordenadas cartesianas:

$$\vec{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{(-a)}{2} \right) \quad (2.1)$$

Onde  $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_{c-c}\sqrt{3}$ , sendo que  $a_{c-c}$  é a distância entre dois átomos de carbono mais próximos na rede, com valor de 1,42Å. Os vetores  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  da rede recíproca do grafeno são obtidos fazendo  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , e são escritos em coordenadas cartesianas como:

$$\vec{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \vec{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (2.2)$$

A primeira zona de brillouin é definida pelo hexágono da direita da figura 2.2 onde são mostrados os três pontos de alta simetria do espaço recíproco do grafeno (pontos  $\Gamma, M, K$ ).



**Figura 2.2:** Arranjo em forma de colméia e sua zona de Brillouin. Na esquerda: estrutura do grafeno, formada de duas redes triangulares interpenetradas ( $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores unitários da rede, entretanto,  $\vec{\delta}_1, \vec{\delta}_2$  e  $\vec{\delta}_3$  são os vetores dos primeiros vizinhos). Na direita: corresponde a primeira zona de Brillouin. Os cones de Dirac estão localizados nos pontos K e K' [11].

A estrutura eletrônica da banda de condução e valência do grafeno descrita pelo método *Tight-Binding* (TB) leva em conta apenas os elétrons pertencente à ligação  $\pi$ , ignorando assim as interações dos elétrons na ligação  $\sigma$  e também dos elétrons da camada mais interna (1s). Por este método se obtém a relação de dispersão desses elétrons, que é importante para determinar o transporte elétrico e as propriedades óticas do grafeno [8]. Ficando então a relação de dispersão para a energia como:

$$E_{Grav}(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\vec{k})}{1 \pm s \omega(\vec{k})} \quad (2.3)$$

Onde os sinais (-) do numerador e denominador geram a banda de valência e os sinais (+) geram a banda de condução. Os parâmetros  $s$  e  $\gamma_0$  estão associados



às integrais de superposição e transferência, respectivamente entre os primeiros vizinhos:

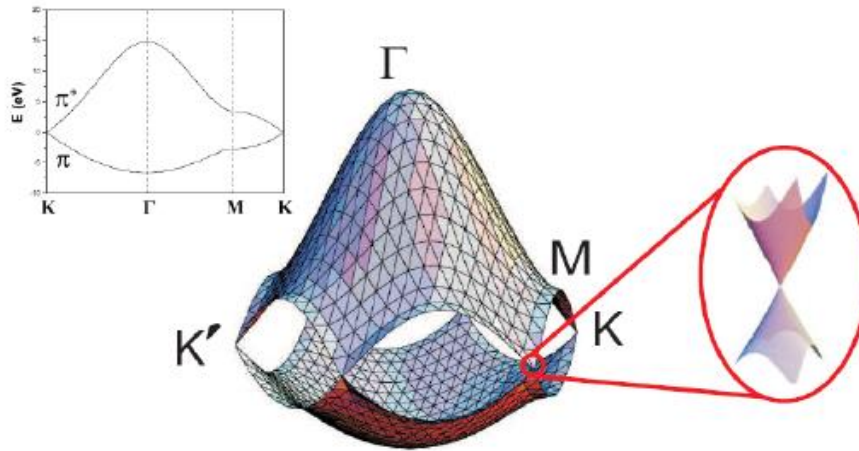
$$\varepsilon_{2p} = \langle \psi_A(\vec{r} - \vec{R}) | \mathbf{H} | \psi_A(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$$

$$\gamma_0 = \langle \psi_A(\vec{r} - \vec{R}) | \mathbf{H} | \psi_B(\vec{r} - \vec{R}') \rangle$$

$$s = \langle \psi_A(\vec{r} - \vec{R}) | \psi_B(\vec{r} - \vec{R}') \rangle$$

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}}$$

Sendo  $H$  o hamiltoniano do sistema,  $\psi_A$  e  $\psi_B$  as funções de Bloch. O resultado da Eq. 2.3 é mostrado na figura 2.3 e representa a dispersão dos elétrons da ligação  $\pi$  na primeira zona de Brillouin do grafeno na aproximação de primeiros vizinhos. Assim, mostra-se que no ponto K, as soluções da equação 2.3 colapsam ao mesmo valor  $\varepsilon_{2p}$ , provindo assim uma banda de gap zero no ponto K (ponto de Dirac). Por este motivo o grafeno é considerado um semicondutor de gap zero. Entretanto, se sabe que o número de portadores de carga que passam para a banda de condução é  $2,5 \times 10^{-4}$  portadores de carga por átomo a temperatura ambiente [12]. Assim, esta baixa concentração de portadores faz que o grafeno seja considerado também como um semimetal.



**Figura 2.3:** Relação de dispersão de energia para os elétrons  $\pi$  (de valência) e  $\pi^*$  (de condução) do grafeno. À esquerda, é mostrada a dispersão eletrônica ao longo das linhas de alta simetria da primeira zona de Brillouin [8,11]. À direita um aumento da banda de energia em um dos pontos de Dirac.

## 2.4 Nanotubo de carbono de parede simples

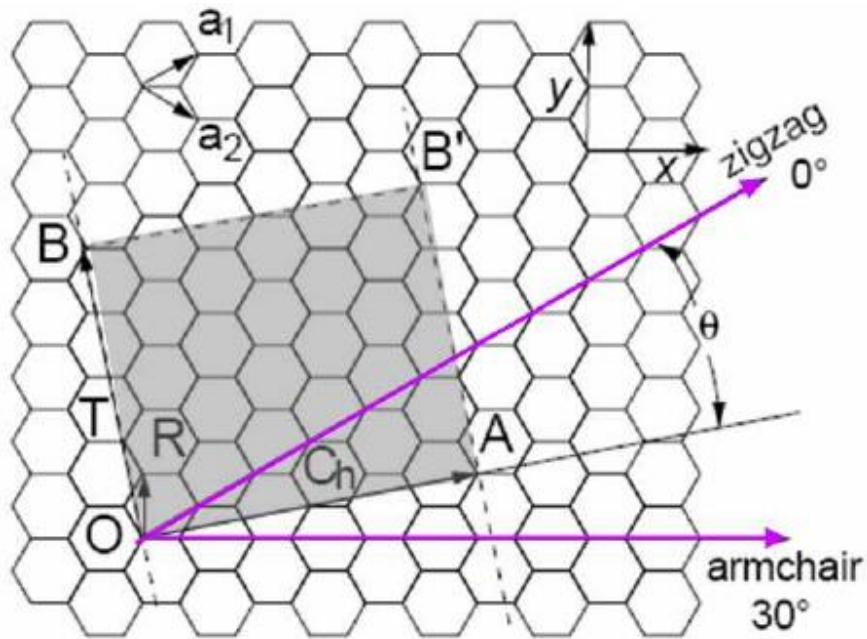
### 2.4.1 Estrutura do SWNT

Em geral, os nanotubos de carbono estão especificados pelo vetor chiral ( $\vec{C}_h$ ) que corresponde a direção ao longo da qual o grafeno se enrola para formá-lo, e dependendo desta orientação os nanotubos podem ser classificados como *quirais* (*armchair* e *zigzag*) ou *quirais* [13].

O vetor de translação  $\vec{T}$  é perpendicular a  $\vec{C}_h$  e está ao longo da direção do eixo do nanotubo. A célula unitária do nanotubo é definida pela área demarcada pelo polígono  $OBB'A$ , como mostrado na figura 2.4. Conectando os pontos  $O$  com  $A$  e  $B$  com  $B'$ , uma parte da estrutura de um nanotubo é obtida. Podemos escrever os vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$  na base dos vetores unitários do grafeno,  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  [7,13]. O vetor quiral é dado por:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m), \quad n, m \in \mathbb{Z}.$$

Dessa forma, os nanotubos podem ser identificados apenas pelos índices  $(n, m)$ . Através desses dois números inteiros, podemos descrever cada tipo de nanotubo. Quando  $n = m$ , o tubo é *armchair*, e se  $m = 0$  indica que o tubo é *zigzag*. Todos os outros casos correspondem a nanotubos *quirais*. O diâmetro do nanotubo,  $d_{SWNT}$ , vem descrito pela seguinte equação:



**Figura 2.4:** Esquema da estrutura de colmeia de abelhas da folha de grafeno. Os átomos de carbono se encontram nos vértices dos hexágonos. Os nanotubos de carbono se formam no enrolamento da folha de grafeno ao longo dos vetores de rede. Os dois vetores bases são  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  [13].

$$d_{SWNT} = L/\pi = |\vec{C}_h|/\pi = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}/\pi, \quad (2.4)$$

Onde  $L$  é o perímetro da circunferência do nanotubo,  $a$  é a constante de rede do grafeno (que para o SWNT toma o valor de  $1,49 \text{ \AA}$ ). O vetor  $\vec{T}$  é escrito como:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2, \quad \text{se } t_1 \text{ e } t_2 \in \mathbb{Z}.$$

Usando  $\vec{T} \cdot \vec{C}_h = 0$  e o fato de  $t_1$  e  $t_2$  não terem divisores comuns, exceto a unidade, obtém-se as expressões para  $t_1$  e  $t_2$ :

$$t_1 = \left( \frac{2m+n}{Q} \right), \quad t_2 = \left( -\frac{2n+m}{Q} \right)$$

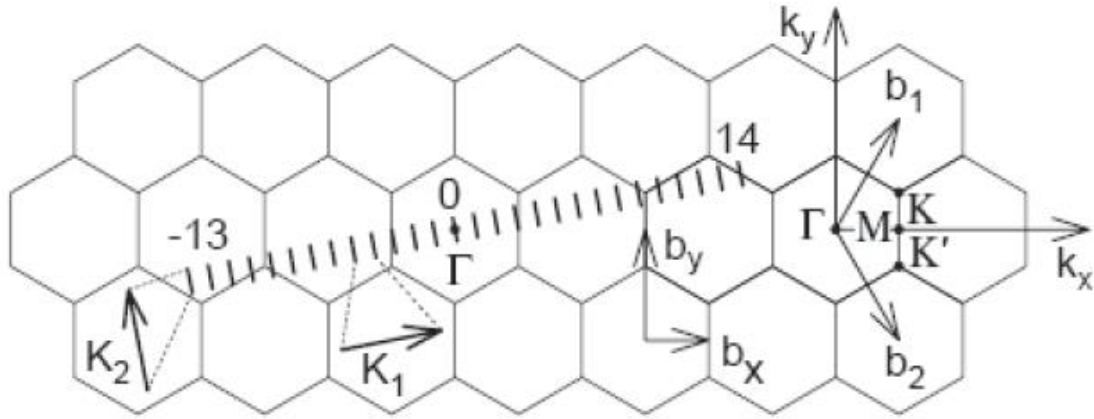
Onde  $Q$  é o máximo divisor comum de  $(2n+m)$  e  $(2m+n)$ . Pode-se obter os vetores base que formam a rede recíproca do nanotubo de carbono e então definir a sua zona de Brillouin a partir dos vetores da rede recíproca do grafeno  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  [8]. A rede recíproca do nanotubo pode ser representada em duas dimensões, através dos vetores base os quais são obtidos da relação  $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , onde  $\vec{R}_i$  são os vetores base da rede direta ( $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$  para  $i = 1$  e  $2$ , respectivamente) e  $\vec{K}_j$  são os vetores base da rede recíproca do nanotubo. Assim os vetores  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$  podem então ser escritos como:

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2), \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2)$$

Onde  $N$  é o número de hexágonos da célula unitária do nanotubo e a partir da relação  $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi$ , obtemos os módulos dos vetores  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$ , ou seja:

$$|\vec{K}_1| = \left( \frac{2\pi}{|\vec{C}_h|} \right), \quad |\vec{K}_2| = \left( \frac{2\pi}{|\vec{T}|} \right)$$

Para nanotubos de diâmetro muito grande, o vetor de onda  $\vec{K}_1$  praticamente não apresenta o efeito de quantização na zona de Brillouin, e para nanotubos com um comprimento longo, o vetor  $\vec{K}_2$  assumem valores contínuos. Porém, em nanotubos de comprimento e diâmetro pequeno, se espera que o vetor  $\vec{K}_2$  e  $\vec{K}_1$  sejam visivelmente quantizados. Essa descrição dos nanotubos a partir do dobramento da folha de grafeno é chamada *zone folding*, ou dobramento da zona de Brillouin, a qual descreve a estrutura de banda dos elétrons e fônons nas faixas de diâmetros mais produzidos e estudados da literatura. A figura 2.5 mostra a rede recíproca da folha de grafeno e os vetores recíprocos de um SWNT (4,2) [8].



**Figura 2.5:** Rede recíproca de um nanotubo de carbono (4,2). Os vetores de onda permitidos formam um conjunto discreto de linhas, as chamadas linhas de corte [8].

#### 2.4.2 Propriedades eletrônicas do SWNTs

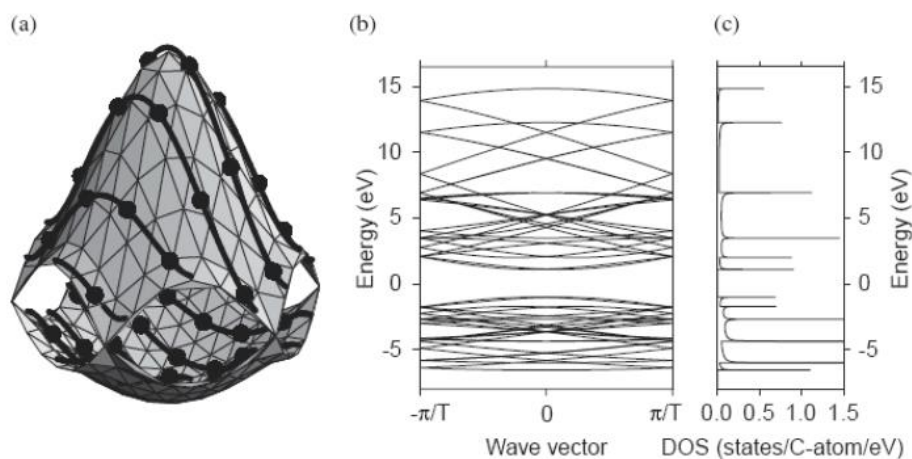
Se  $\varepsilon_{2p} = 0$  e  $s = 0$ , temos que a Eq. 2.3 fica da seguinte forma:

$$E_{SWNT}(\vec{k}) = \pm \gamma_0 \omega(\vec{k}) \quad (2.5)$$

Essa aproximação é usada para calcular as relações de dispersão dos nanotubos de carbono, mas o vetor de onda  $\vec{k}$  da Eq. 2.5 agora deve ser visto como uma superposição dos vetores de onda do nanotubo de carbono; com a restrição que o SWNT deve ter um comprimento longo para que o vetor  $\vec{k}_1$  assumam valores contínuos, e o diâmetro deve garantir que o vetor  $\vec{k}_2$  possa ser quantizado. Definidos os vetores de onda permitidos de um SWNT na zona de *Brillouin* do grafeno, obtemos uma série de linhas (ver figura 2.5). Essa é a ideia básica da aproximação de confinamento (*zone folding*)

$$E_{SWNT}(\vec{k}) = E_{Grp}(\mu\vec{k}_1 + \kappa\vec{k}_2), \quad \mu = 0 \dots N-1 \quad e \quad \frac{-\pi}{|\vec{T}|} < \kappa < \frac{\pi}{|\vec{T}|}$$

A densidade de estado dos nanotubos de carbono, mostrada na figura 2.6, possui as chamadas singularidades de Van Hove (as sub-bandas nas bandas de condução e valência). Estas singularidades se devem à estrutura cilíndrica dos SWNTs que quantizam o momentum na direção perpendicular ao eixo do tubo. Estas singularidades podem ser associadas às transições eletrônicas excitadas ópticamente [7,14].



**Figura 2.6:** (a) Relação de dispersão de energia para elétrons  $\pi$  (de valência) e  $\pi^*$  (de condução) do grafeno, calculada pelo método *tight-binding* de primeiros vizinhos, as linhas de corte que representam os vetores de onda permitidos para um nanotubo (4,2) sobrepostas na figura. (b) Dispersão de energia eletrônica unidimensional resultante para o nanotubo (4,2), e (c) respectiva densidade de estados eletrônicos [15].

Os SWNTs serão semicondutores, se nenhuma destas linhas perpendiculares passar através do ponto de Dirac (K) no grafeno. Mas se uma destas linhas passar

## Nanotubos de carbono

por este ponto o comportamento dos SWNTs é metálico. Os nanotubos que apresentam este comportamento são aqueles onde o número  $n - m$  é divisível por três (3). Entretanto esta relação não pode ser aplicada para nanotubos com diâmetros menores que  $\sim 0,5\text{nm}$  [16], comumente encontrados na camada central de um MWNT.

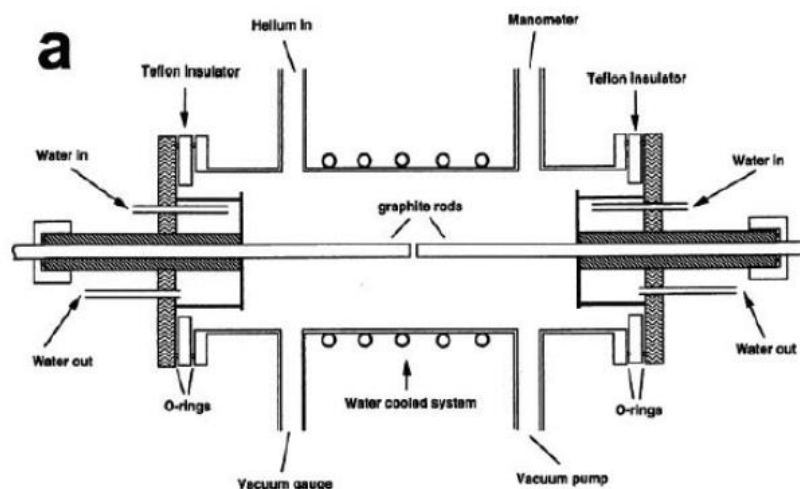
## 2.5 Sínteses dos nanotubos de carbono

Tem-se uma ampla variedade de métodos para produzir nanotubos de carbono, entre estes métodos, os mais citados na literatura e dos quais será feita uma breve descrição são: o método de descarga por arco, o método de ablação por laser e o método da deposição química na fase vapor (CVD – do inglês Chemical Vapour Deposition). A síntese por CVD em alto vácuo será melhor descrita na seção seguinte por ter sido o método empregado nesta dissertação.

### 2.5.1 Produção de nanotubos por descarga de arco

Este método tem uma importância histórica, pois foi o primeiro método utilizado, já que com este se produziram os primeiros nanotubos de carbono reportados por Iijima [10]. Este método é muito similar ao usado na produção em massa do  $\text{C}_{60}$  [10]. O método consiste de uma câmara de vácuo e um par de eletrodos de grafite separados por poucos milímetros e impregnados por um metal catalisador, ver figura 2.7. Durante a síntese, a câmara é cheia por um fluxo de gás inerte e uma alta diferença de potencial entre os eletrodos gera uma descarga elétrica, que faz a vaporização do metal catalisador junto com o material de carbono. O produto resultado da vaporização impregna paredes e eletrodos, que sob determinadas condições, serão nanotubos de carbono. A partir deste método pode-se sintetizar tanto nanotubos de parede simples como múltiplas.

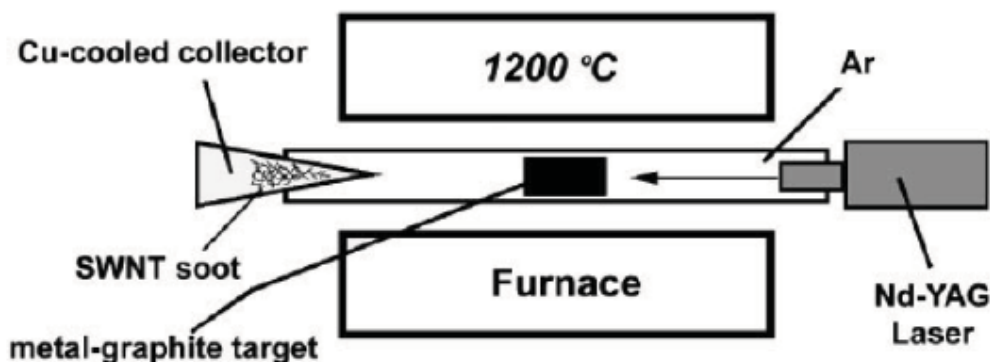




**Figura 2.7:** Diagrama esquemático da descarga por arco [17].

### 2.5.2 Produção de nanotubos a partir da ablação por laser

No método de ablação por laser, se tem uma atmosfera controlada dentro de um forno a 1200 °C, onde um alvo é vaporizado por um laser de alta potência (ver figura 2.8), assim, se o alvo é de grafite puro, os nanotubos produzidos serão MWNTs [18] e se o alvo tem partículas catalisadoras de certos materiais adicionadas com o grafite, o resultado no processo será SWNTs [19].



