

5

Apresentação e discussão dos resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na caracterização dos filmes de nanotubos de carbono. Foram produzidos dispositivos sensores de gás a partir dos nanotubos de carbono alinhados e expostos a atmosferas contendo vapores de gasolina e etanol e CO₂. Os resultados obtidos sugerem que esses materiais podem ser usados como materiais ativos em sensores.

5.1

Análise morfológica dos filmes de nanotubos de carbono

Foram feitas amostras com a variação de temperatura do substrato, na potência de plasma e espessura do filme de Ni catalisador de forma de determinarmos as melhores condições para o crescimento das amostras de nanotubos de carbono.

Para a primeira série de amostras, foram utilizadas duas temperaturas de deposição, 600 e 700°C, escolhidas a partir de valores estabelecidos por M. Chowalla e colaboradores (Chowalla, 2001) para um aparato experimental similar ao nosso. Nesse caso a potência necessária para abrir o plasma foi de 200W, enquanto que a taxa de mistura dos gases NH₃/C₂H₂ foi de 200:54 e as espessuras de filme catalisador de Ni foram 1 e 2nm. A tensão de polarização dc foi de -600V.

Assim podemos resumir as amostras produzidas de acordo com a tabela abaixo:

	600°C	700°C
1nm	1N600	1N700
2nm	2N600	2N700

Tabela 5.1. Resumo das amostras produzidas.

onde os valores indicados antes e após a letra “N” indicam, respectivamente, a espessura do filme catalisador e a temperatura de crescimento de nanotubos de carbono alinhados.

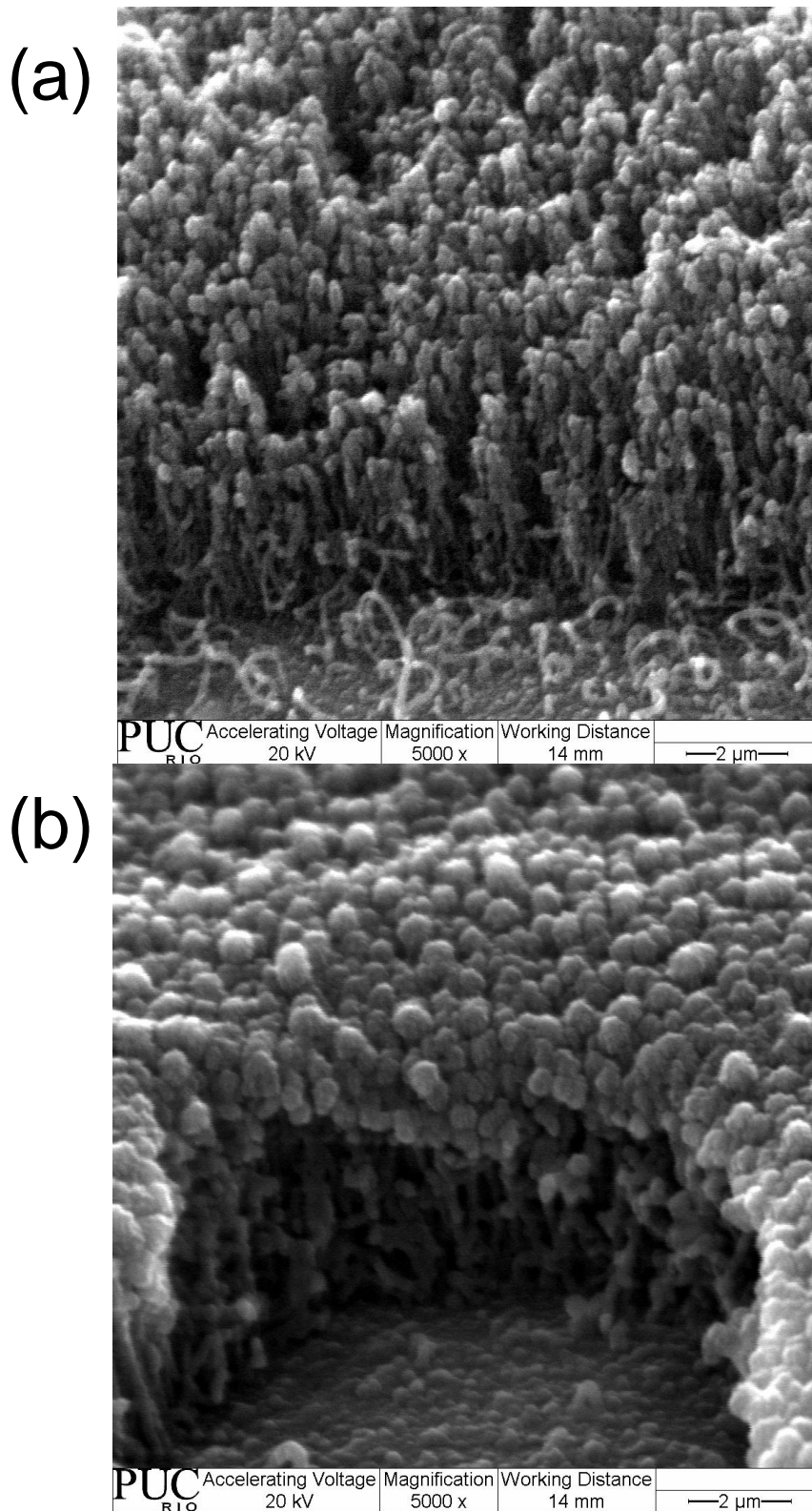


Figura 5.1 Imagem obtida por MEV de filmes de nanotubos de carbono alinhados sobre silício oxidado. Em (a) filme 1N600 e (b) 2N600.

Na figura 5.1 podemos ver as imagens obtidas por micrografia eletrônica de varredura das mostras crescidas com temperatura de 600°C. Nela podemos ver que os nanotubos apresentam um aspecto tubular não uniforme sua base e a formação de um aglomerado no seu topo que pode chegar à 300nm. Infelizmente não foi possível fazer nessas amostras uma análise de EDS (*Energy Dispersion Spectroscopy*) para tentar associar essas estruturas com a presença das nanopartículas catalisadoras. Uma estrutura como essa não foi observada antes. De fato, apenas quando filmes de Ni muito espessos foram usados como catalisadores estruturas semelhantes foram crescidas. Entretanto a sua densidade era muito menor que a por nós observada (Chowalla, 2001).

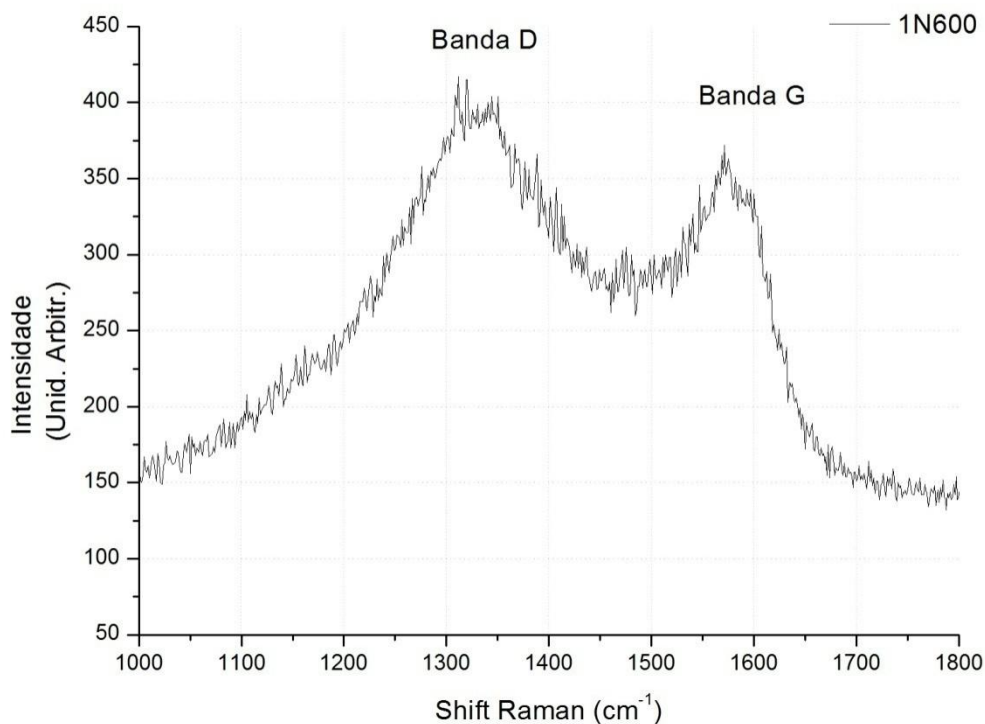


Figura 5.2 Espectroscopia Raman da amostra 1N600. Mostrando os picos das bandas G e D.

Na figura 5.2 é mostrado um espectro Raman da amostra 1N600. Nesta figura são mostrados os picos da banda D e G, aproximadamente em 1300 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , respectivamente. Nota-se que a relação entre as intensidades dos picos das bandas D e G é maior que a unidade. Resultado semelhante foi obtido para a amostra 1N600. Como visto no capítulo 2, a intensidade da banda D está relacionada com os defeitos na rede estrutural dos nanotubos de parede simples.

