

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

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

Luiz Henrique Acauan

Dissertação para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2010

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

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

Luiz Henrique Acauan

Engenheiro de Materiais

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2010

Esse trabalho foi julgado adequado como Dissertação de Mestrado em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovado em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Annelise Kopp Alves

Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño

Prof. Dr. André Zimmer

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

*Este trabalho eu dedico aos meus verdadeiros amigos,
os quais posso contar em toda e qualquer situação.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de registrar meus sinceros agradecimentos ao professor Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann pela orientação neste trabalho.

Aos colegas de pós-graduação do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) pelo auxílio prestado, bem como por suas sugestões e observações valiosas. Em especial, ao MSc. Antonio Takimi por sempre estar à disposição para esclarecer e ajudar no meu trabalho de alguma forma, ao MSc. Fernando M. Machado pela amizade e pela enorme paciência ao me ajudar, sempre dando dicas e conselhos, ao professor Henri Boudinov, pelo preparo dos *wafer* de Si, e aos professores Felipe Berutti e Eduardo Cerreta Moreira que, juntamente com Yara Pires Dias, foram fundamentais para a obtenção das análises Raman.

Agradeço ainda ao bolsista de Iniciação Científica Rafael Hubert Silva pela ajuda indispensável para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço muito ao mestrando Andrei Locatelli por discussões sempre pertinentes ao trabalho, além é claro, de sua grande amizade.

Registro também meu agradecimento aos inúmeros laboratórios da UFRGS os quais foram utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho, principalmente ao Centro de Microscopia Eletrônica e ao Laboratório de Conformação Nanométrica.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo apoio e investimento durante esse período. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo aporte financeiro cedido para a realização desta dissertação de Mestrado Acadêmico.

E por fim, a minha família e a todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XIII
RESUMO	XV
ABSTRACT.....	XVI
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS.....	20
2.1. Objetivos Específicos	20
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	21
4. REVISÃO DA LITERATURA	22
4.1. O Carbono e seus alótropos.....	22
4.2. Nanotubos de Carbono	24
4.3. Propriedades dos NTC's	27
4.3.1. Propriedades Mecânicas.....	27
4.3.2. Propriedades Eletrônicas	28
4.3.3. Propriedades Eletromecânicas	28
4.3.4. Propriedades Físico-Químicas	29
4.3.5. Propriedades Térmicas	29
4.4. Síntese de NTC	30
4.4.1. Métodos a Altas Temperaturas	30
4.4.2. CCVD	31
4.4.2.1. CCVD de NTC's sobre substratos/catalisadores em pó	35
4.4.2.2. CCVD de NTC's sobre substratos planos	36
4.4.2.3. CCVD de NTC's sem substrato	39
4.5. Métodos de Caracterização	41
4.5.1. Espectroscopia Raman	41
4.5.2. Microscopia eletrônica	44
4.5.3. Análises Termogravimétrica e Termodiferencial	45
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	46
5.1. Equipamentos e materiais:.....	46
5.2. Preparação das amostras	50
5.3. Síntese dos NTC:.....	50
5.4. Caracterização dos NTC's	52

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
6.1. Síntese das nanopartículas	55
6.2. Morfologia das florestas	56
6.3. Defeitos e presença de Carbono Amorfo	59
6.4. Características dos NTC (Número de paredes e diâmetro)	62
7. CONCLUSÕES	66
8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	68
REFERÊNCIAS.....	70

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - NÚMERO DE PUBLICAÇÕES SOBRE NTC'S DE 1990 A 2009. DADO COLETADO DE <i>SCIENCE CITATION INDEX (ISI)</i>	17
FIGURA 1.2 - A) ESQUEMATIZAÇÃO DO SENSOR UTILIZANDO UMA MEMBRANA DE NTC [20]; B) MEMBRANA DE NTC'S DEPOSITADA ENTRE DOIS ELETRODOS	19
FIGURA 4.1 - SEIS ALÓTROPOS DO CARBONO: A) DIAMANTE, B) GRAFITE, C) GRAFENO, D) CARBONO AMORFO, E) FULERENO C ₆₀ (<i>BUCKMINSTERFULLERENE</i> OU <i>BUCKYBALL</i>), F) SWNT OU <i>BUCKYTUBE</i> . EDITADO DE [26]	23
FIGURA 4.2 - A) <i>NANO-ONIONS</i> [29], B) <i>NANOHORS</i> [30], C) <i>NANOBUDS</i> (EDITADO DE [31]) E D) NANOTORÓIDES.....	24
FIGURA 4.3 - CONSTRUÇÃO DE NTC'S PELA ADIÇÃO DE UM PLANO DE GRAFENO ENROLADO COM DUAS METADES DE FULERENOS NOS EXTREMOS [34].	25
FIGURA 4.4 - (A) UM MWNT COM CINCO PAREDES "ARMCHAIR" (5,5) , (10,10), (15,15), (20,20) E (25,25). (B) EXEMPLO DE <i>BUNDLES</i> COM CINCO SWNTs (10,10).....	25
FIGURA 4.5 - A) DIAGRAMA ESQUEMÁTICO MOSTRANDO COMO UMA LÂMINA OU FOLHA DE GRAFENO HEXAGONAL É ENROLADA PARA FORMAR UM NANOTUBO [9]; B) TIPOS DE NANOTUBOS DE CARBONO QUANTO À QUIRALIDADE [39].	26
FIGURA 4.6 - A) OS TRÊS TIPOS DE SWNTs POSSÍVEIS EM RELAÇÃO AO ÂNGULO QUIRAL. B) POSSÍVEIS VETORES DE UM NTC'S DEFINIDOS PELO PAR DE ÍNDICES (N,M). ADAPTADO DE [21].	27
FIGURA 4.7 – IMAGEM MEV DE UM ENSAIO DE TRAÇÃO ENTRE DUAS PONTAS AFM [4].	28
FIGURA 4.8 – DEFLEXÃO REVERSÍVEL DE UM NTC INDUZIDO POR UM CAMPO ELÉTRICO [61].	29
FIGURA 4.9 – REPRESENTAÇÃO DOS FORNOS PARA A) ABLAÇÃO A LASER E B) DESCARGA POR ARCO ELÉTRICO.	31
FIGURA 4.10 – ILUSTRAÇÃO DE UM FORNO PARA CCVD.	31
FIGURA 4.11 – A) ILUSTRAÇÃO DOS PROCESSOS PRESENTES DURANTE A DECOMPOSIÇÃO GÁS PRECURSOR NO CATALISADOR [76]. NESTE EXEMPLO, O PRECURSOR É ETILENO	

SIMBOLIZADO POR • (PARA O CARBONO) E ◦ (PARA O HIDROGÊNIO); B) GRADIENTES DE TEMPERATURAS NA NANOPARTÍCULA [77].	33
FIGURA 4.12 - REPRESENTAÇÃO DE UM <i>CLUSTER</i> 2D NA SUPERFÍCIE METAL/CARBONO DE UMA NP [80].	34
FIGURA 4.13 - IMAGENS MEV DE NTC (E PARTÍCULAS DE FE–MO/MGO) PRODUZIDOS COM GÁS NATURAL COMO PRECURSOR E A) AR OU B) H ₂ COMO GÁS CARREGADOR [87].	36
FIGURA 4.14 – REPRESENTAÇÃO DO A) FILME DE METAL CATALISADOR E DAS B) NANOPARTÍCULAS EM FORMATO DE CALOTA ($\theta < 90^\circ$). EDITADO DE [88].	37
FIGURA 4.15 – DISTRIBUIÇÃO DOS DIÂMETROS E NÚMERO DE PAREDES DE FLORESTAS CRESCIDAS A PARTIR DE FILMES DE A) 0,2 NM, B) 3,2 NM E C) 5,0 NM.	37
FIGURA 4.16 – A) IMAGENS MEV DE FLORESTAS DE NTC [16]. B) NTC “SÚPER ALINHADOS” PELO MÉTODO DE CVD ASSISTIDO POR ÁGUA [100]. C) ÂNGULO DE CONTATO DE GOTAS D’ÁGUA (HIDROFOBICIDADE) DE DIFERENTES FLORESTAS CONTROLADAS PELA ESPESSURA DO FILME CATALISADOR [75].	38
FIGURA 4.17 - A) IMAGENS DE “NANOBAMAS” FEITOS POR LITOGRAFIA DO FILME CATALISADOR [104]; B) FILMES DE NTC, SENDO “PUXADOS” A PARTIR DE FLORESTAS DE NTC [82].	39
FIGURA 4.18 – IMAGENS MEV (ACIMA) DOS BLOCOS DE MWNTs ALINHADOS E IMAGENS MET (ABAIXO) DOS MWNTs. AS SETAS INDICAM A PRESENÇA DAS PARTÍCULAS DE CATALISADOR DENTRO DO NTC’S [105].	40
FIGURA 4.19 – REPRESENTAÇÃO DO EFEITO RAMAN. A) ESPALHAMENTO INELÁSTICO DA LUZ E B) DIFUSÃO RAYLEIGH, DIFUSÃO STOKES E DIFUSÃO ANTI-STOKES.	41
FIGURA 4.20 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS VIBRAÇÕES ATÔMICAS PARA OS MODOS A) RBM E B) BANDA G [110].	42
FIGURA 4.21 – TÍPICOS ESPECTROS RAMAN DE A) SWNT (EDITADO DE [111]) E B) MWNT (EDITADO DE [112]).	42
FIGURA 5.1 - REATOR DE CCVD DE LEITO HORIZONTAL PARA CRESCIMENTO DE NTC’S. (A) BORBULHADOR DE HEXANO; (B) CONTROLADORES DE FLUXO; (C) FORNO ELÉTRICO; (D) PORTA AMOSTRAS PARA O SUBSTRATO DE CRESCIMENTO DE NTC’S; (F) TUBO DE QUARTZO; (G) BORBULHADOR DA SAÍDA DE GASES; (H) SISTEMA DE EXAUSTÃO; (I) ENTRADA DE GASES; (J) SAÍDA DE GASES.	47

FIGURA 5.2 - (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) PAINEL DE CONTROLE MANUAL ONDE A. É O CONTROLADOR DE TEMPERATURA DO FORNO E B O FLUXÔMETRO DIGITAL PARA O FLUXO DE ARGÔNIO EXTERNO; (C) FLUXÔMETROS DIGITAIS.	48
FIGURA 5.3 - GRÁFICO DE RELAÇÕES DE TEMPERATURAS FORNO/TUBO NO AQUECIMENTO E DURANTE A SÍNTESE PARA AS TEMPERATURAS DE 700 °C, 800 °C E 900 °C.	49
FIGURA 5.4 - TELA DO <i>SOFTWARE</i> DE CONTROLE DO CLP.	49
FIGURA 5.5 - FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA EMPREGADA NESTE TRABALHO. AS ETAPAS DA SÍNTESE PROPRIAMENTE DITA ESTÃO REALÇADAS EM AMARELO.	51
FIGURA 6.1 – FLUXOGRAMA DAS ANÁLISES POR CARACTERÍSTICA AVALIADA.	54
FIGURA 6.2 – IMAGENS MEV DAS NP'S DE FERRO FORMADAS À T_S E E_{Fe} DE A) 700°C E 2,3NM; B) 700°C E 1,7NM; C) 700°C E 3,7NM; D) 800°C E 2,3NM; E) 900°C E 2,3NM; RESPECTIVAMENTE. A ESCALA É A MESMA PARA TODAS AS IMAGENS.	55
FIGURA 6.3 - IMAGENS MEV (EM ÂNGULO DE 30°) DE NTC'S PRODUZIDOS A PARTIR DE 2,3NM DE E_{Fe} SOB T_S DE A, B)700°C, C) 800°C E D) 900 °C.....	57
FIGURA 6.4 - IMAGENS MEV (EM ÂNGULO DE 30°) DE NTC'S PRODUZIDOS SOB T_S DE 800°C E E_{Fe} DE A) 1,7NM E B) 3,7NM.	58
FIGURA 6.5 – ESPECTRO RAMAN DOS NTC'S SOBRE O <i>WAFER</i> DE SILÍCIO COM E_{Fe} DE 2,3NM A DIFERENTES T_S E Q_{HEX} . (*) MARCAM OS PICOS DE Si/SiO _x E (+) O DE Fe.....	60
FIGURA 6.6 – ATG DE DUAS AMOSTRAS SOB T_S DE 700°C, E_{Fe} DE 2NM E Q_{HEX} DE 0,2 L/MIN (AZUL LISTRADO) E 0,4 L/MIN (VERMELHO LISTRADO). AS LINHAS CONTÍNUAS MOSTRAM AS DERIVADAS DAS RESPECTIVAS CURVAS.	62
FIGURA 6.7 – BANDA RBM DE NTC PRODUZIDOS À DIFERENTES TEMPERATURAS.....	63
FIGURA 6.8 – IMAGEM MET DE UM MWNT COM 17 PAREDES, 18,8NM DE DIÂMETRO EXTERNO E 6,8 NM INTERNO.	64
FIGURA 6.9 – IMAGENS MET DE NTC E SEUS DIÂMETROS PRODUZIDOS À T_S DE A) 800°C E B) 900°C.....	64
FIGURA 6.10 – IMAGENS MET DE NTC E SEUS DIÂMETROS PRODUZIDOS COM E_{Fe} DE A) 1,7NM E B) 3,7NM.	65

FIGURA 8.1 – FLORESTAS “SÚPER” ALINHADAS, A PARTIR DA ADIÇÃO DE VAPOR D’ÁGUA NA
MISTURA DOS GASES.....68

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – VALORES DE G'/G E G/D PARA DIFERENTES NTC COMERCIAIS <i>AS DEPOSITED</i> , EDITADO DE [115].	44
TABELA 5.1 – ESPESSURAS MEDIDAS POR ELIPSOMETRIA DE FILMES DEPOSITADOS POR <i>SPUTTERING</i>	50
TABELA 6.1 – FLUXO DE HEXANO EM (L/MIN) PARA TODAS AS AMOSTRAS ANALISADAS	54
TABELA 6.2 – VALORES DE D/G E G'/G PARA NTC'S PRODUZIDOS COM Q_{HEX} DE 0,2 L/MIN A DIFERENTES T_S E E_{FE}	61
TABELA 6.3 - VALORES DE D/G E G'/G PARA NTC'S PRODUZIDOS COM Q_{HEX} DE 0,4 L/MIN A DIFERENTES T_S E E_{FE}	61

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

NTC(s) – Nanotubo(s) de carbono

MWNT(s) – Nanotubo(s) de carbono de parede múltipla (*Multiwall carbon Nanotube(s)*)

DWNT(s) – Nanotubo(s) de carbono de parede dupla (*Doublewall carbon Nanotube(s)*)

SWNT(s) – Nanotubo(s) de carbono de parede simples (*Singlewall carbon Nanotube(s)*)

C_h – Vetor de quiralidade

\hat{a}_1 e \hat{a}_2 - Vetores unitários da rede hexagonal da folha de grafeno

θ - Ângulo de quiralidade

CCVD – Deposição química de vapor catalisada (*Catalytic Chemical Vapour Deposition*)

PECVD - Deposição química de vapor catalisada assistida por plasma

mw-PECVD - Deposição química de vapor catalisada assistida por plasma e micro-ondas (*microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition*)

dc-PECVD - Deposição química de vapor catalisada assistida por plasma e corrente contínua (*direct current Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition*)

SCS - Síntese por combustão de solução

ATG/ATD - Análise termogravimétrica e termodiferencial

MO – Microscopia ótica

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

AFM – Microscopia por força atômica (*Atomic Force Microscopy*)

VLS - Vapor-Líquido-sólido

NP(s) – Nanopartícula(s)

E_{Fe} – Espessura do filme de ferro

T_S – Temperatura de síntese

T_f - Ponto de fusão

I - Momento de inércia

Q_{HEX} – Quantidade de hexano

R_{ext} e R_{int} - raio externo e interno de um nanotubo de carbono

RBM - Modo de respiração radial (*Radial Breathing Mode*)

ω_{RBM} - Frequência de pico da banda (espectroscopia Raman)

A e B - Constantes determinadas experimentalmente (espectroscopia Raman)

d_t – diâmetro (espectroscopia Raman)

RESUMO

Esta dissertação de mestrado 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 alinhamento e de qualidade superior quando comparados à MWNTs comerciais. 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.

Palavras chave: nanotubos de carbono, florestas, CCVD, hexano.

ABSTRACT

This study has investigated the method for “forest-like” carbon nanotube (CNT) production synthesized by catalytical chemical vapour deposition over flat substrates as silicon wafers, with a thin layer of iron as catalyst and hexane as carbon source. The following parameters were evaluated: temperature, the thickness of the catalyst layer and quantity of carbon source (hexane) The carbon nanotube characterization was performed by Raman spectroscopy, Scanning and Transmission Electron Microscopy

The CNT forests shown a big correlation with the nanoparticles formed at the heating stage. Their syntheses depend on the temperature and catalyst thickness as well. The best nanoparticles dispersion was reach with the thickest iron layer used (3,7nm) at intermediary temperatures (800°C). The temperature also controls the quality of the synthesized CNT and plays an important roll in precursor conversion into carbon. As we increase the temperature, the CNT’s diameter gets thinner but the amount of amorphous carbon goes up. In the other hand, the concentration of hexane only affects the forest carbon consumption, with an optimal value equal to minimum quantity necessary for its formation. The hexane was able to synthesizes a forest-like multiwalls CNT’s (MWNT’s) with a good alignment and higher quality when compared with the commercial ones. Singlewalls CNT’s were also produced but they have no forest-like shape, once that at the higher temperatures required to produce them, a huge amount of amorphous carbon also appears.