**Figura 2.8:** Diagrama esquemático da ablação por laser [17].

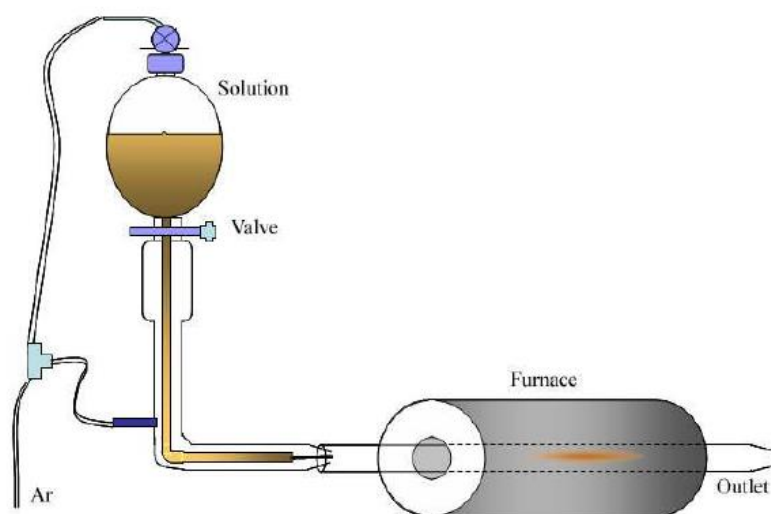
### 2.5.3 Produção de nanotubos por deposição química a vapor

A síntese de nanotubos de carbono na fase vapor utiliza equipamentos similares aos usados para a preparação de fibras de carbono crescidas por vapor. Além disso, o método de deposição química a vapor (CVD) é o melhor método para crescer nanotubos de carbono para uma produção comercial. Ao compará-lo com os outros métodos, sua capacidade para produzir grandes quantidades de tubos e seu amplo controle para crescer florestas de tubos compridos e alinhados, faz o método ideal para sintetizá-los. As variações do método podem ser muitas, mas a principal ideia ou a base do método CVD é a decomposição de um hidrocarboneto em uma atmosfera controlada, sob altas temperaturas e na presença de um catalisador metálico. Este metal pode ser transportado na fase vapor ou pode ser mantido dentro do reator, na sua forma sólida desde o início da reação. O precursor, que é a fonte de átomos de carbono, é introduzido no reator na sua forma de substância orgânica em fase vapor. Alguns parâmetros são importantes tais como: a velocidade do fluxo do precursor (ou na pressão parcial do precursor, dependendo especificamente do tipo de CVD) a temperatura, (a qual tem usualmente variações desde 500 °C até 1000 °C) e a pressão, entretanto pode

## Nanotubos de carbono

variar em muitas ordens de magnitude, e dependendo destes parâmetros pode-se obter uma alta ou baixa produção de nanotubos.

Umas das variações do método CVD é o spray pyrolysis (como se mostra na figura 2.9), no qual o catalizador não está sobre um substrato dentro do reator, mas é transportado com o precursor na forma de spray por algum gás inerte, como foi especificado pelo autor [20] no crescimento de MWNTs. Com fósforo incorporado na sua estrutura.



**Figura 2.9:** Diagrama esquemático do spray pirólise [13]

Outra forma comum de CVD é o “Catalytic Chemical Vapour Deposition” ou CCVD, no qual o catalizador é depositado antes da síntese sobre um substrato e introduzido dentro do reator. Normalmente, podem-se distinguir dois tipos de catalizadores para este sistema na literatura: o catalizador de filmes finos, e o catalizador em pó, este último foi implementado neste trabalho.

## 2.6 Mecanismos de crescimentos dos nanotubos de carbono

Sabemos que existem diferentes métodos para sintetizar *CNTs*, e alguns deles são mais utilizados que outro. Na seção anterior por exemplo, referenciamos alguns dos métodos utilizados em trabalho sobre nanotubos de carbono.

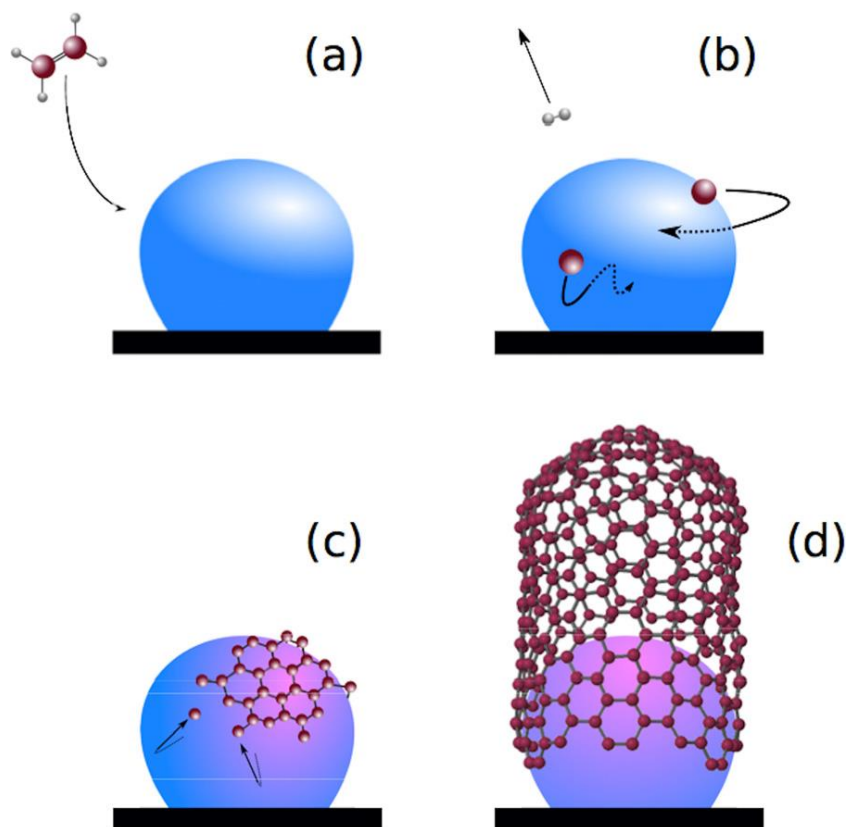
Nesta parte, descreveremos de forma resumida o mecanismo mais importante que explica o crescimento dos nanotubos de carbono a partir do método *CCVD*. Neste método, a nano-partícula metálica possui um papel crucial no crescimento dos *CNTs*, já que esta, parte de catalisar a dissociação do hidrocarboneto, também afeta à estrutura dos nanotubos (seu diâmetro e a orientação de sua folha de grafeno). Além disso, é de vital importância entender os processos fundamentais que ocorrem na superfície e no volume da partícula para ter um bom entendimento do mecanismo de crescimento.

Um dos primeiros mecanismos propostos para o crescimento de CNT é o chamado “*scooter mechanism*,” que foi proposto pelo grupo de Smalley [21]. Este modelo, foi desenhado para o crescimento de tubos por descarga de arco ou por ablação por laser. A principal ideia do método é ter um ou poucos átomos do metal catalizador circulando/*scooting* em torno da borda do perímetro do extremo aberto do tubo junto ao crescimento do CNT [22].

Entretanto, o modelo mais usado, principalmente para explicar o crescimento por *CVD*, é conhecido como o mecanismo *VLS* (*VLS* do inglês *vapour-liquid-solid mechanism*). Este foi o primeiro método usado para explicar a formação de *whiskers* em Si, Ge e outros materiais. Ademais, o modelo também foi adaptado para o crescimento de carbonos tubulares por Baker et al. [23]

Na figura 2.10, se ilustra as etapas sucessivas e fundamentais do modelo *VLS*. Na primeira, temos um gás precursor de carbono que é adsorvido e dissociado sobre a superfície da partícula catalizadora para formar elementos atômicos de carbono. Na segunda, estes elementos atômicos de carbono formam um carvão líquido metaestável que se difundem pela partícula. Depois chega à etapa de supersaturação da partícula, onde uma rede sólida é formada na superfície segregando assim um aglomerado, que subsequentemente resulta na formação do CNT.

Uma variante deste mecanismo foi sugerida por Page et al. Onde propõe um modelo conhecido como *VSS* (*VSS* do inglês *vapour-solid-solid model*) [23], para explicar o crescimento dos SWNTs em catalizadores não metálicos, tal como  $\text{SiO}_2$  [24].



**Figura 2.10:** As etapas do modelo *VLS* para o crescimento de CNT são: (a) adsorção do hidrocarboneto em forma gasosa na partícula catalizadora; (b) decomposição catalítica em átomos de carbono e dissolução no líquido; (c) segregação de carbono na superfície com a formação de um precipitado sólido; (d) a formação de uma estrutura cristalina sólida [24].

Ainda assim, o modelo *VLS* tem muitos aspectos ambíguos. Como é o caso do crescimento dos *MWNTs*, onde a partícula metálica tem tamanho comparável com os diâmetros dos nanotubos. Esta situação leva a que a partícula não possa estar no estado líquido sob as condições de síntese, isto viola uma das hipóteses

## Nanotubos de carbono

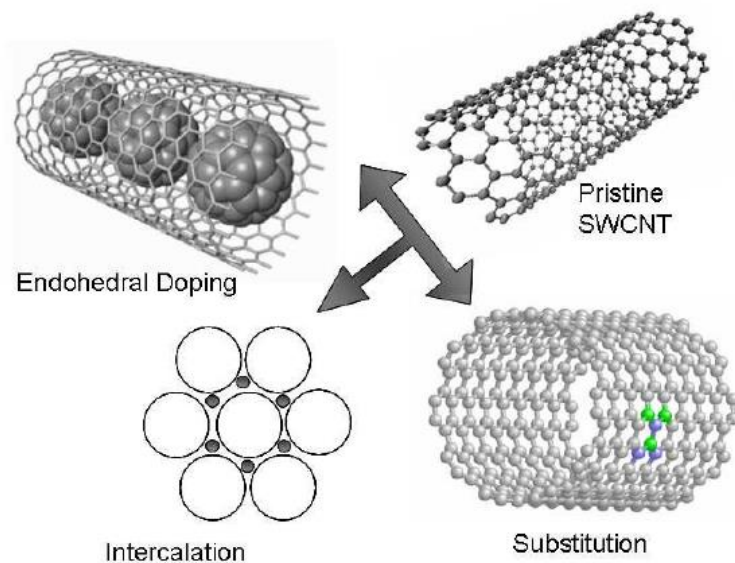
do modelo *VLS*. Outro aspecto é a força de condução que puxa os átomos de carbono para difundi-os através da parte interna da partícula. A dissociação de muitos hidrocarbonetos sobre a superfície do metal, onde esta reação é exotérmica e a precipitação do carbono sólido é do tipo endotérmico.

Entretanto Baker et al. propuseram que a força de condução pode ser explicada pelo gradiente de temperatura dentro da nano-partícula [25]. Mas, cabe aclarar que esta explicação falha para os hidrocarbonetos do tipo alceno (o processo de reação é endotérmico).

### 2.7 Dopagem em nanotubos de carbono

Os dopantes nos nanotubos de carbono apresentam um papel importante para as novas tecnologias, a adição de impurezas doadoras ou aceitadoras de elétrons neste material introduz estados permitidos na banda proibida de energia, alterando assim o nível de Fermi, como é o caso da tecnologia dos semicondutores, onde esta técnica permite um controle da sua condutividade. Muitos grupos de pesquisas têm-se esforçado nesta direção nos últimos anos, para assim encontrar aplicações eletrônicas não baseadas na tecnologia do silício [7,13,20].

A figura 2.11 mostra os diferentes tipos de dopagem (ou impurezas) nos nanotubos de carbono. Estes podem ser dopagem substitucional, onde os heteroátomos tomam o lugar do átomo de carbono na rede hexagonal do nanotubo, dopagem exoédrica, quando há absorção dos átomos de impureza nas paredes externas dos tubos e dopagem endoédrica produto do preenchimento do interior dos tubos [25,26].



**Figura 2.11:** Diferentes maneiras de modificar as propriedades eletrônicas dos nanotubos: intercalação entre *SWNTs* dentro de um feixe de nanotubos ou dopagem exoédrica, formação de heteronanotubos (átomos substitucionais) e dopagem endohédrica enchendo os nanotubos com cristais ou fullerenos (os chamados peapods) [13].

### 2.7.1 Propriedades físicas dos nanotubos dopados com fósforos

Adição de átomos diferentes aos de carbono na rede hexagonal dos nanotubos de carbono modifica as propriedades eletrônicas e químicas devido às variações na estrutura eletrônica. O nitrogênio, por exemplo, atua como um doador de elétrons no nanotubo, já que têm cinco elétrons de valência,  $2s^2 2p^3$ , causando assim uma mudança no nível de Fermi para a banda de valência, assim os *MWNTs* dopados com nitrogênio são metálicos, sem importar sua geometria [27]. Assim como o nitrogênio, o fósforo é outro doador de elétrons com a diferença que seus cinco elétrons de valência estão na terceira camada eletrônica,  $3s^2 3p^3$ , e o átomo de fósforo é muito maior que o átomo de carbono.

Têm sido mostrados que os átomos de fósforos podem formar defeitos substitucionais nos filmes finos de diamantes  $sp^3$ , comportando-se como um doador tipo-n e assim modificando as propriedades óticas e eletrônicas do filme [28].

Sintetizar MWNTs na presença de fósforos foi previamente reportado por V. Jourdain et al [29], e também por Silva et al, [30]. Neste último, o fósforo foi incorporado na partícula catalizadora antes da síntese, devido a utilização de um substrato de alumina anódica (que tem uma contaminação inerente de fósforo, devido a seu processo de produção) ou pelo tratamento de um substrato de alumina com ácido fosfórico, que depois foi usado como suporte das nanopartículas de ferro/níquel. Assim os autores encontraram nanotubos crescidos com uma partícula catalizadora composta de um metal fosforado [30].

No mesmo trabalho, Eduardo Cruz-Silva et al. [30] mostraram que os MWNTs sintetizados pelo método de CVD (spray pyrolysis), foram dopados com N e P simultaneamente. Os precursores de fósforo e nitrogênio usados por eles foram a benzilamina e a trifenilfosfina (*TPP*) respectivamente, em uma solução de ferroceno. Seus cálculos *ab initio* da estrutura eletrônica e seus resultados de *EDX* e *EELS* corroboram que os dopantes N e P podem coexistir no *MWNT* como um defeito PN da configuração. Além disso, suas medidas de análise termogravimétrica, (TGA), mostram que os tubos dopados com estes defeitos possuem uma temperatura de oxidação mais baixa que os MWNTs dopados com N. Assim este tipo de hetero dopagem, (PN), nos nanotubos de carbono pode oferecer novas oportunidades na fabricação de sensores químicos de resposta rápida. Entretanto, eles explicam que a diminuição da produção de nanotubos com estes defeitos ao aumentar a concentração de *TPP* se deve à redução da atividade catalítica da partícula fosforada  $\text{Fe}_3\text{P}$  quando comparada com a partícula metálica de Fe puro [30].

Maciel et al. [31] analisaram a mudança no espectro Raman das amostras de SWNTs dopadas substitucionalmente com fósforos, que foram sintetizadas pelo método de CVD (spray pyrolysis) a 950 °C, usando como precursor a trifenilfosfina em uma solução de etanol com ferroceno. Estes autores encontraram que pequenos aumentos do dopante não são suficientes para mudar a frequência do modo tangencial G no espectro (0,2 mW foi a potência do laser), o que difere das referências utilizadas [32-34] no estudo da dopagem. Entretanto, os autores observam mudanças na banda G dos SWNTs dopados com P quando estes são medidos com uma potência maior do laser 2mW, indicando assim que a dopagem pode mudar as propriedades térmicas do feixe de SWNT. Todavia este resultado não é observado para as amostras dopadas com N, sugerindo assim



diferenças nos efeitos induzidos pela dopagem do tipo doador de elétrons. Mas a relação  $I_D/I_G$  mostra um incremento com o aumento do nível de dopagem na amostra.

D. G. Larrudé et al. obtiveram MWNTs dopados com fósforos sintetizados a partir do método spray pyrolysis usando como precursor a trifenilfosfina em uma solução de ferroceno e tolueno. Suas medições Raman mostraram que a intensidade normalizada do modo D aumenta e o modo G' diminui para frequências mais baixas quando se incrementa o conteúdo de fósforos nos CNTs, o que além disso, incrementa a concentração dos defeitos na estrutura do tubo (a potência do laser foi o suficientemente baixa para não danificar a amostra). Entre os resultados a se destacar se tem o fato de que os CNTs dopados tinham um comprimento menor que os CNTs puros. As medições de XPS também mostraram a presença de dopantes substitucionais de fósforo, bem como a concentração da dopagem, respectivamente [35].

## 2.8 Propriedades e aplicações

Os nanotubos de carbono têm verdadeiramente incríveis propriedades. Mecanicamente, sua resistência é resultado da forte ligação sigma ( $sp^2-sp^2$ ) que forma a rede hexagonal. Seu módulo de Young pode ser tão alto como 1000 GPa, fazendo-os 5 vezes mais forte que o aço. Sua tensão elástica pode ser tão alta como 150 GPa, isto é cerca de 100 vezes mais alto que o aço e 40 vezes mais alto que o Kevlar. Seus módulos volumétricos podem superar ao do diamante, com valores superiores a 546 GPa. Estas propriedades mecânicas permitem que os CNTs sejam usados, por exemplo, como componentes em materiais super-fortes a base de compósitos poliméricos.

Elétricamente, SWNTs metálico podem transportar uma densidade de corrente elétrica de  $4 \times 10^9$  A/cm<sup>2</sup>, isto é 1000 vezes mais alto que do cobre, oferecendo perspectivas para seu uso como interconectores na fabricação de silício em circuitos integrados.

Óticamente, uma floresta de CNTs mostra absorbância de até 0,99. Assim formando um quase ideal corpo negro. Finalmente, os CNTs são também muito bons condutores térmicos, mostrando uma condutividade térmica à temperatura

## Nanotubos de carbono

ambiente perto de  $3500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , permitindo-lhes ser usados como dissipadores de calor para chips de computadores.

Em particular, SWNTs oferecem perspectivas em aplicações eletrônicas, já que podem ser metálicos ou também semicondutores, com uma faixa de banda proibida desde 0 até 1 eV, dependendo da sua quiralidade e diâmetro. Além disso, permitem a condução unidimensional e estão previstos para o uso na eletrônica a nano escala como transistores de único elétron, como emissores de campo de elétrons, para armazenamento de hidrogênio, como atuadores, sensores químicos, etc. Entretanto, muitas propriedades do SWNTs são ajustáveis para a aplicação requerida, tal como sua atividade fotoeletroquímica, controlando sua longitude. Isto oferece oportunidades, por exemplo, na fabricação de dispositivos optoeletrônico, detectores de nanotubos óticos ou emissores.

Os CNTs já são efetivamente utilizados, por exemplo, nas aplicações mecânicas, mas nas maiorias das aplicações eletrônicas ainda não podem ser realizadas, devido exatamente a nossa incapacidade atual para controlar o crescimento de nanotubos de carbono, especialmente para as propriedades eletrônicas exigidas [24].

Entre as aplicações que podem ser realizadas pelos CNTs semicondutores, se encontra o uso como elementos ativos em transistores moleculares [5]. Devido à adsorção de oxigênio da atmosfera, combinada com a configuração dos contatos elétricos entre tubo-metal do dispositivo eletrônico, a maioria dos transistores são do tipo *p* e tornam-se tipo *n* em atmosfera inerte [6]. A dopagem com átomos doadores de elétrons, como o nitrogênio e o fosforo, pode tornar esses dispositivos permanentemente tipo *n*, tornando-os viáveis para aplicações em qualquer ambiente. É por isso, que os CNTs dopados com fosforo podem ser aplicados como sensores moleculares e a presença deles em reações de redução de oxigênio tem uma maior atividade eletrocatalítica, assim como uma maior resistência ao envenenamento por monóxido de carbono (CO), quando são comparados com os eletrodos de platina normalmente usados em célula combustível [36].

