



Cristiano Sabóia Camacho

**Produção por plasma de nanotubos alinhados e sua
aplicação em sensores de gases**

Tese de Doutorado

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

Orientador: Fernando Lázaro Freire Junior

Rio de Janeiro,

Dezembro de 2008



Cristiano Sabóia Camacho

**Produção por plasma de nanotubos alinhados
e sua aplicação em sensores de gases**

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

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

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

Prof. Dante Ferreira Franceschini Filho
UFF

Profa. Carla Veríssimo
UNICAMP

Prof. Evaldo José Corat
INPE

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 5 de Dezembro de 2008.

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

Cristiano Sabóia Camacho

Graduou-se em Licenciatura em Física na UFPEL (Universidade Federal de Pelotas) em 1999. Obteve o título de Mestre em Física na UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul) em 2002.

Ficha Catalográfica

Camacho, Cristiano Sabóia

Produção por plasma de nanotubos alinhados e sua aplicação em sensores de gases / Cristiano Sabóia Camacho ; orientador: Fernando Lázaro Freire Junior. – 2009.

100 f. : il. (color.) ; 30 cm

Tese (Doutorado em Física)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Nanotubos de carbono. 3. Sensores de gás. 4. Carbono. I. Freire Junior, Fernando Lázaro. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

Agradecimentos

Ao meu orientador Professor Fernando Lázaro Freire Jr. pelo estímulo e parceria para a realização deste trabalho.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

A meus colegas e amigos do Laboratório Van de Graaff, Marcelo, Dunieskis, Renato e Henrique pela paciência e apoio.

Aos funcionários dos VDG, Sergio, Edson, Nilton e Cássia pelo apoio para a realização deste trabalho.

A Carlos Augusto pelo apoio na confecção e montagem dos equipamentos.

Aos professores que participaram da Comissão examinadora.

Aos professores e demais funcionários do Departamento de Física.

Aos professores e funcionários do IME, em especial ao Major André Pinto e a Joel dos Santos.

Aos funcionários do LNLS, em especial a Jefferson Bettini, Paulo Cesar Silva, Sidnei Ramis de Araujo e Conrado Moreira Afonso.

À minha noiva Bárbara Maia das Neves.

Resumo

Camacho, Cristiano Saboia; Freire Jr., Fernando Lázaro. **Produção por plasma de nanotubos alinhados e sua aplicação em sensores de gases.** Rio de Janeiro, 2005, 100p. Tese de Doutorado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nesse trabalho foram crescidos nanotubos de carbono de paredes múltiplas dopados com nitrogênio utilizando a técnica de crescimento químico na fase vapor assistida por plasma (PE-CVD). Os nanotubos foram crescidos em plasma de e utilizando uma mistura de acetileno e amônia como atmosfera precursora. O catalisador utilizado foram nanopartículas de níquel formadas a partir do tratamento térmico de filmes ultrafinos de níquel depositados em substratos de óxido de silício. A espessura desses filmes foi medida cuidadosamente utilizando a técnica de espalhamento Rutherford (RBS) e se revelou um parâmetro importante para o crescimento dos nanotubos que ocorria para temperaturas de 700°C. Os nanotubos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Os resultados mostram que os nanotubos obtidos têm uma distribuição muito homogênea tanto de diâmetro como de comprimento. A qualidade dos tubos foi investigada por espectroscopia Raman. Os nanotubos também foram crescidos diretamente sobre circuitos interdigitados preparados no Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados a partir da deposição filmes de titânio com máscaras apropriadas. Esses circuitos foram posteriormente expostos ao vapor de gasolina, etanol e a alguns gases em uma câmara construída especialmente para esse fim e equipada com controladores de fluxo e analisador de gás residual. Medidas de resistividade elétrica foram feitas durante a exposição dos nanotubos aos gases e mostraram que nanotubos alinhados preparados por PE-CDV podem ser usados como material ativo em sensores de gás.

Palavras-chave

Nanotubos de carbono; Sensores de gás; carbono

Abstract

Camacho, Cristiano Saboia; Freire Jr., Fernando Lázaro. **Produção por plasma de nanotubos alinhados e sua aplicação em sensores de gases.** Rio de Janeiro, 2005, 100p. PhD Thesis – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work, multiple wall carbon nanotubes doped with nitrogen were grown using the technique of chemical growth in a plasma enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD). The nanotubes were grown in dc plasma and using an acetylene and ammonia mixture as a precursory atmosphere. The employed catalyst were nickel nanoparticles formed from the thermal treatment of ultra thin nickel films deposited in oxide and silicon substratus. The thickness of these films was carefully measured using the Rutherford backscattering spectrometry (RBS) and it proved to be an important parameter for the growth of nanotubes at temperatures of 700°C. The nanotubes were characterized by scanning and transmission electronic microscopy (SEM and TEM). The results showed that the obtained nanotubes have a highly homogeneous distribution both in diameter as in length. The quality of the tubes was investigated by Raman spectroscopy. The nanotubes were also directly grown on interdigitate circuits prepared in the Laboratory of Protective Revetment and Nanostructured Materials from the deposition of titanium with appropriate masks. The circuits were later exposed to gasoline and ethanol vapors and also to some gases in a chamber specially built for this purpose and equipped with flux controllers and residual gas analysts. Measures of electric resistance were performed during the exposition of the nanotubes to the gases and they showed that aligned nanotubes prepared by PE-CVD may be used as active material in gas sensors.

Keywords

Carbon nanotubos; Gas sensor; Carbon

Sumário

1. Introdução	9
2. Estrutura e propriedades dos nanotubos de carbono	11
2.1. Materiais à base de carbono	11
2.2. Estrutura geométrica dos nanotubos de carbono de parede única	11
2.3. Célula unitária do nanotubo	14
2.4. Estrutura eletrônica do grafeno	15
2.5. Propriedades dos nanotubos de carbono	18
2.6. Morfologia dos nanotubos de parede múltipla (MNTC)	21
2.7. Modificação das propriedades dos NTC	21
2.8. Dopagem substitucional	24
2.9. Deposição química na fase vapor, do inglês Chemical Vapor Deposition (CVD)	26
2.9.1. CVD térmico e CVD térmico catalítico	26
2.9.2. Mecanismos de deposição química na fase vapor térmico catalítico C-TCVD	27
2.9.3. Alinhamento vertical	30
2.9.4. Deposição química na fase vapor assistida por plasma em campo elétrico Constante (DC-PCVD)	30
2.9.5. O processo básico de crescimento de nanotubos alinhados (NTCA) por DC-PECVD	31
2.9.6. Alinhamento vertical por indução elétrica	34
3. Técnicas Experimentais de caracterização	36
3.1. Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	36
3.2. Análise por microscopia eletrônica de varredura	37
3.2.1. Obtenção do sinal	37
3.2.2. Formação da imagem	40
3.3. Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET)	42
3.4. Análise por espectroscopia Raman	44
3.4.1. O espectro Raman	45

4. Metodologia de preparação das amostras	48
4.1. Deposição dos filmes de Ti e Ni	48
4.2. Construção da câmara para crescimento de nanotubos de carbono alinhados	58
4.3. Sistema de medição de resistência elétrica	66
5. Apresentação e discussão dos resultados	70
5.1. Análise morfológica dos filmes de nanotubos de carbono	70
5.2. Medidas de resistência elétrica	82
5.2.1. Medidas de resistência elétrica à pressão ambiente	82
5.2.2. Medidas de resistência elétrica em ambiente controlado	86
6. Conclusão	93
7. Referências Bibliográficas	95