

# SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE FLORESTAS DE NANOTUBO DE CARBONO UTILIZANDO HEXANO COMO PRECURSOR

L. Acauan<sup>(1)\*</sup>, R. H. Silva<sup>(2)</sup> e C. P. Bergmann<sup>(3)</sup>

(1-3) Departamento de engenharia de materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, BRASIL

\*E-mail: [luizacauan@yahoo.com](mailto:luizacauan@yahoo.com)

## RESUMO

*Este trabalho investigou a técnica de síntese de “florestas” de nanotubos de carbono (NTC) produzidos por deposição química de vapor catalisada sobre substratos planos (wafers) de silício monocristalino utilizando filmes finos de ferro como catalisador e hexano como precursor de carbono. Os parâmetros de síntese analisados foram: temperatura, espessura de filme catalisador e quantidade de hexano. A caracterização dos nanotubos foi feita por Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão. As florestas apresentaram uma grande dependência das nanopartículas formadas durante o aquecimento das amostras. Estas por sua vez dependem diretamente da temperatura e espessura do filme catalisador. A melhor dispersão de nanopartículas foi alcançada com a maior espessura analisada (3,7nm) e temperatura intermediária (800°C) A temperatura também controla a qualidade dos NTC's formados e influencia na taxa de precursor convertido em carbono. O aumento desta produz NTC's de menor diâmetro, mas maior quantidade de carbono amorfo. Já a quantidade de hexano depende apenas do carbono absorvido pelas florestas, sendo o ponto ótimo igual ao mínimo necessário pra formação destas. O uso de hexano possibilitou a produção de florestas formadas por nanotubos de parede múltipla (MWNTs) com um bom. NTC's com parede simples também puderam ser produzidos, mas não sob a forma de florestas, pois na temperatura necessária para produzir-los há um grande acúmulo de carbono amorfo.*