Keywords: Carbon nanotubes, forest-like, CVD, hexane

1. INTRODUÇÃO

Desde sua descoberta em 1991 por *Sumio Iijima* [1], nanotubos de carbono (NTC's) vêm gerando um enorme interesse tanto, na área de pesquisa fundamental quanto aplicada, tendo em vista suas excepcionais propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas [2]. Nas últimas duas décadas o número de publicações relativas a este material tem aumentado em um ritmo exponencial, tendo sido até julho deste ano, de acordo com a *Thomson Reuters*, publicados 47640 artigos científicos publicados na área (Figura 1.1)

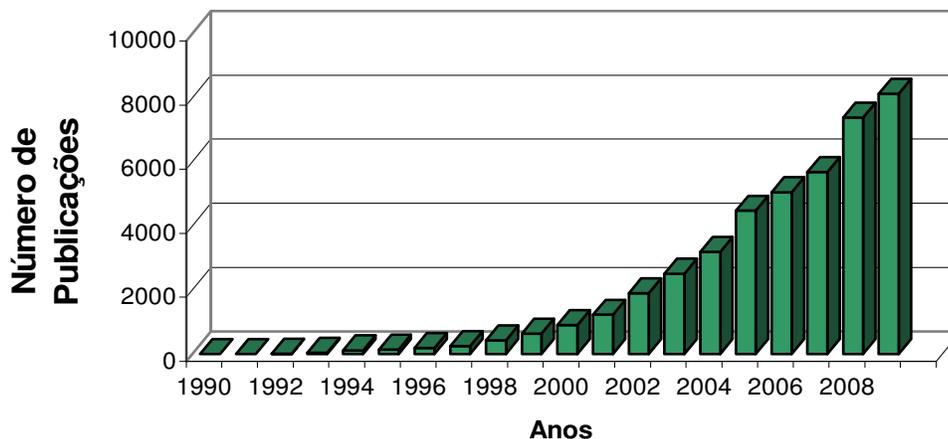


Figura 1.1 - Número de publicações sobre NTC's de 1990 a 2009. Dado coletado de *Science Citation Index (ISI)*.

O grande interesse em relação aos NTC's se deve, principalmente, a sua estrutura singular, que lhe proporciona um conjunto único de propriedades. Ligações covalentes do tipo sp^2 entre os átomos de carbono no plano basal do grafite são a mais forte entre todas as ligações químicas [3]. Como os NTC's são formados basicamente por uma folha de grafeno dobrado em forma tubular, teoricamente é o material com a maior resistência mecânica à ruptura [4]. NTC's também apresentam propriedades térmicas, eletrônicas, químicas e mesmo geométricas de grande potencial para aplicações práticas. Os NTC's têm potencial para se tornarem a base de uma nova indústria de materiais muito mais resistentes e duradouros.

Inicialmente a aplicação de NTC's se concentrava em nanotubos de carbono de parede simples (SWNTs). Porém para algumas aplicações, como a produção de

compósitos, houve a necessidade da funcionalização destes nanotubos para facilitar a interação com a matriz ou dispersá-los em um solvente. O processo de funcionalização altera as paredes externas do nanotubo afetando drasticamente as suas propriedades físicas. Entretanto a presença de duas ou mais paredes em um NTC permite que as paredes externas sofram o processo de funcionalização, enquanto que a parte interna permanece com sua estrutura e propriedades preservadas. Por este motivo, observa-se um crescente interesse na pesquisa de nanotubos de carbono de parede múltipla (MWNTs)[5].

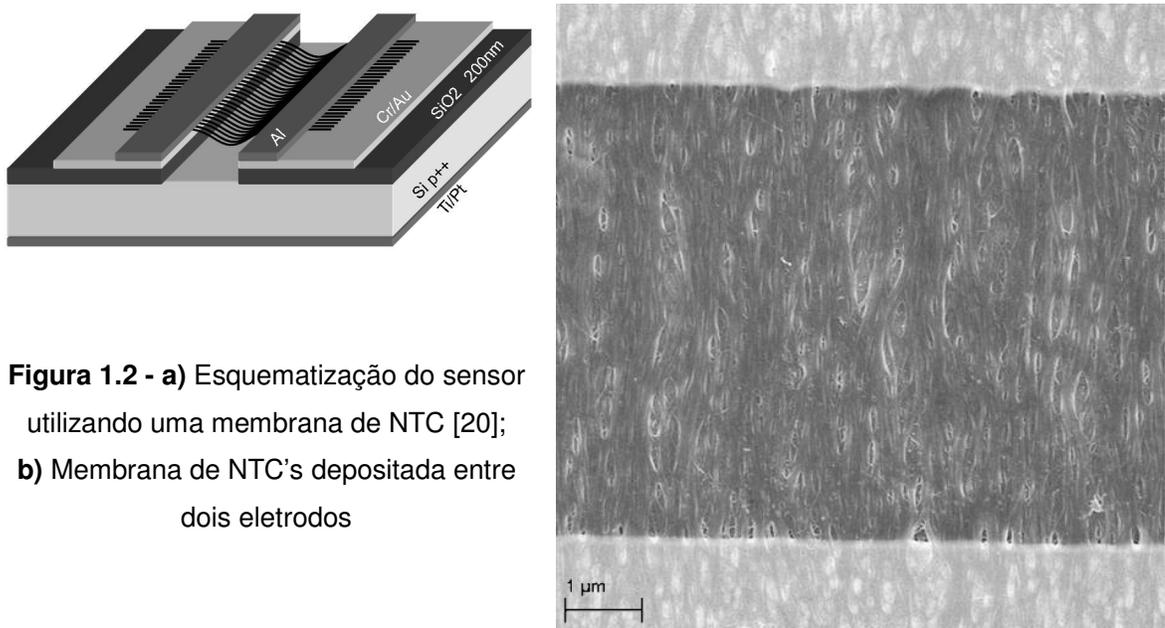
A elevada resistência mecânica demonstrada por NTC's é um dos seus principais atrativos, sua adição em compósitos ou na produção de fibras sugere um grande acréscimo em características como o módulo de elasticidade, resistência à tração ou à fratura da matriz e no aumento da condutividade elétrica da matriz. Entretanto, existem grandes dificuldades em transferir propriedades individuais dos NTC para estruturas macroscópicas. Mesmo com uma expressiva quantidade de trabalhos investigativos nesse campo [6-9], ainda não foi possível produzir compósitos nos quais as excelentes propriedades mecânicas dos NTC's fossem totalmente aproveitadas. A necessidade de orientar NTC's na matriz, para fazer uso de sua anisotropia, também é um desafio.

Do ponto de vista químico, os NTC's são mais estáveis frente à corrosão do que a maioria dos metais e polímeros existentes à temperatura ambiente, sendo resistente a ataques de ácidos fortes não oxidantes, a soluções salinas e à degradação por radiações UV. Porém, em atmosferas oxidantes, os NTC'S começaram a sofrer severa oxidação acima de 350°C. Este problema pode ser contornado pela aplicação de filmes protetores, como SiO_x [10].

Os NTC's também apresentam várias aplicações eletrônicas em potencial. A capacidade de formar redes de percolação permite a produção de revestimentos condutores elétricos muito finos e transparentes [11] que substituiriam o ITO (*indium tin oxide*), principal condutor elétrico transparente e de alto valor no mercado. Estes filmes transparentes feitos com NTC's, além de ter seu custo muito mais baixo, são também muito flexíveis, abrangendo mais um nicho de aplicação. Outra aplicação para sua elevada condutividade elétrica aliada a sua alta área superficial, seria o uso como eletrodo em supercapacitores, no campo de armazenamento de energia [12].

Outras aplicações na micro e nanoeletrônica necessitam da orientação dos

NTC's. Um exemplo vem do desenvolvimento de sensores introduzidos *in situ* em concreto para a avaliação da porosidade interna [13], através do uso de membranas de nanotubos orientados que vibram conforme o meio em que se encontram (Figura 1.2). Para certas aplicações, a solução para esta orientação vem da síntese de filmes de NTC's alinhados [14-17], possibilitando a fabricação de monitores e geradores de microondas. Isto se dá através da sua habilidade de emissão de elétrons por efeito de campo [18]. A utilização desses filmes abrange também o desenvolvimento de células solares de matriz polimérica: as propriedades semicondutoras dos NTC's junto com a morfologia anisotrópica dos filmes resultam em uma rota para a separação e condução de pares elétrons/lacunas gerados pelos fótons [19].



Com vista nessas inúmeras qualidades e aplicações que o Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) destinou parte de sua pesquisa para o estudo de NTC. Nos últimos anos, seus esforços nesta área foram, sobretudo, para a síntese de NTC por CCVD a partir de substratos sobre forma de pó. Agora, percebe-se também a necessidade de investigar a produção de filmes de NTC alinhados, objetivando aproveitar as vantagens intrínsecas a esta morfologia. É nesse contexto que se insere este trabalho.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é investigar a síntese de nanotubos de carbono alinhados através do método de deposição química por vapor catalisada por filmes finos de ferro sobre um substrato plano de silício monocristalino, usando o hexano como gás provedor de carbono. Para tal, avaliou-se o efeito das principais variáveis do processo de síntese de NTC's em busca da morfologia proposta de forma mais eficiente. Cabe salientar que obtenção de MWNT ou de SWNT não é o foco neste estudo, uma vez que a produção de ambas as formas é desejável, mas de maneira independente.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Obtenção de nanopartículas de ferro a partir de filmes finos de ferro;
- Avaliação das características morfológicas dos filmes;
- Caracterização da qualidade dos filmes produzidos;
- Diferenciação entre as estruturas dos NTC's obtidos em função dos parâmetros da síntese praticados (temperatura, quantidade do composto precursor de carbono e espessura de catalisador).

3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A obtenção e interpretação dos resultados obtidos neste trabalho devem considerar as seguintes limitações experimentais do estudo investigativo:

- A observação das partículas foi limitada à análise por MEV;
- A impossibilidade de se preparar grandes quantidades de nanotubos de carbono inviabilizou um uso quantitativo da técnica de ATG/ATD (análise termogravimétrica e termodiferencial), que necessita de maiores quantidades de amostra do que as produzidas. Mesmo assim, uma análise qualitativa ainda pode ser feita;
- O forno utilizado para a síntese e o sistema de aquecimento são equipamentos de laboratório. A simples transposição de parâmetros de sínteses para outros tipos de equipamentos, com geometria e dimensões diferentes, poderá resultar em produtos com características diversas do que as obtidas neste trabalho.

4. REVISÃO DA LITERATURA

4.1. O CARBONO E SEUS ALÓTROPOS

O carbono é um elemento primordial para a vida, presente nas matérias orgânicas sob todas as formas. Pertencente à família dos não metais, cada átomo de carbono tem 6 elétrons que ocupam os orbitais $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. A mistura entre os dois últimos orbitais atômicos, $2s$ com um único elétron e $2p$ com 1, 2 ou 3 elétrons, é chamada hibridização sp^n sendo o $n = 1, 2$ ou 3 , dependendo do número de átomos ligados [21]. Os outros elementos do grupo IV, como o Si e o Ge, exibem primariamente apenas hibridização sp^3 .

As ligações sp^2 , também chamadas de ligações π , compõem a estrutura do **grafite** (Figura 4.1b), a forma cristalina mais estável do carbono, ou seja, com a maior energia ligação (25 eV/mole). Os átomos dispostos em forma de hexágonos são ordenados em sucessivas estruturas planares, denominadas **grafeno** (Figura 4.1c), deslocadas geralmente de meia unidade de rede. Este arranjo gera uma redistribuição eletrônica induzida pela simetria dos orbitais π nos ciclos hexagonais que torna o grafite eletricamente condutor [22]. Quanto às propriedades mecânicas, a fraca ligação do tipo van der Waals entre as camadas facilita a clivagem interplanar, o que produz excelentes propriedades lubrificantes [23].

O **diamante**, em contrapartida, é uma fase metaestável do carbono (Figura 4.1a), com menor energia de ligação (15 eV/mole) [24]. A sua compacta rede cristalina possui hibridização sp^3 (estrutura tetraédrica) que lhe confere uma extrema dureza, em detrimento a condutividade elétrica. O diamante é um excelente isolante (gap ≈ 8 eV) devido aos orbitais σ (sp^3) que, entre outras propriedades, lhe proporcionam uma maior coesão e módulo de elasticidade.

Outra fase condensada do carbono, que é de particular interesse na síntese de NTC's, é o chamado **carbono amorfo** (Figura 4.1d). Este alótropo do carbono contém ligações de hibridização sp^2 e sp^3 e é geralmente um subproduto indesejado formado durante a síntese de NTC's.

Em meados dos anos 80, uma nova forma cristalina do carbono foi descoberta [25]: os **fulerenos** (Figura 4.1e). Esta estrutura esférica comporta na sua

forma mais simples sessenta átomos de carbono (C_{60}) que se apresentam sob o formato de 20 hexágonos e 12 pentágonos. O excesso de átomos carbono (>60) nestas moléculas distorce a estrutura esférica do C_{60} , mas sem alterar o número de pentágonos. Consecutivamente, para as moléculas mais alongadas se distingue três zonas: duas metades de fulereno me cada extremidade interligadas por uma parte cilíndrica.

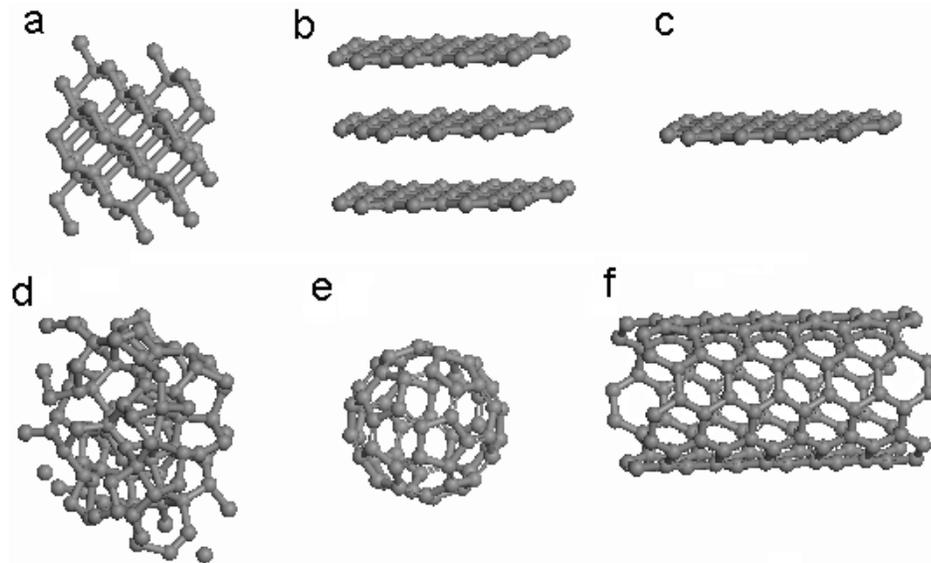


Figura 4.1 - Seis alótropos do carbono: **a)** diamante, **b)** grafite, **c)** grafeno, **d)** carbono amorfo, **e)** fulereno C_{60} (*Buckminsterfullerene* ou *buckyball*), **f)** SWNT ou *buckytube*. Editado de [26]

A partir de 1976, os estudos sobre o tratamento térmico de hidrocarbonetos (CVD) permitiram isolar e observar longas fibras e filamentos (fibras ocas) de carbono, de vários micrômetros, mas de diâmetro muito pequeno. Contudo, esta descoberta realizada conjuntamente por pesquisadores franceses e japoneses [27] teve um impacto limitado pelo fato da estrutura cristalina destes objetos ser inacessível. No início dos anos 1990, outra equipe japonesa dos laboratórios da NEC propôs a estrutura helicoidal dos nanocilindros de carbono (Figura 4.1f), confirmada rapidamente por várias equipes no mundo [1]. Em 1993, um tubo quase sem espessura (formado de apenas uma folha de grafeno) foi sintetizado, isolado e analisado [28]. Este foi nomeado **nanotubo de carbono de parede simples** (SWNT) devido ao seu diâmetro nanométrico.

Atualmente, outras inúmeras estruturas relacionadas a NTC já foram catalogadas, entre as quais:

- Nano-onions [29]: constituídos por múltiplos fulerenos concêntricos (Figura 4.2a);
- *Nanohors* [30]: SWNT de estrutura cônica (Figura 4.2b);
- *Nanobuds* [31]: NTC's com fulerenos conectados na superfície (Figura 4.2c);
- Nanotoróides [32]: nanotubos encurvados até formar um toróide (Figura 4.2d)

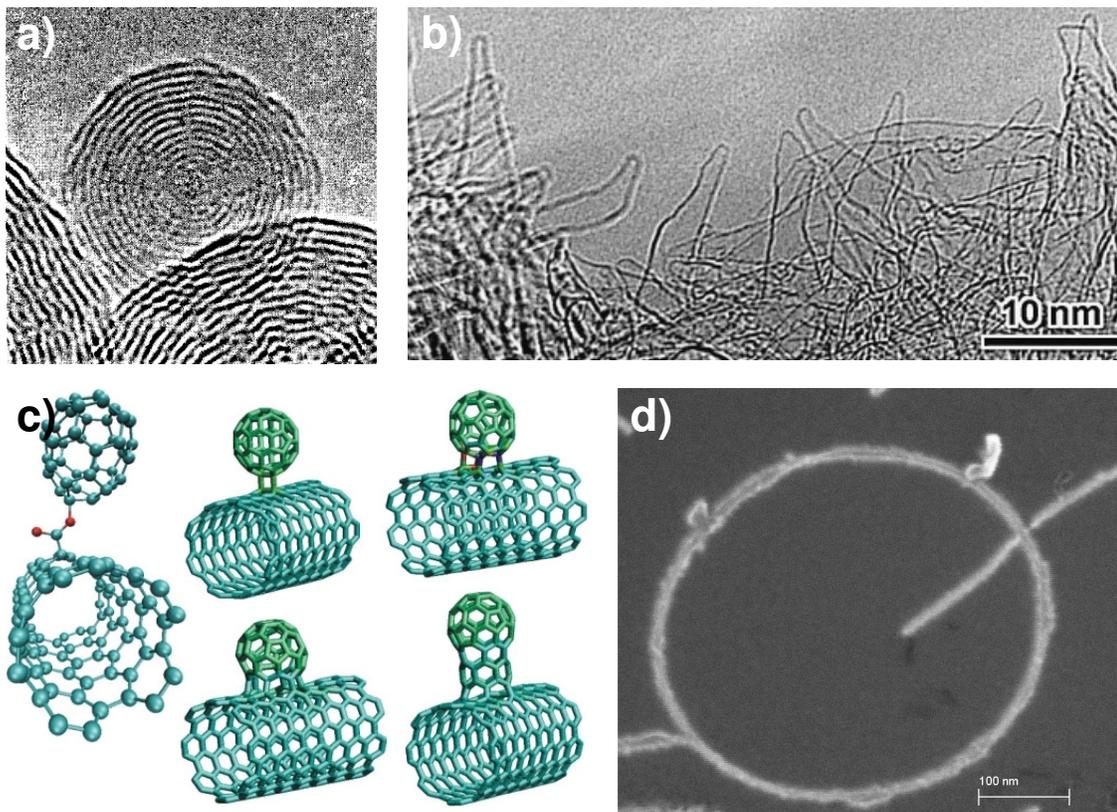


Figura 4.2 - a) Nano-onions [29], b) Nanohors [30], c) Nanobuds (editado de [31]) e d) Nanotoróides.