Ou seja, quanto menor a densidade de defeitos, menor a razão entre as intensidades das bandas D e G. Assim a razão entre as bandas D e G maior que 1.0 indicaria ser grande a quantidade de defeitos apresentados pela rede cristalina dos nanotubos de carbono de parede simples. Como estamos produzindo nanotubos de múltiplas paredes, a rede cristalina normalmente já apresenta uma maior quantidade de defeitos que os de parede simples, assim a intensidade da banda D é maior. Mas o fato da relação das intensidades D-G ser maior que a unidade, indica que a rede cristalina apresenta uma quantidade elevada de defeitos. Pode-se então inferir que nestas condições de crescimento, os nanotubos crescidos possuem um grau de qualidade muito pequeno em relação a defeitos estruturais. Além disso, a largura da banda é pouco menor que a encontrada em filmes de carbono amorfo (G. Mariotto, 1994).

A formação dos aglomerados aproximadamente esféricos no topo pode ser uma conseqüência de que a energia fornecida pelo aquecimento do substrato (600°C) não ser alta o suficiente para proporcionar a dissolução e/ou difusão das moléculas do acetileno pelo metal catalisador. Assim pode haver o reordenamento de uma parcela dos átomos de carbono dissolvido na interface gás/metál, na base da partícula catalisadora, na forma de grafeno. Esta deficiência na dissolução e/ou difusão pode ser responsável também pela ocorrência alta de defeitos estruturais.

A figura 5.3(a) mostra a micrografia dos filmes de nanotubos crescidos com a temperatura do substrato em 700°C e 1nm de espessura do filme catalisador. Podemos ver que estes feixes de nanotubos apresentam um aspecto alinhado, não apresentando os aglomerados esféricos no topo do feixe. A comparação entre os nanotubos crescidos a 600°C e a 700°C mostra que, além do plasma, a energia térmica realmente está influenciando a estrutura dos nanotubos e também a formação do aglomerado no topo. A figura 5.4 mostra com mais detalhes a parte destacada na figura 5.3-(b). Pode-se ver que individualmente os nanotubos não estão completamente alinhados, mas apresentando esta tendência. Podemos verificar que os nanotubos têm aproximadamente diâmetro de 50nm, em bom acordo com resultados anteriores (Chowalla et al, 2001).

A figura 5.5 mostra o espectro Raman dos nanotubos produzidos na condição 700°C e com espessura de catalisador de 1nm. Pode-se notar que a intensidade da banda D ainda é grande, mas agora a relação entre ela e a banda G

é menor que a unidade. Isso mostra que os nanotubos na segunda condição de deposição estudada apresentam uma melhor qualidade, aproximando-se daqueles espectros típicos de nanotubos de paredes múltiplas, que é sempre bom lembrar, apresentam uma grande densidade de defeitos. Devido ao fato de nossas amostras serem crescidas sob plasma, elas provavelmente estão submetidas a um forte bombardeamento iônico, o que certamente aumenta ainda mais a densidade de defeitos. É bom lembrar que a energia necessária para deslocar um átomo de carbono de uma rede grafítica é de cerca 22eV. Energias muito superiores a essa são encontradas nos íons que bombardeiam os MWNT durante seu crescimento.

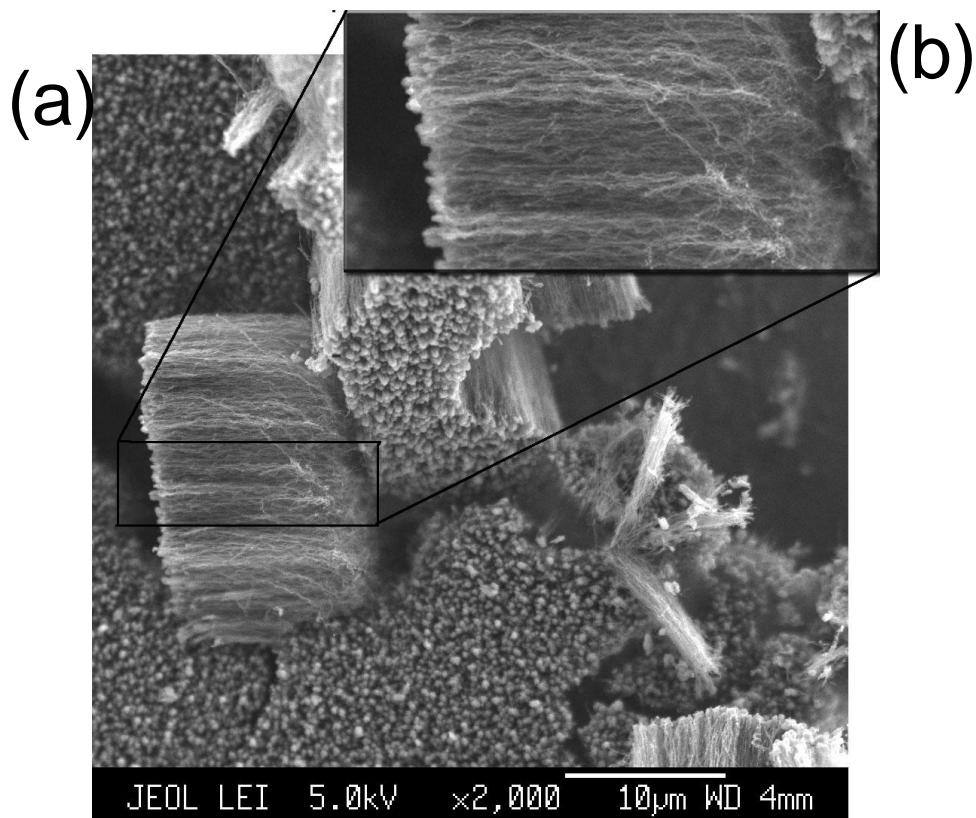


Figura 5.3 Micrografia MEV de filmes de nanotubos de carbono alinhados sobre silício oxidado. Em (a) filme 1N700 e (b) destaque mostra um aglomerado de nanotubos descolados da superfície de silício oxidado.

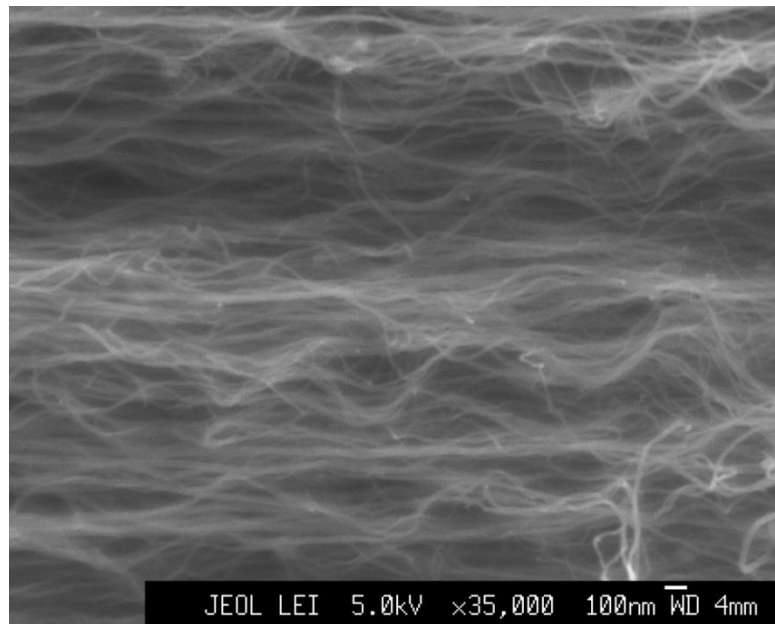


Figura 5.4 Micrografia MEV de filmes de nanotubos de carbono alinhados do destaque mostrado em 5.3-(b).

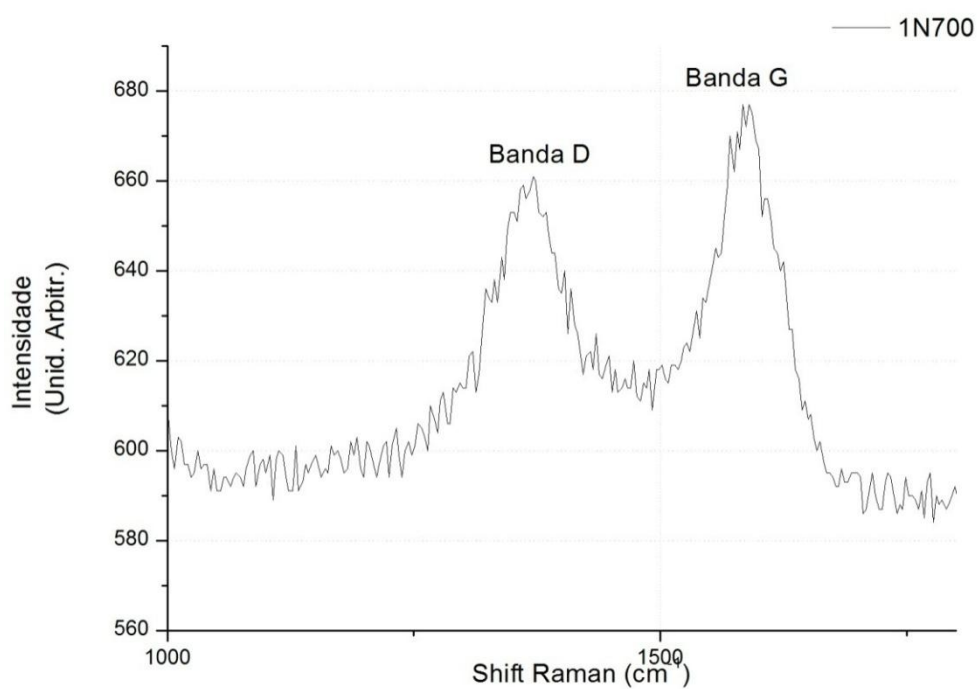


Figura 5.5 Espectroscopia Raman da amostra 1N700. Mostrando os picos das bandas G e D.