**Tópico 4:** Materiais Cerâmicos

**Palavras-chave:** nanotubos de carbono, florestas, DQVC, hexano.

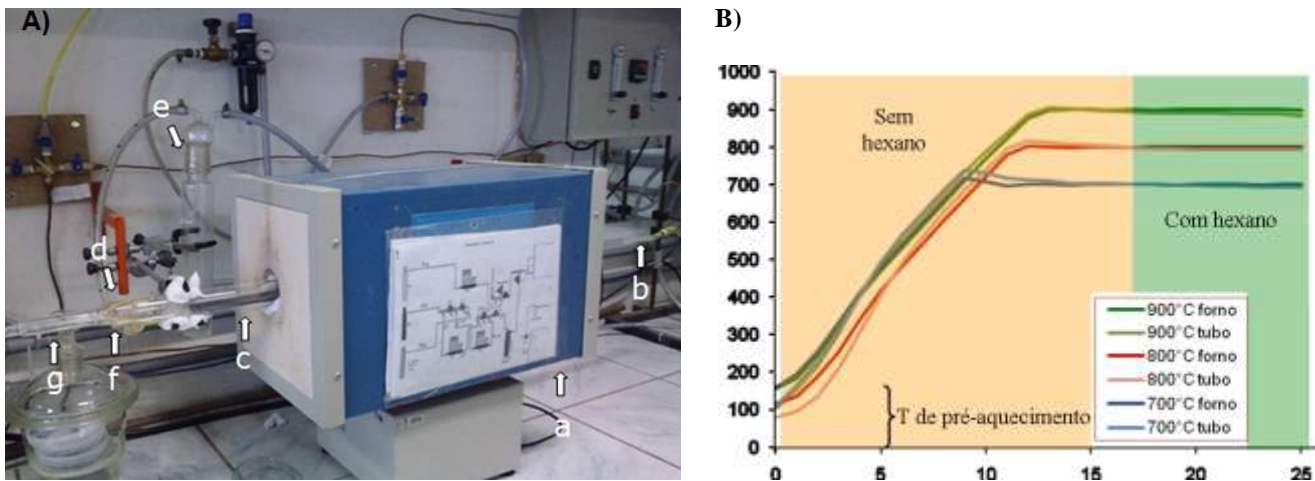
## 1. INTRODUÇÃO

Os nanotubos de carbono (NTC's) formam uma nova classe de materiais descobertos em outubro de 1991 por Sumio Iijima[1], eles têm despertado grande interesse da comunidade científica devido à suas excelentes propriedades mecânica, elétrica e térmica[2, 3]. Diversos processos diferentes a respeito da sua síntese foram desenvolvidos com sucesso [4-8], como a técnica de ablação a laser, descarga por arco elétrico e deposição química por vapor catalisada (DQVC), este último possibilita um alinhamento vertical dos NTC's, também conhecido como "floresta de NTC's" [9-12]. Estes NTC's auto-orientados podem ser usados na fabricação de monitores e geradores de microondas através da sua habilidade de emissão de elétrons por efeito de campo [11, 13] ou também, para o desenvolvimento de células solares de matriz polimérica[14]. Porém, seu controle ainda é um grande desafio científico [12, 15], o alinhamento dos NTC's depende do fluxo dos gases introduzidos no reator[10, 16], da distribuição das partículas do catalisador metálico [17] e do precursor carbono utilizado. Neste artigo, foi investigado a síntese de nanotubos de carbono alinhados através do método de deposição química por vapor catalisada, com filmes finos de ferro como catalisador, sobre um substrato plano de silício monocristalino, usando hexano como gás provedor de carbono. Para tal, avaliou-se o efeito das principais variáveis do processo de síntese de NTC's (temperatura, quantidade de precursor) em busca da morfologia proposta de forma mais eficiente.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A deposição do filme de metal catalisador foi feita em um *sputtering* à plasma (ATC Orion 8 *Sputtering System*, *AJA International, Inc.*) com alvo de ferro, sob 15 mTorr de pressão e potência de 50mV. A taxa de deposição foi de 0,07 Å/s, controlada por uma microbalança de quartzo e posteriormente medida por um elipsômetro Espectral SOPRA GES-5E. Este valor foi mantido tão baixo para controlar melhor o processo. Como substrato,

wafers de silício polido foram limpos por um processo padrão RCA[18] e então crescido uma camada de óxido térmico (100 nm) a 1100 ° C durante 32min em uma atmosfera de oxigênio. A película de óxido serve como uma barreira contra a difusão de Fe no substrato de Si durante o processamento térmico impedindo a formação de silicato de ferro. Para o crescimento subsequente das florestas de NTC's, foi utilizado o reator de DQVC da figura 1A, equipado com um tubo de quartzo de 3 centímetros de diâmetro interno e 1m de comprimento. As amostras foram introduzidas no centro do reator, com o tubo previamente aquecido á 150°C sob 5 L/min de argônio para eliminar oxigênio e vapor d'água retidos. As amostras foram aquecidas a 700°C, 800°C e 900 ° C com fluxo contínuo de argônio(2 L/min) e H<sub>2</sub> (0,8 L/min) sob pressão atmosférica por 15 min. Em seguida, o precursor de carbono foi introduzido pela passagem de 0,1, 0,2 ou 0,4 L/min de Ar através de hexano líquido. Depois de 10min a fonte de carbono foi desligada (figura 1B), e o forno foi resfriado sob fluxo Ar/H<sub>2</sub> por uma hora, e por fim resfriado sob Ar até a temperatura ambiente.



**Figura 1:** (A) Reator de CCVD de leito horizontal onde **a** é o forno elétrico, **b** a entrada de gases, **c** o tubo de quartzo, **d** a saída de gases, **e** o borbulhador da saída dos gases, **f** a abertura para inserção das amostras e **g** a entrada para o termopar no tubo de quartzo; (B) Gráfico de relações de temperaturas forno/tubo no aquecimento e durante a síntese para as temperaturas de 700°C, 800°C e 900°C.

As análises por microscopia eletrônica foram feitas por um MEV JEOL 6060, e dois MET's, JEOL 2010 e JEOL 1200ExII. As amostras contendo apenas NP's foram metalizadas (com deposição de ouro) para análise MEV. As demais foram analisadas diretamente (*as deposited*). As amostras de NTC's pra o MET foram dispersas em álcool isopropílico no ultrassom, sem nenhum tipo de purificação. As análises termogravimétricas foram feita por um ATG da *TA Instruments*, modelo 2050, com atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 20°C/min, a partir do material retirado diretamente sobre o *wafers*, também sem nenhum tipo de purificação. As medições de espectroscopia Raman foram realizadas com uma linha de excitação *laser* com comprimentos de onda de 562 nm. A potência do laser utilizada foi de 50mW (espectrômetro Raman Probe BAC 101, da *B&W TEK*). Os espectros apresentados neste trabalho são formados a partir da média de três pontos para cada amostra, diretamente sobre estas, e normalizados a partir do pico G' (~2700cm<sup>-1</sup>), sem nenhum tipo de correção de *background*.