4.2. NANOTUBOS DE CARBONO

Um NTC ideal pode ser visto como uma folha de grafeno enrolada para formar um cilindro com alguns nanômetros de diâmetro, mas com micrômetros (ou até centímetros! [33]) de comprimento, enquanto as pontas são fechadas por “meio-fulereno” de cada lado.

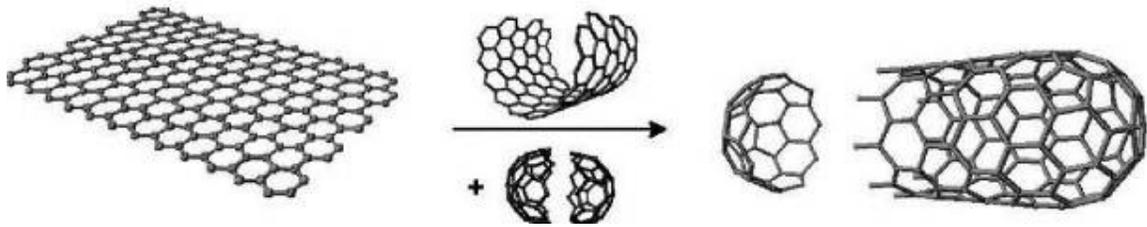


Figura 4.3 - Construção de NTC's pela adição de um plano de grafeno enrolado com duas metades de fulerenos nos extremos [34].

Dependendo da quantidade de folhas enroladas, pode-se dividir em duas categorias: com apenas uma parede, dito “parede simples” (SWNT – *Single-Wall Nanotubes*) ou múltiplas paredes (MWNT - *Multi-Wall Carbon Nanotubes*). Este último é resultado de inúmeros cilindros coaxiais com uma distância entre paredes semelhantes a distância das folhas de grafeno que compõem o grafite (0,335nm [35]). O número de folhas ou paredes dos MWNTs pode variar bastante, de duas (também chamados de DWNT, *Double-Wall Carbon Nanotubes*) a dezenas de paredes [36, 37]. Os MWNTs se encontram normalmente isolados nos produtos de síntese (Figura 4.4a), enquanto os SWNTs estão normalmente em forma de *bundles* de nanotubos (Figura 4.4b) [38].

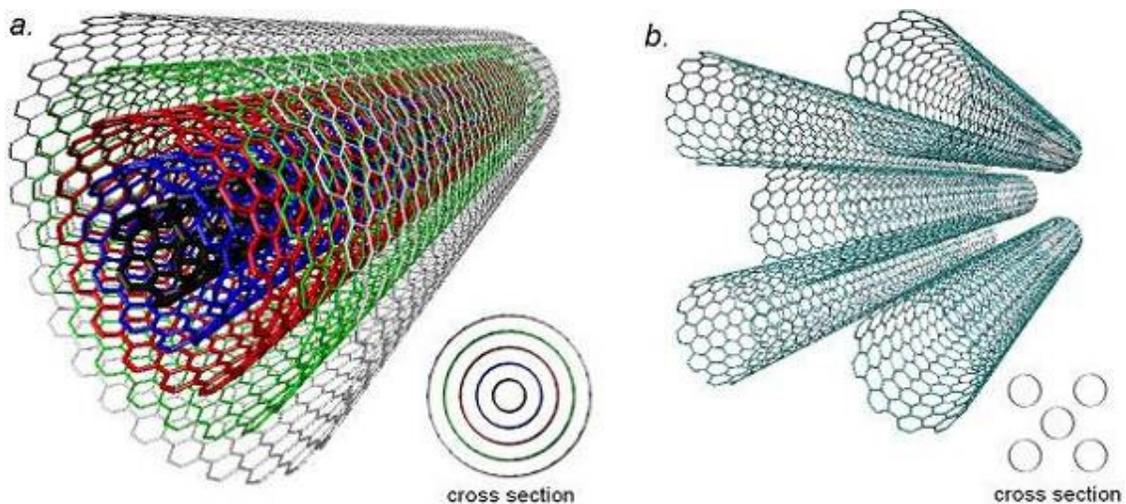


Figura 4.4 - (a) Um MWNT com cinco paredes “armchair” (5,5) , (10,10), (15,15), (20,20) e (25,25). (b) Exemplo de *bundles* com cinco SWNTs (10,10).

O sentido no qual essas folhas de grafeno são “enroladas” determina a estrutura atômica dos NTC, que é descrita em termos de quiralidade (helicidade) do

tubo, definida pelo vetor quiral \mathbf{C}_h (Equação 4.1) e o ângulo quiral θ , originando-se partir do corte das lâminas de grafeno ao longo das linhas pontilhadas (Figura 4.5a).

$$\mathbf{C}_h = n\hat{\mathbf{a}}_1 + m\hat{\mathbf{a}}_2 \quad (\text{Equação 4.1})$$

Os números (n, m) são inteiros e $\hat{\mathbf{a}}_1$ e $\hat{\mathbf{a}}_2$ são os vetores unitários da rede hexagonal da folha de grafeno, mostrada na Figura 4.5a. O ângulo quiral determina a direção de enrolamento no tubo, tendo como limites os casos onde o ângulo quiral é 0° e 30° . Esses casos limites são respectivamente *ziz-zag* (0°), quando $n = m$, e *armchair* (30°), quando $m = 0$. Para $n \neq m \neq 0$, é formado o nanotubo dito *quiral* (Figura 4.5b).

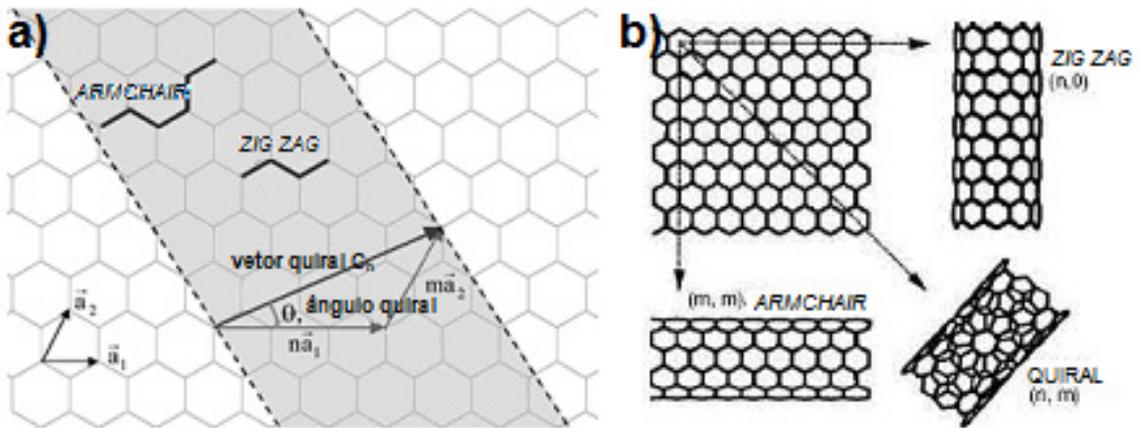


Figura 4.5 - a) Diagrama esquemático mostrando como uma lâmina ou folha de grafeno hexagonal é enrolada para formar um nanotubo [9]; **b)** tipos de nanotubos de carbono quanto à quiralidade [39].

As propriedades eletrônicas dos NTC's podem ser ajustadas selecionando os valores dos índices n e m , apesar das ligações interatômicas continuarem exatamente as mesmas. Cálculos teóricos indicam que todos os NTC's em que $n = m$ (*armchair*) ou $m - n$ resulta em múltiplos de 3, são metálicos [21]. Os demais NTC's são semicondutores, incluindo todos os MWNT. A Figura 4.6 mostra quais pares de índices (n,m) correspondem a nanotubos metálicos e quais correspondem a nanotubos semicondutores.

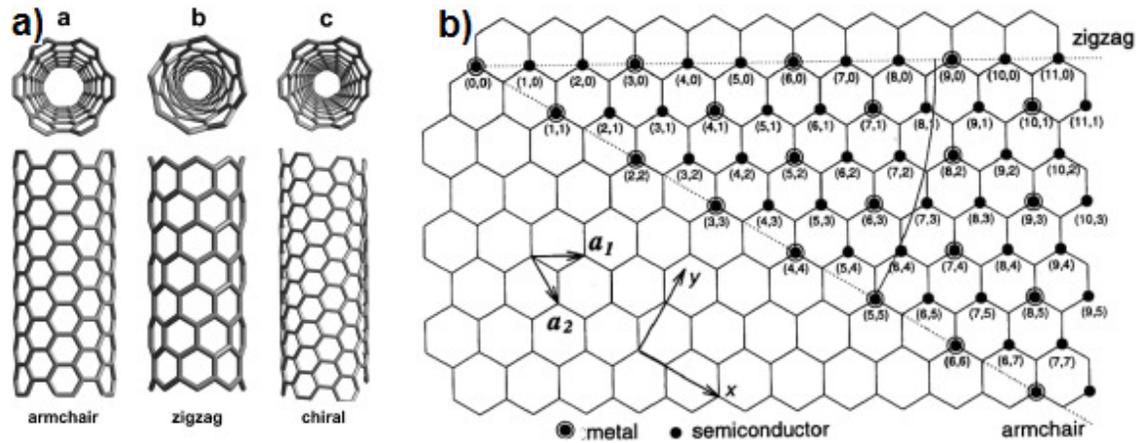


Figura 4.6 - a) Os três tipos de SWNTs possíveis em relação ao ângulo quiral. **b)** Possíveis vetores de um NTC's definidos pelo par de índices (n,m). Adaptado de [21].

4.3. PROPRIEDADES DOS NTC'S

4.3.1. Propriedades Mecânicas

Os NTC possuem propriedades mecânicas extraordinárias [40-42]. É o material mais rígido (maior módulo de elasticidade) e mais resistente (tensão de ruptura específica) conhecido. A tensão de ruptura medida para o MWNTs é de 63GPa [4], enquanto o módulo de elasticidade axial é da ordem de 1TPa, cinco vezes mais rígidos que o aço. Por isso, se estima um grande progresso para a fabricação de fibras reforçadas e leves, assim que se conseguir transferir as propriedades dos tubos individuais para a matriz de um compósito. Os NTC's apresentam também deformação plástica, ou seja, deformam permanentemente, ocorrendo após deformação elástica de aproximadamente 5% [43].

O módulo de elasticidade de 1 TPa depende do valor tomado como espessura da parede. As medidas tomadas não dão diretamente o valor do módulo de elasticidade, mas sim o momento de inércia geométrico da secção do tubo, que depende da espessura da parede através da Equação 4.2:

$$I = \pi \left(\frac{R_{ext}^4 - R_{int}^4}{2} \right) \quad \text{(Equação 4.2)}$$

onde I é o momento de inércia, R_{ext} e R_{int} o raio externo e interno tubo, respectivamente.

Inúmeros métodos são usados para a medida deste valor (variando entre 0,4TPa e 1,8TPa): observação da deflexão de um *bundle* de NTC por MET [44, 45] ou AFM [46, 47], por ensaio de tração entre duas pontas AFM (Figura 4.7), espalhamento inelástico da luz [48], entre outros.

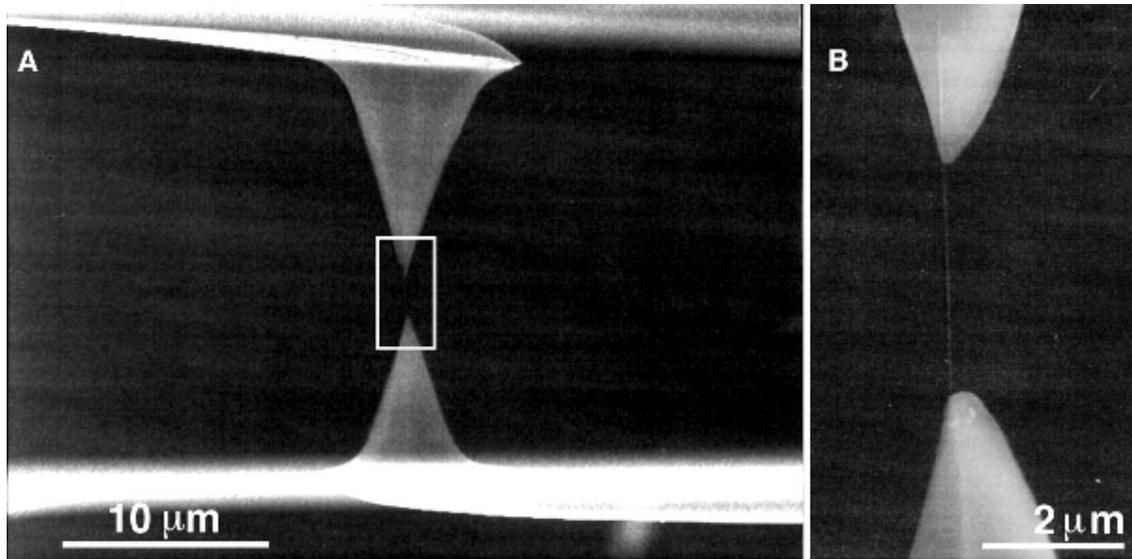


Figura 4.7 – Imagem MEV de um ensaio de tração entre duas pontas AFM [4].

4.3.2. Propriedades Eletrônicas

Como mencionado na secção 4.2, os NTC's podem ser do tipo metálico ou semicondutor dependendo da quiralidade. O *gap* no caso dos semicondutores fica na ordem de 0,5 eV, variando conforme a quiralidade e diâmetro do tubo. Sua condutividade varia entre 0,1 e 100 S.cm⁻¹ para os semicondutores e na casa de 10⁵S.cm⁻¹ para os condutores [5, 49-51]. Sua alta condutividade combinada à morfologia altamente anisotrópica lhes concedem a propriedade de efeito de campo (*field emission*) [52].

4.3.3. Propriedades Eletromecânicas

Os NTC's possuem a interessante característica de alinhar seu eixo conforme um campo externo [53], tanto elétrico [54-56] como magnético [57, 58]. Esta

propriedade é aplicada, por exemplo, para a orientação durante a síntese [59] ou para separar NTC conforme seu caráter semicondutor ou metálico [60]. Um exemplo visual da ação mecânica de um campo eletrostático pode ser vista na Figura 4.8 pelas imagens obtidas por MET de MWNTs se contorcendo conforme a ação de um campo elétrico.

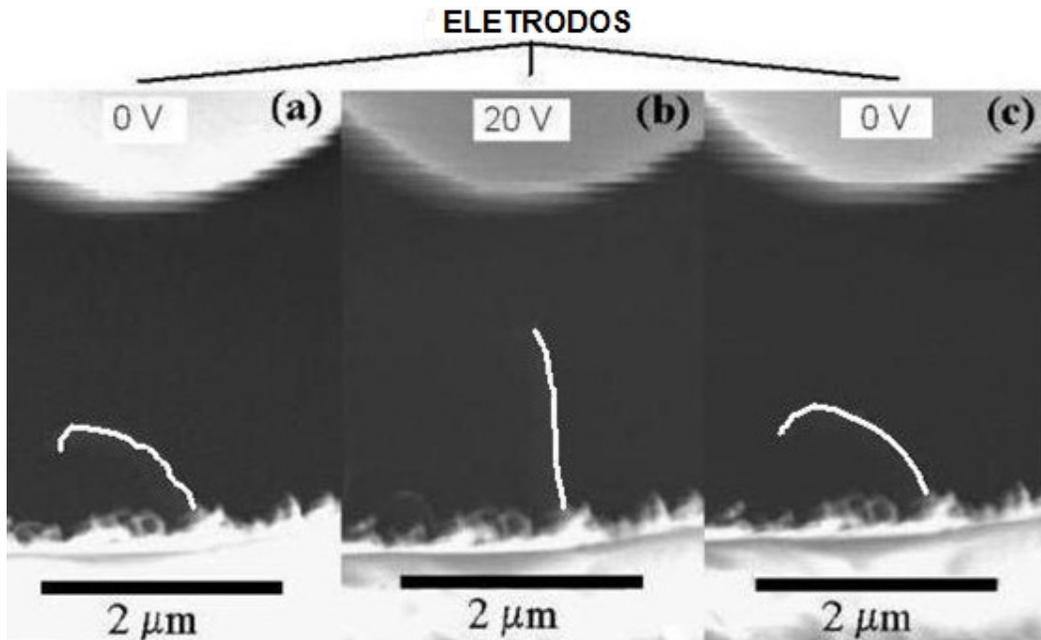


Figura 4.8 – Deflexão reversível de um NTC induzido por um campo elétrico [61].

4.3.4. Propriedades Físico-Químicas

Os NTC's são altamente hidrofóbicos, o que lhes confere uma molhabilidade para meios iônicos muito baixa. Para a realização de dispersões em meio aquoso, uma etapa de funcionalização de superfície [62] ou adição de surfactantes [63] é geralmente necessária. Sua grande superfície específica os candidata como possíveis suportes de catalisadores nos domínios de absorção e conversão de gases. É igualmente possível abrir suas extremidades e inserir-los em moléculas de fulerenos [64], metais [65, 66], etc.

4.3.5. Propriedades Térmicas

Os NTC são ótimos condutores térmicos na direção de seus eixos, porém são maus condutores térmicos no sentido transversal ao eixo. As medidas realizadas indicam valores entre 1000 e 6000 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [67-69], comparáveis à condução

térmica do diamante ($2000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). A estabilidade térmica dos nanotubos de carbono é extremamente elevada em atmosferas não oxidantes: MWNTs podem resistir até 2800°C [70].