Os nanotubos de carbono crescidos à temperatura de 700°C e 1nm de espessura do filme catalisador de níquel apresentam as melhores estruturas morfológicas, como se pode verificar na figura 5.6. Podemos ver que, nestas

condições, o topo dos nanotubos está livre de carbono amorfo, os aglomerados são facilmente dispersos e a qualidade do alinhamento vertical é razoavelmente boa. Ressalta-se que as condições deste crescimento apresentaram filmes de nanotubos de carbono com aspecto morfológico melhores, ou seja, tubos com grandes diâmetros e alinhados verticalmente. Esta característica é recomendada para a construção de dispositivos sensores por apresentarem melhor relação área/volume, pois se deseja grandes áreas expostas a atmosferas de interface com a atmosfera que se queira analisar. Nas imagens das figuras 5.6, podemos verificar o alinhamento vertical das estruturas tubulares e a homogeneidade das alturas. O diâmetro característico de nanotubos de múltiplas paredes varia desde alguns nanômetros até 100nm, os nanotubos produzidos com conjunto de parâmetros está situado na faixa superior do intervalo de variação do diâmetro.

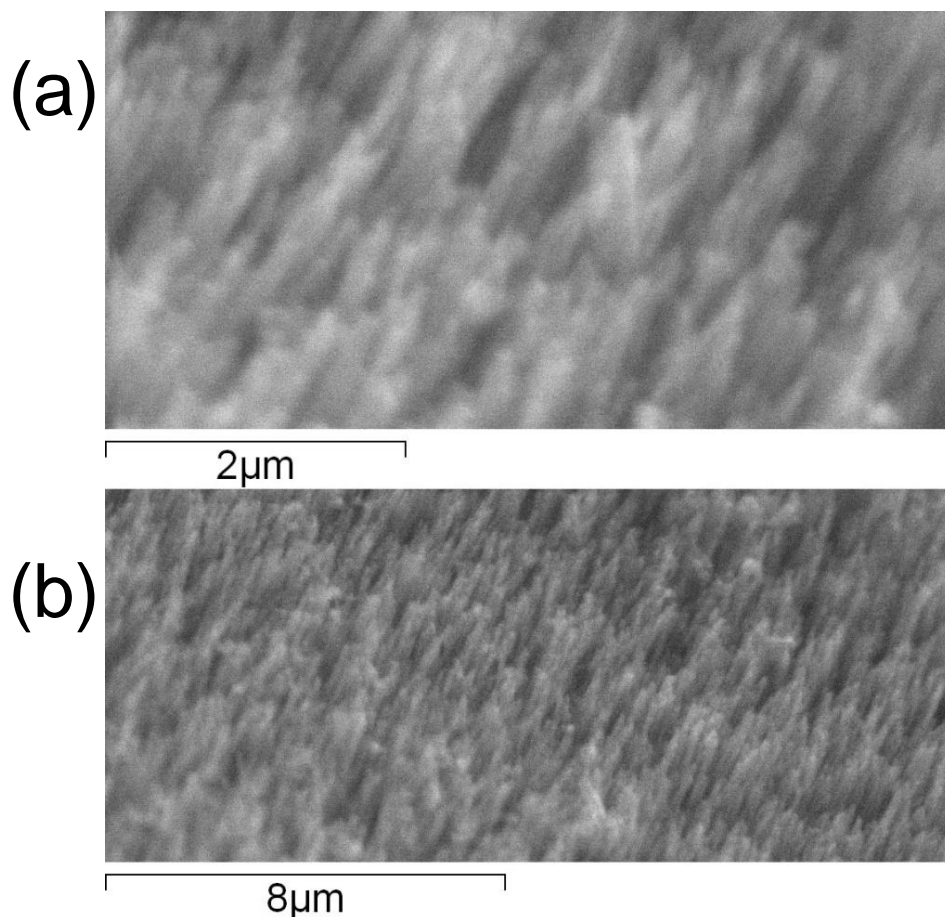


Figura 5.6 Imagem por MEV de filmes de nanotubos de carbono alinhados sobre silício oxidado. Em (a) uma visão do filme de nanotubos de carbono. Em (b) uma visão mais ampla.

Vemos na figura 5.7 uma imagem de microscopia eletrônica de varredura

obtida com um microscópio MEV equipado com uma fonte de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG). Nela fica claro que o diâmetro médio apresentado pelos nanotubos de carbono é de cerca de 50nm. Vemos também que a distribuição de comprimento (no caso as alturas) dos nanotubos é razoavelmente uniforme.

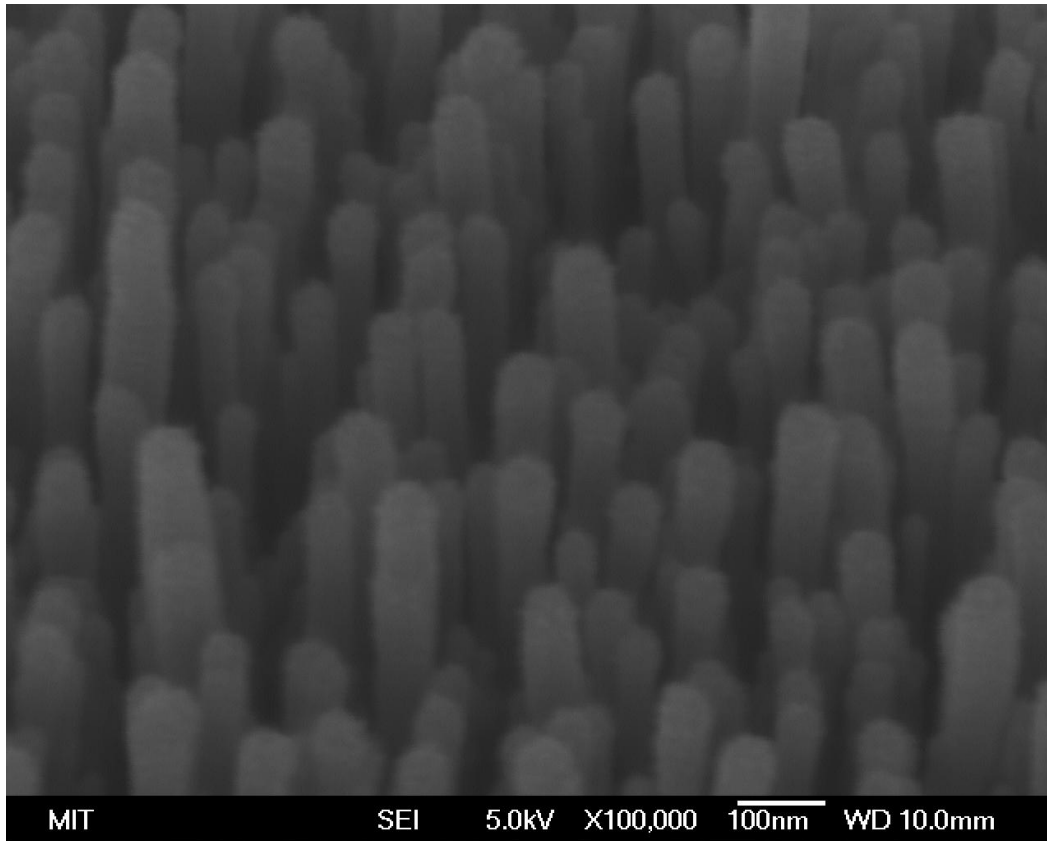


Figura 5.7 Imagem obtida por FEG-MEV de filmes de nanotubos de carbono alinhados sobre silício oxidado com as condições de 700°C de temperatura de crescimento e 1nm de espessura do catalisador.

A micrografia apresentada na figura 5.8 é uma micrografia de microscopia eletrônica de transmissão. Pode-se ver que os MWNT possuem estrutura tubular, do tipo *bamboo-like* (Terrones, 2002) típica de nanotubos de carbono com concentrações significativas de nitrogênio incorporadas em sua estrutura. Também pode ser verificado que não há aglomerações nas paredes dos tubos. Eles cresceram livres de formação de carbono amorfo, o que é um sinal da boa escolha dos parâmetros.