## 3 Descrição experimental

### 3.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos a descrição dos equipamentos e dos experimentos realizados para a síntese dos nanotubos de parede simples. Na primeira etapa será descrita a síntese do catalisador utilizado para sintetizar os CNTs. Na segunda etapa serão descritos o equipamento e os passos para realizar a síntese.

### 3.2 Preparação do catalisador em pó

A produção do catalisador em pó para a síntese de nanotubos de parede simples tem sido reportada na literatura por diversos autores [37-38]. A ideia básica foi a dispersão de uma substância que continha um metal catalisador (Nitratos, Acetatos, etc) e um material mesoporoso ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ) em metanol. A mistura foi dispersa enquanto secava, para no final termos uma mistura homogênea de Mesoporoso-Metal.

Nesta dissertação usamos a mesmo procedimento descrito por Fernando Monteiro no artigo [14]. O catalizador em pó foi composto de uma mistura de nitrato de ferro (metal), e óxido de magnésio ( $MgO$ ) (pó mesoporoso). Esta mistura foi preparada pela seguinte receita:

- Adicionar em um Becker, 5 g de Óxido de Magnésio ( $MgO$ , 99 % de pureza), e 2.5 g de Nitrato de Ferro Nanohidratado ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , 98 % de pureza).
- Adicionar Metanol até que a mistura atingir os 40 ml, e cobrir o Becker para retardar a taxa de vaporização do Metanol.
- Agitar a mistura com um agitador magnético por 30 min, para tornar a mistura homogênea.

## Descrição Experimental

- Banho de ultra-som do material por 24 horas para dispersar o Nitrato de Ferro e o Óxido de Magnésio no Metanol. Ao terminar a sonicação, obtivemos um material duro, mas ainda impregnado com alguns resíduos do Metanol.
- Calcinar a 60 °C por 24 horas para vaporar o Metanol.
- Moer o sólido resultante em um almofariz (gral) com ajuda do pistilo, até formar um pó fino.

### 3.3 Sistema de síntese

Utilizamos um sistema de Deposição Química na fase Vapor em Alto Vácuo (HVCVD-do inglês High Vacuum Chemical Vapor Deposition) para sintetizar nossas amostras, como se ilustra na figura 3.1. O sistema foi composto basicamente de uma câmara de vácuo, bombas de vácuo, um forno, controladores de fluxo de gás por massa, válvula agulha, e barquinhas de quartzo. Em seguida faremos uma descrição mais detalhada dos componentes do sistema.



**Figura 3.1:** Sistema de crescimento do tipo HVCVD, utilizado para a síntetização de nossas amostras.

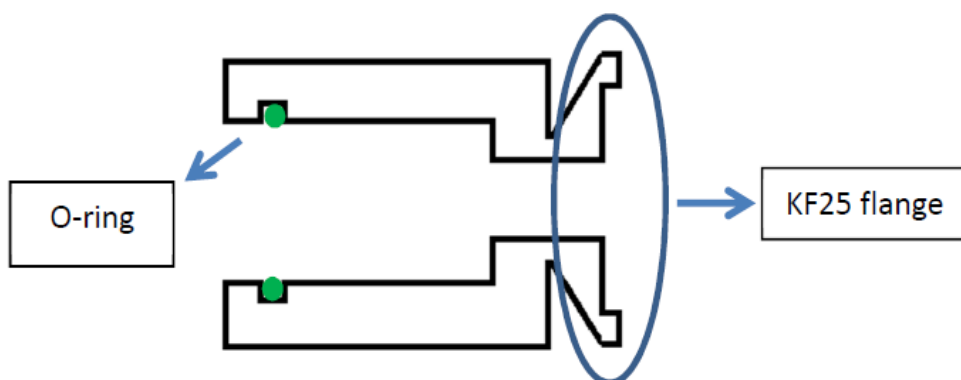
### 3.3.1 Deposição Química a Vapor em Alto Vácuo

A deposição neste sistema teve por base um sistema de deposição por CVD com algumas modificações. Neste sistema, as impurezas do ambiente e do catalisador foram removidas pela síntese ser realizada em vácuo. Em seguida, foi introduzido o precursor na fase vapor na zona de reação (parte quente, na temperatura de crescimento). Este ambiente limpo foi capaz de produzir SWNTs de alta qualidade misturados com o material mesoporoso.

### 3.3.2 Câmara de vácuo

A câmara de vácuo foi constituída de todas as partes que foram bombeadas para ter uma condição de alto vácuo. A parte mais importante da câmara de vácuo foi o tubo de quartzo, que foi a região colocada dentro do forno e onde a reação de síntese ocorreu.

O tubo de quartzo tinha  $0,0254\text{ m}$  de diâmetro por  $1,0\text{ m}$  de comprimento. A vantagem nesta configuração do CVD foi que o tubo de quartzo podia ser facilmente retirado do sistema, isso possibilitou a regular limpeza entre as sínteses. A peça que permitiu fazer este foi um par de adaptadores removíveis (figura 1), que vinculou o tubo de quartzo a uma flange KF25.



**Figura 3.2:** Esta figura é um esquema do adaptador do tubo KF25. Na esquerda o lugar onde o tubo de quartzo é introduzido, deslizando-se sobre O-ring. Na direita a flange KF25 que permite ao tubo de quartzo ser vinculado ao resto do sistema de vácuo.

### 3.3.3 Forno

O forno programável utilizado foi fornecido pela companhia Maitec com um controlador modelo FE50RP. Este forno tem comprimento de  $0.30\text{ m}$  e foi capaz de manter uma temperatura uniforme dentro dele, assim foi esperado não ter gradiente de temperatura na zona de reação. Pelo fato do forno ser programável podemos escolher a taxa de aquecimento.

### 3.3.4 Gases e vapores utilizados

Para o experimento utilizamos apenas o gás  $H_2$  e o vapor da substância precursora. O  $H_2$  (99.99 % de pureza) foi fornecido ao sistema HVCVD por um controlador de fluxo de massa com limite superior de vazão de  $100\text{ sccm}$ .

Os precursores utilizados neste trabalho foram de dois tipos: o primeiro tipo foi a trifenilfosfina (99% de pureza) utilizado na forma de pó (fase sólida) sem diluição em nenhum líquido. Não foi encontrado na pesquisa bibliográfica realizada nenhum outro grupo que tenha realizado experimento com este tipo de precursor desta forma para crescimento de nanotubos de parede simples dopados com fósforo, e o segundo tipo de precursor utilizado foi o etanol (99.5% de pureza) para a produção dos SWNTs puros.

O precursor em fase sólida foi armazenado em uma barquinha de quartzo que depois foi introduzido na câmara de vácuo antes de começar a limpeza do sistema e que depois de um tempo foi aquecido com a placa quente para obter o vapor no momento da síntese. Mas, o fato de utilizar este precursor sólido em nosso sistema trouxe a vantagem de não lidar com gases tóxicos (fosfina), já que estes são muito perigosos para a saúde. Contudo algumas das desvantagens foram: o precursor ser higroscópico (adsorção ou liberação de água na manipulação do precursor antes de inserir na câmara que não é feita em ambiente controlado), o pouco controle da taxa de vaporização provocou com que a reação se dê rapidamente, isto provocou um fluxo intenso por um tempo curto na zona de reação, a quantidade de vapor que se condensou na parede do tubo foi devido ao gradiente térmico entre a placa quente e o interior do forno.

## Descrição Experimental

Entretanto, o precursor em fase líquida foi armazenado em um pequeno tubo de quartzo conectado a câmara de deposição por uma válvula. Esta válvula era aberta no momento da síntese. Esta configuração tornou a troca de precursor uma manobra fácil.

A conexão do tubo do precursor não apresentou nenhuma fuga detectável. Desta maneira, não detectamos contaminação por ar atmosférico durante as sínteses realizadas.

### 3.3.5 Válvula agulha

Uma válvula agulha com controle de vazão (modelo EVN 116, de Pfeiffer) fez a conexão da saída do tubo de quartzo para uma bomba mecânica. Esta válvula foi utilizada para controlar a velocidade de saída dos gases e vapores químicos fornecidos para o reator. Desta maneira, foi possível também controlar a pressão do ambiente dentro da câmara durante a reação.

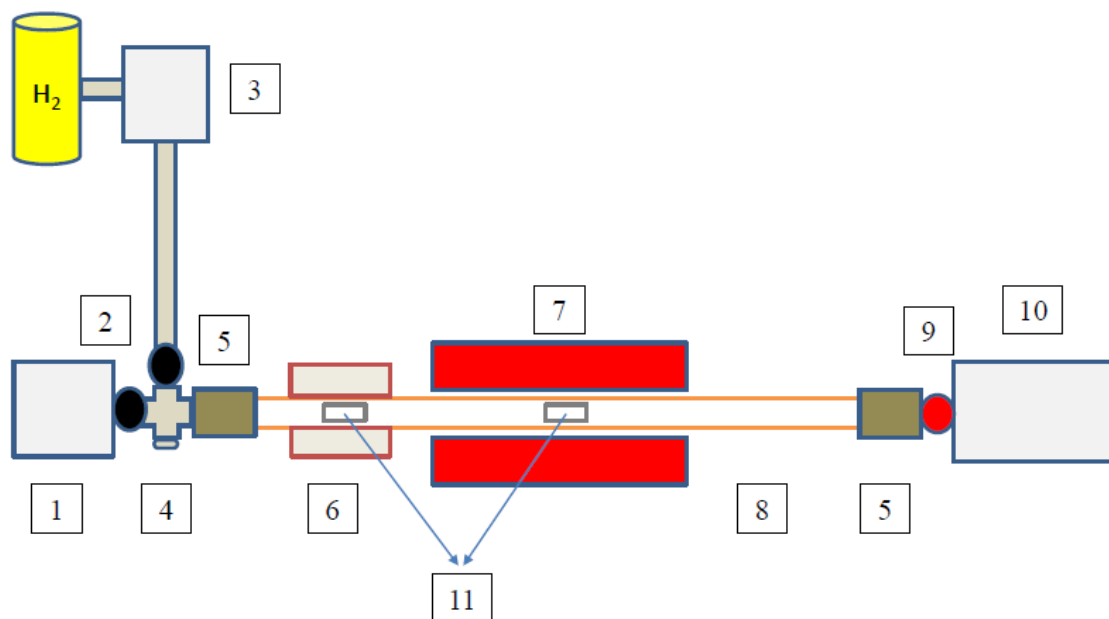
### 3.3.6 Barquinhas de quartzo

Utilizamos duas barquinhas de quartzo para a síntese (ver figura abaixo): a primeira foi usada para armazenar o precursor em fase sólida, quando fosse necessário. A barquinha era carregada com o material precursor e posicionada dentro do reator com uma vara metálica limpa, de forma que esta barquinha ficasse entre a bomba turbo-molecular e o forno (logo acima da posição da placa quente). A segunda barquinha foi usada para armazenar o catalizador (mistura de  $\text{MgO} + \text{FeO}_2$ ). Da mesma forma que a primeira barquinha, posicionamos também esta segunda com uma vara metálica no meio do forno (zona de reação).



**Figura 3.3:** Barquinhas empregadas na síntese das amostras; na direita barquinha mais catalisador e na esquerda barquinha mais precursor.

O sistema completo HVCVD está esboçado na figura a seguir.



**Figura 3.4:** O sistema completo HVCVD. Os números identificam os componentes. (1) Bomba turbo-molecular, (2) válvula de porta, (3) Controlador de fluxo de massa, (4) posição do tubo de quartzo com o percurso no caso de CNTs puros, (5) adaptador do tubo de quartzo, (6) placa quente, (7) forno, (8) tubo de quartzo, (9) válvula agulha, (10) Bomba mecânica, (11) Barquinhas de quartzo.

### 3.4 Processo de síntese

Esta seção é dedicada a descrição dos passos usados para a síntese dos SWNTs desta dissertação. Os passos para a síntese foram os seguintes:

1. A purga da linha fornecedora de  $H_2$  e o vácuo de base, ligamos a bomba mecânica para iniciar o bombeamento do sistema e simultaneamente, ligamos o controlador de fluxo por massa do  $H_2$  (MFC) em um fluxo de  $100 \text{ sccm}$ , até que o mostrador do equipamento indicasse ausência de fluxo detectável. O sistema continuou sendo evacuado agora com a



## Descrição Experimental

bomba turbo-molecular até atingir uma pressão de base menor que  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ .

2. A temperatura foi aumentada em passos de  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , até atingir  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Em cada passo, detectamos que a pressão aumentava devido a umidade e ao óxido de nitrogênio que saía do catalisador (decomposição do nitrato de ferro). A cada  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$  de aquecimento, esperávamos que a pressão retornasse a valores menores que  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ .
3. Após a temperatura atingir os  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , retornamos o bombeamento apenas com a bomba mecânica para evitar que o catalisador se dispersasse (após atingir os  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  o catalisador se desprendia mais facilmente da barquinha e flutuava em direção ao sistema de bombeamento). Aumentamos então diretamente até  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nesta etapa, a desgaseificação ainda acontecia, porém com uma taxa mais baixa. Nesta etapa mantivemos o vácuo de  $0,13 \text{ mbar}$ .
4. Em  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , fizemos a redução do metal catalizador introduzindo novamente no sistema um fluxo de  $\text{H}_2$  com uma taxa de  $10 \text{ sccm}$  e mantendo a pressão na câmara a  $85 \text{ mbar}$  por  $10 \text{ min}$ , mediante o ajuste da válvula agulha.
5. A temperatura foi elevada a  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}/850 \text{ }^{\circ}\text{C}$  dependendo do parâmetro de síntese, enquanto a câmara foi evacuada novamente com a bomba turbo-molecular até um valor  $\leq 1,0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ .
6. Aos  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}/850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , a síntese foi iniciada. O precursor foi aquecido no reator com uma placa quente até vaporizá-lo, e a pressão na câmara foi controlada pela válvula agulha para estar com um valor mais baixo que a pressão de vapor do precursor. Além disto, a temperatura na placa quente foi aumentada lentamente, de modo que se preveniu um fluxo turbulento na zona de reação. O tempo da síntese foi de 15 a 20 min.

## Descrição Experimental

- Entretanto, cabe ressaltar que a utilização da placa quente foi um recurso externo adicionado ao sistema HVCVD na zona que fica entre a bomba turbo-molecular e o forno (como se pode ver na figura).
7. Depois da evaporação completa do precursor e a redução no valor da pressão no reator,  $\leq 1.0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$  a câmara foi evacuada pela bomba turbo-molecular, o forno, e a placa quente foram desligados. O sistema retornou a temperatura ambiente sem auxílio mecânico, mantendo as condições de alto vácuo.

Quando queríamos sintetizar SWNTs puros, variamos a configuração descrita acima nas etapas 1, 6 e 7. Neste caso, utilizamos uma substância precursora líquida em um tubo de quartzo e a temperatura de síntese foi 850 °C.

## 4 Resultados - análise estrutural

### 4.1 Introdução

A análise estrutural dos nanotubos de carbono foi feita utilizando a espectroscopia Raman, a espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS) e a microscopia de transmissão de elétrons (TEM). Na espectroscopia Raman observamos as características vibro-rotacionais da estrutura do material. Nas medidas de XPS observamos as ligações químicas e nas medidas de TEM observamos a forma nanoestrutura do material.

### 4.2 Espectroscopia Raman

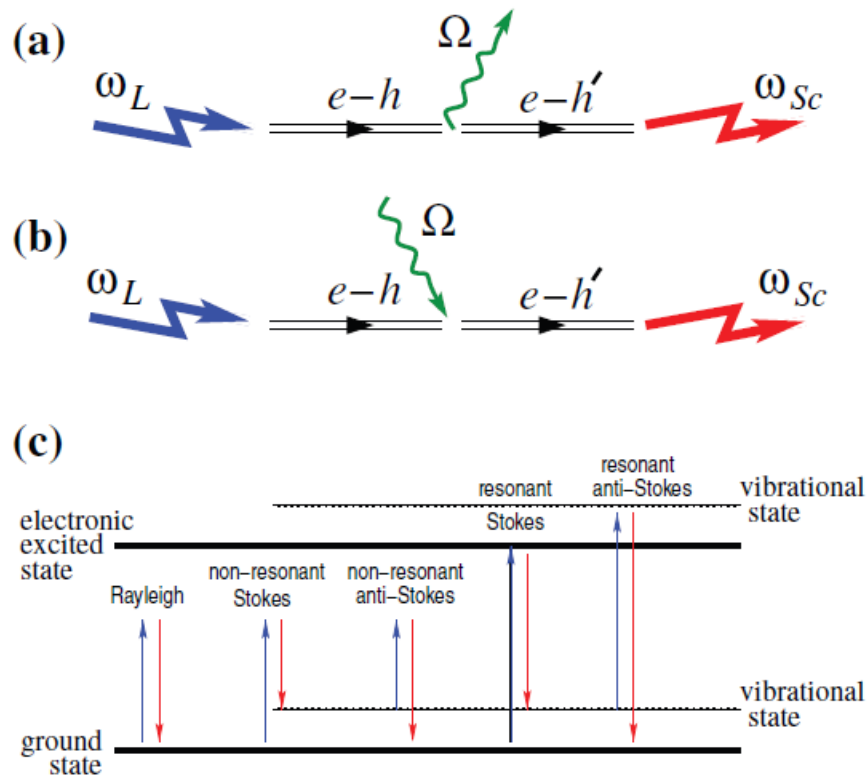
Faremos uma breve discussão em torno a diferença entre espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh) e o espalhamento inelástico (espalhamento Raman) de um fóton por um sistema atômico ou molecular. No primeiro processo, o fóton incidente e espalhado tem a mesma energia, mas diferente direção de propagação. Assim o sistema mantém seu estado inicial. No segundo processo o fóton incidente pode interagir com amostra de duas formas: na primeira, o fóton incidente perde parte da sua energia no processo de interação, excitando assim amostra (processo Stokes (S)) com uma energia mais baixa que  $\hbar\omega_{sc}$  ( $\omega_{sc}$  é a frequência do fóton espalhado). Além disso, como amostra tem que retornar a um estado estacionário, a energia perdida pode corresponder à energia de um fônon  $\hbar\omega_L - \hbar\omega_{sc} = \hbar\Omega$  ( $\omega_L$  e  $\Omega$  são as frequências do fóton de incidência e a do fônon respectivamente). Na segunda, o fóton incidente encontra amostra excitada em um estado vibracional, a qual depois da interação retorna a seu estado fundamental, levando ao fóton a um incremento de energia  $\hbar\omega_{sc} = \hbar\omega_L + \hbar\Omega$  (processo Anti-Stokes (AS)).

Embora a probabilidade de ocorrência do espalhamento Raman é ainda mais baixa que no espalhamento elástico temos que o processo *Stokes* é o mais

## Resultados – Análise estrutural

provável. A maioria dos espectros Raman na literatura são medições no processo *Stokes*. Assim, que ao fazer um gráfico da intensidade da luz espalhada em função da diferença entre a energia do fóton incidente e espalhado (“*Raman shift*”) obtemos o espectro Raman da amostra. As unidades do *Raman shift* historicamente são dadas em,  $\text{cm}^{-1}$  ( $1 \text{ meV} = 8,0655447 \text{ cm}^{-1}$ ).

Podemos ter o espalhamento Raman ressonante ou não ressonante. O espalhamento Raman não ressonante é quando  $E_{GS} + \hbar\omega_L$  ( $E_{GS}$  é energia do estado base da amostra) não corresponde a um estado estacionário (estado virtual), como é de fato para muitos materiais. Se a excitação é selecionada para corresponder a um nível de energia específico, então, o processo é *ressonante* (ver figura 4.1), e a intensidade é aumentada, como resultado da maior eficiência na perturbação [39].



**Figura 4.1:** Espalhamento Raman. (a) processo Stokes. Um fóton incidente  $\omega_L$  excita um par elétron-buraco ( $e-h$ ). O par decai em um fônon ( $\Omega$ ) e em outro par elétron-buraco ( $e-h'$ ). Depois da recombinação emite um fóton ( $\omega_{sc}$ ). (b) processo Anti-Stokes. O fônon é absorvido por o par ( $e-h$ ). (c) Espalhamento Raman e Rayleigh em condições ressonantes e não ressonantes [39].