4.4. SÍNTESE DE NTC

As diferentes técnicas de produção de NTC são classificadas em dois grupos conforme a temperatura de síntese destes: altas temperaturas, com temperaturas superiores a 3000°C , caracterizado pelo uso de precursores sólidos, podendo ser usado ou não um material catalisador; e temperaturas moderadas, entre 600°C e 1200°C , com precursores gasosos e emprego indispensável de catalisador.

4.4.1. Métodos a Altas Temperaturas

Esta rota de sínteses é composta por duas técnicas principais [71]:

- *Descarga por Arco Elétrico*: descargas elétricas produzidas entre dois eletrodos de grafite, o que aquece os eletrodos e vaporiza o grafite, sendo logo depois condensado na forma de uma fuligem que contém os nanotubos.
- *Ablação por Laser*: Nesse método, um alvo de grafite é vaporizado pela irradiação de um *laser* (contínuo ou pulsado) numa atmosfera de gás inerte (hélio ou argônio).

Nestes dois métodos, o carbono é sublimado a alta temperatura ($3000\text{-}4000^\circ\text{C}$) que o condensa em uma outra região do forno, sob pressão parcial de um gás inerte com elevado gradiente térmico. O crescimento de NTC's ocorre nas zonas mais frias do forno. Para o crescimento de SWNT, um metal catalisador se faz necessário [59].

A vantagem principal desses tipos de técnica é a qualidade estrutural dos NTC's. Contudo, as produções pedem um forte consumo de energia e os NTC's obtidos necessitam etapas de purificação e de dispersão, pois geralmente estão em uma forma altamente aglomerada, formando *bundles* muito coesos. Estes métodos não permitem obter NTC's organizados ou crescê-los seletivamente sobre alguma superfície.

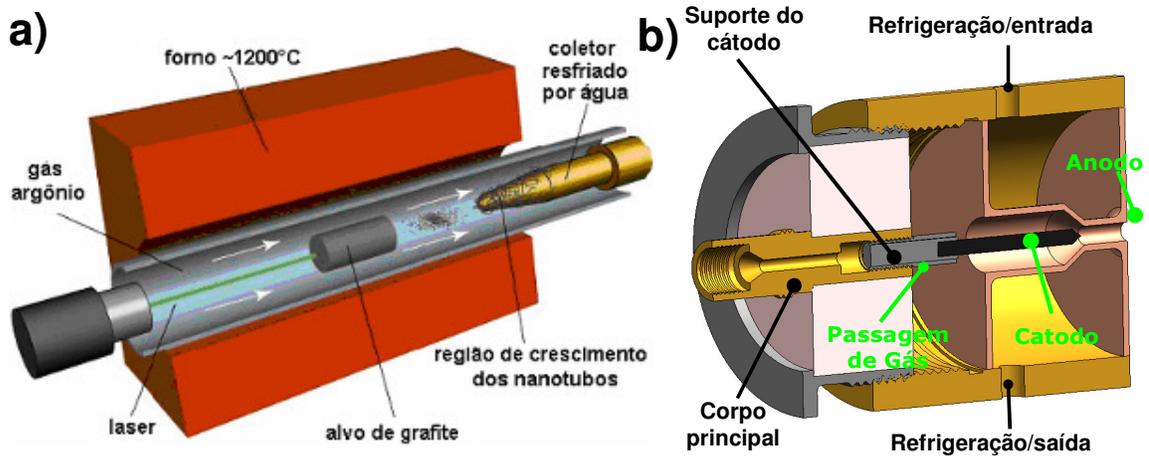


Figura 4.9 – Representação dos fornos para a) ablação a laser e b) descarga por arco elétrico.

4.4.2. CCVD

A deposição química catalítica em fase vapor (CCVD: *Catalytic Chemical Vapour Deposition*) é até agora a técnica mais desenvolvida, pois apresenta um forte potencial para ser aplicada industrialmente. Esta técnica permite uma produção em massa a temperaturas mais baixas que os métodos descritos anteriormente e pode ser adaptado para a produção contínua [72]. Este método consiste em decompor um gás ou um líquido precursor, fornecedor de carbono, sobre partículas catalíticas (Fe, Ni, Co) em um forno tubular sob temperaturas entre 500 e 1100°C (Figura 4.10). Além do forno clássico, aquecido por resistências elétricas, também são utilizados fornos a plasma (PECVD, *Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition*) por microondas (*microwave*, mw-PECVD,) ou corrente contínua (*direct current*, dc-PECVD).

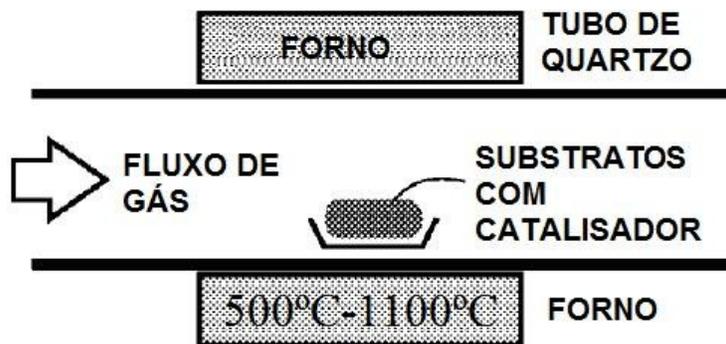


Figura 4.10 – Ilustração de um forno para CCVD.

O mecanismo mais aceito na Literatura para o crescimento catalítico de NTC é similar ao descrito por Waner *et al.*[73], conhecida como VLS (vapor-líquido-sólido). A síntese como um todo pode ser dividida em três etapas: formação das nanopartículas (NP's) de catalisador, acúmulo de carbono na NP's e crescimento dos NTC.

1. Formação das nanopartículas de metal catalisador: Esta etapa depende do tipo de substrato utilizado, em pó (secção 4.4.2.1), substrato plano (secção 4.4.2.2) ou sem substrato (secção 4.4.2.3). A síntese para cada tipo de substrato será descrita mais adiante em suas respectivas secções.

Além de um gás inerte utilizado como gás carregador, hidrogênio também é introduzido para manter as NP's de catalisador ativas e para reduzir qualquer óxido formado no catalisador a metal novamente.

O tamanho das partículas é essencial para a síntese dos NTC's. Em geral, o tamanho destas acompanha o diâmetro dos NTC's. Com o aumento do diâmetro das NP's, o consecutivo aumento do diâmetro dos NTC também acarreta o aumento do número de paredes do NTC [74, 75].

2. Acúmulo de carbono nas nanopartículas: Uma vez que as NP's se encontram dentro do forno, o precursor é introduzido. A reação resultante do contato entre os dois segue por quatro processos distintos (Figura 4.11a):

- Adsorção das moléculas do gás provedor de carbono sobre a superfície;
- Decomposição da molécula em carbono e hidrogênio;
- Difusão do carbono das laterais da NP para uma das faces paralelas ao substrato (Figura 4.11b);
- Nucleação e incorporação nesta face.

A reação de decomposição é complexa e depende, além do precursor utilizado e da temperatura, do tipo de catalisador, razões entre gases e a presença de qualquer outro gás (como vapor d'água, oxigênio, outros hidrocarbonetos, etc.), mesmo em pequenas quantidades. Em geral, o hidrocarboneto é decomposto em hidrogênio, carbono e outros hidrocarbonetos mais leves.

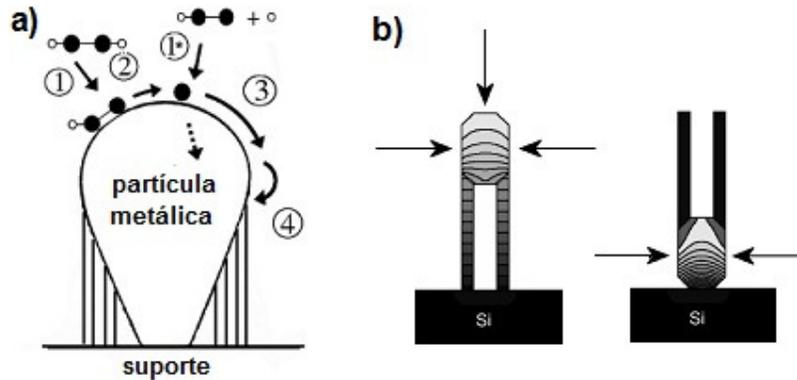


Figura 4.11 – a) Ilustração dos processos presentes durante a decomposição gás precursor no catalisador [76]. Neste exemplo, o precursor é etileno simbolizado por • (para o carbono) e ◦ (para o hidrogênio); **b)** gradientes de temperaturas na nanopartícula [77].

Durante a fase de difusão do carbono, há primeiramente a saturação em carbono na partícula, formando um carbeto metaestável que se decompõe novamente em metal mais C na frente de precipitação do carbono. Este carbono pode tanto migrar para a superfície superior ou inferior da NP (em relação ao substrato) dependendo da interação NP/substrato, determinando o modo de crescimento dos NTC. Para uma forte interação NP/substrato, ocorre a ancoragem desta NP: o carbono migra para a superfície oposta ao substrato, promovendo o crescimento conhecido como “*tip growth*” (a NP fica na ponta superior do NTC e sobe com ele). Quando há uma baixa interação NP/substrato, o crescimento é do tipo “*bottom growth*” (a NP fica fixa na interface NP/substrato) [78, 79]. Muitas vezes a partícula acaba ficando presa no meio do NTC, no centro do tubo interno, como pode ser visto na seção 4.4.2.3.

Esta difusão se dá devido aos gradientes de C e de temperatura entre as superfícies onde o C é adsorvido (de temperatura mais elevada devido à decomposição de hidrocarbonetos, em geral, exotérmica) e as outras superfícies [76]. A Figura 4.11b ilustra o gradiente de temperatura para os dois modos de crescimento, *tip* e *bottom growths*.

O *tip growth* por um lado facilita o acesso do carbono à partícula, mas resulta em incorporação do metal pra dentro do NTC ou no seu recobrimento por outras formas de carbono. O *bottom growth* facilita a retirada do metal dos NTC, mas a forte ligação com o substrato pode resultar em desativação precoce da atividade catalítica.

3. Crescimento dos NTC's: À medida que o carbono começa a se depositar na superfície da NP, este se rearranja em forma de hexágonos, mantendo duas ligações C-C e uma C-M e formando uma folha de grafeno perpendicular à NP. Esta forma de núcleo é mais favorável, pois elimina a presença de ligações quebradas nas bordas do *cluster* [80].

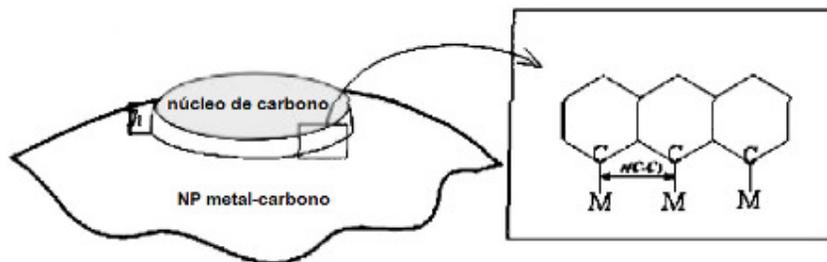


Figura 4.12 - Representação de um *cluster* 2D na superfície metal/carbono de uma NP [80].

Do ponto de vista cinético, ainda não há um consenso sobre qual das etapas anteriores é limitante para o crescimento deste *cluster* em um NTC. Porém, de maneira global, mostra-se que o processo tem no início uma velocidade de crescimento acelerada e posteriormente entra em um período de crescimento constante.

O crescimento irá cessar quando o fornecimento de carbono for interrompido ou quando ocorre a desativação do metal catalisador, processo conhecido como “envenenamento” do catalisador. Alguns autores relacionam a esse envenenamento uma reação entre o substrato e o metal catalisador [81], ou ao recobrimento por diferentes alótropos do carbono. Como esta desativação não irá ocorrer ao mesmo tempo para cada partícula, o tempo de reação passa por um ponto ótimo em termos de comprimento do NTC e formação de carbono amorfo.

O precursor utilizado e a temperatura são fatores fundamentais para a formação de SWNT ou MWNTs. Em geral, a maiores temperaturas é mais fácil a obtenção de SWNT, pois estes necessitam de maior energia para sua formação. Por este mesmo motivo, a escolha do precursor é limitante nesta questão. Alguns precursores só sofrem decomposição a temperaturas mais elevadas, como é o caso de hidrocarbonetos mais estáveis, como metano. Já outros precursores promovem a decomposição não catalítica nestas temperaturas, formando carbono amorfo e inviabilizando a formação de SWNT.

A temperatura também é importante frente à presença de defeitos. Altas temperaturas fornecem mais energia térmica para a formação de estruturas perfeitamente cristalinas. Este é o principal defeito do CCVD frente às técnicas de altas temperaturas, apresentando NTC's com considerável quantidade de defeitos.

Até mesmo a forma do porta-amostra dentro do forno pode afetar a síntese. De acordo com *Liu et al.*, um recipiente semi fechado retém o gás precursor por mais tempo melhorando a eficiência da síntese [82].

4.4.2.1. CCVD de NTC's sobre substratos/catalisadores em pó

Para o crescimento a partir de catalisadores em forma de pó, estes utilizam como suporte um óxido inerte e refratário, adicionados de metais de transição também em forma de óxidos, que darão origem as NP catalisadoras. Para a produção de uma mistura homogênea entre o óxido do metal catalisador e o óxido suporte, dois métodos são mais comumente usados: síntese por combustão de solução (SCS) [83] ou o método de impregnação [84]. Ambos utilizam sais inorgânicos (geralmente nitratos) dos metais catalisadores.

No método de impregnação, o óxido suporte é impregnado com uma solução líquida contendo os metais de transição dissolvidos, que é então aquecida até a completa evaporação do solvente. Já na SCS, sais precursores tanto do metal catalisador como do óxido suporte são dissolvidos em um solvente, geralmente água, juntamente com um composto orgânico que atua como combustível e agente complexante [83]. Então, a solução é aquecida até a sua ignição e uma mistura de óxidos na forma de um pó com alta área superficial é gerada. Este último possui certas vantagens em relação ao de impregnação, pois permite gerar misturas mais homogêneas, é mais rápido e pode ser feito continuamente [85].

Os catalisadores eficientes para síntese de NTC's geralmente apresentam uma forte interação entre o metal catalisador e o material suporte (molhabilidade), uma alta área superficial e um grande volume de poros. Além disso, essas características superficiais devem ser resistentes à sinterização nas temperaturas de crescimento dos NTC's [86]. A forte interação entre metal catalisador e suporte reduz a coagulação das partículas catalisadoras, reduzindo o diâmetro médio destas. Uma grande área superficial e um grande volume de poros facilitam a síntese de NTC's

em grande quantidade, devido à grande área disponível para alocação de partículas catalisadoras.

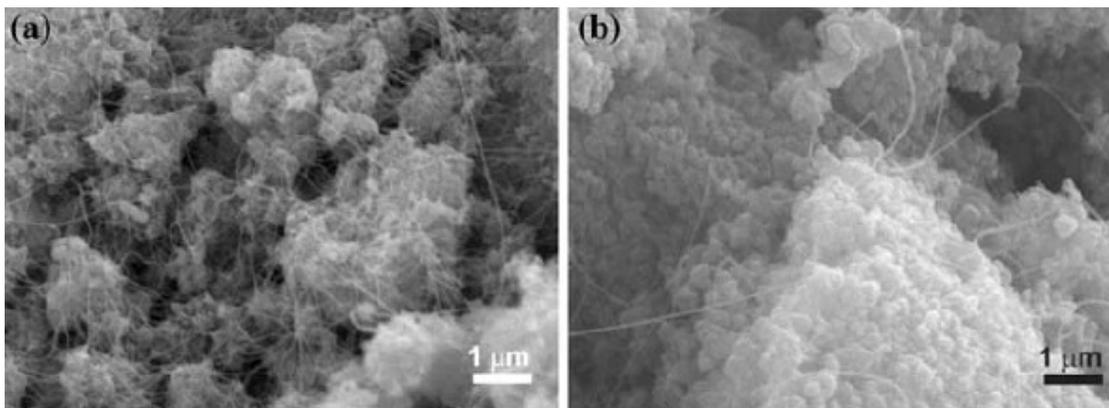


Figura 4.13 - Imagens MEV de NTC (e partículas de Fe–Mo/MgO) produzidos com gás natural como precursor e **a)** Ar ou **b)** H₂ como gás carregador [87].

4.4.2.2. CCVD de NTC's sobre substratos planos

O crescimento alinhado e ordenado de NTC's pode ser concebido através do uso de substratos planos. Para isto, o metal catalisador é depositado em forma de filmes finos sob substratos de alto grau de planalidade, como placas de silício monocristalino conhecidos como *wafers*.

Este filme fino, na faixa de algumas dezenas de angstroms, ao estar sob efeito da temperatura, coalesce formando NP's dispersas sobre o substrato. Isso se deve, sobretudo, à diminuição da área superficial total do catalisador ao passar de filmes muito finos a partículas semi-esféricas (ou calotas) como ilustra a Figura 4.14. A alta temperatura fornece a energia necessária para difusão destes átomos para posições de mais baixa energia. A modelização da formação destas partículas leva em conta a fusão deste filme, mesmo estando abaixo do ponto de fusão (T_f) do metal *bulk* [88], uma vez que em escala nanométrica a T_f dos metais é consideravelmente menor [89]. Outro fator que favorece o coalescimento em NP's é a tensão interna destes filmes devido às diferenças de coeficiente de expansão térmica e ao parâmetro de rede metal/substrato [14].

Além do tratamento térmico destes filmes, um tratamento por plasma pode ser utilizado para reduzir ainda mais o tamanho das NP's. A técnica de mw-PECVD induzem a colisão de íons de H contra a superfície fragmentando as NP's [90].