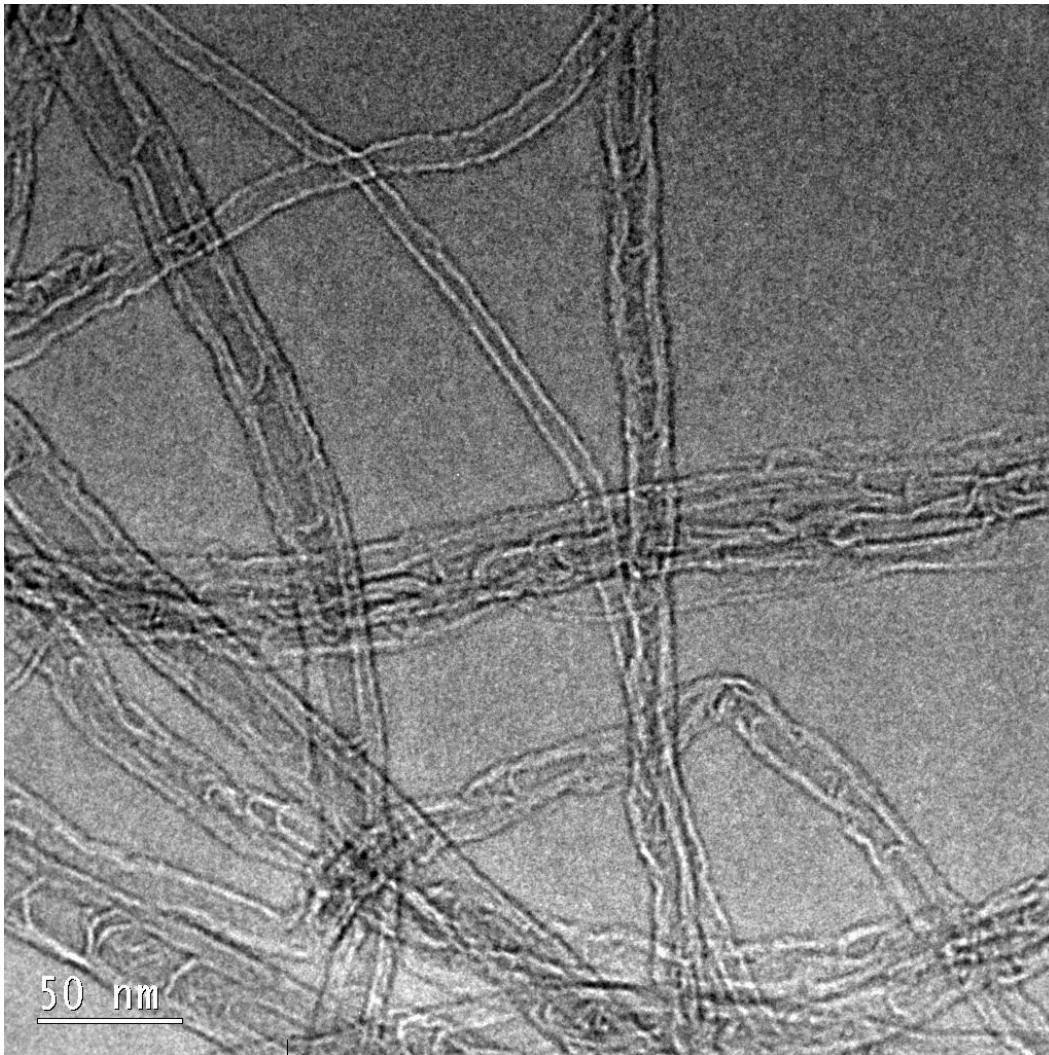


Figura 5.8. Imagem de MET dos filmes de nanotubos de carbono alinhado crescidos com espessura de catalisador de 2nm e temperatura de 700°C.

Na figura 5.9 está outra micrografia de microscopia eletrônica de transmissão. Podemos ver que eles também apresentam estruturas do tipo *bamboo-like* e não apresentam aglomerados (*bundles*). Nesta imagem mais detalhada, podemos verificar que também não aparecem as partículas do metal catalisador e que, de um modo geral, os tubos estão com suas extremidades livres. Comparando as escalas de dimensão nas figuras 5.8 e 5.9, fica clara a influência da espessura dos filmes catalisadores, e por conseqüência, do tamanho das partículas catalisadoras no diâmetro dos nanotubos de paredes múltiplas crescidos por PE-CVD.

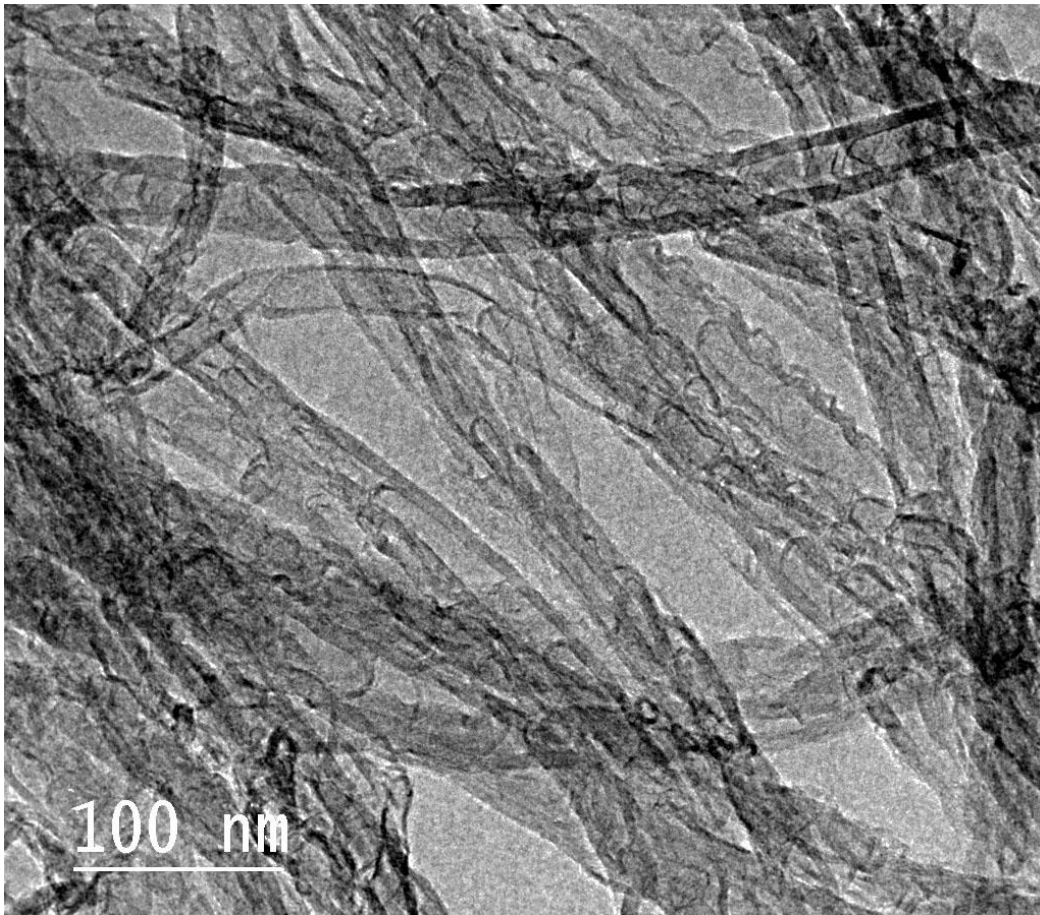


Figura 5.9. Imagem de MET dos filmes de nanotubos de carbono alinhado, crescidos com espessura de catalisador de 2nm e temperatura de 700°C.

A figura 5.10 mostra uma imagem em alta resolução de um dos nanotubos. Podemos ver os planos atômicos das paredes do nanotubo, desta maneira verificamos o caráter multicamadas desses nanotubos ao revelarmos os planos cristalinos das paredes.

Na figura 5.11 outra imagem de alta resolução mostra o topo de alguns nanotubos. Nos dois casos podemos observar pouco mais de uma dezena de camadas concêntricas.