Baseado neste conceito, a Espectroscopia Raman ressonante é uma técnica na qual uma amostra é excitada por um laser na faixa visível, e a luz emitida, é analisada nos domínios das longitudes de ondas. Assim o gráfico da intensidade vs o deslocamento Raman (ver equação 4.1) dá informação com respeito aos modos vibro-rotacionais da amostra.

$$\Delta\omega\left(\text{cm}^{-1}\right)=\left(\frac{1}{\lambda_i}-\frac{1}{\lambda_f}\right)\times 10^7, \lambda(\text{nm}) \quad (4.1)$$

Deve-se ressaltar que usualmente a energia do laser usada para a Espectroscopia Raman está na faixa visível, porque tão só eles têm energias da ordem ~1 eV, que é a ordem da magnitude das transições eletrônicas, e que a diferença normal entre os fótons incidente e espalhado está na faixa sub eV (faixa do infravermelho), que é a ordem da magnitude de transições vibro-rotacionais [40]. Então, não só o Espectro Raman dependerá das propriedades mecânicas da molécula, mas também dependerá das propriedades eletrônicas dos materiais.

No caso dos nanotubos de carbono, estamos interessados na relação dos modos vibracionais da amostra, investigadas pela Espectroscopia Raman, com parâmetros estruturais e geométricos dos tubos, como por exemplo, na distância, e na força da ligação C-C, a cristalinidade das paredes do tubo, quiralidade, e diâmetros. Entretanto no caso especial dos nanotubos de carbonos dopados, o espectro Raman também é usado para caracterizar os efeitos do tipo de dopagem e a concentração.

#### 4.2.1 Espectro Raman em nanotubos de carbono

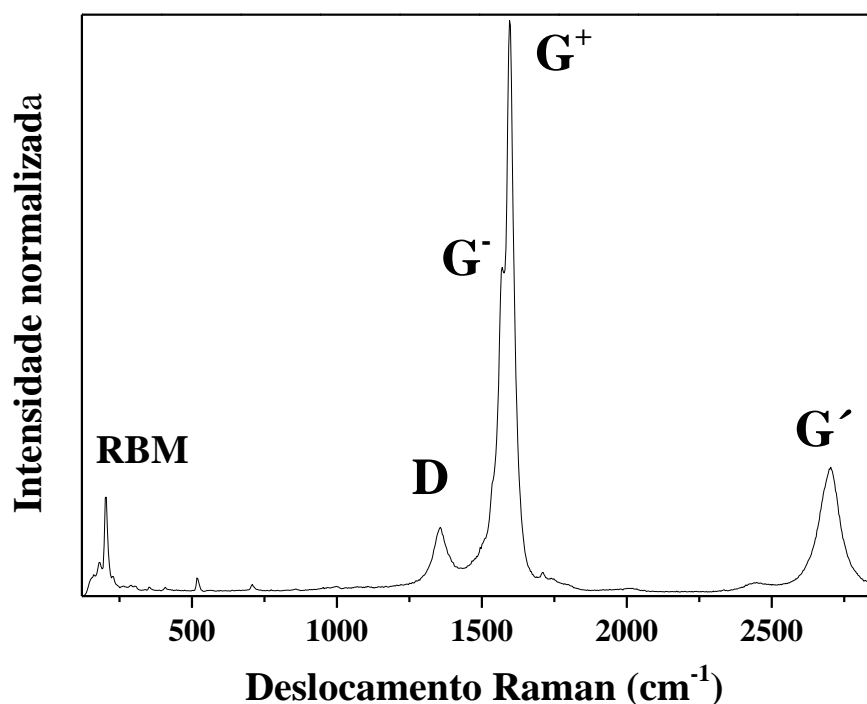
A Espectroscopia Raman apresenta algumas vantagens sobre outras técnicas de caracterização ótica, como, por exemplo, a fotoluminescência, porque, adicionalmente a informação sobre a energia proibida entre as bandas de valência e condução, permite ter um melhor espectro, com picos característicos, que podem dar maior informação sobre a estrutura do nanotubo. Além disto, a espectroscopia Raman pode ser usada também para caracterizar os MWNTs.

A técnica Raman é usada para medir os estados rotacionais e vibracionais das moléculas. No caso dos nanotubos de carbono, pode ser notado do número muito grande de modos de vibrações que estão presentes, já que o tamanho da molécula praticamente é muito grande ao relacioná-la com a distância intra-atômica. Estes modos de vibrações são identificados por meio de ondas mecânicas

## Resultados – Análise estrutural

ao longo da estrutura do nanotubo; Os fônons, onde cada fônon é um modo normal de vibração da rede do CNT, e sua interação com os elétrons acontece devida a condições de simetrias impostas pela regra de seleção da mecânica quântica.

Um espectro Raman típico de uma amostra de nanotubos de carbono está mostrado na figura 4.2. Os principais picos, ou bandas, estudadas na Espectroscopia Raman dos CNTs são: O Modo de Respiração Radial (*RBM – do inglês radial breathing mode*), o Modo Tangencial (*G*), o Modo de Desordem Induzida (*D*) e o modo tangencial de segundo ordem (*G'*).



**Figura 4.2:** Espectro Raman de um SWNT puro. Em torno de 100-300  $\text{cm}^{-1}$  observa-se o modo radial de respiração (RBM), em torno de 1250-1800  $\text{cm}^{-1}$ , a banda D e G, e em torno de 2700  $\text{cm}^{-1}$  observa-se a banda G'. Espectro obtido com  $E_{\text{laser}} = 2,62 \text{ eV}$ .

#### 4.2.1.1 Modo de Respiração Radial (RBM)

Este modo vibracional corresponde ao movimento radial do tubo, qual assemelha a um movimento respiratório. O deslocamento Raman para este modo normalmente é observado em torno de  $100\text{ cm}^{-1}$  a  $300\text{ cm}^{-1}$  (como se pode ver na figura 4.2).

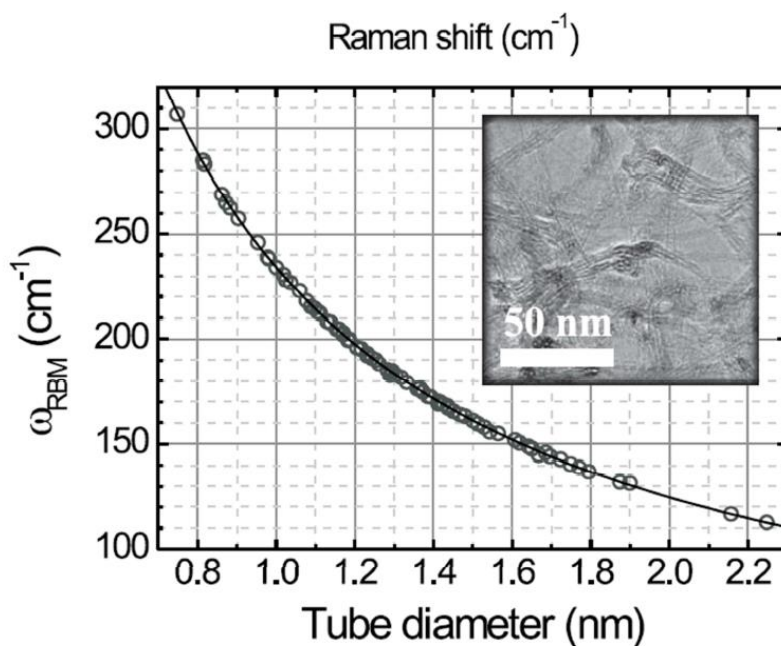
A mais importante característica do RBM é sua dependência com o diâmetro do nanotubo, como se pode ver nas referências [41-43]. A principal relação entre o deslocamento Raman e o diâmetro é do tipo funcional:

$$\omega_{RBM} = \frac{Z}{d} + X \quad 4.2$$

Os coeficientes  $Z$  e  $X$  dependeram das condições ambientais, tal como a temperatura, pressão, ambiente químico, dopagem, agrupamento dos nanotubos, etc., mas para nanotubos isolados a referência [44] usou os valores de  $Z = 217,8\text{ cm}^{-1} \times \text{nm}$  e  $X = 15,7\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, na figura 4.3, se pode ver o ajuste da equação 3.1 com os pontos experimentais devido a parâmetros anteriores.

Para um SWNT, a banda RBM aumenta com o aumento do diâmetro. Desta maneira os SWNTs com diâmetros grandes não apresentaram o modo RBM (assim como os MWNTs), assim, este modo é usado como uma evidência para identificar a presença deste tipo de nanotubo na amostra.

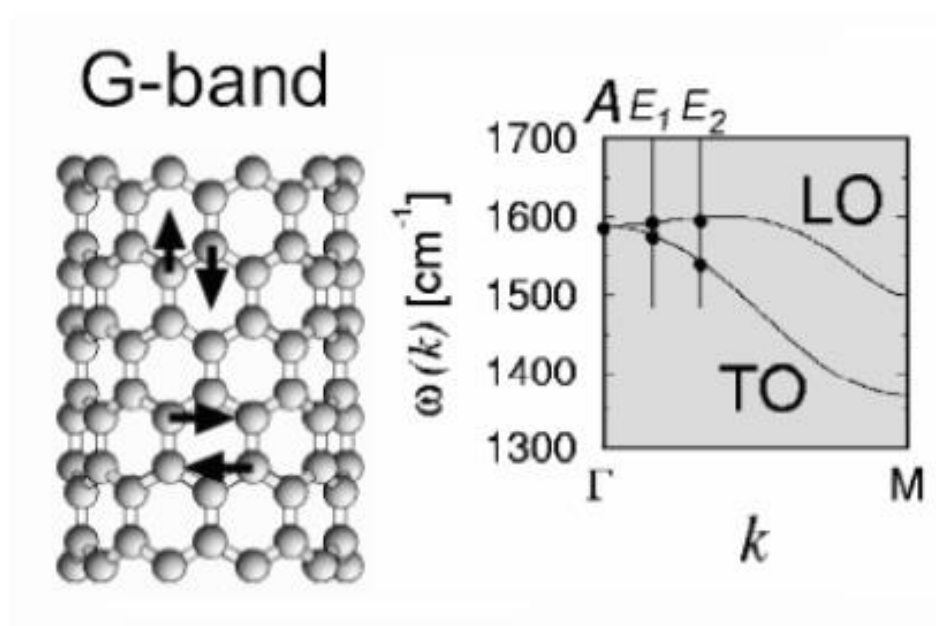




**Figura 4.3:** Está figura, tomada de [44], mostra o ajuste dos pontos experimentais com os parâmetros  $Z = 217,8 \text{ cm}^{-1} \times \text{nm}$  e  $X = 15,7 \text{ cm}^{-1}$ .

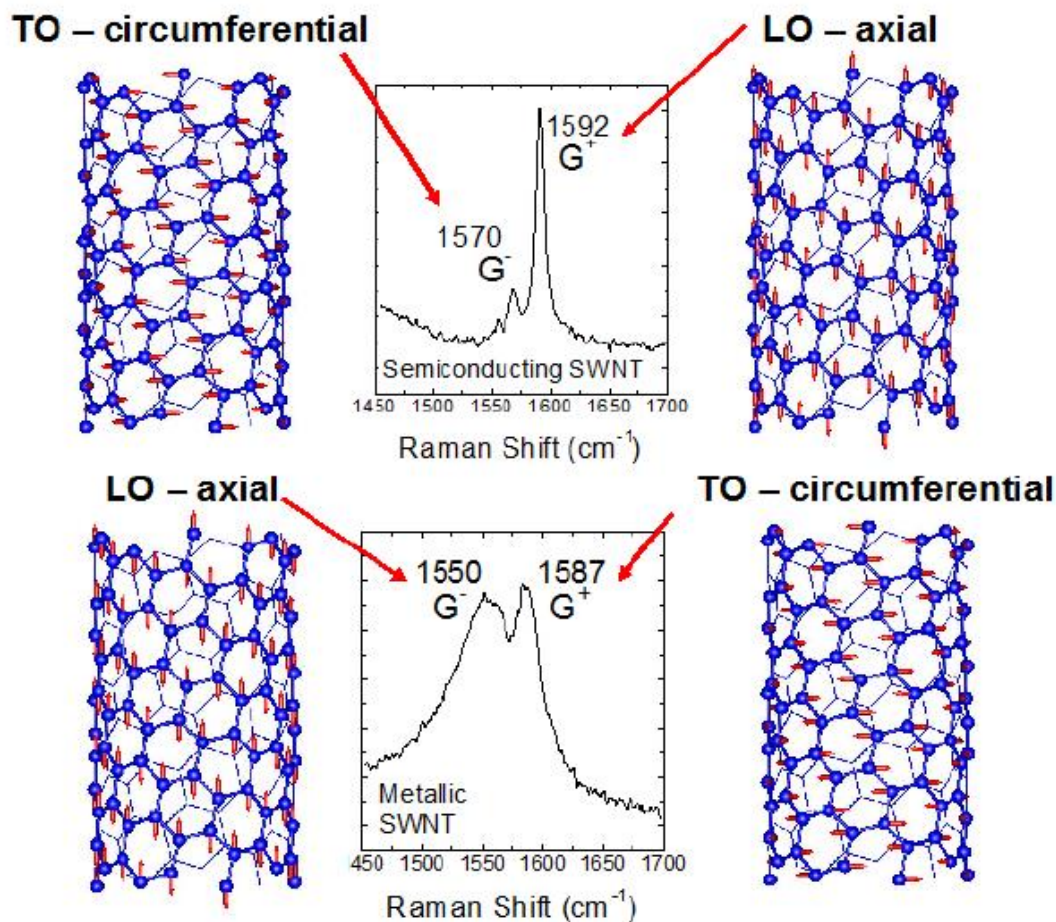
#### 4.2.1.2 Modo Tangencial (G)

No CNT, a banda G é composta por um conjunto de seis picos correspondendo a um modo longitudinal óptico (OL) e um transversal óptico (OT) para cada simetria ( $A_1$ ,  $E_1$  e  $E_2$ ). Sabe-se que estes modos correspondem a vibrações dos átomos de carbono na direção tangencial do tubo (ver figura 4.4). Geralmente a banda G no SWNT é dividida em dois picos principais, um de maior e outro de menor frequência, sendo comumente chamados na literatura de picos  $G^+$  e  $G^-$ , respectivamente, produzidos pela quebra de simetria imposta pela curvatura ao longo da direção do vetor quiral. A frequência do pico  $G^-$  depende do diâmetro do nanotubo, podemos usar esta informação para confirmar a presença da banda *RBM* na amostra. Então, a divisão da banda G é uma evidência da presença de SWNT na amostra.



**Figura 4.4:** Esquerda: Vibrações atômicas ao longo das direções tangenciais (longitudinal e circunferencial) de um nanotubo de carbono, que dão origem á banda G. direita: modos ativos em Raman, de simetria  $A_1$ ,  $E_1$  e  $E_2$ , e as linhas de corte correspondentes na primeira zona de Brillouin bidimensional [45].

Esta banda suporta também a relação de caráter metálico ou semicondutor nos SWNTs: nos SWNTs semicondutores, o  $G^-$  corresponde ao modo TO e o  $G^+$  corresponde ao modo LO. Enquanto aos SWNTs metálicos, o  $G^-$  correspondem ao modo LO (é descrito por *Breit-Wigner-Fano lineshape*, não *lorentziana*) e o  $G^+$  correspondem ao modo TO (ver figura 4.5). Outra diferença é que, nos SWNTs metálicos a distância entre estes picos é maior que nos SWNTs semicondutores.



**Figura 4.5:** Centro: espectro na região da banda G de nanotubos de carbono isolados, metálicos e semicondutores. Nos nanotubos semicondutores, a banda G é composta por duas Lorentzianas, enquanto no caso dos nanotubos metálicos, a componente de baixa frequência é mais alargada e assimétrica. As figuras, mostram também os modos de vibração relacionados a cada pico [46].

#### 4.2.1.3 A banda de desordem induzida (D)

A banda D aparece entre 1300  $\text{cm}^{-1}$  a 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Origina-se pela ruptura de simetria da estrutura periódica do SWNTs por defeitos, tal como: o defeito Stone-Wales, dopagem, falta de átomos de carbonos na rede do nanotubo, terminação do tubo, etc.

A banda D vem do processo Raman de segunda ordem. Isto significa que o elétron excitado é espalhado em duas etapas (por um fônon inelasticamente e um defeito elasticamente) antes da emissão da luz espalhada, em vez de apenas ter uma etapa como é o caso no processo Raman de primeira ordem.

Entretanto, a maneira mais comum para caracterizar a banda D é pela medição da relação de intensidades entre a banda G e a banda D, (é  $I_D/I_G$ ), dessa forma podemos inferir se o nanotubo é considerado menos ou mais defeituoso [47].

#### 4.2.1.4 Banda G´

A banda G´ é outro processo Raman de segunda ordem relacionado a banda D. neste caso, não é necessário que exista defeitos na rede do CNT, já que o elétron excitado é espalhado por dois fônons de momentos opostos de tal forma que o momento total seja conservado antes da emissão do fóton espalhado. Sua posição em frequência é duas vezes a frequência da banda D, ( $2700\text{ cm}^{-1}$ ) [47].

A banda G´ é sensível a mudanças na estrutura eletrônica do tubo, fornecendo assim informação sobre o tipo de dopagem ( $p$  ou  $n$ ) na amostra. A frequência da banda também apresenta uma forte dependência com o diâmetro dos nanotubos.

### Resultados - Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram feitas no laboratório de Van de Graaff do departamento de física da Puc-Rio utilizando um equipamento Raman confocal (configuração *Upright*) da NT-MDT, tipo NTEGRA SPECTRA, equipado com um laser azul de 473 nm de comprimento de onda (2,62 eV de energia), como mostra a figura a seguir. A potência do laser nas medidas foi de ~ 0,12 mW, que foi o suficientemente baixa para não ter efeitos térmicos nas amostras. Esta potência do laser foi medida no ponto de análise de amostra. As medidas foram feitas no ar e a



**Figura 4.6:** Espectrômetro Raman confocal (configuração *Upright*) da NT-MDT, tipo NTEGRA SPECTRA. O laser é mostrado na figura inserta.

temperatura ambiente. Tanto a temperatura (22 °C) como a umidade (70%) na sala eram estáveis.

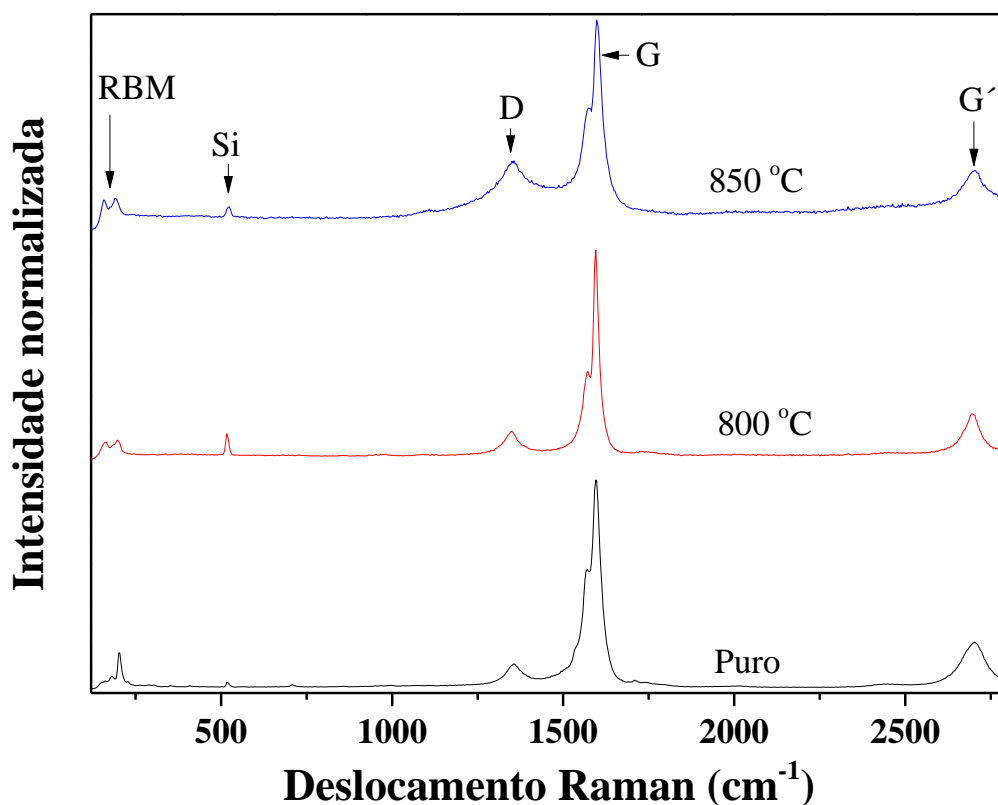
O sensor utilizado foi uma CCD com 1024 canais e utilizamos 2 grades de difração diferentes, com a primeira grade obtivemos um espectro com deslocamento Raman entre  $200\text{ cm}^{-1}$  até  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Isto significa, que tivemos uma separação entre cada ponto medido de  $3,1\text{ cm}^{-1}$ . Para a análise em detalhe de cada região (dependendo da banda em análise) do espectro usamos uma segunda grade, onde a separação entre cada ponto medido foi de aproximadamente de  $0,9\text{ cm}^{-1}$ .