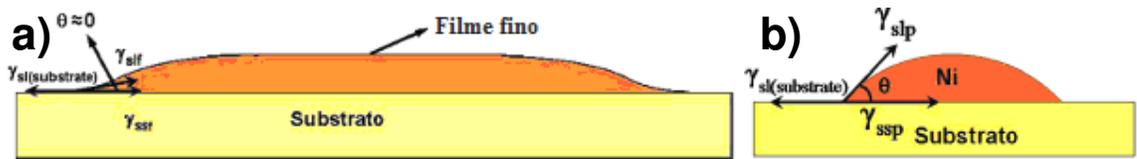


Figura 4.14 – Representação do **a)** filme de metal catalisador e das **b)** nanopartículas em formato de calota ($\theta < 90^\circ$). Editado de [88].

O resultado deste método de síntese foi mostrado primeiramente para MWNTs, tanto para PECVD[16] como CCVD [50], sendo nomeado de “floresta” de nanotubos. Este tipo de crescimento se deve a grande densidade de NP próximas umas as outras, fazendo com que os NTC’s interajam entre si por forças de van der Waals, se “auto-orientando” perpendicularmente ao substrato durante o crescimento [91].

Muitos parâmetros devem ser levados em conta para o crescimento das florestas. O objetivo é, normalmente, uma alta densidade de NP com diâmetro reduzido, para favorecer um bom alinhamento. A espessura da camada é vital no controle desses fatores. Seu aumento, em geral, resulta em NP de maior diâmetro, além de afetar a densidade total de partículas [75, 82, 92]. A temperatura também tem papel importante nestes fatores, com um ponto ótimo para cada sistema [93].

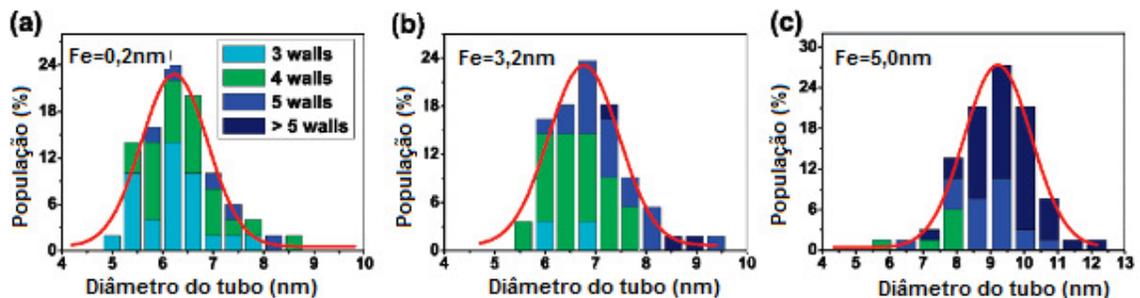


Figura 4.15 – Distribuição dos diâmetros e número de paredes de florestas crescidas a partir de filmes de a) 0,2 nm, b) 3,2 nm e c) 5,0 nm.

Algumas precauções básicas devem ser tomadas frente ao substrato utilizado. Para o crescimento de florestas de NTC, é importante que haja uma boa planicidade da superfície. Isto permite um bom alinhamento e impede que as partículas se depositem preferencialmente em alguma região do substrato durante o

coalescimento do filme. Mesmo assim, alguns grupos produzem filmes de NTC até mesmo diretamente sobre placas de metais catalisadores. Neste método, a superfície é primeiramente oxidada e posteriormente reduzida para a formação das NP's [94].

Um dos avanços mais recentes desta área foi na utilização de vapor d'água durante a síntese. Uma das limitações deste tipo de síntese é a desativação do catalisador pelo seu recobrimento por carbono amorfo. A adição de pequenas frações de água ajuda a manter o catalisador ativo por muito mais tempo ao oxidar seletivamente o carbono amorfo. [95-99]. O CCVD assistido por água, ou “super-crescimento” como é chamado, aumenta extraordinariamente a qualidade das florestas produzidas, não só no aumento de sua altura (de micrômetros para milímetros) como também reduzindo a quantidade de impurezas (Figura 4.16b e c).

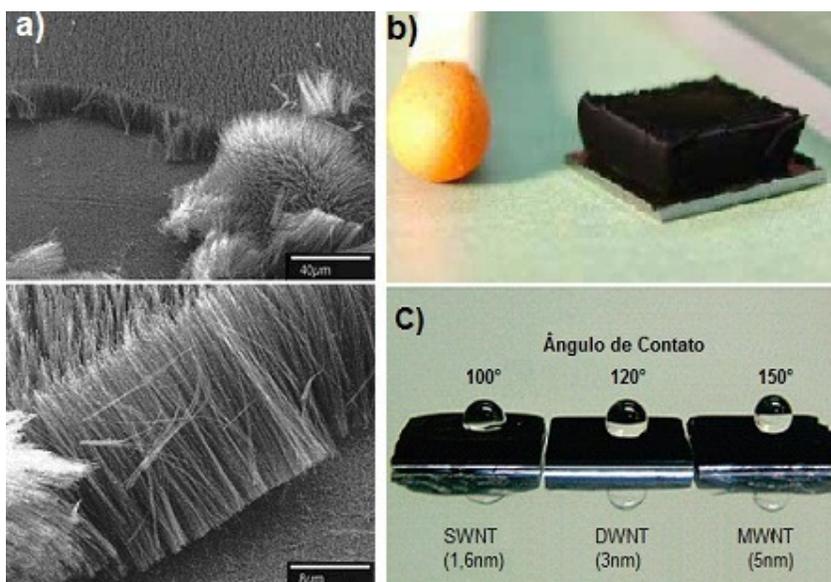


Figura 4.16 – a) Imagens MEV de florestas de NTC [16]. **b)** NTC “super alinhados” pelo método de CVD assistido por água [100]. **c)** Ângulo de contato de gotas d’água (hidrofobicidade) de diferentes florestas controladas pela espessura do filme catalisador [75].

Consecutivamente, a densidade de NTC dos filmes produzidos por esse método aumentou. Para florestas de SWNTs, a densidade típica é de 5.2×10^{11} NTC's/cm², com 0.037 g/cm³ e SWNTs de 3nm de diâmetro em média. Apesar disso, essas florestas são relativamente “vazias”, contendo 96% de espaços não preenchidos. Isto acaba sendo importante para a síntese, pois os vazios são necessários para a difusão do carbono até o metal catalisador [101].

Contudo, o acesso ao catalisador ainda apresenta um problema para grandes áreas de síntese [102]. Este problema pode ser contornado alterando o sentido dos gases e da água sobre a amostra. Yasuda *et al.* mostraram que introduzindo os reagentes por cima da amostra, ao invés de lateralmente, aumenta-se a eficiência do crescimento [103].

Em resumo, muitos parâmetros devem ser controlados para a síntese de florestas de NTC's, dependendo das características que se deseja obter nos filmes, como número de paredes, altura, densidade, etc. Estas características alteram enormemente as propriedades dos filmes como molhabilidade (Figura 4.15c), condutividade elétrica ou térmica, efeito de campo, etc. [75].

Até mesmo “arte” é feita de florestas de NTC, utilizando litografia para deposição localizada do metal catalisador (Figura 4.17a). Outras estruturas provenientes dessas florestas são filmes alinhados, formados simplesmente ao “puxar” lateralmente os nanotubos das florestas, fazendo com que se orientem no sentido do deslocamento, conforme ilustra a Figura 4.17b.

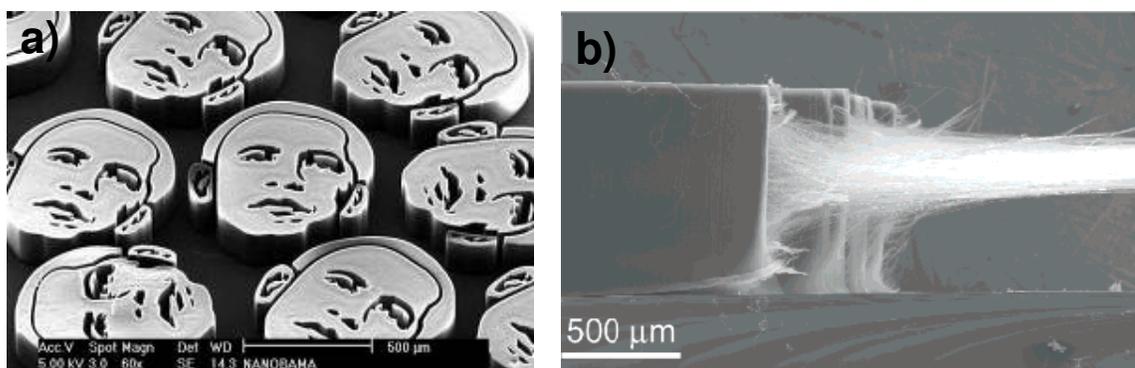


Figura 4.17 - a) Imagens de “nanobamas” feitos por litografia do filme catalisador [104];
b) Filmes de NTC, sendo “puxados” a partir de florestas de NTC [82].

4.4.2.3. CCVD de NTC's sem substrato

Neste método, a síntese é feita através de um hidrocarboneto gasoso ou líquido, e um organometálico líquido (em geral um metaloceno, $M(C_5H_5)_2$), que age como catalisador. Ambos são introduzidos simultaneamente no forno, onde o organometálico se decompõe formando partículas de metal catalisador, que reagem com o carbono provido pelo precursor. No caso do precursor ser líquido, os

reagentes são misturados previamente e introduzidos no forno de pirólise através de uma seringa, pulverizador ou gerador de aerossol. Se o precursor for gasoso, o organometálico é evaporado e carregado por um gás transportador, ou borbulhado diretamente dentro líquido catalisador [105]. Graças à alimentação contínua de catalisador durante toda a síntese, obtém-se altas velocidade de crescimento (entorno de $50\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) [106].

O interesse essencial destas técnicas é que a síntese é realizada em uma única etapa, sendo desnecessária qualquer obtenção prévia de catalisador, pré-deposição de catalisador, ou tratamento antes da síntese. Geralmente, os NTC obtidos a partir desta via, apresentam-se sob forma de densos blocos ($109\text{ NTC}\cdot\text{cm}^{-2}$ [72, 107]) de MWNTs alinhados (Figura 4.18). A desvantagem deste método é a presença do metal catalisador impreterivelmente dentro nos NTC's, uma vez que não há substrato para reter estas partículas.

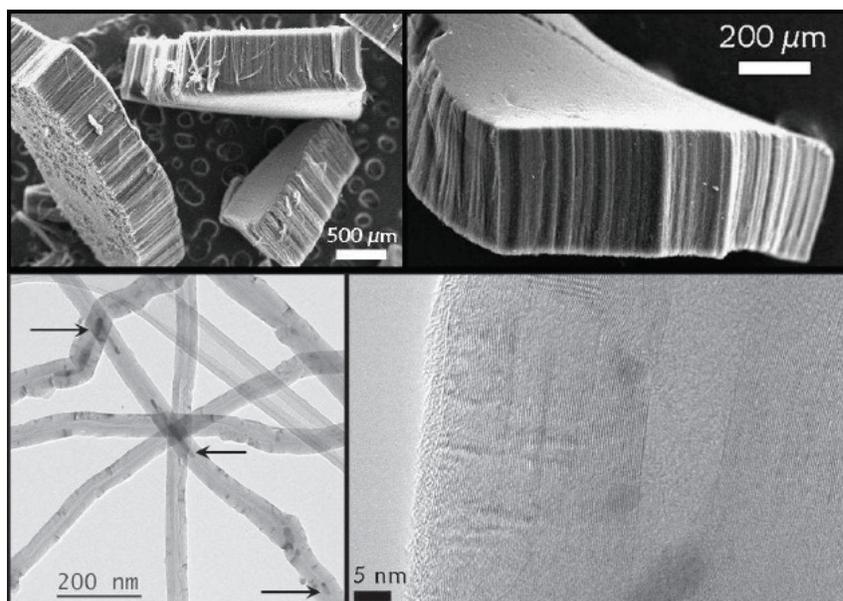


Figura 4.18 – Imagens MEV (acima) dos blocos de MWNTs alinhados e imagens MET (abaixo) dos MWNTs. As setas indicam a presença das partículas de catalisador dentro do NTC's [105].

4.5. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.5.1. Espectroscopia Raman

O efeito Raman foi descoberto simultaneamente em 1928 por Raman e Krishnan [108] através do estudo da difração da luz pelos líquidos e por Landsberg e Mandelstam [109] no trabalho com sólidos. Raman foi recompensado com o prêmio Nobel 1930.

A Espectroscopia Raman é uma técnica analítica para determinação qualitativa e quantitativa, não-destrutiva, imune a interferências e que pode ser aplicada *in situ*. Esta técnica utiliza o espalhamento inelástico da radiação pelas moléculas, onde a componente de campo elétrico do fóton espalhado perturba a nuvem eletrônica da molécula, o que pode ser entendido como um processo de excitação do sistema para um estado “virtual” de energia. Sua atividade depende da variação do momento dipolo (pelo campo eletromagnético incidente) com a vibração.

O efeito Raman consiste de uma variação no comprimento de onda (logo variação de energia) que é espalhado pelas moléculas. Quando um feixe de luz monocromática incide em um dado material, cujas dimensões são menores que o comprimento de onda da luz incidente, ocorre o fenômeno do espalhamento (Figura 4.19a). A maior parte da luz espalhada apresenta o mesmo comprimento de onda da luz incidente e este espalhamento é conhecido como espalhamento *Rayleigh*. Se na luz espalhada houver diferença de energia positiva, a frequência do fóton difuso será inferior à frequência do fóton excitado (incidente) e a isto se denomina difusão *Raman Stokes*. Caso houver perda de energia, a frequência do fóton difuso será superior à do seu fóton excitado denominado difusão Raman anti-Stokes (Figura 4.19b).

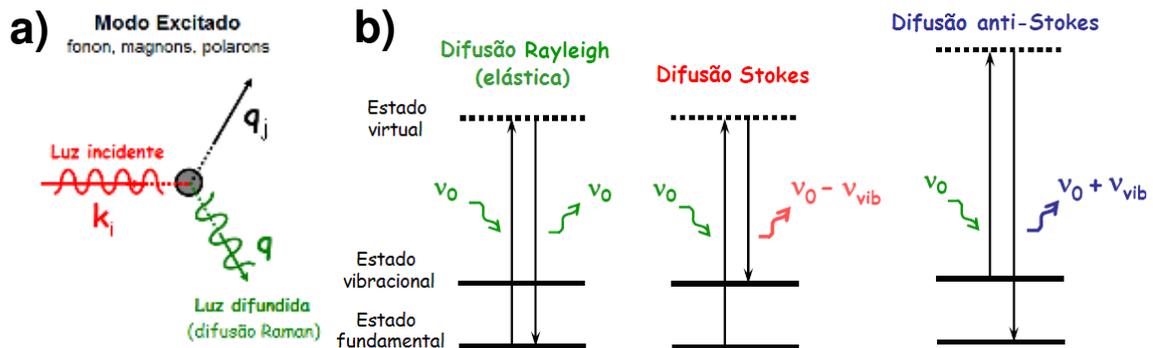


Figura 4.19 – Representação do efeito Raman. **a)** espalhamento inelástico da luz e **b)** difusão Rayleigh, difusão Stokes e difusão anti-Stokes.

No espectro Raman de NTC's, existem dois modos vibracionais ativos: o assim chamado modo de respiração radial (*radial breathing mode*, **RBM**, Figura 4.20a) e o conjunto de modos vibracionais, chamados modos tangenciais, cujos picos desta região do espectro formam a chamada **banda G** (Figura 4.20b).

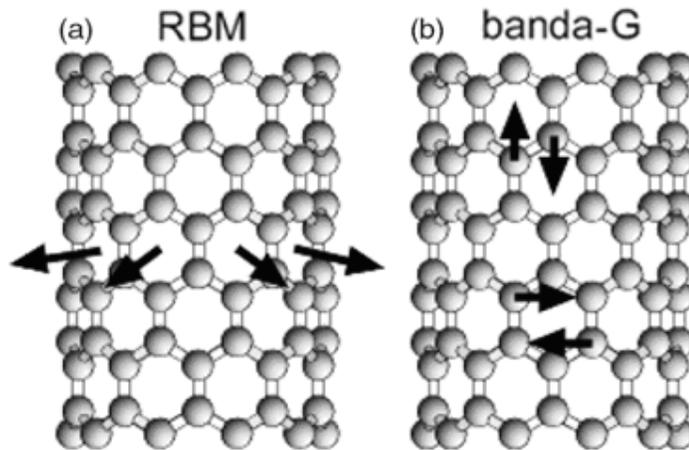


Figura 4.20 – Representação esquemática das vibrações atômicas para os modos a) RBM e b) banda G [110].

Os valores típicos de deslocamento Raman são 100 a 300 cm^{-1} para a banda *RBM* e de 1500 a 1600 cm^{-1} para a banda *G*. Além desses, dois modos de vibração de segunda ordem são facilmente visualizados: **G'** e **D** (*disorder*). A Figura 4.21 mostra um típico espectro Raman de SWNTs e de MWNTs, com as bandas RBM, G, G' e D visíveis.

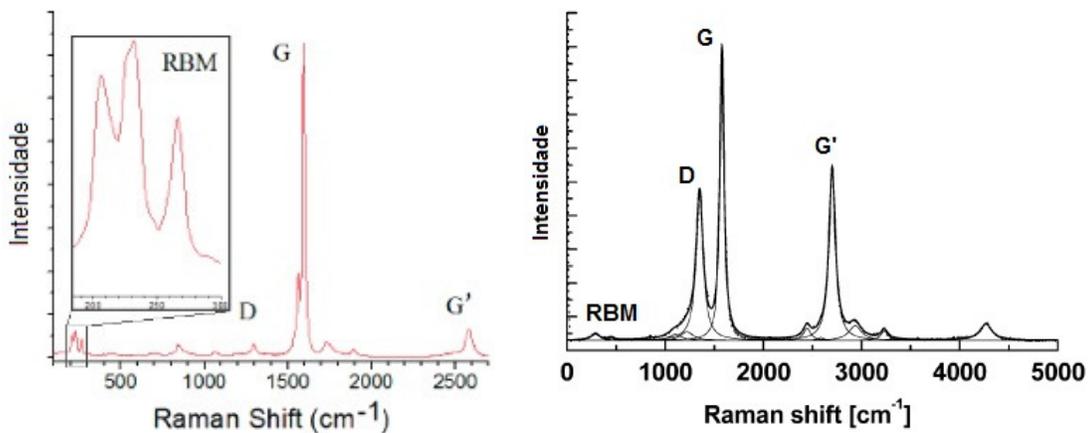


Figura 4.21 – Típicos espectros Raman de a) SWNT (editado de [111]) e b) MWNT (editado de [112]).