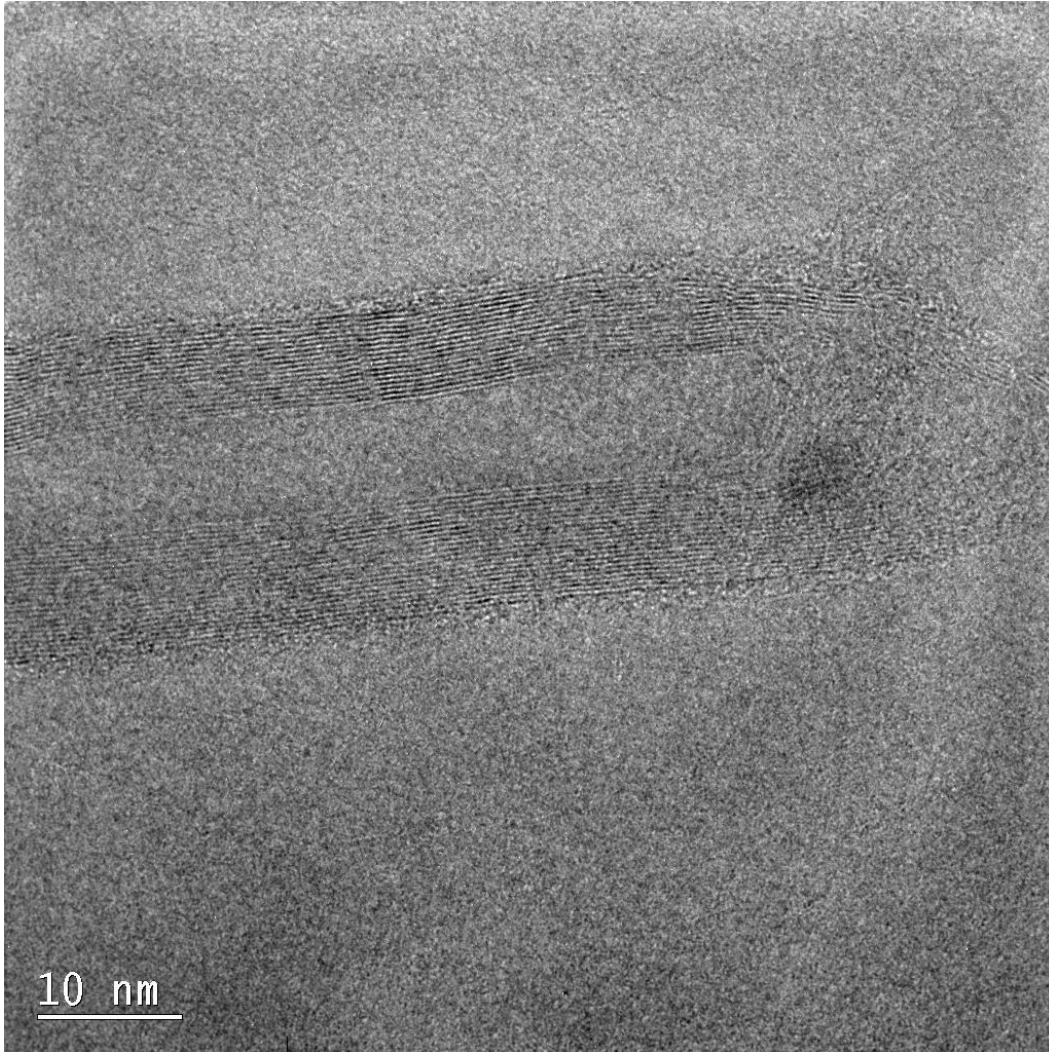


Figura 5.10. Imagem de MET de alta resolução, onde pode-se verificar o aspecto multicamadas dos nanotubos de carbono crescidos com PECVD. No caso, os parâmetros variáveis utilizados foram espessura de catalisador de 2nm e temperatura de 700°C.

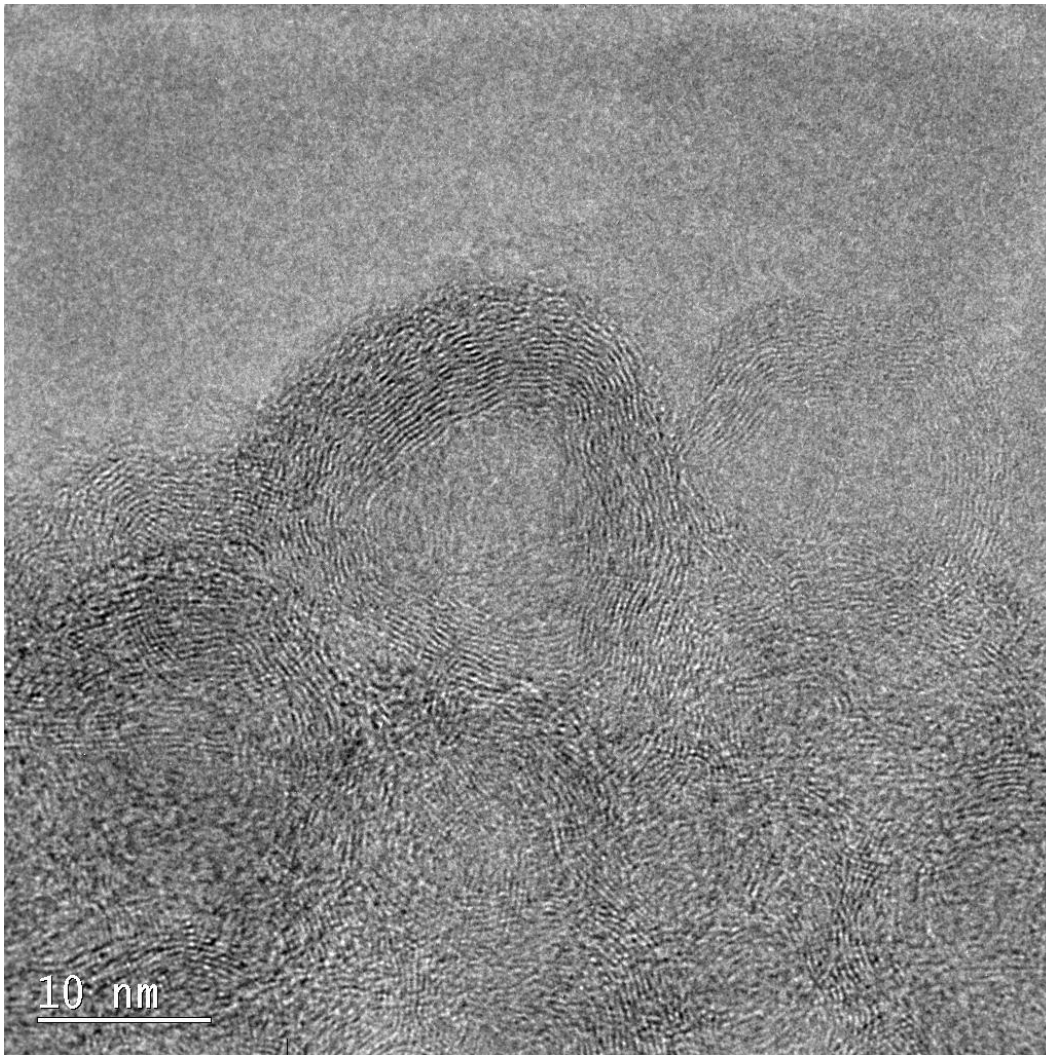


Figura 5.11. Imagem de MET de MWNT vistos de topo com alta resolução.

A partir dos dados obtidos pela análise da morfologia dos filmes de nanotubos de carbono, os sensores de gás utilizados para análise de resistência elétrica serão produzidos a partir destes parâmetros que se revelaram otimizados para o sistema PE-CVD montado no Laboratório Van de Graaff, e que são:

- Pressão de base da câmara de deposição: $4\sim 6 \times 10^{-3}\text{Pa}$;
- Pressão de crescimento: 250~600Pa;
- Fluxo de NH_3 : 200sccm;
- Fluxo de C_2H_2 : 54sccm;
- Tempo de oxirredução do filme de Ni: 5min;
- Tempo de crescimento dos NTC: 10min;
- Potência de plasma: 200W.

- Espessura do filme catalisador de Ni: 2nm;
- Temperatura crescimento: 700°C.
- Tensão dc de polarização: -600V.

5.2

Medidas de resistência elétrica

Inicialmente os dispositivos sensores de gás feitos a partir de filmes de nanotubos de carbono foram expostos a atmosferas contendo vapores de gasolina e etanol. No primeiro ensaio, eles são expostos à temperatura e pressão ambiente. Em um segundo ensaio, os sensores foram colocados na câmara, construída no Lab. Van de Graaff, com a finalidade de se obter controle sobre a atmosfera de gases. Nesse caso, também CO₂ foi utilizado para alguns ensaios.

5.2.1

Medidas de resistência elétrica à pressão ambiente

O ensaio consiste em se expor os sensores à base de filmes de nanotubos de carbono a atmosferas contendo vapores de gasolina ou etanol e ao ar em ciclos determinados alternadamente.

Foram utilizados ciclos vapor/ar de 4 minutos. Medindo a resistência com o multímetro de precisão obteve-se a curva mostrada na figura 5.12. Ela mostra alguns ciclos da medida da resistência (linha preta) e indica em quais dos intervalos o dispositivo sensor foi submetido aos vapores de gasolina e ao ar alternadamente. Também se mostra a taxa de variação (linha vermelha) da resistência elétrica. Como é bem sabido (Mahar, 2007; Snow, 2006) o mecanismo de transporte em nanotubos é do tipo-p, por buracos, devido à adsorção de moléculas de oxigênio à superfície. Em alguns casos os contatos também podem contribuir para esse cenário.