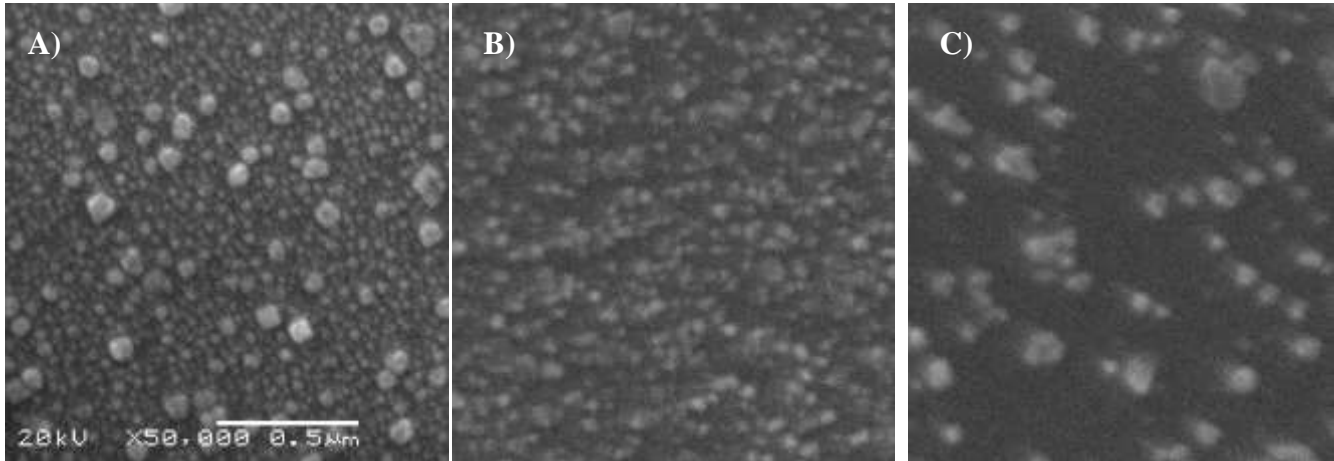
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para facilitar a leitura do texto, as seguintes abreviações serão feitas: Temperatura de síntese (T<sub>s</sub>) e Quantidade de hexano (Q<sub>HEX</sub>)

**Síntese das nanopartículas:** Com a interrupção da síntese antes de introduzir o provedor de carbono, foi possível estudar a formação das NP's a partir do filme de ferro e fazer a correlação entre elas e as florestas formadas. É esperada a ocorrência de alguma difusão enquanto o resfriamento prossegue e que durante o crescimento dos NTC's estes diâmetros ainda se alterem. Todavia, o resultado final deve ser proporcional aos parâmetros utilizados. A baixa resolução (para as dimensões requisitadas) do

MEV utilizado, além da deposição de ouro pra melhorar o contraste, interfere nos resultados, impedindo uma análise quantitativa das imagens.

Através da figura 2 pode-se verificar uma menor dispersão em tamanho de partículas para amostra com  $T_s$  de 800°C (figura 2b). Imagina-se que a 700°C (figura 2a) a difusão ainda é lenta. Já a 900°C (figura 2c) ela é muito intensa, possibilitando que os átomos encontrem posições energeticamente mais favoráveis.



**Figura 2:** Imagens MEV das NP's de ferro formadas à  $T_s$  de A) 700°C; B) 800°C e C) 900°C. A escala é a mesma para todas as imagens.