Na figura 4.6 se mostra o espectro Raman normalizado de três diferentes amostras, onde a curva de cor preta representa o espectro para os tubos produzidos com Etanol (amostra de referência) e as curvas de cor vermelha e azul representam os espectros para os tubos produzidos com trifenilfosfina na fase sólida em duas diferentes temperaturas (800 °C e 850 °C).

Nesta figura é possível observar também que a nossa produção de nanotubos foi do tipo SWNT. Observamos claramente a presença, da banda RBM, da banda

## Resultados – Análise estrutural

D, da divisão em dois modos ( $G^+$  e  $G^-$ ) da banda G, e a banda  $G'$  para as três curvas. Devido ao fato da síntese do SWNT ter sido realizada com trifenilfosfina como precursor sólido, abre a possibilidade de ter incorporações de fósforos no tubo por um método de sintetização novo, do qual ainda não se tem reportado na literatura. Cabe aqui dizer que o método utilizado por Maciel et al. [31] na sintetização dos SWNTs dopados com fósforos acrescentando trifenilfosfina a uma solução precursora é totalmente diferente ao nosso.



**Figura 4.7:** Espectro Raman normalizado para três tipos de amostras; a curva de cor preta representa os SWNTs sintetizados com etanol (amostra de referência) e as curvas de cor vermelha e azul representa os SWNTs produzidos com trifenilfosfina na fase solida em duas diferentes temperaturas (800 °C e 850 °C). Também podemos ver a presença em todas as curvas do pico de silício em 520  $\text{cm}^{-1}$ , esta ocorreu por ser utilizada uma lamina de silício para suporte das amostras no momento da medição.

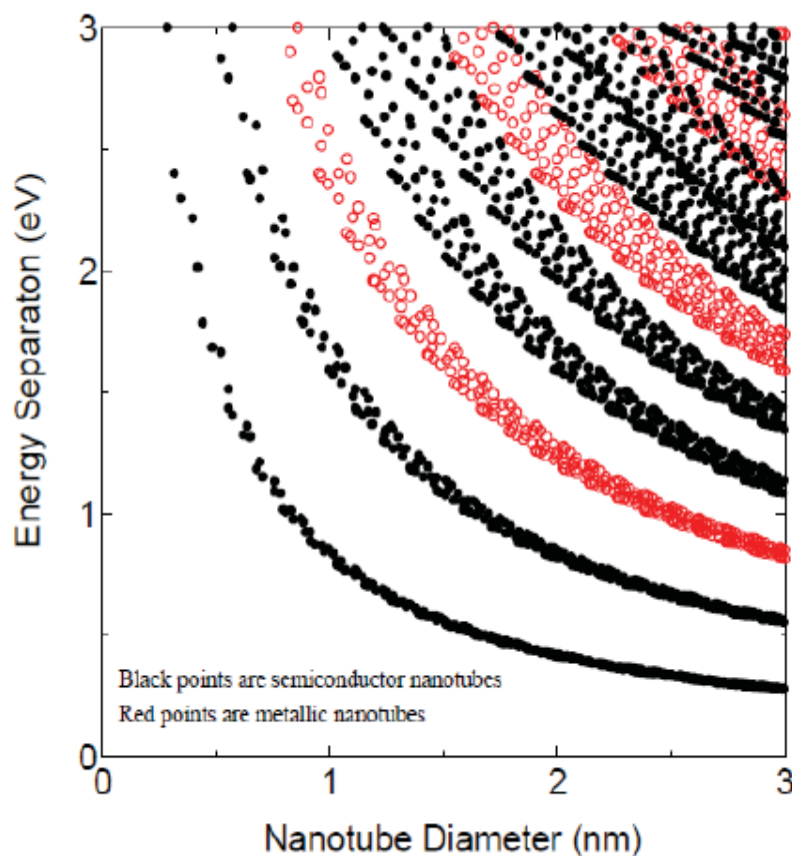
Após a determinação que os tubos sintetizados eram SWNTs seguimos analisar cada uma das bandas características dos tubos.

A *banda RBM* nos permite ter a informação relacionada com a distribuição dos diâmetros na amostra para a energia do laser utilizado. Isto significa que para uma energia do laser teremos uma distribuição de diâmetros que não correspondera a todos os diâmetros presentes na amostra, senão aquele que só



## Resultados – Análise estrutural

podem ser medidos por esta energia do laser. No gráfico de Katura, mostrado na figura 4.7 podemos ver que para a nossa energia do laser quais diâmetros estaremos medindo.



**Figura 4.8:** Gráfico de Katura obtida na página do Dr. Prof. Shigeo Maruyama's [48].

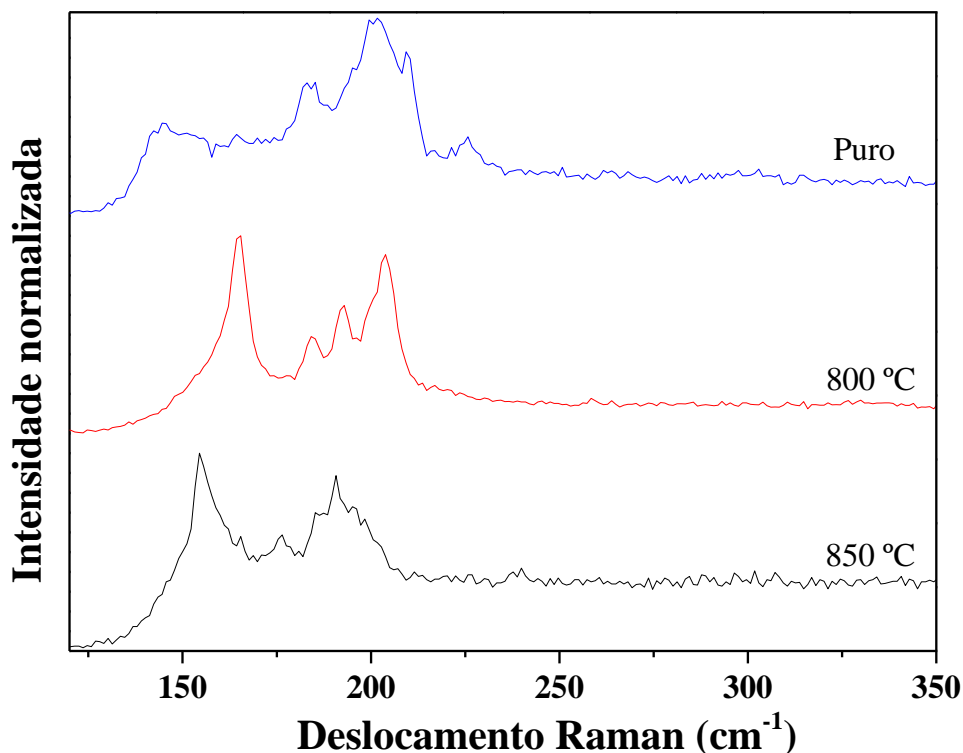
Os picos RBM dos tubos sintetizados com etanol e trifenilfosfina são mostrados na figura 4.8. Nesta figura se mostra as duas diferentes temperaturas de produção para quando o precursor foi a trifenilfosfina (curva vermelha a 800 °C, e preta a 850 °C respectivamente) e uma única temperatura de produção quando o precursor foi etanol (amostra de referência, curva azul), a presença dos picos RBM confirma que nossos tubos sintetizados foram SWNTs, e que seus diâmetros



## Resultados – Análise estrutural

podem ser calculados a partir da interação dos tubos no processo Raman ressonante.

Para obter os diâmetros, utilizamos a equação 4.2 com a aproximação de que as amostras tinham que ter só tubos puros e isolados, para utilizar os coeficientes com valores de  $Z = 217,8 \text{ cm}^{-1} \times \text{nm}$  e  $X = 15,7 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, como foi usado pela referência [44], onde utilizaram o laser com a mesma energia que o nosso. Assim, a partir destas considerações, nossos cálculos dos diâmetros estiveram na faixa de  $1 \text{ nm}$  a  $2 \text{ nm}$  para amostra sintetizada com etanol e na faixa de  $1,1 \text{ nm}$  a  $1,6 \text{ nm}$  para amostras sintetizadas com trifenilfosfina. Quando comparamos as distribuições dos diâmetros obtidos, se observou uma pequena diferença entre o tipo de precursor usado. Esta diferença pode ser explicada, mas temos que supor que os SWNTs sintetizados com trifenilfosfina estão possivelmente com incorporações de átomos de fósforos, como foi o caso dos resultados apresentado por Maciel et al. [31]



**Figura 4.9:** RBM normalizado para três tipos de amostras; a curva azul corresponde a amostra preparada com etanol e a curva vermelha e preta correspondem a amostra preparada com trifenilfosfina em duas temperaturas diferentes (800 °C e 850 °C).

Os resultados experimentais e teóricos de Maciel et al, mostraram que a presença de fósforo induz a formação de nanotubos de diâmetros menores, lembrando que seus resultados experimentais foram obtidos a partir de medições de espectroscopia Raman ressonante e os resultados teóricos foram obtidos usando a teoria do funcional de densidade (*DTF*), implementada no Siesta [49], no qual calcularam a diferença de energia para se formar um tubo com fósforo e um tubo sem fósforo. Para este último mostraram que a energia de formação de um defeito devido a inserção de um átomo de fósforo na rede de vários nanotubos decresce com o aumento da curvatura  $k$  (inverso do diâmetro), esta energia é  $\Delta E$  (eV)  $\sim 6,625 - 4,379\kappa$ . O trabalho atribui que a redução desta energia reflete numa menor deformação na rede hexagonal do CNT para se ajustar as ligações trigonais do átomo de fósforo quando o diâmetro do tubo é menor. Dessa forma,

## Resultados – Análise estrutural

concluem que a presença de fósforo no ambiente de crescimento induz a formação de CNTs com diâmetros menores [31].

Com base nesta referência, podemos dizer que a nossa sintetização de SWNTs com trifenilfosfina tem uma boa possibilidade de ter incorporação de fósforo no tubo.

A *banda D*, está relacionada com os defeitos na amostra. Na figura 4.9 se mostra o espectro da banda D normalizada das amostras sintetizadas com trifenilfosfina a 800 °C (curva vermelha) e 850 °C (curva azul) respectivamente, e a amostra produzida com etanol (curva preta). Amostra de referência foi utilizada apenas para comparar os SWNTs puros com os possíveis SWNTs dopados. A presença da banda G no gráfico foi utilizada para determinar a relação  $I_D/I_G$ . A intensidade da banda D para indicar a desordem das ligações deve ser comparada com a banda G no mesmo espectro. Quanto maior a relação  $I_D/I_G$ , mais defeituoso os nanotubos devem ser.

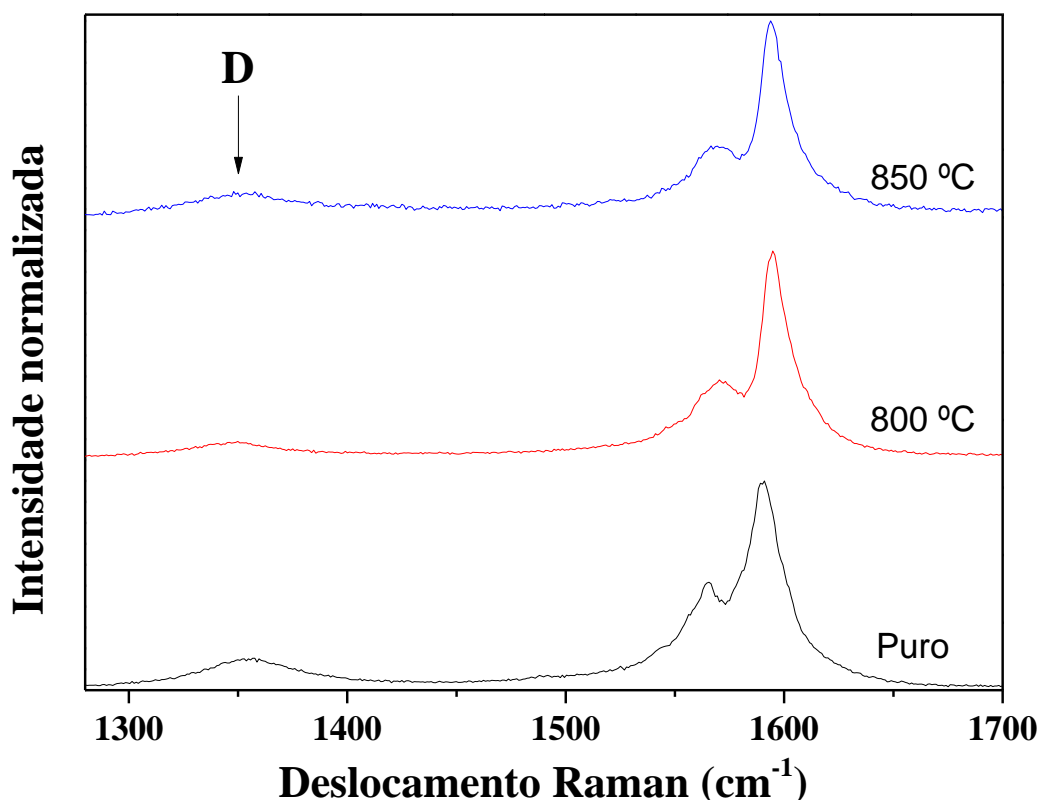
Na tabela 4.1 se observa que os tubos sintetizados com a trifenilfosfina a 800 °C tem a relação da intensidade  $I_D/I_G$  mais baixa que os tubos sintetizados com o mesmo precursor a 850 °C e os sintetizados usando etanol (amostra de referência).

**Tabela 4.1:** Comparação entre as relações  $I_D/I_G$  dos distintos SWNTs.

Relação	SWNTs produzidos com etanol	SWNTs produzidos com trifenilfosfina a 800 °C	SWNTs produzidos com trifenilfosfina a 850 °C
$I_D/I_G$	0,15	0,09	0,18

## Resultados – Análise estrutural

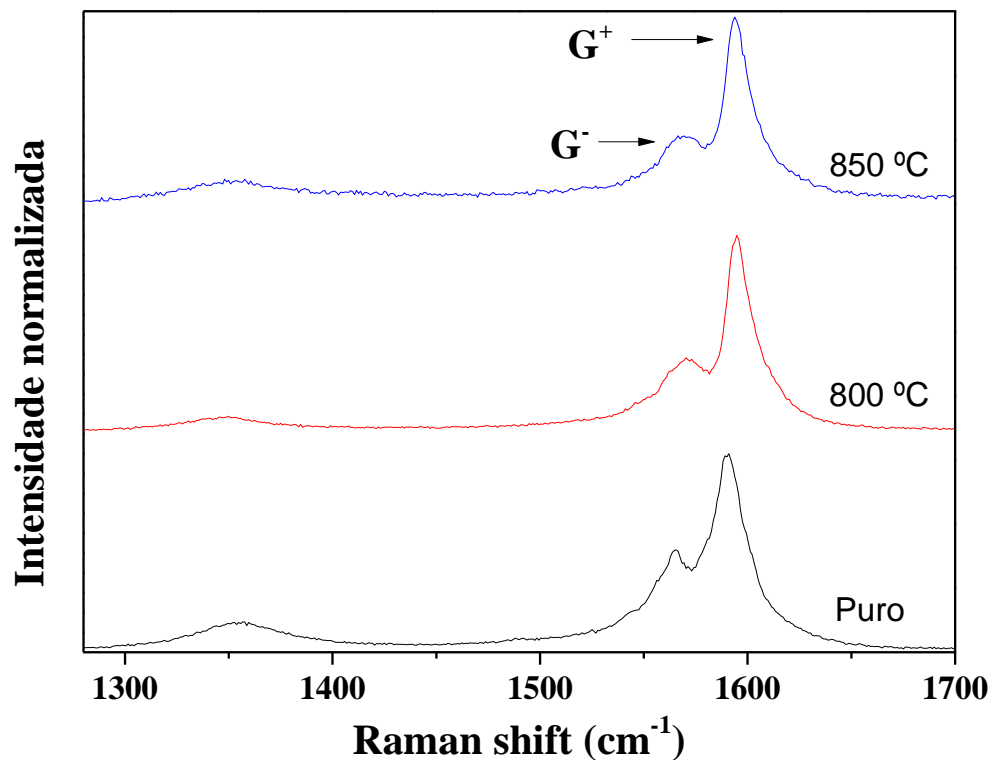
Os resultados da figura 4.9 ou da tabela 4.1 mostram que a relação  $I_D/I_G \leq 0,18$ , isto é um indício de que os tubos não foram estruturalmente comprometidos e que a possível inserção de pequenas quantidades de fósforos pode ter levado ao crescimento de maiores quantidade de nanotubos de menor comprimento, como foi publicado para os MWNTs pelas referências [30,35].



**Figura 4.10:** Gráfico das bandas D e G do espectro Raman normalizado dos tubos produzidos com trifenilfosfina com duas temperaturas diferentes (curva vermelha e azul) e amostra de referência (SWNTs puros) curva preta. A seta indica a posição da banda D.

*Banda G* é característica de todos os materiais com carbono com hibridização  $sp^2$  [7]. Na figura 4.10 se mostra a banda G normalizada claramente dividida em seus dois modos  $G^-$  e  $G^+$  para todas as nossas amostras medidas com a energia de 2,62 eV e potência de 0,12 mW para evitar que a temperatura afetasse a posição da banda, já que esta é muito sensível a efeitos térmicos. Nesta figura, a curva

preta representa amostra de referência e as curvas vermelho, e azul representam as amostras sintetizadas com trifenilfosfina a 800 °C e 850 °C respectivamente.



**Figura 4.11:** Gráfico dos modos  $G^-$  e  $G^+$  do espectro Raman normalizado dos tubos produzidos com trifenilfosfina a duas diferentes temperaturas (curva vermelha e azul) e a curva preta representa amostra de referencia (SWNTs puros). A seta indica a posições dos modos  $G^-$  e  $G^+$ .

Na tabela 4.2 podemos observar as posições dos modos  $G^-$  e  $G^+$  para todas as nossas amostras. A posição da banda  $G^+$  muda em relação ao tipo de precursor. Para a trifenilfosfina esta relação se mantém igual para as duas temperaturas de síntetização. Temos um deslocamento para maiores frequências da banda  $G^+$  dos SWNTs sintetizados com trifenilfosfina ao compará-los com amostra de referência (SWNTs puros) como pode ser visto claramente na figura 4.11.

Tabela 4.2: Posição dos modos G<sup>-</sup> e G<sup>+</sup> dos distintos SWNTs.