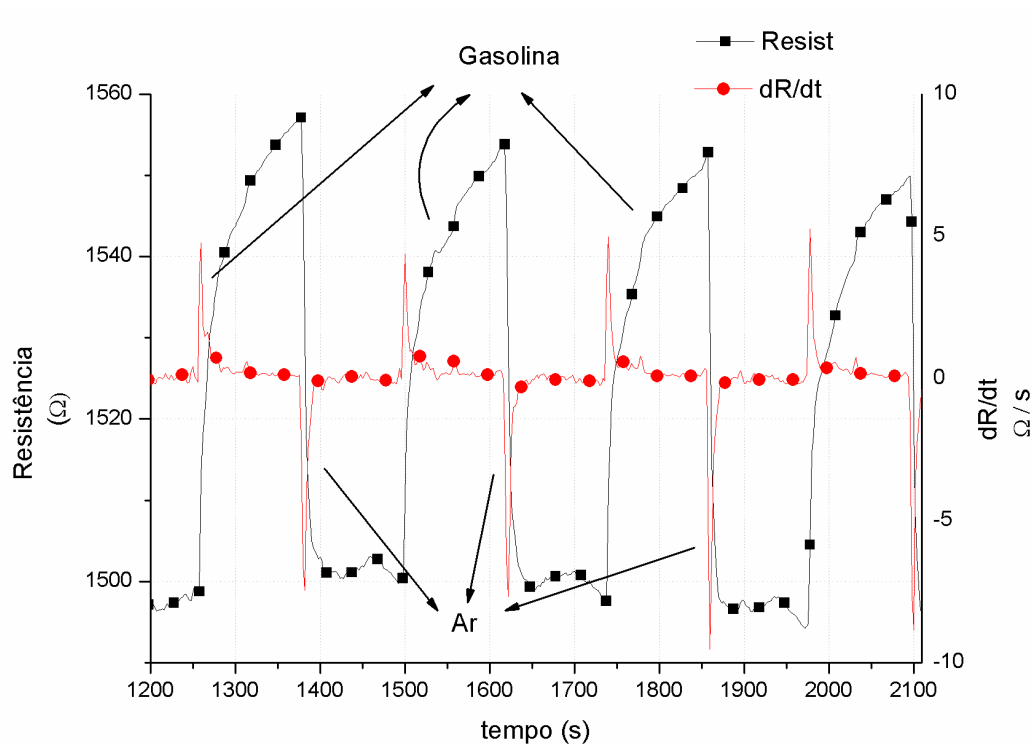


Figura 5.12 Em preto a curva $R \times t$ e em vermelho a curva $dR/dt \times t$ do comportamento elétrico dos sensores de nanotubos expostos a atmosferas contendo vapores de gasolina à pressão e temperatura ambiente com ciclos de 4 minutos.

Durante um intervalo de tempo, o período dos ciclos foi diminuído para 40 segundos, ou seja, 20 segundos ao vapor e 20 segundos ao ar. A curva do comportamento da resistência é mostrada na figura 5.13. O comportamento da resistência (linha preta) é o mesmo que nos ciclos de maior período, assim como a sua derivada temporal também não difere do comportamento anterior.

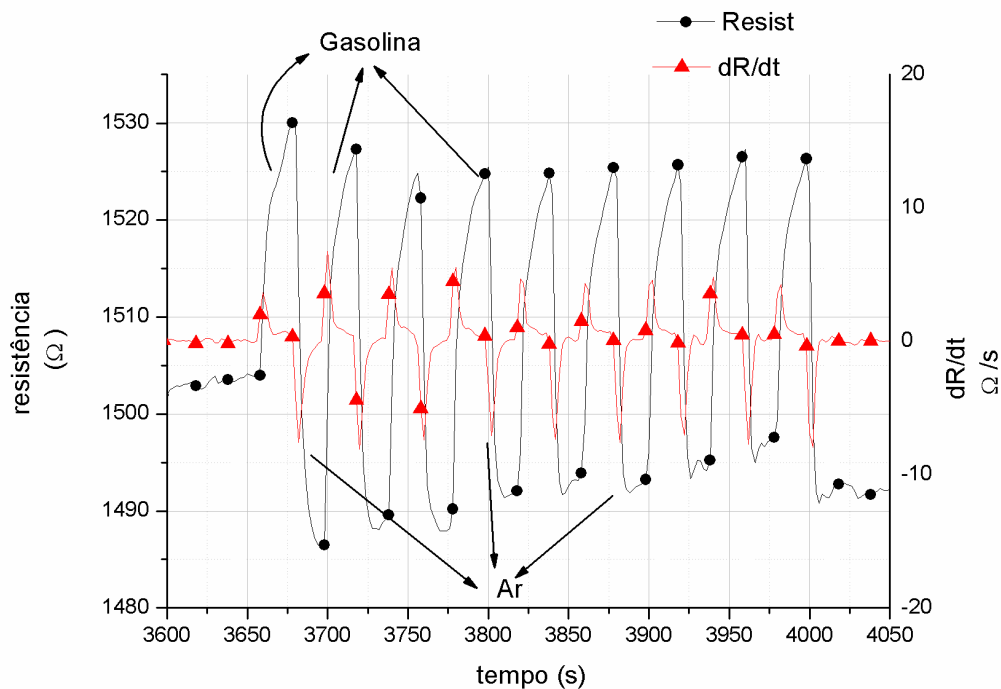


Figura 5.13 Em preto a curva $R \times t$ e em vermelho a curva $dR/dt \times t$ do comportamento elétrico dos sensores de nanotubos expostos a atmosferas contendo vapores de gasolina a pressão e temperatura ambiente com ciclos de 40s.

O mesmo ensaio foi repetido com vapores de etanol. O comportamento da resistência elétrica é mostrada nas figuras 5.14, ciclos de 4 minutos e figura 5.15, ciclos de 40 segundos. Novamente podemos ver que os ciclos vapor/ar não mostraram substancialmente alteração no comportamento das curvas. Em todos os casos, o efeito de memória do ciclo anterior parece ser muito pequeno. Os tempos de resposta, entretanto, são bastante elevados e, mesmo no caso dos ciclos de 4 minutos, o valor da resposta da variação da resistência à exposição ao vapor alcança um valor de saturação.

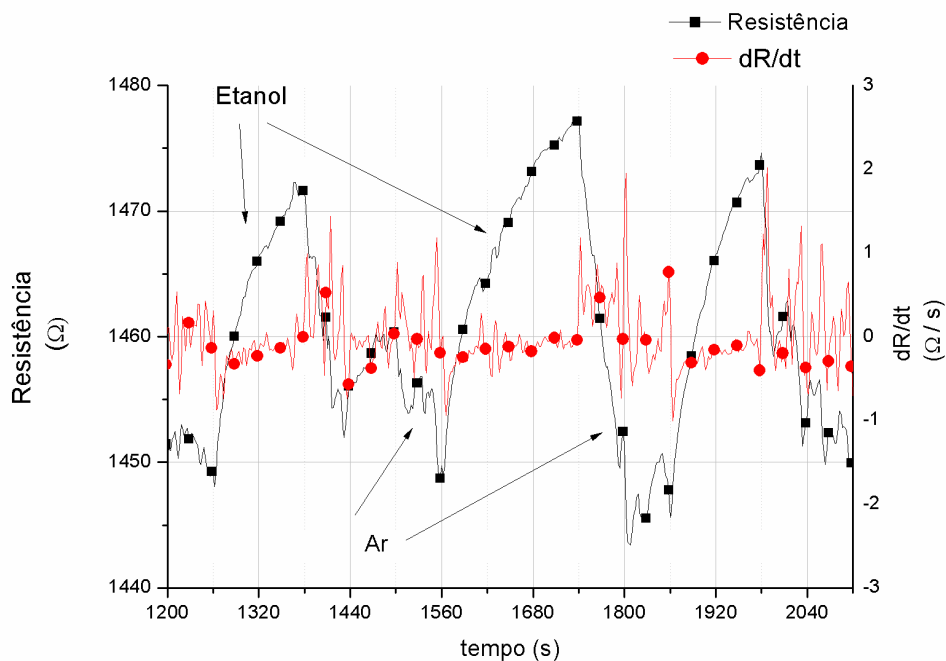


Figura 5.14. Em preto a curva $R \times t$ e em vermelho a curva $dR/dt \times t$ do comportamento elétrico dos sensores de nanotubos expostos a atmosferas contendo vapores de etanol a pressão e temperaturas ambiente com ciclos de 4 minutos.

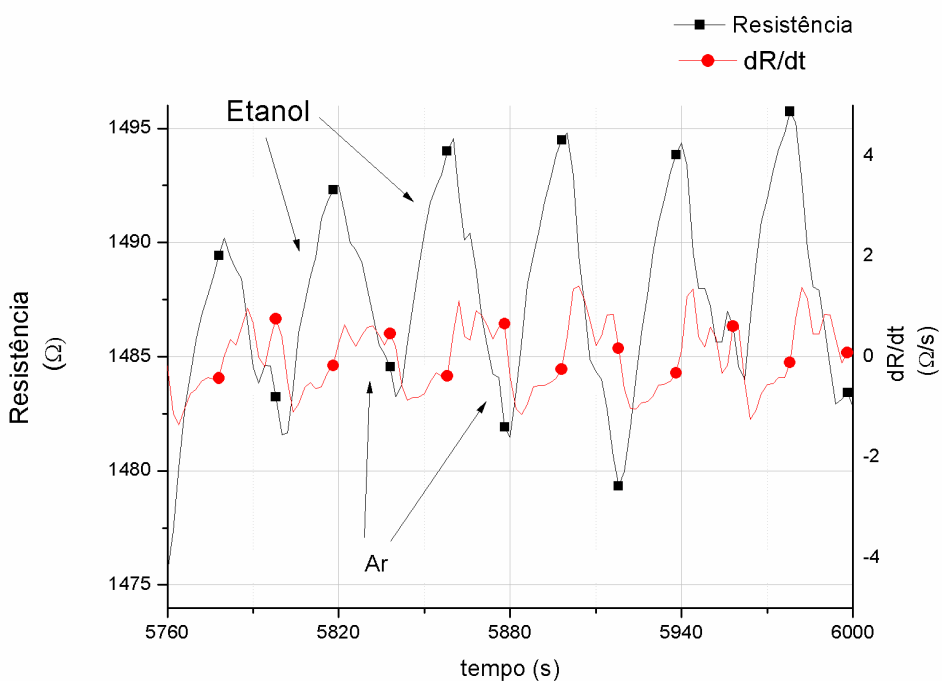


Figura 5.15. Em preto a curva $R \times t$ e em vermelho a curva $dR/dt \times t$ do comportamento elétrico dos sensores de nanotubos expostos a atmosferas contendo vapores de etanol a pressão e temperaturas ambiente com ciclos de 20 segundos.