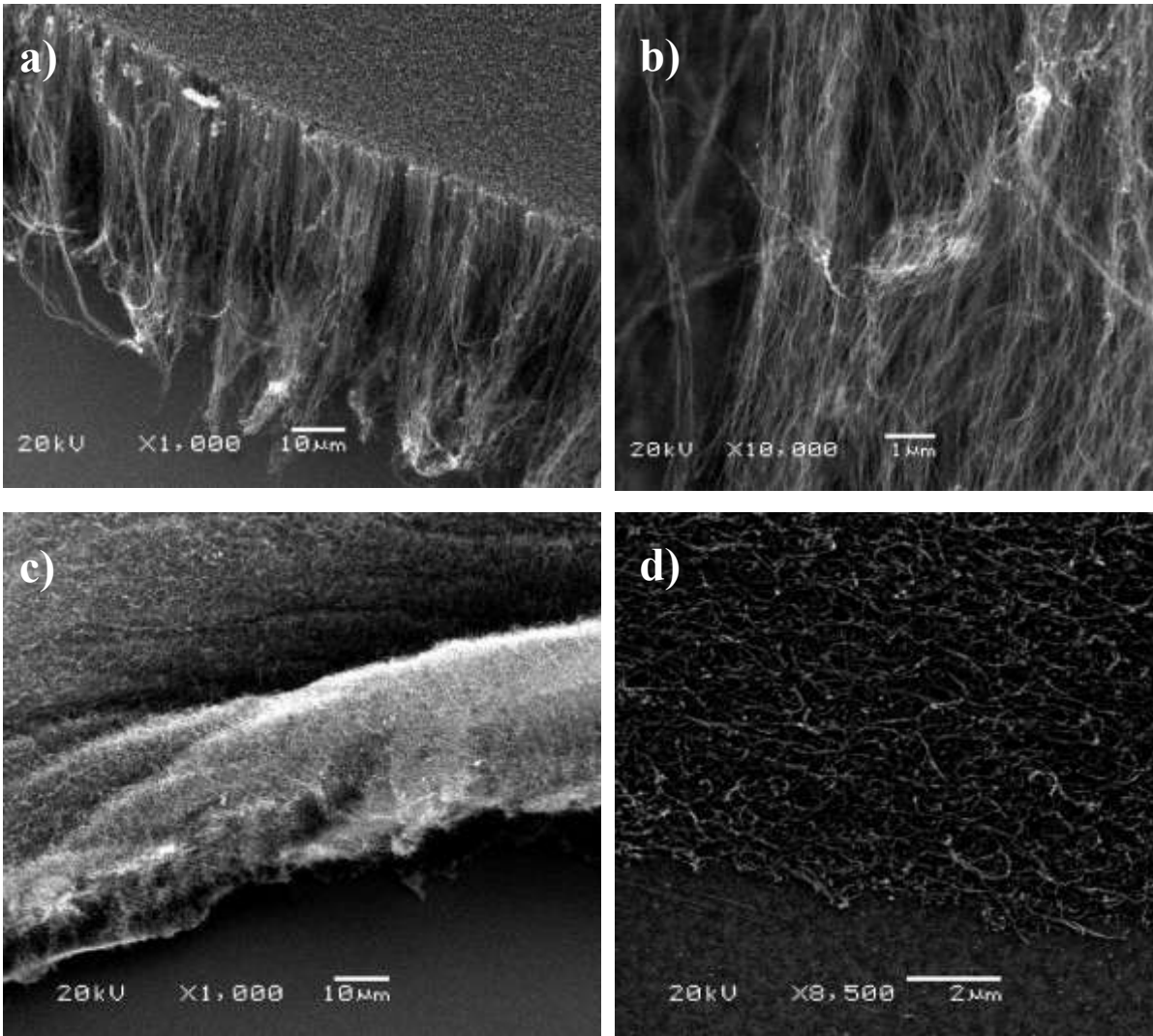
**Morfologia das florestas:** Durante as sínteses, foi visto que qualquer distúrbio no volume dos gases fornecidos, como o vazamentos das linhas de gás, é crucial para o alinhamento. Porém, para outros fatores como o tipo de NTC ou a espessura das florestas, esse parâmetro não influencia tanto.

Tanto o alinhamento das florestas, como a altura destas, são extremamente dependentes da  $T_s$ . É evidente o declínio do alinhamento com o aumento da desta. As amostras produzidas a 700°C apresentam o maior grau de alinhamento, já a 800°C, a forma de floresta ainda é visível, mas o alinhamento fica comprometido. A 900°C, apenas alguns NTC's randomicamente distribuídos estão presentes na superfície.