Modo da banda G	SWNTs produzidos com etanol	SWNTs produzidos com trifenilfosfina a 800 °C	SWNTs produzidos com trifenilfosfina a 850 °C
Posição de G <sup>-</sup> (cm <sup>-1</sup> )	1565,6	1573,1	1566,5
Posição de G <sup>+</sup> (cm <sup>-1</sup> )	1590,1	1594,7	1594,7

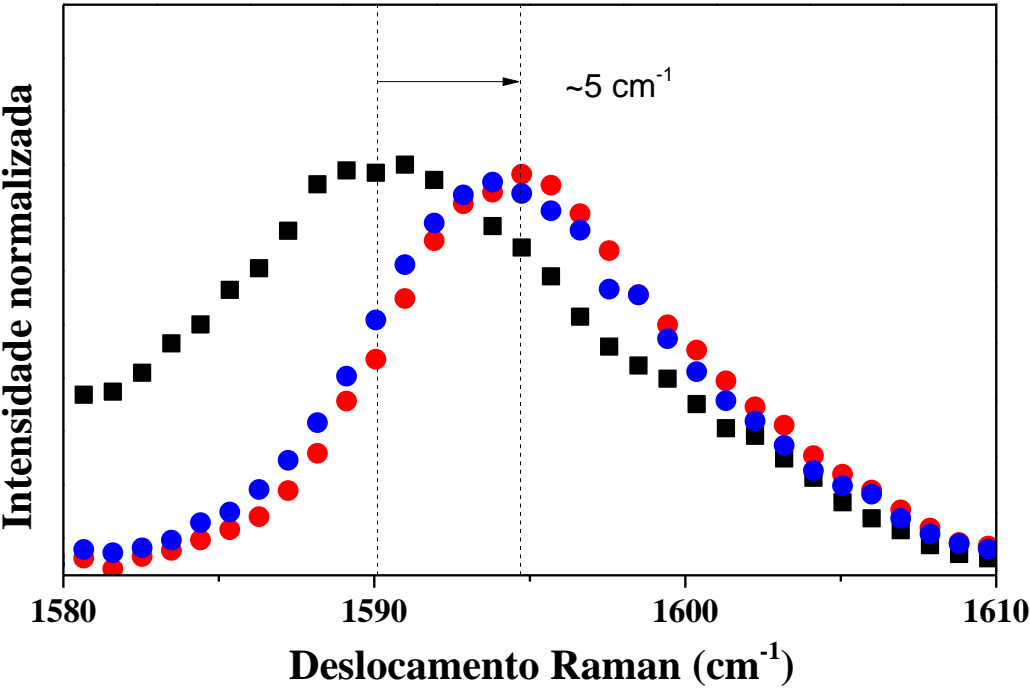


Figura 4.12: Gráfico do deslocamento do modo G<sup>+</sup> do espectro Raman normalizado dos tubos produzidos com trifenilfosfina a 800 °C (curva vermelha) e 850 °C (curva azul) ao compará-los com amostra de referência (curva preta), usando a potência de incidência do laser na amostra de 0,12 mW. Foi observado um deslocamento de ~5cm<sup>-1</sup>.

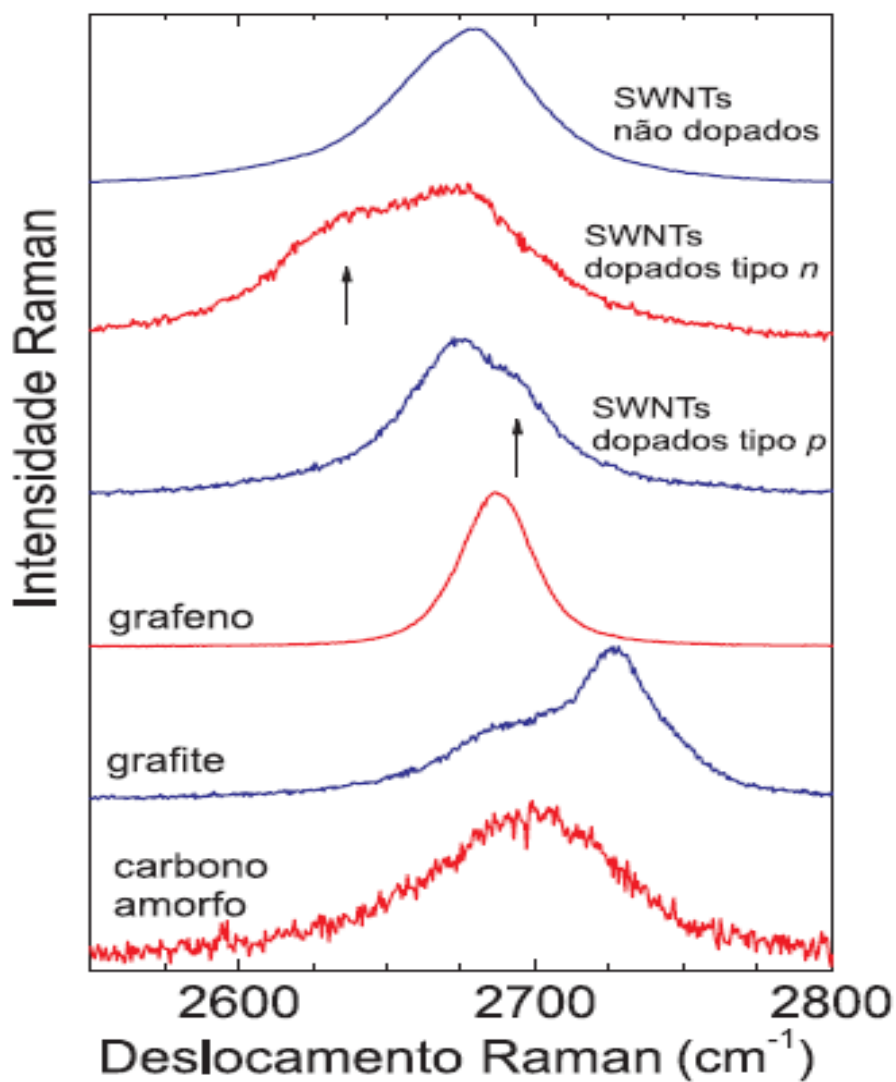
Sabemos que uma possível mudança nesta banda  $G^+$  para menores frequências se deve a efeitos térmicos na amostra, como foi publicado por [7,31] para seus SWNTs dopados com fósforo, os quais mostraram mudança para frequências menores a partir de uma potência correspondente a 2,0 mW.

Então, a mudança de  $\sim 5\text{cm}^{-1}$  para maiores frequências do modo  $G^+$  para SWNTs sintetizados com trifenilfosfina ao compará-los com a amostra de referência, resulta na clara evidência de que é possível ter incorporação de átomos de fósforos na estrutura do SWNT devido a trifenilfosfina e que esta incorporação pode ser suficiente para causar uma mudança estrutural ou um deslocamento no nível de Fermi para ter mudado a posição do modo  $G^+$  [50-52]. Além disso, aclaramos que este resultado seria o primeiro reportado para a incorporação de fósforo em CNTs, porque as referências [31], para SWNTs e as referências [31,35], para MWNTs não reportaram nenhuma mudança para esta banda  $G^+$ .

Por outro lado, a mudança no pico  $G^-$  não tem explicação devida à incorporação de átomos de fósforos ao tubo. Mas sua posição assim como sua intensidade nos mostra que corresponde a tubos do tipo semicondutores, ver figura 4.5.

A banda  $G'$  já foi observada na literatura com dois picos em amostras de CNTs [44,53,54]. Mas sua relação com defeitos/dopagem e a energia do laser foi identificada por Maciel et al., mediante medições Raman de campo próximo realizadas perto do defeito do CNT. Estes dois picos da banda  $G'$  foram chamados de  $G'_P$  e  $G'_D$ , onde os índices P e D nomeiam as bandas das regiões não dopadas ou sem defeitos (*pristine*) e as bandas das regiões dopadas ou defeituosas, respectivamente.

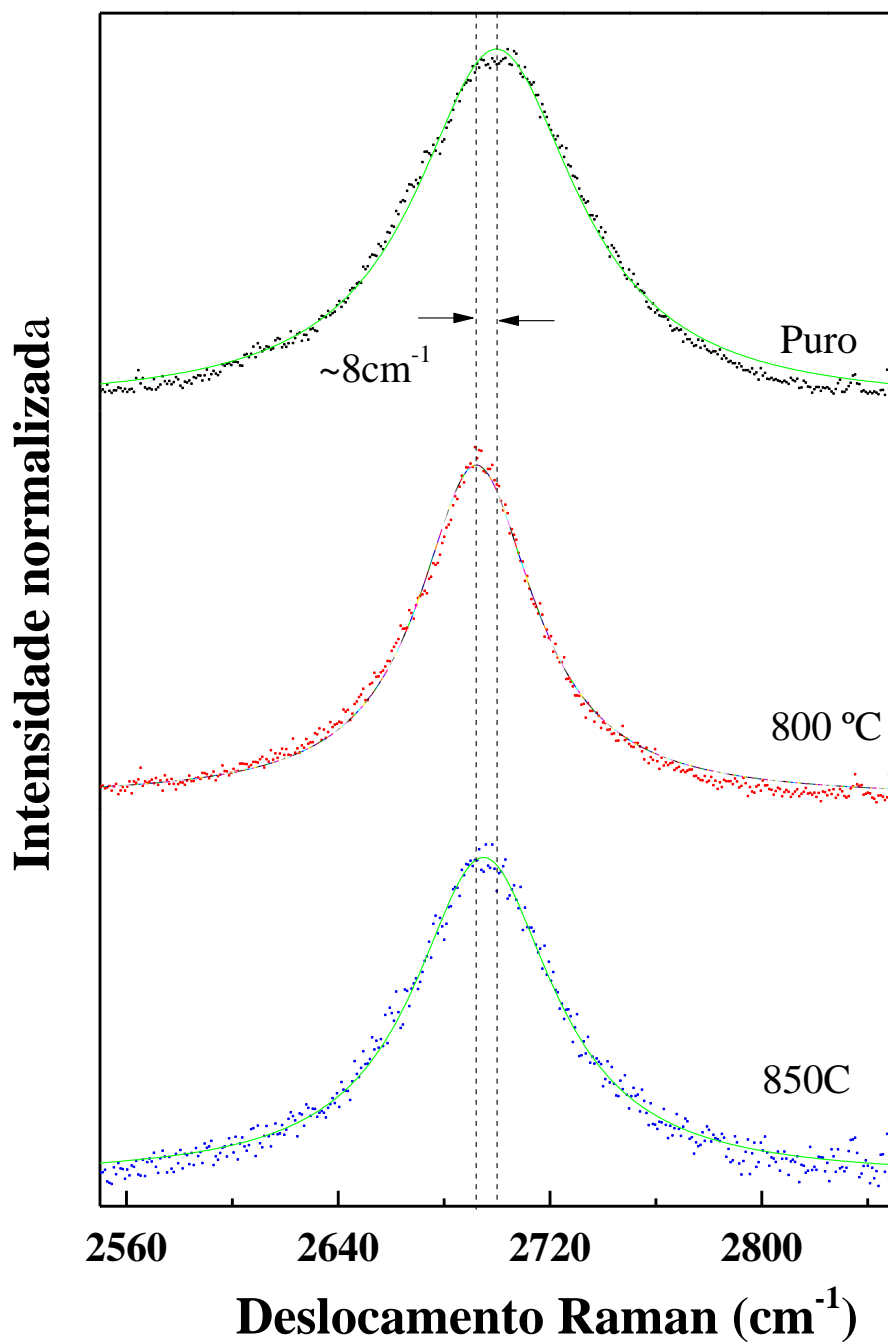
Para SWNTs dopados, os picos  $G'_D$  são observados a esquerda e a direita da banda  $G'_P$ , para dopagem com elétrons (tipo n) e buracos (tipo p), respectivamente. A figura 4.12 mostra as bandas  $G'$  de diferentes materiais de carbono  $sp^2$  e as setas indicam as bandas  $G'_D$  de SWNTs dopados com átomos de fósforo e de boro, doadores e aceitadores de elétrons para o CNT, respectivamente [7].



**Figura 4.13:** Bandas G' de diferentes materiais de carbono  $sp^2$  medidos com  $E_{\text{laser}}=2.41$  eV. As setas indicam os picos provenientes de regiões dopadas em SWNTs [7].

A figura 4.13 apresenta os dados experimentais e o ajuste do tipo lorentziano para o modo G' das amostras sintetizadas com etanol e trifenilfosfina para duas temperaturas diferentes (800 °C e 850 °C), estas últimas com uma boa possibilidade de ter incorporações de átomos de fósforos no tubo devido a análise feita na banda G.





**Figura 4.14:** Bandas G' da amostra de referência (a) e as amostras sintetizadas com trifenilfosfina em duas temperaturas diferentes (b) e (c). Observa-se que amostras com trifenilfosfina tem um deslocamento de  $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$  para menores frequências ao compara as com amostra de referência. As medidas foram feitas com  $E_{\text{laser}}=2,62 \text{ eV}$  e potência de  $0,12 \text{ mW}$ .

Nesta figura podemos observar uma variação da posição da banda G' de  $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$  para menores frequências das amostras sintetizadas com trifenilfosfina ao compará-las com amostra de referência, o que está em bom acordo com os resultados encontrados para os SWNTs dopados com fósforos crescendo trifenilfosfina a uma solução precursora [31] e também em acordo qualitativo com as medidas feitas em grafeno com dopagem modulada por uma tensão externa [55]. Entretanto, nestas duas experiências há uma diferença; na primeira foram medidas amostras que contém vários nanotubos com sítios dopados e não dopados, e por isso dois picos são observados no espectro Raman, enquanto que na segunda; o experimento feito com grafeno, os autores descrevem uma variação homogênea da dopagem do sistema pela aplicação de um campo elétrico, justificando a observação de uma só a banda que muda de frequência com a dopagem. Esta observação é semelhante à mostrada na figura 18, onde se ressalta que o pico para as amostras sintetizadas com trifenilfosfina tiveram uma largura a meia altura mais estreitos em relação amostra de referência, isto pode ter uma explicação devida a mudança na distribuição dos diâmetros dos CNTs.

Depois do observado para as bandas G e G' podemos dizer que as nossas amostras devem ter incorporações de átomos de fósforos, porque estas incorporações explicariam a mudança na posição destas bandas com respeito à amostra de referência para frequências maiores e menores respectivamente.

### 4.3 Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X

Nesta espectroscopia de fotoelétrons se utiliza uma fonte de raios – x que gera um feixe que interage com a amostra. Esta interação se baseia no efeito fotoelétrico descrito por Einstein no início do século XX. Quando o fóton atravessa a amostra, pode ocorrer a ejeção de um elétron de menor energia que a do raios –x, que é ocasionado pelo processo de absorção. O elétron ejetado tem energia cinética ( $E_c$ ) dada pela equação 4.3, onde  $h\nu$  é a energia do raios – x,  $E_l$  a energia de ligação do elétron ejetado e  $\Phi$  a função trabalho do analisador usado para coletar os elétrons [56-58].

$$E_C = h\nu - E_f - \Phi \quad 4,3$$

Para as nossas análises utilizamos um analisador hemisférico. Este analisador constitui de duas placas paralelas com um campo elétrico aplicado entre elas de forma que apenas elétrons com uma certa energia atravessem o analisador sem colidir com as placas. Podemos trabalhar de duas formas para fazer uma varredura de todas as energias possíveis dos elétrons ejetados: a primeira é variando o campo elétrico entre as placas e uma segunda forma que é manter fixo esse campo aplicado na entrada do analisador. O equipamento possui uma lente eletrostática com objetivo de focalizar os elétrons na entrada do analisador. No final de trajetória do analisador existem detectores tipo *channeltron* para detectar os elétrons [56-58].

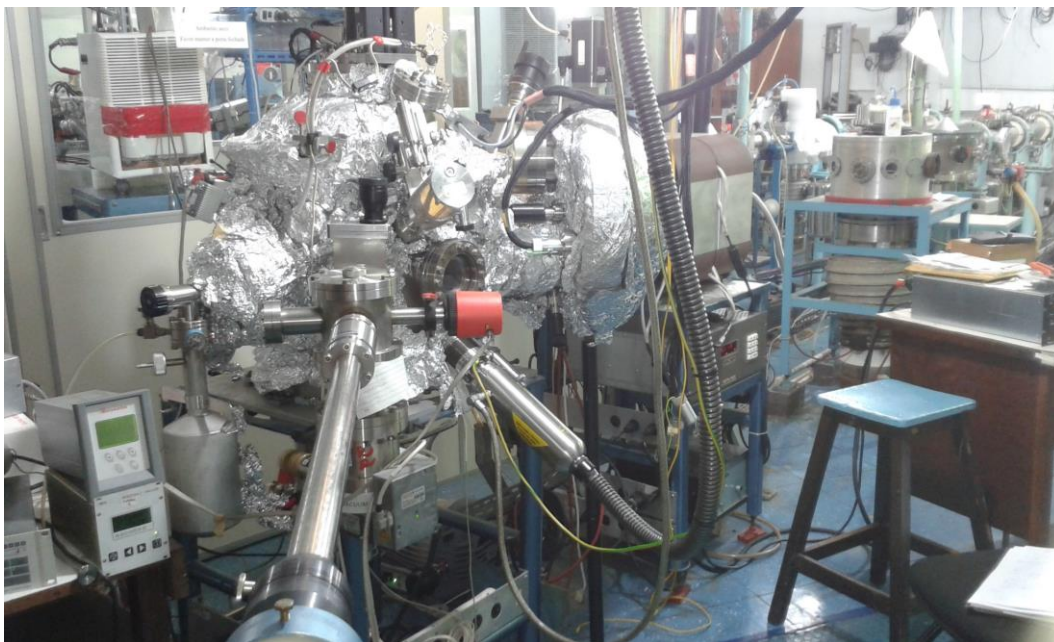
As medidas de XPS produzem informações sobre as camadas superficiais da amostra. Embora, os raios – x possam atravessar a amostra toda, os elétrons ejetados e que são detectados originam-se nas primeiras camadas atômicas, podendo variar de umas quinze camadas atômicas a uma ou duas, dependendo da amostra e do ângulo de ejeção dos elétrons da amostra. Isso ocorre porque elétrons produzidos em camadas mais internas sofrem espalhamentos múltiplos tal que sua energia ao ser detectado não tem mais correlação possível com a energia de ligação do átomo. Por esta razão a superfície da amostra precisa manter-se inalterada durante a coleta dos dados, obrigando assim, a utilização de pressões de trabalho de ultra alto vácuo (abaixo de  $10^{-7}$  Pa) para se tenha algumas horas antes que a formação de uma monocamada de contaminantes na superfície da amostra seja completada [56-58].

## Resultados – XPS

As medidas de XPS foram realizadas utilizando um analisador hemisférico da *VG Thermo Alpha 110*, pertencente ao Laboratório de Van de Graaff do Departamento de Física da PUC-Rio, ver figura a seguir. Os espectros foram

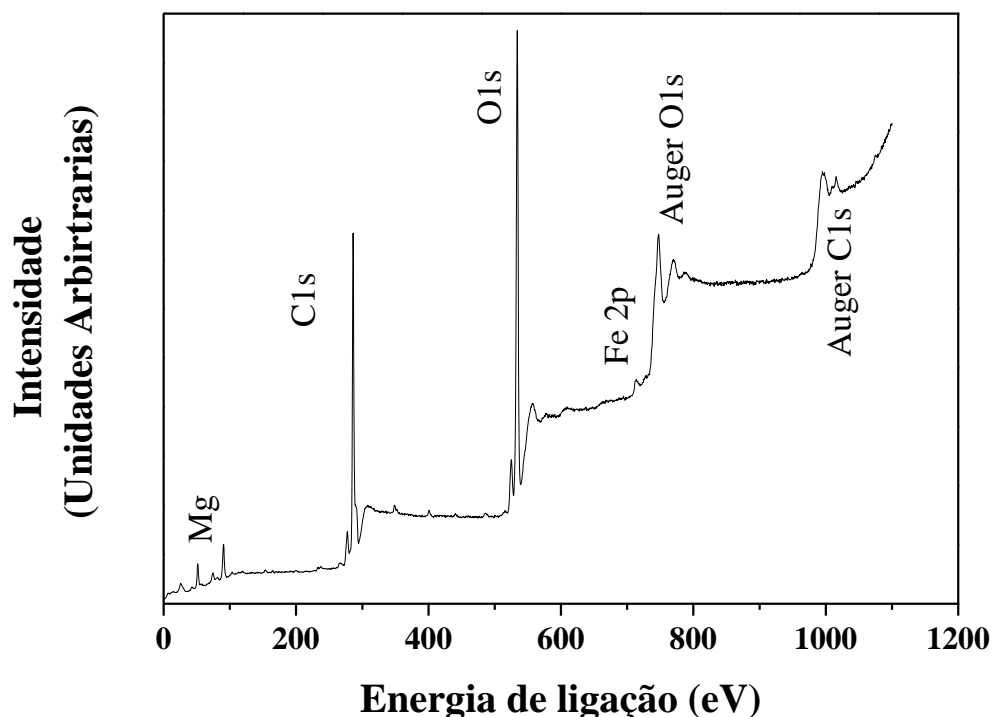
## Resultados – Análise estrutural

obtidos com uma fonte de raios – x de magnésio ( $K\alpha=1253,6$  eV) e o ângulo de ejeção dos elétrons foi de  $90^\circ$ .