Em termos práticos, cada banda fornece algum tipo de característica dos NTC's produzidos. Entre as bandas citadas acima, a RBM é a mais rica em detalhes, sendo considerada uma impressão digital de SWNT (também visível em DWNT), mas não encontrado em MWNTs e NTC's de diâmetros maiores. Esta região do espectro é útil para a determinação dos diâmetros dos NTC's através da equação 4.3, onde ω_{RBM} é a frequência de cada pico da banda, A e B são constantes determinadas experimentalmente e d_t o diâmetro [110].

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B \quad (\text{Equação 4.3})$$

O RBM permite também, pela análise de múltiplos espectros Ramans realizados com *lasers* de energias diferentes, identificar a quiralidade dos SWNT e, por consequência, e sua característica metálica ou semicondutora.

A banda G, também presente no grafite, é a mais intensa banda do espectro Raman de NTC. A forma do pico pode fornecer algumas informações, como para análise de SWNT individuais, onde NTC's metálicos mostram a presença de um pico à esquerda de G, chamado G^- . Enquanto em NTC semicondutores G^- é muito menor, para NTC's metálicos é mais evidente, com um grande alargamento deste.

A banda D é de extrema importância na caracterização de NTC's, pois está associada a defeitos presentes na estrutura dos NTC's e com a presença de carbono amorfo [113]. A razão entre as bandas D e G tem sido usada como um parâmetro de avaliação da qualidade de NTC's produzidos por diversos métodos, referindo-se à qualidade como quantidade de defeitos estruturais (como vacâncias, pentágonos presentes ou bordas livres) ou de impurezas carbonosas com hibridização sp^3 , como o carbono amorfo. Entretanto, não é possível estabelecer uma relação direta entre a concentração dos mesmos e o parâmetro D/G , sendo este apenas um critério comparativo.

Uma quantidade menor de informações é obtida em espectros Raman para MWNT, mas além de ser uma maneira rápida e precisa de identificar se NTC's produzidos são SWNT ou MWNTs (além da ausência da banda RBM, frequentemente uma pequena saliência é vista a direita do pico G, característico de MWNT), pode-se ainda identificar a qualidade destes e a presença de carbono amorfo pela razão G/D . Outro sinal da qualidade da síntese é a razão G'/G que deve ser a menor possível [114]. A Tabela 4.1 mostra estes valores para diferentes

MWNTs comerciais, analisados sem nenhum tipo de purificação ou tratamento térmico (*as deposited*).

Tabela 4.1 – Valores de G'/G e G/D para diferentes NTC comerciais *as deposited*, editado de [115].

NTC (<i>as deposited</i>)	D/G	G'/G
ARKEMA TM	1,6	0,5
NANOCYL TM	1,2	1,1
Orleans	2,2	*
Tianjin	1,9	0,55
PYROGRAFS III TM	1,5	0,3

* não analisado

A orientação dos NTC's também pode ser analisada com o uso de um *laser* altamente polarizado. De maneira simplificada, NTC's se comportam como "antenas", com absorção/emissão altamente suprimida para luz polarizada perpendicular ao eixo do NTC [116, 117]. Isto se torna importante, por exemplo, para análise de filmes alinhados e compósitos anisotrópicos.

4.5.2. Microscopia eletrônica

Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão estão entre as principais técnicas para estudo de NTC's. De fato, NTC's foram visualizados em 1991 através do uso de MET de alta resolução [1] e esta permanece como a principal técnica para estudar o crescimento e a nucleação dos NTC's.

A técnica de MET é a única que permite observar diretamente detalhes da estrutura dos NTC's, como o número de paredes, medir os diâmetros externo e interno com precisão, verificar defeitos na estrutura do NTC e presença de impurezas (metal catalisador), etc. Em contrapartida, o MET é uma técnica deficiente em termos de amostragem, a quantidade analisada por vez é muito pequena para caracterizar a síntese como um todo.

Já a técnica de MEV tem sido usada para observar a morfologia do conjunto substrato/metal/NTC, como no exemplo, o caso do crescimento alinhado de NTC's. A vasta área analisada pelo MEV também é importante para a caracterização da distribuição das nanopartículas, no caso do uso de filmes metálicos como catalisador.

4.5.3. Análises Termogravimétrica e Termodiferencial

Análise termogravimétrica e termodiferencial (ATG/ATD) é uma técnica analítica utilizada para determinar a estabilidade térmica de um material e sua fração de componentes voláteis, monitorando a variação de massa que ocorre enquanto a amostra é aquecida. A medição é realizada normalmente no ar ou em atmosfera inerte, como hélio ou argônio, e a massa é registrada como uma função do aumento da temperatura. Para o caso particular de NTC's, a variação da massa em uma atmosfera de ar normalmente é uma superposição da perda de massa devido à oxidação de carbono em dióxido de carbono e do ganho de massa devido à oxidação do catalisador de metal residual em óxidos sólidos [111]. Carbono amorfo, SWNT e MWNT apresentam diferentes temperaturas de oxidação, sendo o carbono amorfo é o primeiro dos três a sofrer oxidação, e o MWNT, o último [118].

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS:

Neste trabalho, a síntese dos NTC's foi realizada em um reator de CCVD de leito fixo horizontal. Este equipamento consiste de um tubo de quartzo, com diâmetro interno de 30 mm e 1000 mm de comprimento. Em uma das extremidades há uma redução de seção onde é inserida a canalização de cobre que conduz os gases para o interior da câmara de reação. Na outra extremidade, tem-se a abertura para inserção das amostras e a saída dos gases, a qual é conectada a um recipiente com água (borbulhador) que serve como filtro e resfria os gases antes que sejam expelidos pelo exaustor. O tubo de quartzo é aquecido por um forno elétrico tubular com temperatura máxima de 1150°C, a qual é medida por um controlador (N480D-RPR, NOVUS), e à pressão ambiente, sendo o fluxo de gases controlado por três fluxômetros digitais (Omega Inc.).

Os gases utilizados foram: argônio (AGA, 99,996%) como gás carregador, gás de purga e para manter a pressão interna levemente maior que a externa, evitando a entrada de gases externos para dentro da câmara de reação; hidrogênio (AGA 99,99%) na redução dos óxidos durante o aquecimento e para evitar a oxidação no resfriamento; hexano (*n*-hexano, Merck 98,5%) como precursor líquido de carbono - neste caso, o vapor do mesmo foi injetado dentro do reator através da passagem de uma fração controlada do gás carregador argônio por um borbulhador contendo este precursor à temperatura ambiente. Nas Figuras 5.2 e 5.3, são apresentados um desenho esquemático e fotografias do reator usado, respectivamente.

A esquerda do tubo, um pequeno tubo de quartzo acoplado à "tampa" deste, permite a inserção de um termopar até o centro do tubo perto da amostra, sem que este penetre na câmara de reação. Este termopar foi utilizado para verificar diferença de temperatura entre a parte interna, perto da amostra, e a parte externa do tubo, perto das resistências, por onde é controlado o aquecimento do forno. As curvas apresentadas na Figura 5.3 mostram que a diferença de temperatura é pequena, ao menos nas faixas de temperatura analisadas.

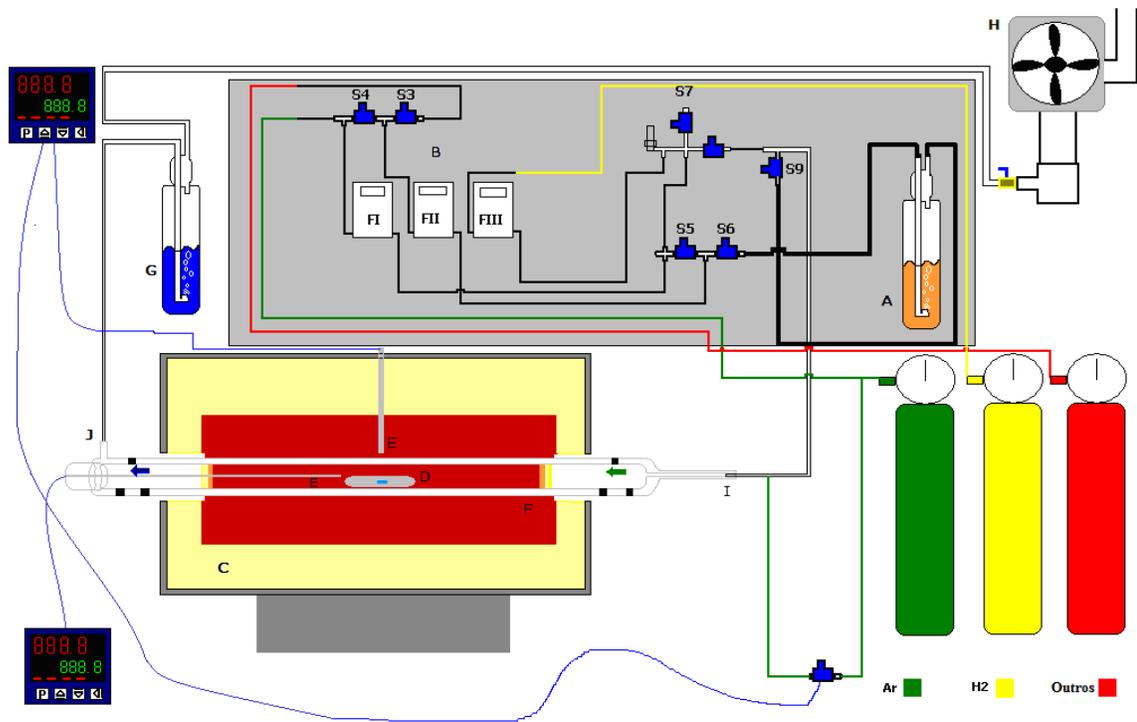


Figura 5.1 - Reator de CCVD de leito horizontal para crescimento de NTC's. (A) Borbulhador de hexano; (B) Controladores de fluxo; (C) Forno elétrico; (D) Porta amostras para o substrato de crescimento de NTC's; (E) Tubo de quartzo; (G) Borbulhador da saída de gases; (H) Sistema de exaustão; (I) Entrada de gases; (J) Saída de gases.

O controle dos fluxômetros digitais durante o aquecimento e síntese é automatizado, feito através de um controlador lógico programável (CLP) conectado às válvulas solenóides, disponibilizando os dados por uma interface digital (Figura 5.4). O controle dos gases na pós-síntese foi feito manualmente (rotômetro RMA-26-SSVR, *Dwyer Inst. Inc*), mas desligado automaticamente por uma válvula solenóide conectada ao controlador de temperatura do forno.



Figura 5.2 - (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)** Painel de controle manual onde **a** é o controlador de temperatura do forno e **b** o fluxômetro digital para o fluxo de argônio externo; **(C)** Fluxômetros digitais.

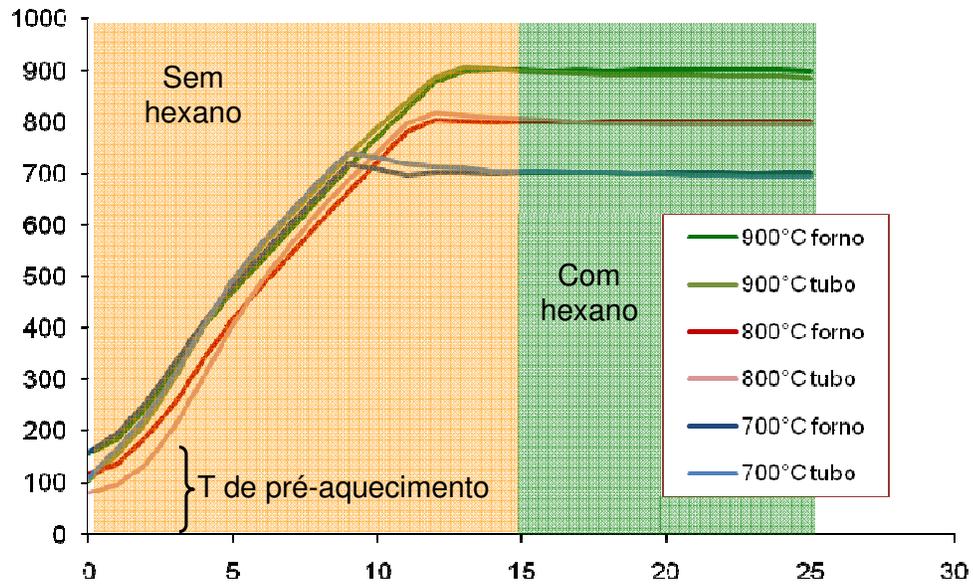


Figura 5.3 - Gráfico de relações de temperaturas forno/tubo no aquecimento e durante a síntese para as temperaturas de 700°C, 800°C e 900°C.

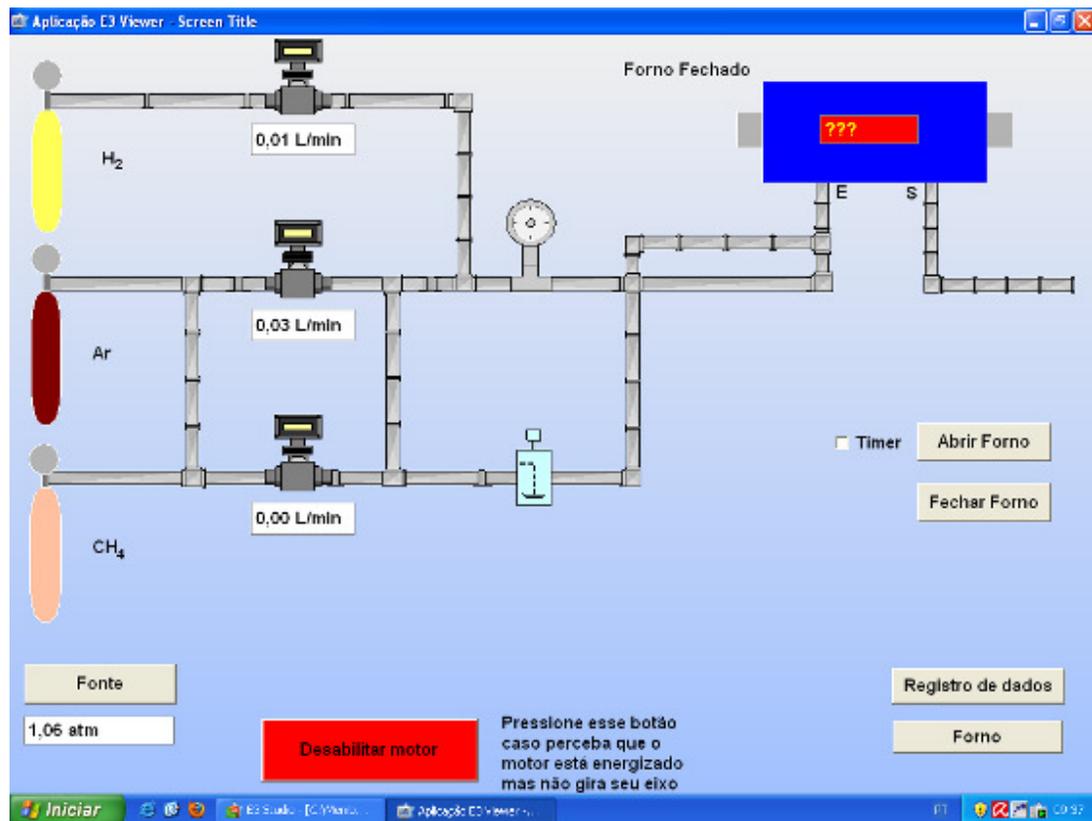


Figura 5.4 - Tela do *software* de controle do CLP.

5.2. PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Os substratos são constituídos por um *wafers* de silício monocristalino de superfície com orientação [001], repartido em pequenos pedaços. Este *wafers* é tratado termicamente para formação de uma camada de SiO_x que serve como interface entre o metal catalisador (ferro) e o silício, evitando qualquer tipo de reação entre os dois. Para isto, primeiramente é feita a limpeza padrão tipo RCA [119], que também remove o óxido nativo sobre o *wafers*. Este é então inserido em um forno à 1100°C dentro de uma sala limpa, sob atmosfera de oxigênio por algumas horas, até a formação de uma camada de óxido de aproximadamente 100nm.

As deposições dos filmes de metal catalisador foram feitas 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 para os três filmes deste estudo foi de 0,07 Å/s (controlada por uma microbalança de quartzo) com tempos de 143s, 286s e 429s, com o objetivo de obter filmes com espessuras de, teoricamente, 1nm, 2nm e 3nm respectivamente. Os *wafers* dentro do *sputtering* foram mantidos sob uma temperatura de 150°C para a formação de um filme mais homogêneo. Estas espessuras foram posteriormente medidas por um elipsômetro Espectral SOPRA GES-5E, com uma faixa de comprimentos de onda de 250 a 850nm. A Tabela 5.1 mostra as espessuras reais dos filmes.

Tabela 5.1 – Espessuras medidas por elipsometria de filmes depositados por *sputtering*.

Espessura teórica	Espessura real	Margem de erro
1nm	1,7418nm	± 0,2918nm
2nm	2,2987nm	± 0,4283nm
3nm	3,7345nm	± 0,2049nm

5.3. SÍNTESE DOS NTC:

Para síntese dos NTC's foi seguida a metodologia apresentada no fluxograma da Figura 5.5.