Uma possível explicação para isso é a formação de mais carbono amorfo ao invés de NTC com o aumento da  $T_s$ . A 700°C, basicamente todas as partículas formam NTC's de grande diâmetro, reduzindo o espaço livre entre eles, forçando-os a crescer para cima. Com o aumento da  $T_s$ , o número de NTC's diminui, a repulsão estérica diminui, logo o alinhamento decai.

Nenhum tipo de interferência foi evidenciada quanto a  $Q_{HEX}$  em relação à morfologia. Amostras com 0,1 L/min de  $Q_{HEX}$  não apresentaram quase nenhum depósito. Já nas amostras de 0,2 e 0,4 L/min, as florestas produzidas não possuem nenhuma diferença visível entre si. Aparentemente, a floresta de NTC's só consegue absorver uma quantidade definida de carbono, o excesso ou se tornará carbono amorfo, ou segue o fluxo do gás carregador. Isso é observado também em amostras muito grandes: devido à falta de carbono, o crescimento de NTC's se concentra na região central da amostra, enquanto a periferia fica coberta por uma fina camada de carbono amorfo.

A qualidade do hexano mostrou ser mais influente do que a sua quantidade em si. Qualquer variação na sua composição afeta fortemente a formação das florestas. A quantidade deste no borbulhador deve ser mantida constante e trocada periodicamente. Com o tempo, o hexano vai evaporando mais rapidamente do que impurezas presentes neste, alterando as frações de cada um. A temperatura do borbulhador deve ser mantida constante para não afetar a taxa de evaporação.



**Figura 3** - Imagens MEV (em ângulo de 30°) de NTC's produzidos sob  $T_S$  de a), b) 700°C, c) 800°C e d) 900 °C.

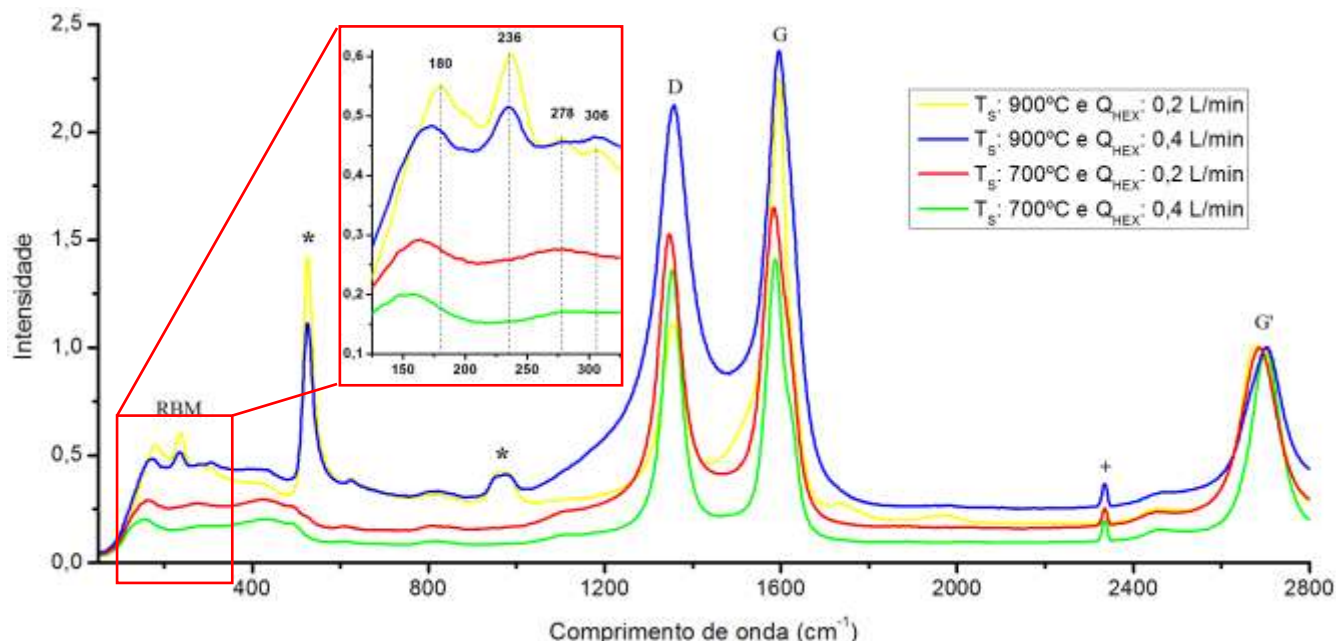
**Defeitos e presença de Carbono Amorfo:** O principal critério para a avaliação da qualidade dos NTC's produzidos são as razões D/G e G'/G dos espectros Raman. É difícil separar entre defeitos estruturais e presença de carbono amorfo na análise direta destes valores – principalmente a  $T_S$  diferentes, uma vez que os dois fatores se manifestam da mesma maneira em D/G e G'/G. Porém, com a ajuda das imagens MEV e MET, além da caracterização feita através da banda RBM entre SWNT e MWNT, algumas observações podem ser feitas.