5.2.2

Medidas de resistência elétrica em ambiente controlado

Neste segundo ensaio, utilizou-se a câmara construída no Laboratório Van de Graaff descrita no capítulo anterior.

O ensaio consiste em expor os sensores de gás a atmosferas compostas pela mistura de gás inerte, no caso N_2 , e de vapores de solventes. A utilização de uma atmosfera base de N_2 deve-se a evitar flutuações muito grandes na pressão da câmara.

O solvente foi colocado em um recipiente fechado, este recipiente então era aquecido de forma que o solvente entrasse em ebulição. Os vapores são injetados, através do misturador de gás, na câmara e regulados pelo controlador de fluxo de massa.

As condições da atmosfera durante os ciclos de N_2 e mistura de N_2 /gasolina ou N_2 /etanol são:

- Pressão de base: $4\sim 6 \times 10^{-3}$ Pa;
- Pressão de medida: 100 Pa;
- Fluxo de N_2 : 20 sccm;
- Fluxo de N_2 / vapor de gasolina: 12 sccm / 8 sccm;
- Fluxo de N_2 / vapor de etanol: 16 sccm / 9 sccm.

Como no ensaio anterior, foram medidos ciclos com períodos diferentes. Na primeira medida se utilizou ciclos de 4 minutos e na segunda, ciclos de 40 segundos.

A figura 5.16 mostra os resultados para vapores de gasolina com ciclos de período de 4 minutos e na figura 5.17 ciclos de 40 segundos.

Nas figuras 5.18 e 5.19, mostram-se os resultados para vapores de etanol com ciclos de 4 minutos e 20 segundos, respectivamente.

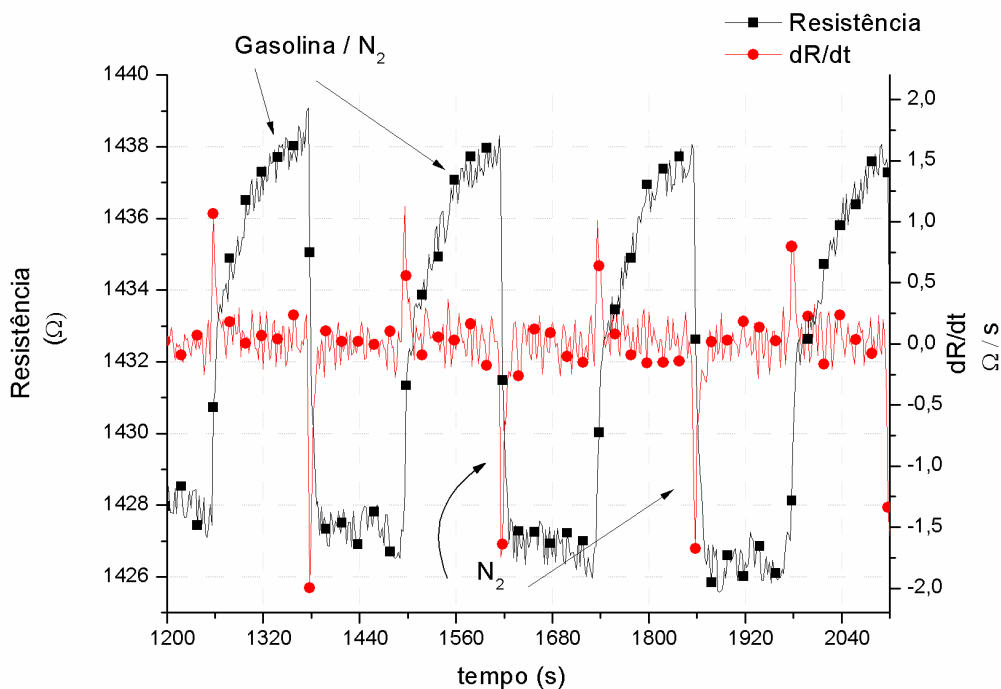


Figura 5.16. Em preto a curva $R \times t$ e em vermelho a curva $dR/dt \times t$ do comportamento elétrico dos sensores de nanotubos expostos a atmosfera controlada na câmara de medidas contendo vapor de etanol a pressão e temperatura ambiente com ciclos de 4 minutos.

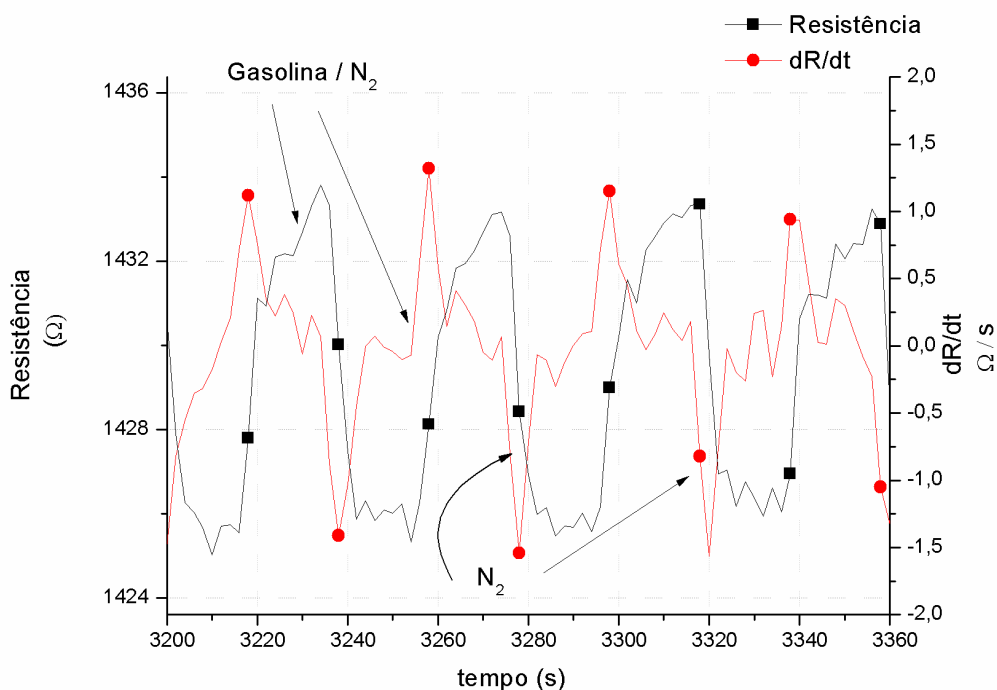


Figura 5.17. Em preto a curva $R \times t$ e em vermelho a curva $dR/dt \times t$ do comportamento elétrico dos sensores de nanotubos expostos a atmosfera controlada na câmara de medidas contendo vapor de etanol a pressão e temperatura ambiente com ciclos de 40 segundos.

Comparando os pares de figuras 5.12-5.13 e 5.14-5.15 com as figuras 5.16-5.17 e 5.18-5.19, respectivamente, em geral, o comportamento dos sensores em atmosfera controlada reproduz os resultados obtidos nos ensaios em meio ambiente. Notamos que no segundo tipo, como há uma quantidade menor de vapor de gasolina/álcool na mistura, a amplitude de variação da resistência elétrica é menor.

Foi medida a resistência elétrica dos sensores após 24h, e elas apresentavam o mesmo valor apresentado no final das medidas de resistência, não mais voltando ao valor de resistência antes de expostos a vapores. A tabela abaixo mostra o valor da resistência após as medidas e o valor normalizado em relação a resistência do dispositivo antes de exposto às atmosferas.

	Vapor Ambiente	Gasolina Atmosfera	Etanol Atmosfera	Gasolina Câmara	Etanol Câmara
Resistência	Final	1490	1442	1426	1417
(Ω)	Normalizada	1,06	1,019	1,003	1,002

Tabela 5.2 Valores de resistência inicial e final dos dispositivos utilizados.

Estes sensores puderam exibir significativos aumentos na resistência quando expostos a vapores específicos de solventes. Em particular, notou-se que os sensores eram muito sensíveis a atmosferas de vapores de gasolina e a álcool. Notou-se também que quando o sensor era afastado do vapor recuperava parcialmente sua resistência inicial. De fato, após a exposição inicial, o novo valor de resistência ficou com valores mais altos, 1,4 vezes o valor original; ao passo que depois de algumas horas de exposição ao ar, a resistência não indicou qualquer variação.