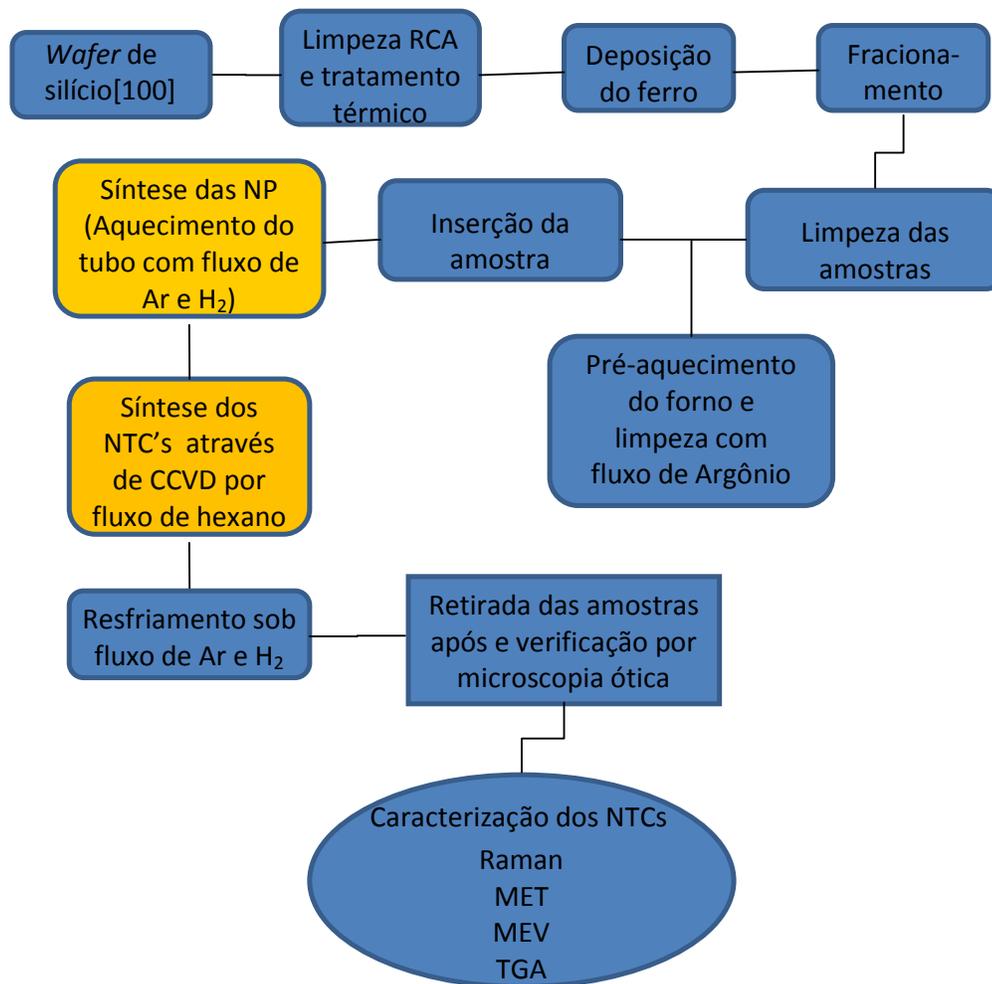


Figura 5.5 - Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho. As etapas da síntese propriamente dita estão realçadas em amarelo.

O *wafer* foi primeiramente fracionado em pequenas amostras, as quais foram limpas individualmente antes de introduzi-las no forno, usando para isso água deionizada, álcool isopropílico, acetona e novamente álcool, nesta ordem, e então secas por um jato de N_2 .

Após a limpeza, foram testados individualmente todos os gases para a verificação de vazamentos na câmara de reação e para averiguar o funcionamento correto do mesmo. Na sequência, o tubo foi pré-aquecido ($\sim 150^\circ C$) sob o fluxo de 5 L/min de argônio por alguns minutos para expurgar impurezas como oxigênio, vapor d'água, etc. Periodicamente, o tubo foi limpo com uma solução de ácido clorídrico, peróxido de hidrogênio e água, para uma limpeza mais profunda do tubo.

As amostras foram inseridas após a limpeza do tubo sobre uma barca de quartzo (porta amostras), com um fluxo de argônio de 1 L/min., por meio de uma guia que a posiciona no centro da câmara de reação. Após o fechamento do tubo, foi acionado o fluxo argônio 2 L/min. e H₂ 0,8 L/min. Ao mesmo tempo foi iniciado o aquecimento do forno para que este chegasse as temperaturas de síntese (700°C, 800°C e 900°C), com uma taxa de aquecimento de 60°C/min. Todas as amostras seguiram a mesma taxa de aquecimento e o tempo total até o início da síntese foi de 15 minutos.

Depois de decorridos os 15 minutos de aquecimento, iniciou-se a síntese dos NTC's propriamente dita, introduzindo o hexano na mistura de gases durante 10min (Figura 5.3). Os parâmetros analisados neste trabalho para o fluxo de hexano serão descritos sob forma de "quantidade de hexano" (Q_{HEX}) a partir dos fluxos de argônio (0,1, 0,2 e 0,4 L/min) que passam pelo borbulhador contendo hexano. Para as amostras contendo apenas NP, o procedimento foi o mesmo, mas sem a etapa de 10min com hexano.

Terminada a síntese, o fluxo de hexano e o aquecimento foram interrompidos iniciando assim, a etapa de resfriamento. A câmara de reação foi purgada com uma mistura de argônio de 1/min. e hidrogênio 0,4 L/min. por aproximadamente 20 min. Após este período, foi cortado o fluxo de hidrogênio, mantendo o resfriamento sob argônio até o fim desta etapa. Ao fim do resfriamento, as amostras foram retiradas da câmara de reação e, posteriormente, verificadas por microscopia ótica como forma de controle.

5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS NTC'S

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 *wafer*, 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' ($\sim 2700\text{cm}^{-1}$), sem nenhum tipo de correção de *background*.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os parâmetros variados serão analisados conforme cada uma das características atinentes às florestas, em função dos diferentes métodos de caracterização utilizados (Figura 6.1). Primeiramente, será apresentada a síntese das partículas, por este ser um passo preliminar à síntese das florestas. As amostras analisadas estão descritas na Tabela 6.1 e foram escolhidas para se avaliar a influência de cada parâmetro.

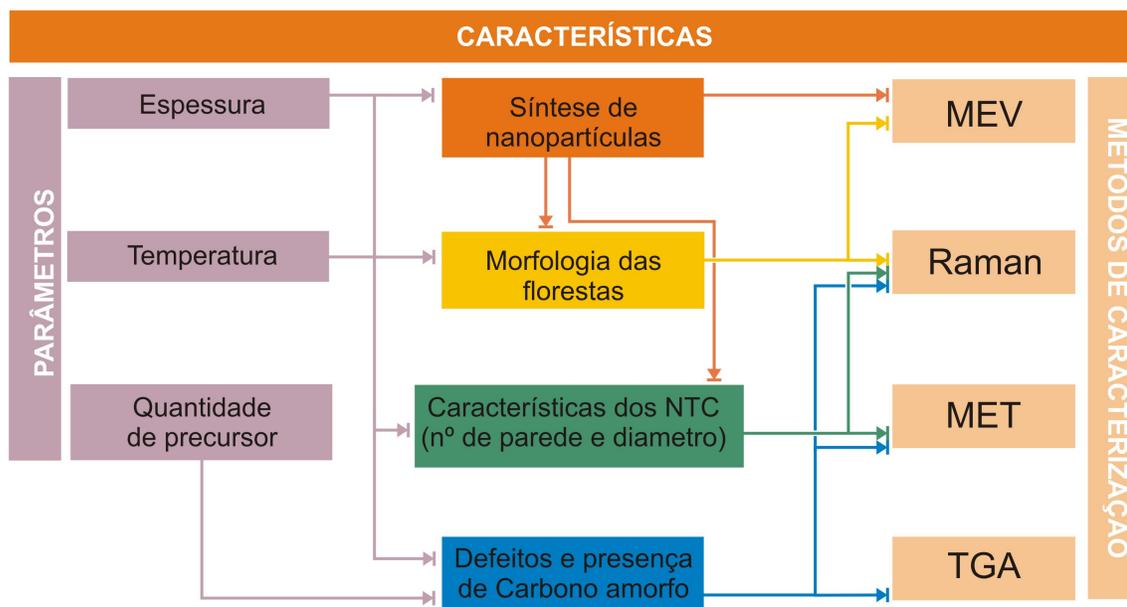


Figura 6.1 – Fluxograma das análises por característica avaliada.

Tabela 6.1 – Fluxo de hexano em (L/min) para todas as amostras analisadas

Espe ssura (E_{Fe})	1,7nm	2,3nm	3,7nm
Temperatura(T_s)			
600°C	<i>não avaliado</i>	0,4*	<i>não avaliado</i>
700°C	0,2 e 0,4	0,1*, 0,2 e 0,4	0,2 e 0,4
800°C	0,2 e 0,4	0,1*, 0,2 e 0,4	0,2 e 0,4
900°C	<i>não avaliado</i>	0,1*, 0,2 e 0,4	<i>não avaliado</i>

*Estas amostras apresentaram deposição nula ou irrisória.

Como veremos a seguir, as amostras realizadas à 600°C e 900°C com E_{Fe} de 2,7nm foram conclusivas o suficiente para que não houvesse a necessidade de se realizar o experimento com outras espessuras.

6.1. 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 das Figuras 6.2 a, b e c pode-se ver que um aumento da espessura do filme acarreta uma menor dispersão em tamanho das partículas.

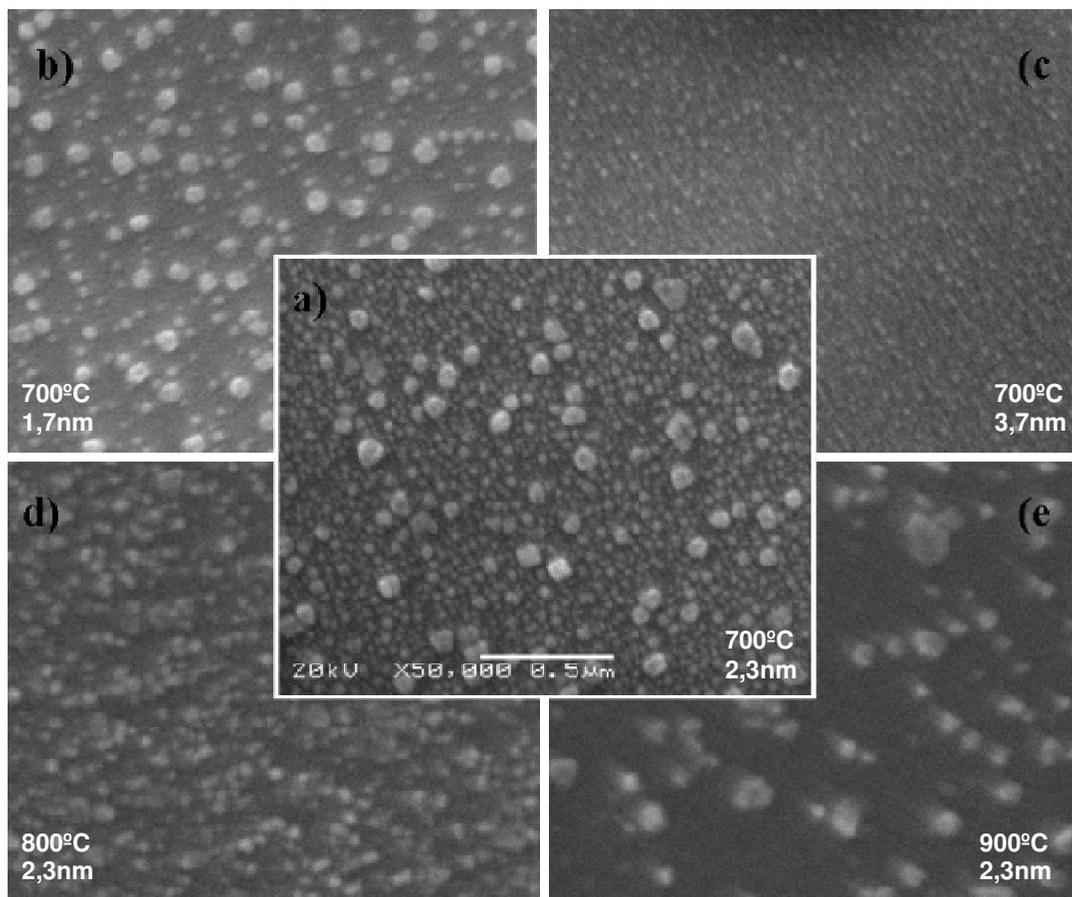


Figura 6.2 – Imagens MEV das NP's de ferro formadas à T_s e E_{Fe} de **a)** 700°C e 2,3nm; **b)** 700°C e 1,7nm; **c)** 700°C e 3,7nm; **d)** 800°C e 2,3nm; **e)** 900°C e 2,3nm; respectivamente. A escala é a mesma para todas as imagens.

A amostra com 1,7nm de E_{Fe} (Figura 6.2b) apresenta dois grupos bem definidos de partículas, maiores e menores, em quantidades muito semelhantes, enquanto que na amostra com E_{Fe} de 3,7nm (Figura 6.2c) a distribuição é quase homogênea. É provável que a maior razão área/volume para filmes menos espessos provoque um súbito colapso do filme, impedindo uma melhor distribuição sobre o substrato.

Em relação à temperatura, a amostra com T_S de 800°C (Figura 6.2d) apresenta uma homogeneidade maior em termos de tamanho de NP's. Imagina-se que a 700°C (Figura 6.2a) a difusão ainda é lenta. Já a 900°C (Figura 6.2e), ela é muito intensa, possibilitando que os átomos encontrem posições energeticamente mais favoráveis, proporcionando o crescimento das partículas.

6.2. MORFOLOGIA DAS FLORESTAS

Tanto o alinhamento das florestas, como a altura destas, são dependentes dos parâmetros analisados, principalmente da T_S . 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.

A espessura das florestas foi analisada em termos de proporcionalidade entre as amostras, através das imagens MEV (Figura 6.3), tendo em vista a dificuldade de se gerar uma interface precisa entre NTC e substrato, possibilitando uma medida adequada da espessura.

É evidente o declínio do alinhamento com o aumento da T_S . As amostras produzidas a 700°C (Figura 6.3a e Figura 6.3b) apresentam o maior grau de alinhamento. A 800°C, a forma de floresta ainda é visível, mas o alinhamento fica comprometido (Figura 6.3c). A 900°C, apenas alguns NTC's randomicamente distribuídos estão presentes na superfície (Figura 6.3d).

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.

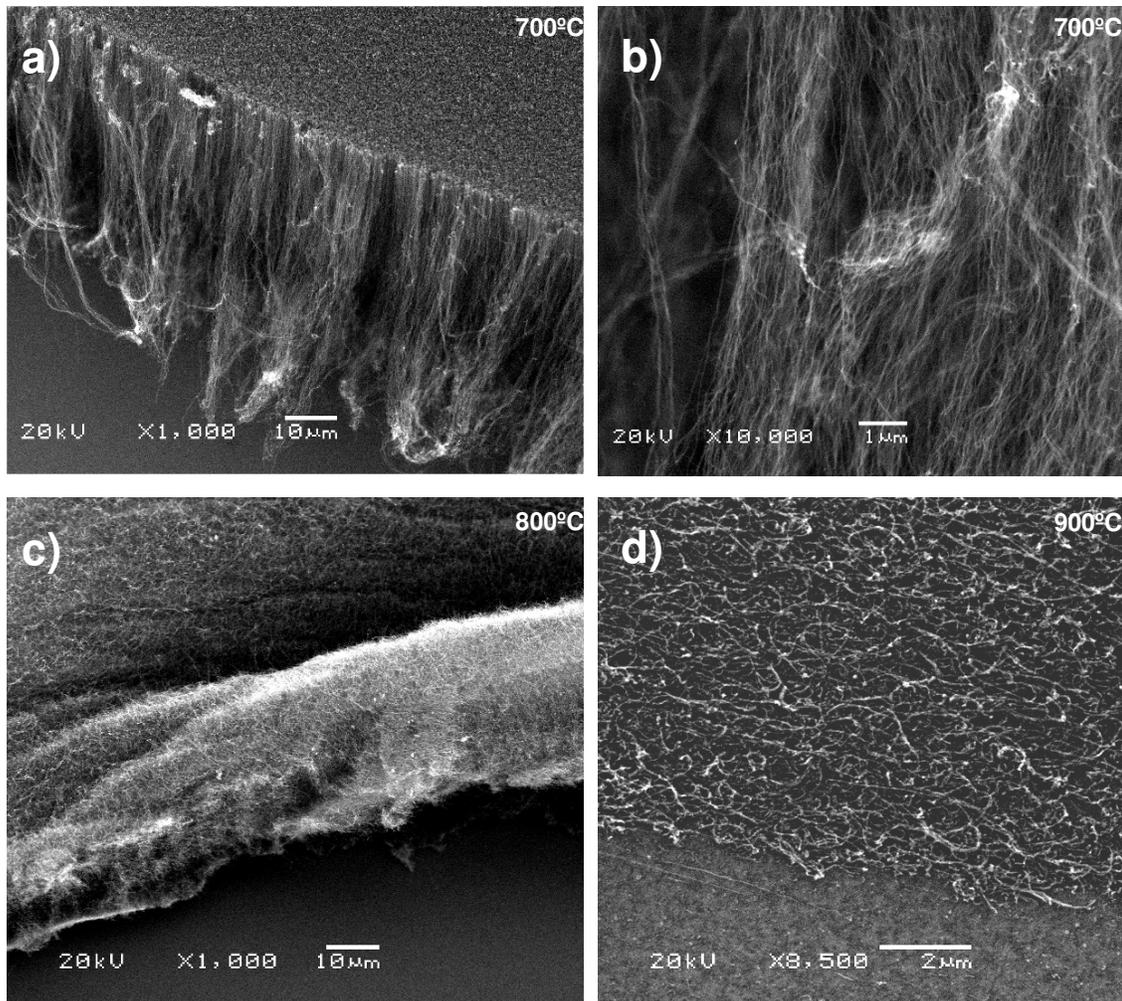


Figura 6.3 - Imagens MEV (em ângulo de 30°) de NTC's produzidos a partir de 2,3nm de E_{Fe} sob T_S de **a, b)** 700°C, **c)** 800°C e **d)** 900°C.