Os espectros da Figura 4 ilustram bem essa dificuldade. Se por um lado os NTC's formados sob  $T_S$  de 700°C apresentam maior número de paredes, o que também é visto como “defeito” (aumentam D/G e diminuem G'/G), por outro eles apresentam menor quantidade de carbono amorfo do que a 900°C. Os dois picos a aproximadamente 525 e 970  $\text{cm}^{-1}$  (marcados por \*) são provenientes do Si/SiOX, e diminuem em intensidade assim que a espessura da floresta de NTC's aumenta.

A tabela 1 apresenta os valores de D/G e G'/G para todas as amostras em relação a cada parâmetro de síntese. Deve-se considerar que a qualidade da síntese dos NTC's se reflete em baixos D/G e altos G'/G. Algumas informações são obtidas a partir desses dados, além da confirmação de certas expectativas:

- Os valores de D/G parecem estar mais ligados à quantidade de carbono amorfo produzido do que G'/G. As sínteses realizadas a 900°C mostram uma grande quantidade de carbono amorfo depositado sobre toda a região do tubo de sílica dentro forno, que condiz com o aumento de D/G para maiores  $Q_{\text{HEX}}$ , principalmente em  $T_S$  mais elevados. Para menores  $T_S$ , esta diferença de D/G entre diferentes  $Q_{\text{HEX}}$  é bem menor, indicando que o excesso

de hexano não é convertido em carbono amorfo e segue o fluxo junto com o gás carregador. Já G'/G decai com a  $T_S$ , mas varia pouco com o aumento da  $Q_{HEX}$ ;



**Figura 4** - Espectro Raman dos NTC's sobre a *wafer* de silício. (\*) marcam os picos de Si/SiO<sub>x</sub> e (+) o de Fe. Em destaque, a região da banda RBM

- Os valores de D/G parecem estar mais ligados à quantidade de carbono amorfo produzido do que G'/G. As sínteses realizadas a 900°C mostram uma grande quantidade de carbono amorfo depositado sobre toda a região do tubo de sílica dentro forno, que condiz com o aumento de D/G para maiores  $Q_{HEX}$ , principalmente em  $T_S$  mais elevados. Para menores  $T_S$ , esta diferença de D/G entre diferentes  $Q_{HEX}$  é bem menor, indicando que o excesso de hexano não é convertido em carbono amorfo e segue o fluxo junto com o gás carregador. Já G'/G decai com a  $T_S$ , mas varia pouco com o aumento da  $Q_{HEX}$ ;
- Em termos gerais, os resultados mostram que, para MWNTs, as florestas produzidas são de boa qualidade. Quando os valores resultantes são comparados aos de MWNTs comerciais[19], a melhora é visível. Especialmente em relação ao parâmetro D/G, o mais importante deles, seus valores são 2 a 3 vezes maiores;