**Figura 4. 15:** Fotografia da câmara do espectrômetro de fotoelétrons induzido por raios x.

Na figura 4.14 se mostra o espectro exploratório de baixa resolução na faixa de energia entre 0 e 1100 eV para identificar os elementos presentes na amostra sintetizada com trifenilfosfina a  $850^\circ\text{C}$ . Os tubos foram colocados sobre a porta – amostra com o auxílio de uma fita dupla face de cobre.



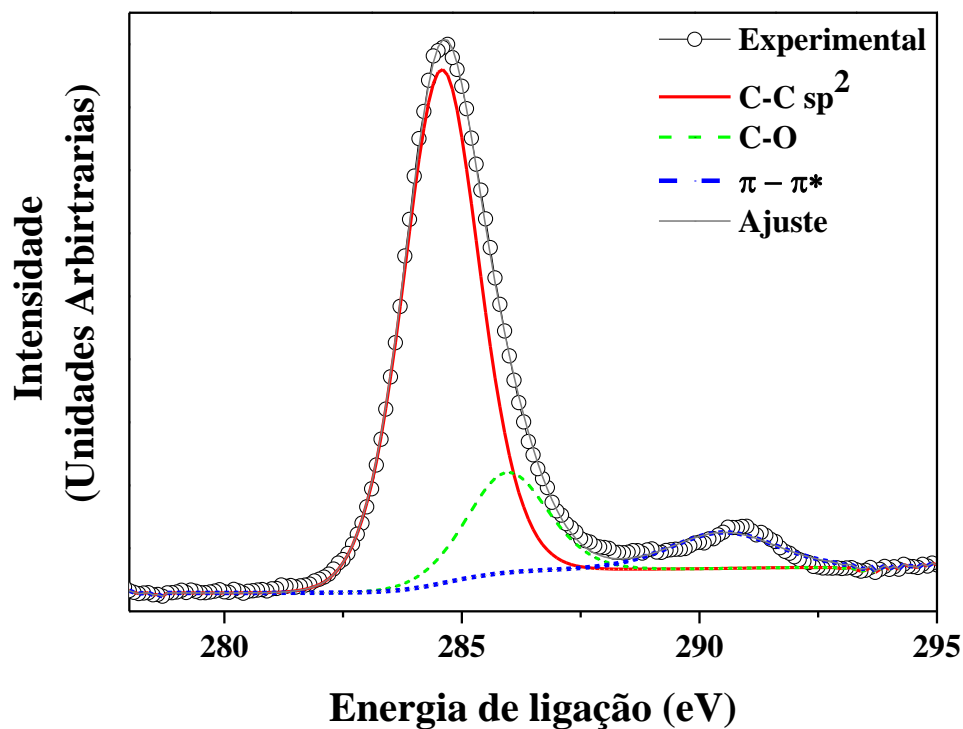
**Figura 4.16:** Espectro de XPS exploratório (*survey*) da amostra sintetizada com trifenilfosfina a 850 °C mostrando os diferentes elementos presentes na amostra.

Na figura anterior podemos identificar as bandas de carbono (C1s), oxigênio (O1s) e ferro (Fe 2p) para os valores na posição de 284,6 eV, 532,3 eV e 713 eV, respectivamente, aclarando que não foi possível observar a banda do P(2p) na região compreendida entre 129-133 eV, isto pode-se dever à pouca quantidade presente na amostra. Os picos que aparecem ao redor de 992 eV e 748 eV são os picos Auger do C1s e O1s, respetivamente.

Para saber a natureza química das possíveis ligações das bandas correspondentes a cada elemento, foi feito um espectro de alta resolução na amostra. A deconvolução dos espectros foi feita mediante a aplicação de uma curva Voigt com componente 40% Lorentziana e 60% Gaussiana usando o software CasaXPS. O fundo foi calculado usando o método *Shirley*. Em todos os casos a posição do pico de carbono C1s foi corrigida para 284.6 eV.

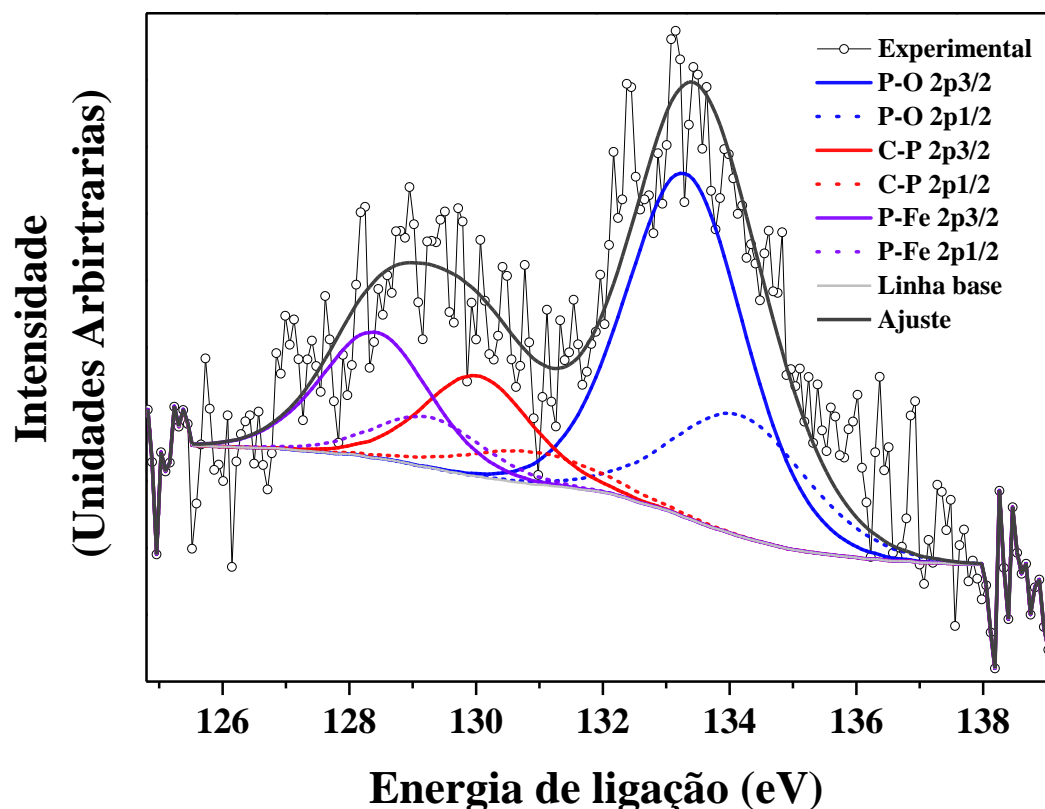
## Resultados – Análise estrutural

Na figura 4.15 é mostrado o espectro com maior resolução da banda do carbono na amostra sintetizada com trifenilfosfina a 850 °C. Este pico foi deconvoluido em três picos correspondentes às ligações C-C, C-O e  $\pi - \pi^*$ , localizadas em 284,6 eV, 286 eV e 290,5 eV respectivamente. A presença do pico com energia 290,5 eV é um pico secundário chamado de linha satélite *shake-up*, que o resultado da reorganização dos elétrons de valência em um nível de mais alta energia, quando são arrancados elétrons dos níveis mais internos do átomo. Nesta banda de carbono a ligação C-P não pode ser detectado possivelmente devido a pouca concentração de fósforo na amostra o que formaria muitas poucas ligações C-P em relação às ligações C-C e C-O como é mostrado na tabela 4.3.



**Figura 4.17:** Espectro de XPS do C1s das amostras sintetizadas com trifenilfosfina a 850 °C.

Como nas figuras anteriores não se pode observar a presença do fósforo, prosseguimos a fazer a análise na região do espectro XPS pertencente ao fósforo com uma maior resolução. A figura 4.16 mostras que a nossa amostra sintetizada com trifenilfosfina a 850 °C possui a banda de fosforo, que pode ser deconvolvida em três componentes principais atribuídas as seguintes ligações: P-Fe, P-C e P-O.



**Figura 4.18:** Espectro de XPS do fósforo (P2p) dos nanotubos sintetizados com trifenilfosfina a 850°C. O ajuste dos três picos aos dados experimentais foi feito com seis picos localizados em 127,2 eV, 128 eV, 129,3 eV, 130,2 eV, 132,6 eV e 133,4 eV.

O ajuste mostrado na figura anterior foi realizado partindo do fato que a configuração do pico de fósforo é formado por um duplete que corresponde os componentes P<sub>2p3/2</sub> e P<sub>2p1/2</sub> com aproximadamente 0,84 eV de separação entre elas. Os três dupletos presentes na banda de fósforo que podem ser relacionados como: o duplete 132,6 eV e 133,4 eV é associado às ligações de fósforo-oxigênio, o que está em bom acordo com trabalhos prévios realizados sobre dopagem com fósforo em materiais à base de carbono (incluindo CNTs) [35, 60-61]. O duplete 129,3 eV e 130,2 eV é associado às ligações de fósforo-carbono pelas referências previamente analisadas [30,35]. A existência deste duplete complementa e ratifica os resultados obtidos pela espectroscopia Raman



## Resultados – Análise estrutural

da incorporação do fósforo nos tubos de carbono. Este resultado está em bom acordo com resultados prévios de MWNTs dopados com fósforo [30,35,59]. O último duplete analisado corresponde a 127,2 eV e 128 eV corresponde às ligações de fósforo-ferro.

Por outro lado a concentração relativa de fósforo na amostra foi estimada pela relação entre a soma das áreas correspondentes ao fósforo ( $A_P$ ) e a soma das áreas correspondentes ao pico do carbono C1s e ao fósforo ( $A_P + A_{C1s}$ ) aplicando os devidos fatores de sensibilidade para os cálculos [62]. De forma similar, o fósforo ligado ao carbono é estimado usando só as áreas

**Tabela 4.3:** Concentrações relativas estimadas de fosforo total, carbono total, oxigênio total, carbono-carbono e carbono- fósforo.

Amostra em estudo sintetizada com TPP a 800 °C	Carbono total relativo at (%)	Fósforo total relativo at (%)	Oxigênio total relativo at (%)	Carbono - carbono relativo at (%)	Carbono – fósforo relativo at (%)
SWNT	22,6	0,6	76,8	99,38	0,62

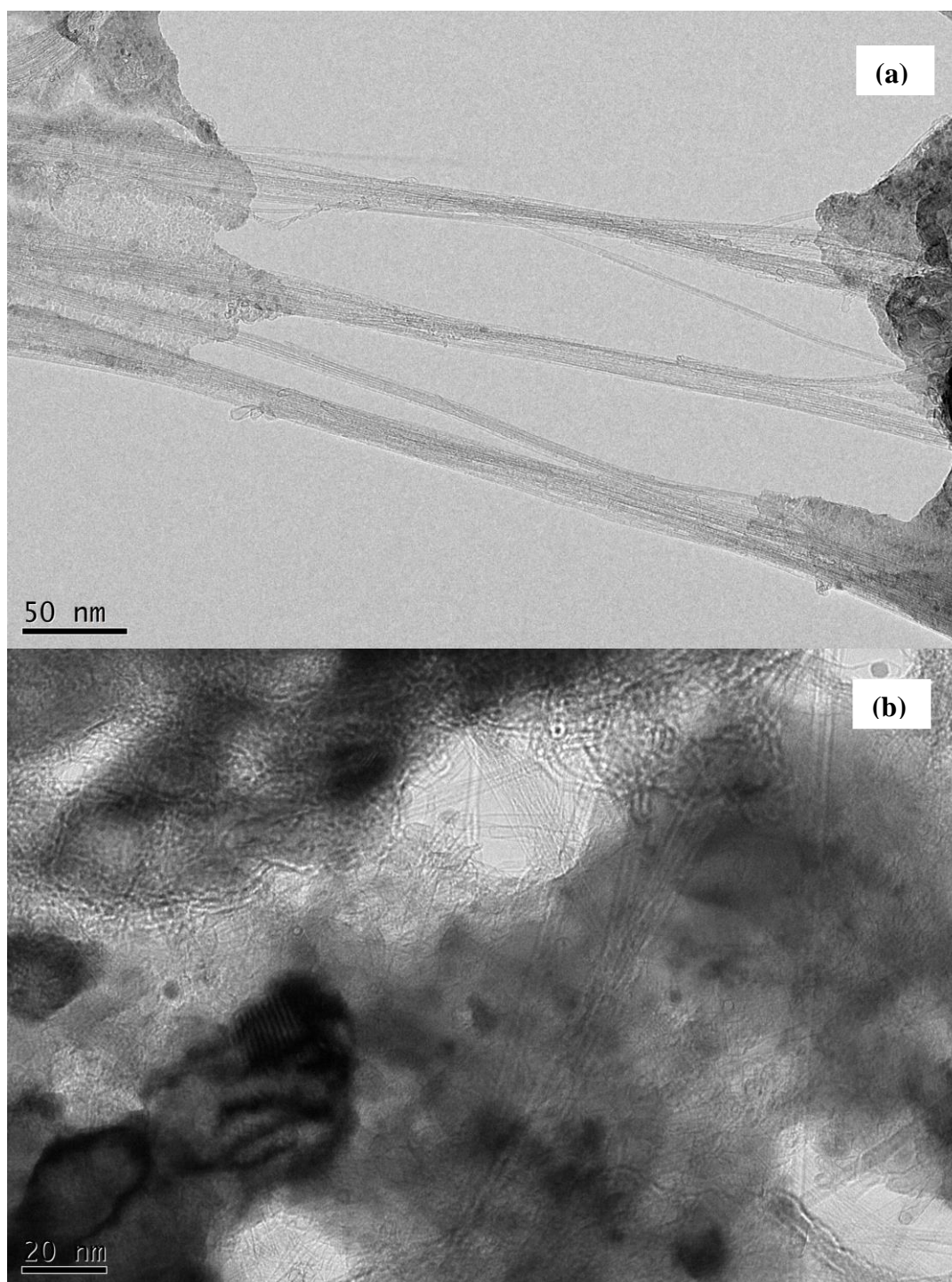
O resultado mostrado na tabela 4.3 nos permite observar que a concentração relativa de fósforo na mostra tanto para o caso da relação total como no caso da relação carbono-fosforo é a mesma. Entretanto a quantidade tão grande de oxigênio, pode ser explicada devido ao precursor utilizado ser higroscópico, permitindo-lhe liberar água durante a síntese.

#### 4.4 Microscopia eletrônica de transmissão, TEM

Utilizando a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) nos nanotubos de carbono podemos obter uma imagem que nos fornece informações tais como: a forma dos tubos, se estão agregados em feixes, o número de paredes, o diâmetro e o seu comprimento. Isto faz com que a técnica seja uma das mais importantes para interpretar a morfologia básica dos tubos. Em microscopia eletrônica de alta resolução (HREM) observam-se faixas paralelas, que representam uma visão das paredes do tubo que encontram-se na direção tangencial ao feixe de elétrons. Isto acontece para todas as orientações dos tubos já que em todas as posições existem partes do tubo que satisfazem a condição de Bragg.

O microscópio que foi usado para as medições foi o modelo da JEOL JEM 2100F no LABNANO-CBPF. O equipamento estava equipado com uma fonte de elétrons de emissão por efeito de campo (FEG) e uma Câmara CCD (11 M pixel GATAN Orius Camera), assim como um sistema de análise química que inclui um detector de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) e um detector por perda de energia dos elétrons (EELS). As imagens mostradas nesta dissertação foram obtidas pelo doutor Duniesky Larrudé.

Para a obtenção das imagens de microscopia de transmissão, foi utilizada uma energia para o feixe de elétrons calibrada em 100 kV. As amostras que foram medidas foram as de nanotubos de carbono sintetizados com etanol (CNTs puros) e com trifenilfosfina a 800 °C. Os nanotubos foram dispersos em álcool isopropílico e posteriormente foram pingadas duas gotas da solução sobre uma grade tipo “*holey carbon*”. As imagens obtidas por TEM são mostradas nas figuras 4.18 e 4.19. A figura 4.18 mostra a morfologia geral dos nanotubos puros em duas zonas diferentes da mesma amostra; (a) zona sem sujeira (relativamente limpa), na qual se pode observar a forma clara dos feixes dos nanotubos de carbono, sem nenhuma presença de nanotubos isolados. (b) zona com presença de outros materiais (por exemplo, carbono amorfo, catalisador, etc) o que dificulta a visualização das estruturas tubulares, mas ainda assim pode se ver o planos paralelos que são as paredes dos nanotubos mostrando uma estrutura bem definida.

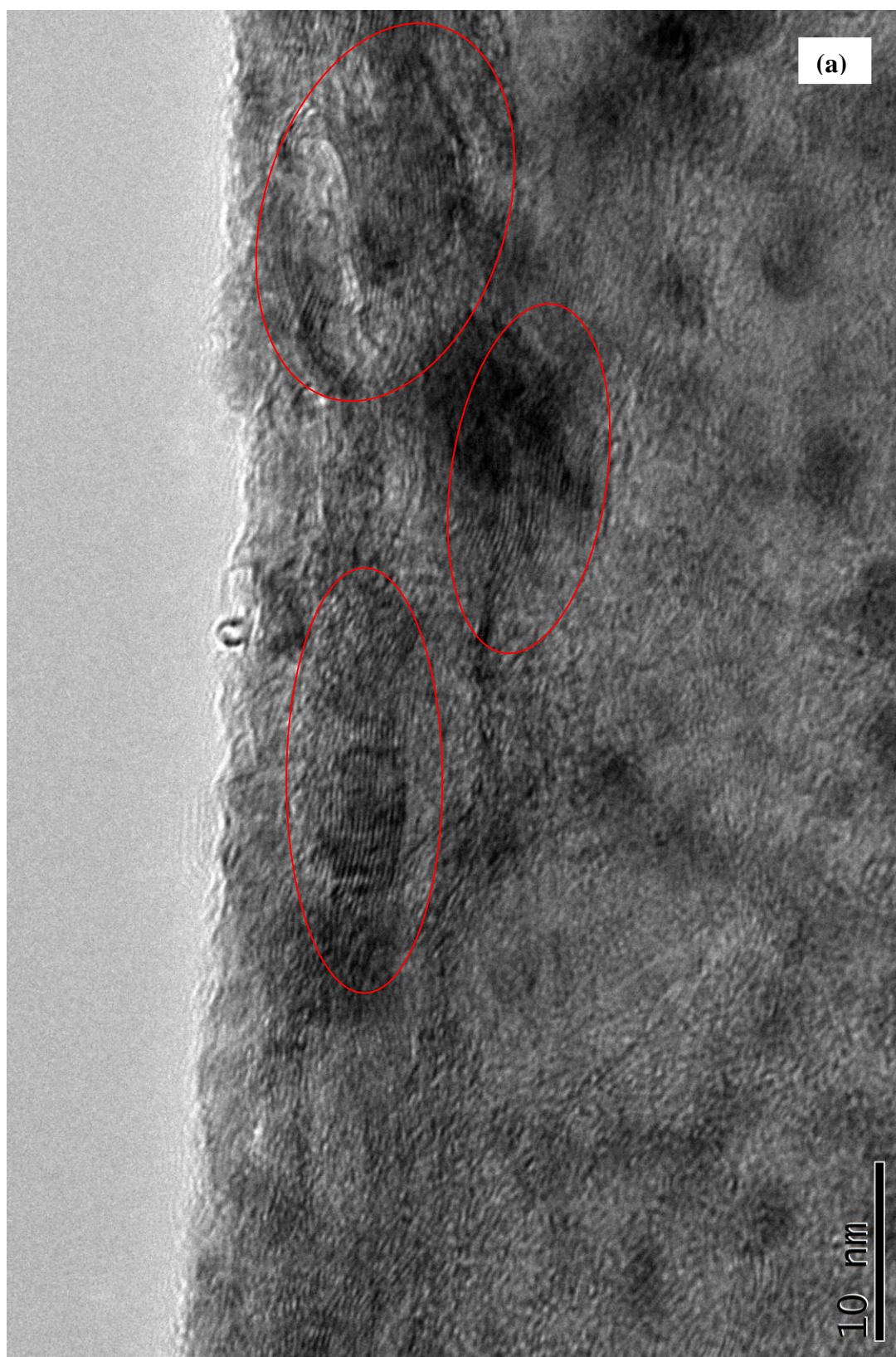


**Figura 4.19:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em modo imagem de campo claro dos nanotubos sintetizados com etanol; (a) feixes de nanotubos em zona limpa da amostra. (b) presença de estruturas tubulares em zonas com presença de outros materiais da amostra. O Microscópio usado foi o modelo JEOL JEM 2100F, calibrado para uma energia do feixe de elétrons de 100kV.