Em geral estes sensores exibem desempenho bom em termos de tempo de resposta e sensibilidade na resistência global. O filme sensor mostrou uma resposta rápida, alcançando um estado saturado rapidamente.

Estes sensores se mostraram mais eficientes para gasolina do que para etanol. No caso do etanol, pode haver interações fortes entre os locais do tipo

piridina e as moléculas com o grupo OH. Cálculos teóricos feitos por Villalpanda-Páez mostram que a energia de ligação entre molécula com o grupo OH e átomos fora das ligações tipo piridina, é maior ($\Delta E = 1,97\text{eV}$). Isso é atribuído ao comportamento mais eletronegativo do nitrogênio, responsável pela diminuição do custo energético de ligação quando esta é absorvida. Quando a molécula de álcool é na superfície dos nanotubos de carbono indica uma clara diminuição no nível de Fermi, responsável pela resistência mais alta.

A irreversibilidade da resistência depois de 24 horas, indicando que estas moléculas ligaram à superfície do tubo, especialmente nas regiões contendo átomos de N ligados com configuração piridínica. Em geral, observaram-se aumentos permanentes de resistências em torno de 2% nos sensores de nanotubos de carbono e a maioria dos sensores se comportou de maneira semelhante, indicando um grande potencial de aplicação dada a sua reprodutibilidade.

Notou-se que os tempos de resposta era curto (décimo de segundo) e alcançou um fixo declare em menos de 3 s, como mostrado na figura 5.15. Esta rapidez também é mostrada pela taxa de variação da resistência mostrado nos gráficos $dR \times dt$. Isto é um indicativo do grande potencial que estes sensores baseados em filmes de nanotubos são capazes de alcançar. Nossos resultados também indicam isso. Resultados semelhantes foram observados em nanotubos de carbono de paredes simples sem dopagem de N_2 (Zhao, 2002).

A figura 5.20. está mostrada a resposta do sensor para ciclos de atmosfera de N_2 e N_2/CO_2 . Temos um aumento de valores de aproximadamente 6% com a troca de mistura de gases, de 0% de CO_2 para 50% de CO_2 . A mudança na magnitude da resistência elétrica, dentro de uma margem de erro de 5% entre o menor valor de pico e o maior valor de pico. Esta característica é desejada pra a reprodutibilidade de medidas. Nota-se que a resistência elétrica do dispositivo é mais baixa quando exposto somente a atmosfera de N_2 . A resposta do sensor quando se injeta CO_2 é rápida. Em ciclos de 40 segundos, a resposta é de milissegundos e atinge-se saturação em 2-3 segundos. Pode-se ver esta reação a mudança da composição da atmosfera pela taxa de variação temporal da resistência (dR / dt) mostrada nas figuras 5.20

A mudança na condutividade pode ser atribuída à absorção da molécula de CO_2 na superfície do nanotubo. O CO_2 possui dois pares de elétrons em uma ligação do tipo $\text{C}=\text{O}$, por isso tem capacidade de absorção mais alta comparada com o N_2 , uma molécula diatômica inerte e que somente reage com o grafite a altas temperaturas (Sumanasekera, 2000). O CO_2 injeta elétron, reduzindo o número de buracos, diminuindo o nível da energia de Fermi e conseqüentemente a condutividade. Reciprocamente, a resistência é mais baixa quando o sensor é exposto a N_2 , não sendo reativo, não variando a energia de Fermi.

Um aspecto interessante é o fato do sensor após a retirada dos gases e feita a evacuação da câmara, a resistência inicial foi recuperada rapidamente, isso indica que o CO_2 não reage irreversivelmente com os nanotubos que é mostrado pela curva da figura 5.21.

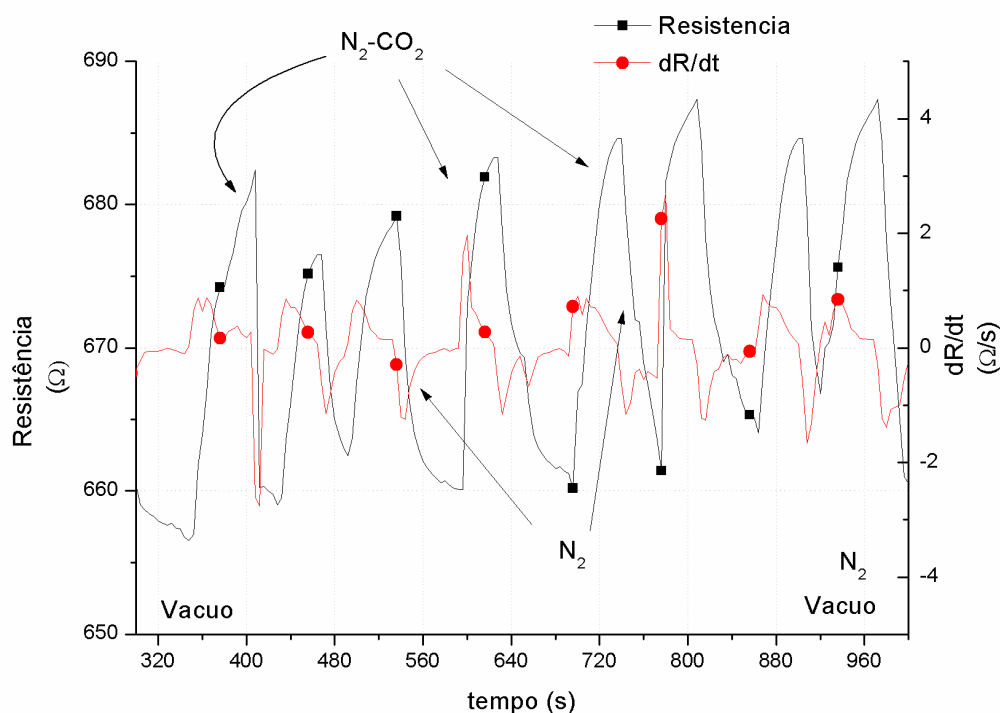


Figura 5.20 Em preto a curva $R \times t$ e em vermelho a curva $dR/dt \times t$ do comportamento elétrico dos sensores de nanotubos expostos a atmosferas controladas de N_2 e N_2/CO_2 com ciclos de 80 segundos.

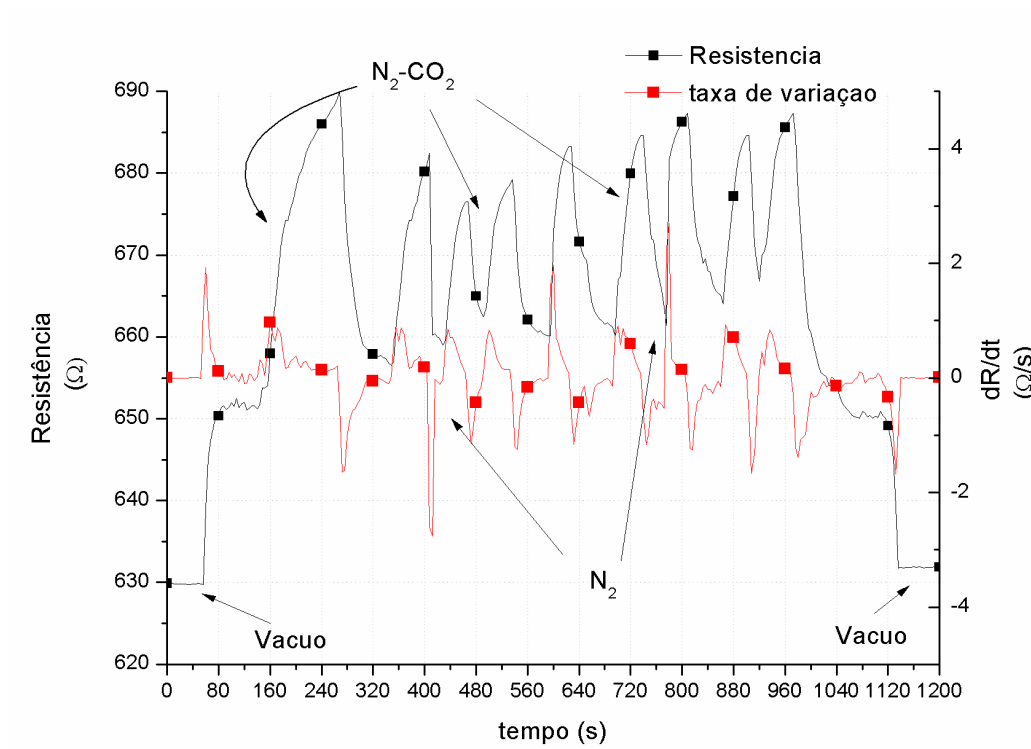


Figura 5.21 Em preto a curva $R \times t$ e em vermelho a curva $dR/dt \times t$ do comportamento elétrico dos sensores de nanotubos expostos a atmosferas controladas de N_2 e N_2/CO_2 com ciclos de 80 segundos.