**Tabela 1** - Valores de D/G e G'/G para os NTC's produzidos

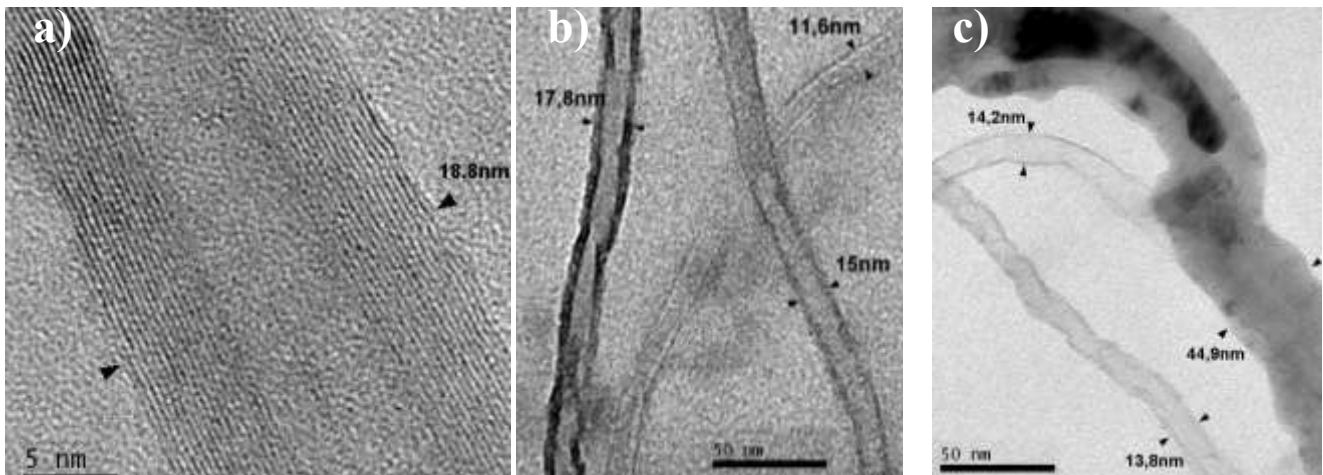
$T_S$ \ $Q_{HEX}$	700°C		800°C		900°C	
	D/G	G'/G	D/G	G'/G	D/G	G'/G
<b>0,2 L/min</b>	0,61	0,93	0,68	0,72	0,49	0,45
<b>0,4 L/min</b>	0,96	0,71	0,69	0,70	0,89	0,42

A presença de uma maior quantidade de carbono amorfo para um  $Q_{HEX}$  de 0,4L/min foi confirmada pelo ATG (não mostrado). De forma mais qualitativa do que quantitativa devido à pequena quantidade de amostra, a análise mostra, para ambas  $Q_{HEX}$ , um pico a 665°C referente à oxidação dos NTC's. Porém, apenas a amostra com  $Q_{HEX}$  de 0,4 L/min apresenta um pico a 344°C, referente à temperatura de oxidação do carbono amorfo, enquanto na amostra com  $Q_{HEX}$  de 0,2L/min este pico inexistente.

**Características dos NTC (Número de paredes e diâmetro):** Uma alteração brusca nas características dos NTC's produzidos foi notada com  $T_S$  na faixa de 900°C. Enquanto que a 700 e 800°C há o predomínio de MWNTs de grande diâmetro, à 900°C tem-se NTC's com um menor número de paredes, surgindo inclusive SWNT e DWNT começam a surgir. O espectro Raman (figura 4) evidencia bem esta alteração, com o aparecimento da banda RBM e a diminuição da razão G/D, mesmo com o aumento da formação de carbono amorfo.

Através das imagens de MET, também pode ser observada esta relação com a  $T_S$ . A figura 5a mostra um MWNT com 17 paredes, pertencente a uma amostra produzida a 700°C. A baixa representatividade intrínseca ao MET impossibilita a obtenção de números reais para a distribuição de diâmetros, principalmente pelo fato NTC's de menor diâmetro serem mais difíceis de "encontrar". Contudo, uma análise qualitativa a partir dos diâmetros medidos mostra a evolução destes e do número de paredes com o aumento da  $T_S$ .

Das três faixas de  $T_S$ , a de 800°C aparenta ter uma variação menor dos diâmetros e paredes (Figura 5b). Esta temperatura parece propícia para formação de NTC, pois fornece maior energia para a síntese destes do que a 700°C e ao mesmo tempo não resulta em uma grande quantidade de carbono amorfo como à 900°C (figura 5c). Conformer a folha de grafeno para formar um tubo requer muita energia, assim, quanto maior a temperatura, mais energia é fornecida ao NTC durante o crescimento, possibilitando que ele adquira menores diâmetros e menor número de camadas.