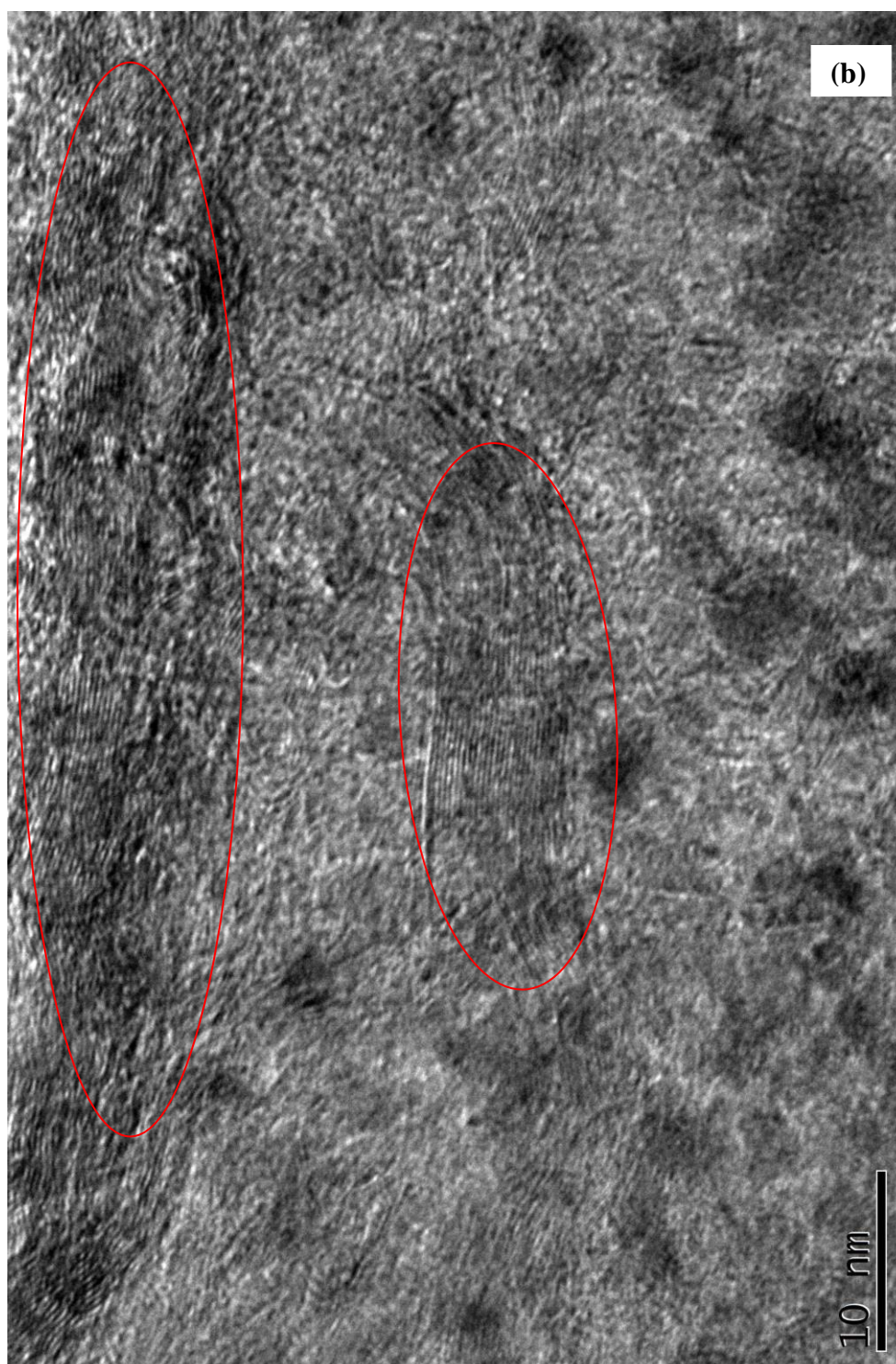
As figuras 4.19-a e -b mostram as imagens obtidas por TEM para os tubos sintetizados com trifenilfosfina a 800 °C para duas zonas diferentes da mesma amostra ((a) e (b)). Observamos tanto na parte (a) como na (b) regiões com presença de estruturas tubulares. Nestas regiões podemos observar que os nanotubos produzidos com a trifenilfosfina tem comprimentos menores e em menor quantidade aos comparados com os nanotubos de carbono sintetizados com etanol. Esta comparação foi feita de forma qualitativa, já que a reprodutibilidade das imagens não foi possível devido ao tempo limitado no qual pudemos utilizar o equipamento. Mas ainda assim, as imagens mostram que obtivemos nanotubos de carbono de parede simples.

Como vimos na figura 4.17, as imagens de nanotubos individuais SWNTs são duas linhas paralelas (segmentos de uma camada simples) separadas por um espaço que representa o caroço vazio do tubo, e quando aparecem o mesmo número de franjas de rede em cada lado do caroço, se fala que as estruturas são vazias e têm morfologia tubular do tipo MWNTs. A partir disto podemos dizer que as nossas imagens na figura 4.19 correspondem a pequenos feixes de SWNTs.





**Figura 4.20:** (a).



**Figura 4.20:** imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em modo imagem de campo claro dos nanotubos sintetizados com trifenilfosfina a 800 °C; (a) e (b) são zonas diferentes da mesma amostra. O Microscópio usado foi o modelo JEOL JEM 2100F, calibrado para uma energia do feixe de elétrons de 100kV.

## 5 Conclusões e perspectivas

O presente trabalho revelou a incorporação de fósforo nos nanotubos de carbono de parede simples (SWNTs) utilizando como precursor a trifenilfosfina na forma de pó (fase sólida) sem diluição em nenhum líquido. A síntese foi feita com a utilização do sistema CVD em alto vácuo. A faixa de temperatura na qual foi possível sintetizar SWNTs de forma reproduzível se encontrou entre 800 a 850 °C, a partir de medições Raman.

Espectroscopia Raman foi usada para determinar a distribuição dos diâmetros nas amostras. Encontrando que os SWNTs estavam em uma faixa de diâmetros entre 1,1 a 1,6 nm. Também se observou que os tubos não foram estruturalmente comprometidos devido a incorporação, já que a relação  $I_D/I_G$  se manteve com baixos valores ( $I_D/I_G \leq 0,18$ ). Esta técnica foi capaz de evidenciar para os SWNTs mudanças para maiores e menores energias da banda G e G', respectivamente. Estas mudanças foram explicadas devido ao aumento no nível de Fermi, indicando assim que a incorporação feita pelos átomos de fósforo foi do tipo n.

Mediante as medidas realizadas por XPS foi possível comprovar a incorporação de fósforo nos SWNTs. Incorporações que foram aproximadamente de 0,6 at % de fósforo ligado a carbono para os tubos produzidos com trifenilfosfina a 850 °C.

Posteriormente as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) confirmaram a estrutura tubular dos SWNTs em forma de feixe. Estas imagens mostram baixa produção de SWNTs e o pequeno comprimento (~20 nm) que apresentaram os tubos.

Como proposta para continuar a pesquisa nesta linha, é importante melhorar o controle de processo, começando com a forma de vaporizar o precursor e seu fluxo para o interior do forno no momento da síntese. Além disso, este sistema é bastante complicado de se caracterizar, então um passo futuro seria utilizar outros métodos para tentar evidenciar como se dá a incorporação de fósforo.

## Referências Bibliográficas

- [1]. Jean-Philippe Tessonnier.; Dang Sheng Su.. ***Recent Progress on the Growth Mechanism of Carbon Nanotubes: A Review***. ChemSusChem, 4: 824 – 847, 2011.
- [2]. A. Jorio.; M. S. Dresselhaus.; G. Dresselhaus.. ***Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications***: (Vol. 111 of Springer Series in Topics in Appl. Phys., Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- [3]. Sander J. Tans.; Michel H. Devoret.; Hongjie Dai.; Andreas Tess.; Richard E. Smalley.; L.J. Gerlugs.; Cees Dekker.. ***Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires***. Nature, 386: 474, 1997.
- [4]. M. M. J. Treacy.; T. W. Ebbesen.; J.M. Gibson.. ***Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes***. Nature, 381: 678, 1996.
- [5]. S. J. Tans.; A. R. M. Verschueren.; C. Dekker.. ***Roomtemperature transistor based on a single carbon nanotube***. Nature, 393: 49, 1998.
- [6]. V. Derycke.; R. Martel.; J. Appenzeller.; Ph. Avouris.. ***Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors***. Appl. Phys. Lett, 80: 2773 (2002).
- [7]. I. O. Maciel.. ***Estudo de dopagem em nanotubos de carbono por espectroscopia Raman ressonante***. Tese doutoral, FMG, 2009.
- [8]. R. Saito.; G. Dresselhaus.; and M. S. Dresselhaus.. ***Physical Properties of Carbon Nanotubes***. (Imperial College Press, London, 1998).
- [9]. A. K. Geim.; and K. S. Novoselov.. ***The rise of graphene***. Nature Materials, 6(3):183–191, Mar 2007.
- [10]. S. Iijima.. ***HELICAL MICROTUBULES OF GRAPHITIC CARBON***. Nature, 354(6348):56–58, Nov 7 1991.
- [11]. A. H. Castro Neto.. ***The electronic properties of graphene***. Rev. Mod. Phys, 81, No. 1, January–March 2009.



## Referências Bibliográficas

- [12]. Kataura, H.; et. al.. *Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes*. Synthetic Metals, n. 103, p. 2555 - 2558, 1999.
- [13]. P. A. Ayala.. *Efeitos de fonte precursora no controle de dopagem e ambiente químico em nanotubos de carbono dopados com nitrogênio*. Tese doutoral, Puc-Rio, 2007.
- [14]. F. H. Monteiro.. *A study on the production and characterization of boron doped single wall carbon nanotubes*. Dissertação de mestrado, Puc-Rio, 2012.
- [15]. A. P. Gomes Pereira.. *Estudo da Interação Elétron-Fônon em Nanotubos de Carbono por Espectroscopia Raman Ressonante*. Dissertação de mestrado, FMG, 2009.
- [16]. I Cabria.; J. W. Mintmire.; and C. T. White.. *Metallic and semiconducting narrow carbon nanotubes*. *Physical Review B*, 67(12), Mar 15 2003.
- [17]. M Terrones.. *Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties and applications of carbon nanotubes*. *ANNUAL REVIEW OF MATERIALS RESEARCH*, 33:419–501, 2003.
- [18]. T Guo.; P Nikolaev.; A. G. Rinzler.; D. Tomanek.; D. T. Colbert.; and R. E. Smalley.. *Self-Assembly of Tubular Fullerenes*. *Journal of Physical Chemistry*, 99(27):10694–10697, Jul 6 1995.
- [19]. A Thess.; R Lee.; P Nikolaev.; H. J. Dai.; P. Petit.; J. Robert.; C. H. Xu.; Y. H. Lee.; S. G. Kim.; A. G. Rinzler.; D. T. Colbert, G. E. Scuseria.; D. Tomanek.; J. E. Fischer.; and R. E. Smalley.. *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes*. *SCIENCE*, 273(5274):483–487, Jul 26 1996.
- [20]. D. G. Larrudé.. *Incorporação de Fósforo em Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas*. Tese doutoral, Puc-Rio, 2011.
- [21]. A. Thess. et. al.. *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes*. *Science*, 273: 483, 1996.
- [22]. J. C. Charlier.; H. Amara.; and Ph. Lambin.. *Catalytically Assisted Tip Growth Mechanism for Single-Wall Carbon Nanotubes*. *ACS Nano*, 1: 202, 2007.

## Referências Bibliográficas

- [23]. R. T. K. Baker.; M. A. Barber.; P. S. Harris.; and R. J. Waite.. ***Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene***. J. Catal,26: 51-62, 1972.
- [24]. Erik C. Neyts.. ***PECVD growth of carbon nanotubes: From experiment to simulation***. J. Vac. Sci. Technol. B, 30(3): May/Jun 2012.
- [25]. M. Terrones.; A. G. Souza Filho.; and A. Rao.; ***Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications***. Springer, Heidelberg, 531, 2008.
- [26]. P. Ayala.; A. Rubio.; T. Pichler.; ***The physical and chemical properties of heteronanotubes***. Reviews of Modern Physics, 82: 1843, 2010.
- [27]. M. Terrones.; A. Jorio.; M. Endo.; A. M. Rao.; Y. A. Kim.; T. Hayashi.; H. Terrones.; J.-C. Charlier.; G. Dresselhaus.; M. S. Dresselhaus.. ***New Direction in Nanotube Science***. Mater. Today, 7 (10): 30–45, 2004.
- [28]. H. Sternschulte.; K. Thonke.; R. Sauer.; S. Koizumi.. ***Optical Evidence for 630 meV Phosphorus Donor in Synthetic Diamond***. Phys. Rev. B, 59: 12924–12927, 1999.
- [29]. V. Jourdain.; O Stéphan.; M. Castignolles.; A. Loiseau; and P. Bernier.. ***Controlling the Morphology of Multiwalled Carbon Nanotubes by Sequential Catalytic Growth Induced by Phosphorus***. Adv. Mater, 16: 447–453, 2004.
- [30]. E. Cruz-Silva.; D. A. Cullen.; L. Gu.; J. M. Romo-Herrera.; E. Munoz-Sandoval.; F. Lopez-Urias.; B. G. Sumpter.; V. Meunier.; J.-C. Charlier, D. J. Smith.; H. Terrones.; and M. Terrones.. ***Heterodoped Nanotubes: Theory, Synthesis, and Characterization of Phosphorus\_Nitrogen Doped Multiwalled Carbon Nanotubes***. ACS Nano, 2: 441, 2008.
- [31]. I. O. Maciel.; J. Campos-Delgado.; E. Cruz-Silva.; M. A. Pimenta.; B. G. Sumpter.; V. Meunier.; F. Lopez-Urias.; E. Munoz-Sandoval.; H. Terrones.; M. Terrones.; and A. Jorio.. ***Synthesis, Electronic Structure, and Raman Scattering of Phosphorus-Doped Single-Wall Carbon Nanotubes***. Nano Lett., 9: 2267, 2009.
- [32]. V. Jourdain.; H. Kanzow.; M. Castingloles.; A. Loiseau.; P. Bernier.. ***Chem. Phys. Lett***, 364: 27, 2002.
- [33]. V. Jourdain.; O. Stephan.; M. Castingloles.; A. Loiseau.; P. Bernier.. ***Adv. Mater.***, 16: 447, 2004.

- [34]. V. Jourdain.; O. Stephan.; M. Castingloles.; A. Loiseau.; P. Bernier.. *J. Phys. Chem. B*, 109: 1380, 2005.
- [35]. D. G. Larrudé.; M. E. H. Maia da Costa.; F. H. Monteiro.; A. L. Pinto.; and F. L. Freire.; ***Characterization of phosphorus-doped multiwalled carbon nanotubes***. J. Appl. Phys. 111: 064315, 2012.
- [36]. K. P. Gong.; F. Du.; Z. H. Xia.; M. Durstock.; and L. M. Dai.; ***Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction***. Science, 323: 760, 2009.
- [37]. F. H. Monteiro.; et. al... ***Production and Characterization of Boron-Doped Single Wall Carbon***. The Journal of Physical Chemistry C, 116: 3281 - 3285, 2012.
- [38]. D. Grimm.; A. Grueneis.; C. Kramberger.; M. Ruemmeli.; T. Gemming.; B. Buechner.; A. Barreiro.; H. Kuzmany.; R. Pfeiffer.; T. Pichler.. Chem. Phys. Lett. 428: 416–420, 2006.
- [39]. Andrea C. Ferrari.; and Denis M. Basko.. ***Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene***. Nature Nanotechnology. 8: 235, 2013.
- [40]. J. C. Slonczewski.; P. R. Weiss.. ***Band Structure of Graphite***. Physical Review, 109: 2, January 1958.
- [41]. M. J. O’Connell.; et. al.. ***Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes***. Science, 297: 593 - 596, July 2002.
- [42]. A. M. Rao.; et. al.. ***Diameter Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes***. Science, 275: 187 - 191, 1997. ISSN DOI: 10.1126/science.275.5297.187.
- [43]. A. Jorio.; et. al.. ***G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes***. Physical Review B, 65: 155412-1 - 155412-9, March 2002.
- [44]. A. G. S. Filho.; et. al.. ***Anomalous two-peak G'-band Raman effect in one isolated single-wall carbon nanotube***. Physical Review B, 65: 085417-1 - 085417-8, 2002.

## Referências Bibliográficas

- [45]. A. Jorio.; M. S. Dresselhaus.; R. Saito.; and G. Dresselhaus.. ***Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems***. Wiley-VCH Verlag GmbHCo. KGaA, 2011.
- [46]. Stefano Piscanec.; Michele Lazzeri.; J. Robertson.; Andrea C. Ferrari.; and Francesco Mauri.. ***Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects***. *Physical Review B*, 75:035427, 2007.
- [47]. A. Jorio.; M. Dresselhaus.; G. Dresselhaus.; (Eds.). ***Carbon Nanotubes***. [S.l.]: Springer- Verlag Berlin Heidelberg, 111: 2008.
- [48]. <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/maruyama/index.html>.
- [49]. J. M. Soler.; E. Artacho.; J. D. Gale.; A. García.; J. Junquera.; P. Ordejón.; and D. Sánchez-Portal.. ***The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation***. *J. Phys. Condens. Matter*, 14: 2745, 2002.
- [50]. J. C. Tsang.; M. Freitag.; V. Perebeinos.; J. Liu.; and P. H. Avouris.. ***Doping and phonon renormalization in carbon nanotubes***. *Nature Nanotech*, 2:725– 730, 2007.
- [51]. A. K. Anindya Das.; A. Sood.; A. Govindaraj.; Michele Lazzeri Marco Saitta.; Francesco Mauri.; and C. N. R. Rao.. ***Doping in carbono nanotubes probed by Raman and transport measurements***. *Physical Review Letters*, 99(13): Sep 28 2007.
- [52]. A. M. Rao.; P. C. Eklund.; S. Bandow.; A. Thess.; and R. E. Smalley.. ***Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering***. *Nature*, 388(6639):257–259, Jul 17 1997.
- [53]. J. F. Cardenas.. ***Diameter dependence of second-order Raman features of graphene tubes***.. *Chem. Phys. Lett.* 430: 367, 2006.
- [54]. R. Pfeiffer.; H. Kuzmany.; F. Simon.; S. N. Bokova.; and E. Obraztsova.. ***Resonance Raman scattering from phonon overtones in double-wall carbon nanotubes***. *Phys. Rev. B*, 71: 155409, 2005.
- [55]. A. Das.; S. Pisana.; B. Chakraborty.; S. Piscanec.; S. K. Saha.; U. V. Waghmare.; K. S. Novoselov.; H. R. Krishnamurthy.; A. K. Geim.; A. C. Ferrari.; and A. C. Sood.. ***Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor***. *Nature Nanotech*, 3: 210, 2008.

## Referências Bibliográficas

- [56]. J. F. Watts.; J. Wolstenholme.. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [57]. D. Briggs.; M. P. Seah.. *Practical surface analysis by auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd, 1982.
- [58]. M. Ohring.. *Materials Science of Thin Films – Deposition and Structure*. Academic Press, second edition, 2002.
- [59]. Yonghai Cao.; Hao Yu.; Jun Tan.; Feng Peng.; Hongjuan Wang.; Jing Li.; Wenxu Zheng.; Ning-Bew Wong.. *Nitrogen-, phosphorous- and boron-doped carbon nanotubes as catalysts for the aerobic oxidation of cyclohexane*. *Carbon*. 57, 433 –442, 2013.
- [60]. J. N. Hart.; P. W. May.; N. L. Allan.; K. R. Hallam.; F. Claeysens.; G. M. Fuge.; M. Ruda.; and P. J. Heard.. *Towards new binary compounds: Synthesis of amorphous phosphorus carbide by pulsed laser deposition*. *J. Solid State Chem*, 198: 466–474, Feb. 2013.
- [61]. D. Yu.; Y. Xue.; and L. Dai.. *Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays Co-doped with Phosphorus and Nitrogen as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction*. *J. Phys. Chem. Lett*, 3: 2863–2870, 2012.
- [62]. C. D. Wagner.; W. M. Riggs.; L. E. Davis.; e J. F. **MOULDER**.. **HANDBOOK OF X – RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY**. Perkin – Elmer Corporation Physical Electronics Division 6509 Fying Cloud Drive Eden Prairie, Minnesota 55344.