**Figura 5** – Imagens MET de NTC e seus diâmetros produzidos à  $T_S$  de **a)** 700°C, **b)** 800°C e **c)** 900°C

#### 4. CONCLUSÕES

Com o presente trabalho, foi possível investigar a síntese de florestas de nanotubos de carbono por deposição química de vapor catalisada a partir de substratos planos, abordando os efeitos da temperatura e quantidade do precursor sobre o crescimento das florestas.

O uso de hexano como gás precursor permite a formação de florestas de NTC's de parede múltipla, porém a sua baixa temperatura de decomposição impede a formação de florestas de NTC's de parede simples, formados em temperaturas mais altas.

A formação das nanopartículas é de suma importância para o crescimento das florestas, enquanto que a temperatura é o principal fator de controle, pois afeta tanto indiretamente pela formação das nanopartículas, como diretamente na qualidade da conversão do precursor em NTC's. Quanto a quantidade de hexano, a floresta absorve apenas a quantidade de carbono necessária, o excesso será convertido em carbono amorfo ou não surgirá efeito algum, enquanto a falta de hexano resultará em uma menor região com crescimento de NTC's.

#### 5. REFERÊNCIAS

1. S. Iijima, "HELICAL MICROTUBULES OF GRAPHITIC CARBON". Nature, 1991. 354(6348): p. 56-58.

2. P.M. Ajayan, "Nanotubes from carbon". *Chemical Reviews*, 1999. 99(7): p. 1787-1799.
3. J. Cumings and A. Zettl, "Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes". *Science*, 2000. 289(5479): p. 602-604.
4. J.F. Colomer, et al., "Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method". *Chemical Physics Letters*, 2000. 317(1-2): p. 83-89.
5. B. Kitiyanan, et al., "Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts". *Chemical Physics Letters*, 2000. 317(3-5): p. 497-503.
6. W.X. Kuang, Y.N. Fan, and Y. Chen, "State and reactivity of lattice oxygen ions in mixed Fe-Mo oxides". *Langmuir*, 2000. 16(3): p. 1440-1443.
7. B.C. Liu, et al., "Synthesis of single- and double-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of methane". *Chemical Physics Letters*, 2003. 373(5-6): p. 475-479.
8. S.T. Li, et al., "Study of the blue luminescence in unintentional doped GaN films grown by MOCVD". *Journal of Luminescence*, 2004. 106(3-4): p. 219-223.
9. M. Chhowalla, et al., "Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition". *Journal of Applied Physics*, 2001. 90(10): p. 5308-5317.
10. S. Maruyama, et al., "Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes". *Chemical Physics Letters*, 2005. 403(4-6): p. 320-323.
11. Z.F. Ren, et al., "Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass". *Science*, 1998. 282(5391): p. 1105-1107.
12. L. Zhang, Y.Q. Tan, and D.E. Resasco, "Controlling the growth of vertically oriented single-walled carbon nanotubes by varying the density of Co-Mo catalyst particles". *Chemical Physics Letters*, 2006. 422(1-3): p. 198-203.
13. A.Y. Cao, et al., "Vertical aligned carbon nanotubes grown on Au film and reduction of threshold field in field emission". *Chemical Physics Letters*, 2001. 335(3-4): p. 150-154.
14. E. Kymakis and G.A.J. Amaratunga, "Photovoltaic cells based on dye-sensitisation of single-wall carbon nanotubes in a polymer matrix". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003. 80(4): p. 465-472.
15. A.J. Hart, et al., "Uniform and selective CVD growth of carbon nanotubes and nanofibres on arbitrarily microstructured silicon surfaces". *Nanotechnology*, 2006. 17(5): p. 1397-1403.
16. D.N. Futaba, et al., "Kinetics of water-assisted single-walled carbon nanotube synthesis revealed by a time-evolution analysis". *Physical Review Letters*, 2005. 95(5): p. 4.
17. M.A. Signore, et al., "Role of iron catalyst particles density in the growth of forest-like carbon nanotubes". *Diamond and Related Materials*, 2008. 17(11): p. 1936-1942.
18. W. Kern, "THE EVOLUTION OF SILICON-WAFER CLEANING TECHNOLOGY". *Journal of The Electrochemical Society*, 1990. 137(6): p. 1887-1892.
19. P. Delhaes et al., "A comparison between Raman spectroscopy and surface characterizations of multiwall carbon nanotubes". *Carbon*, 2006. 44(14): p. 3005-3013.