Para amostras com E_{Fe} de 1,7nm, a relação entre alinhamento e T_S permaneceu a mesma, ou seja, a orientação dos NTC's é melhor para 700°C do que 800°C (Figura 6.4a). Entretanto, para E_{Fe} de 3,7nm (Figura 6.4b), houve uma melhora na qualidade do alinhamento para maiores T_S ; a 800°C as florestas estão tanto ou mais bem alinhadas e densas que a 700°C. Este fato pode ocorrer por uma maior eficácia da síntese devido à melhor dispersão de partículas nesta E_{Fe} . Uma maior porção de hexano é convertida em NTC's a 800°C, causado pelo grande número de NP's.

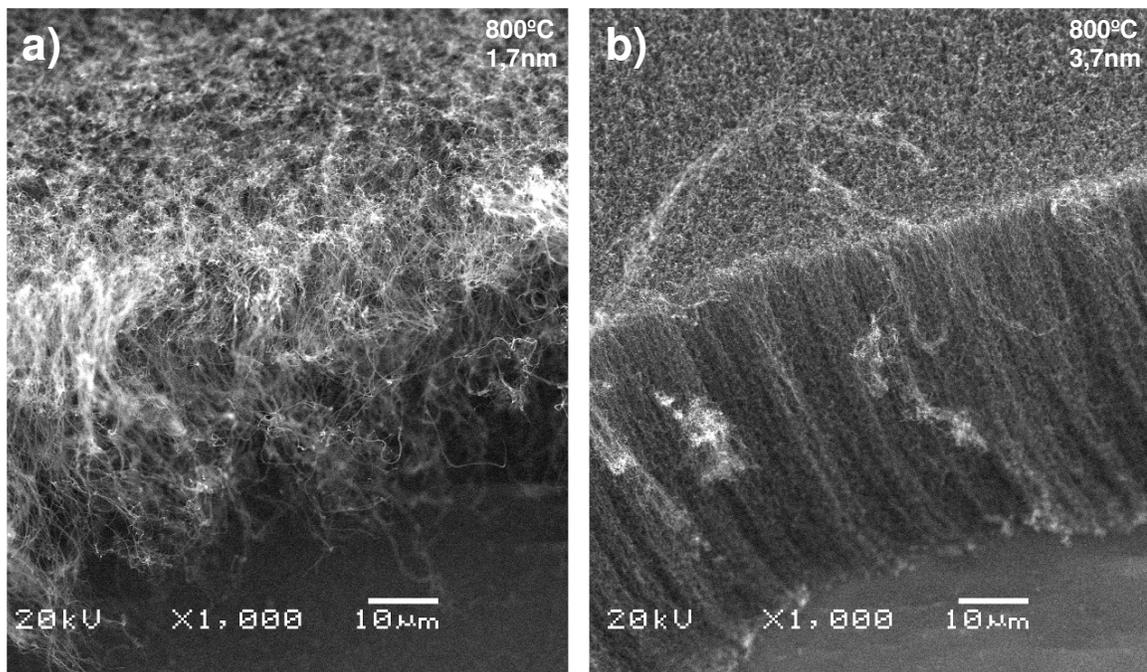


Figura 6.4 - Imagens MEV (em ângulo de 30°) de NTC's produzidos sob T_s de 800°C e E_{Fe} de **a)** 1,7nm e **b)** 3,7nm.

Nenhum tipo de interferência foi evidenciada quanto a Q_{HEX} em relação à morfologia em si. Amostras com 0,1 L/min de Q_{HEX} não apresentaram quase nenhum depósito enquanto 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 consegue absorver apenas uma quantidade definida de carbono, o excesso ou se tornará carbono amorfo, ou segue o fluxo do gás carregador. Isso foi 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. Qualquer variação na sua composição afetou fortemente a formação das florestas. A quantidade dentro no borbulhador deve ser mantida constante e trocada por um hexano novo periodicamente. Com o tempo, o hexano evapora mais rapidamente do que as impurezas presentes neste, alterando as frações de cada um. A temperatura do borbulhador também deve ser mantida constante para não afetar a taxa de evaporação.

6.3. 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 se distinguir 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 6.5 ilustram bem essa dificuldade. Se por um lado os NTC's formados sob T_S de 700°C apresentam, aparentemente, maior número de paredes (ver secção 6.4), 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 cm^{-1} (marcados por *) são provenientes do Si/SiO_x, e diminuem em intensidade assim que a espessura da floresta de NTC aumenta.

As Tabelas 6.2 e 6.3 apresentam 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. Muitas 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 do 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} ;

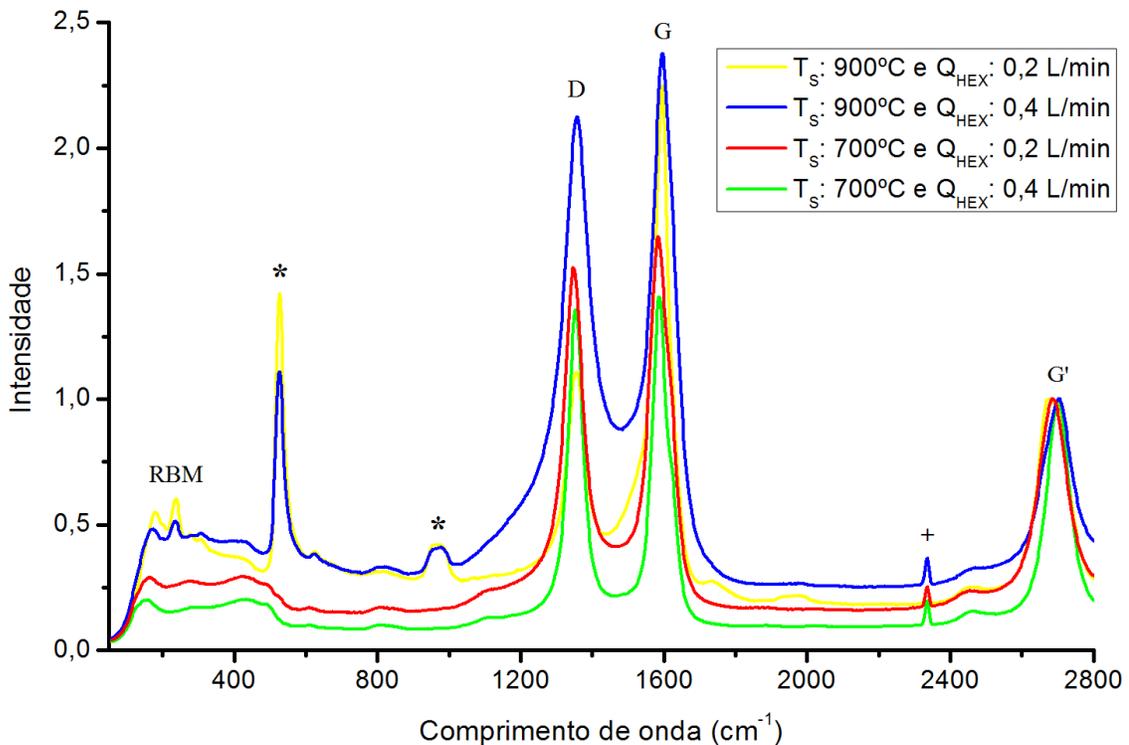


Figura 6.5 – Espectro Raman dos NTC's sobre o *wafer* de silício com E_{Fe} de 2,3nm a diferentes T_S e Q_{HEX} . (*) marcam os picos de Si/SiO_x e (+) o de Fe.

- Como visto nas imagens de MEV, a melhor conversão de hexano em NTC a 800°C do que a 700°C para uma maior E_{Fe} é percebida nos valores de D/G e G'/G. Realmente uma maior quantidade de carbono produzido a 800°C só pode ser absorvida com um aumento da quantidade de catalisador. Acompanhando este fato, o ponto ótimo de síntese se desloca de 2,3nm para 3,7nm de E_{Fe} quando a T_S aumenta, independentemente da Q_{HEX} ;

- NTC's produzidos com E_{Fe} de 1,7nm apresentam uma distribuição mais errática, possivelmente ligada à grande dispersão em tamanho das NP's formadas nestas amostras. D/G e G'/G variam com a T_S e Q_{HEX} , sem seguir uma lógica aparente. Isso é observado entre diferentes pontos analisados na mesma amostra, o que não acontece para outros valores de E_{Fe} ;

- 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[115] (ver Tabela 4.1), a melhora é visível. Especialmente

em relação ao parâmetro D/G, o mais importante deles, seus valores são 2 a 3 vezes maiores.

Tabela 6.2 – Valores de D/G e G'/G para NTC's produzidos com Q_{HEX} de 0,2 L/min a diferentes T_S e E_{Fe} .

Q_{HEX} : 0,2 L/min	T_S	700°C		800°C		900°C	
		D/G	G'/G	D/G	G'/G	D/G	G'/G
E_{Fe}							
1,7nm		0,91	0,62	0,52	0,75	<i>Amostra não realizada</i>	
2,3nm		0,93	0,61	0,68	0,72	0,49	0,45
3,7nm		0,85	0,70	0,60	0,69	<i>Amostra não realizada</i>	

Tabela 6.3 - Valores de D/G e G'/G para NTC's produzidos com Q_{HEX} de 0,4 L/min a diferentes T_S e E_{Fe} .

Q_{HEX} : 0,4 L/min	T_S	700°C		800°C		900°C	
		D/G	G'/G	D/G	G'/G	D/G	G'/G
E_{Fe}							
1,7nm		0,97	0,67	0,99	0,60	<i>Amostra não realizada</i>	
2,3nm		0,96	0,71	0,69	0,70	0,89	0,42
3,7nm		1,01	0,55	0,49	0,66	<i>Amostra não realizada</i>	

A presença de uma maior quantidade de carbono amorfo para um Q_{HEX} de 0,4L/min foi confirmada pelo ATG. A Figura 6.6 compara duas amostras com Q_{HEX} de 0,2 e 0,4L/min, sob mesmas T_S e E_{Fe} . De forma mais qualitativa do que quantitativa devido à pequena quantidade de amostra analisada*, o gráfico da Figura 6.6 apresenta um pico a 344°C na amostra com 0,4L/min de Q_{HEX} , referente à temperatura de oxidação do carbono amorfo. Já na amostra com Q_{HEX} de 0,2L/min este pico inexistente. O outro pico, à 665°C, refere-se à oxidação dos NTC's.

* Os valores não podem ser considerados de forma quantitativa, pois a massa total da amostra é muito pequena. A quantidade de resíduo também está ligada a esse fato, mas também a alguma imprecisão durante a remoção dos NTC do *wafer* (parte do silício deve estar presente)

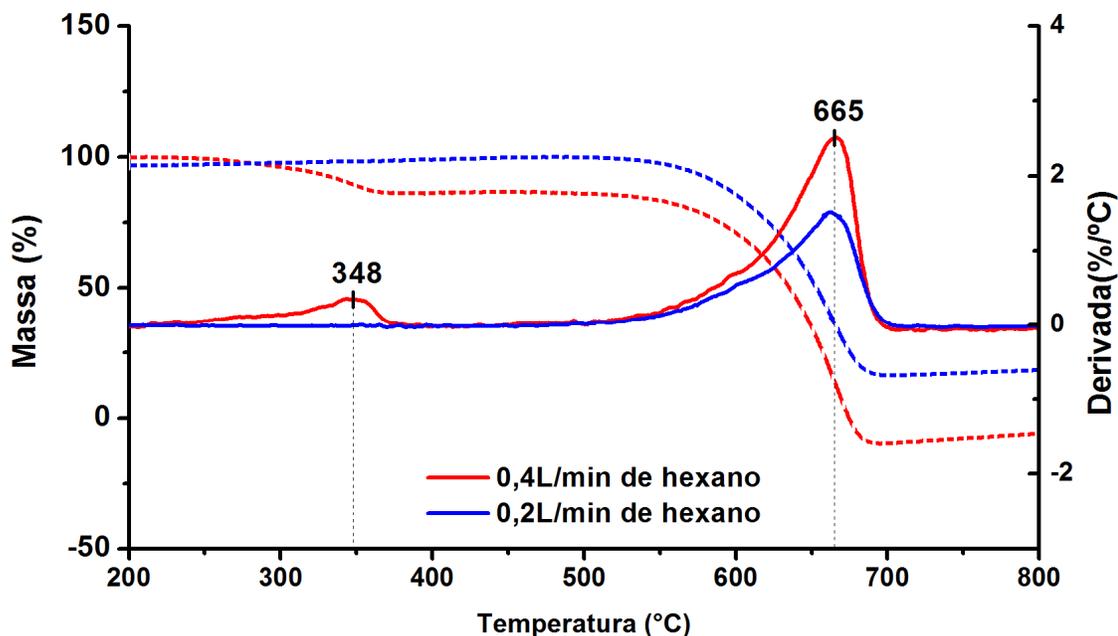


Figura 6.6 – ATG de duas amostras sob T_S de 700°C, E_{Fe} de 2nm e Q_{HEX} de 0,2 L/min (azul listrado) e 0,4 L/min (vermelho listrado). As linhas contínuas mostram as derivadas das respectivas curvas.

6.4. 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 6.7) 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 6.8 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 ser mais difíceis de ser identificados. Contudo, uma análise qualitativa a partir dos diâmetros medidos mostra a evolução destes e do número de paredes com o aumento da T_S .

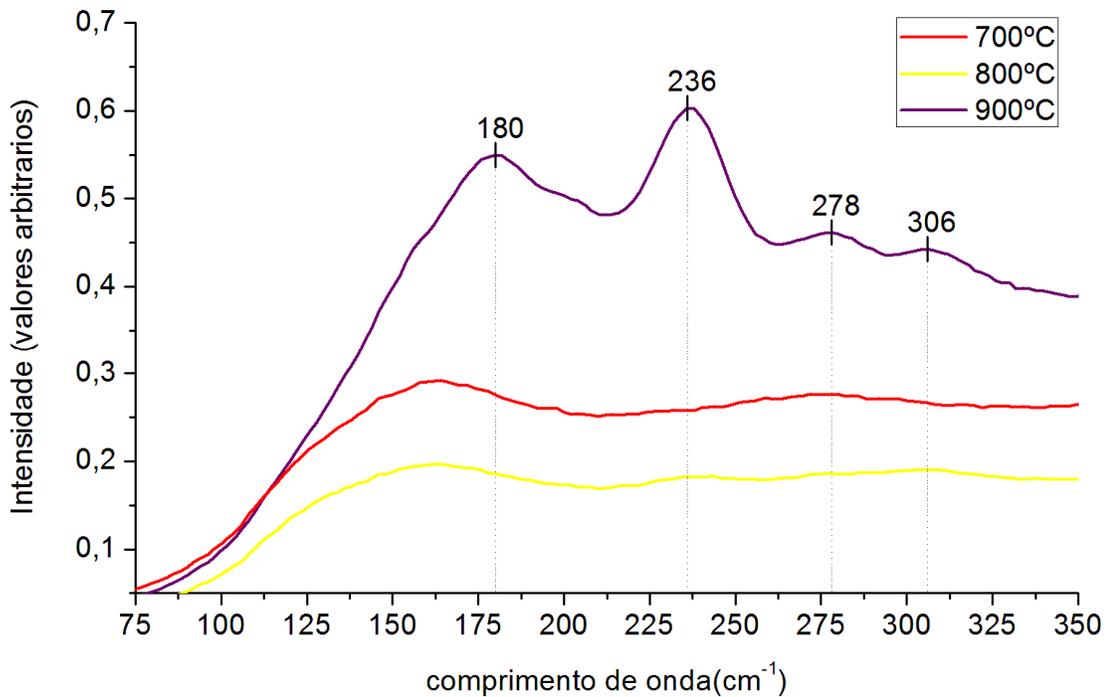


Figura 6.7 – Banda RBM de NTC produzidos à diferentes temperaturas

Das três faixas de T_s , a de 800°C aparenta ter uma variação menor dos diâmetros e paredes (Figura 6.9a). 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. Conformar 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[120].

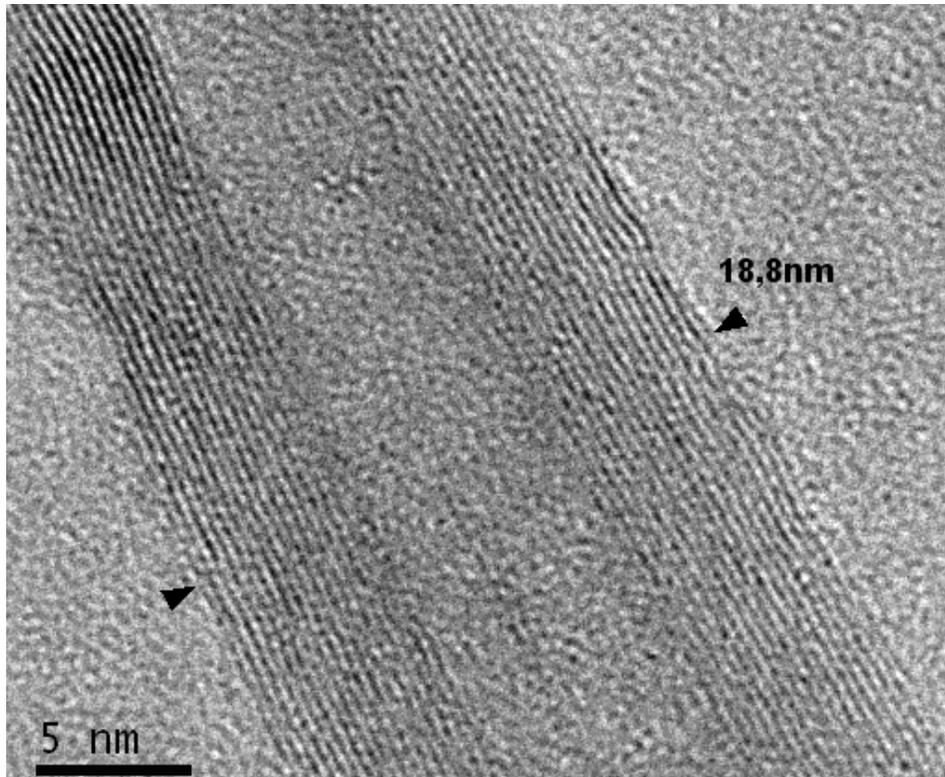


Figura 6.8 – Imagem MET de um MWNT (produzido à 700°C) com 17 paredes, 18,8nm de diâmetro externo e 6,8 nm interno.

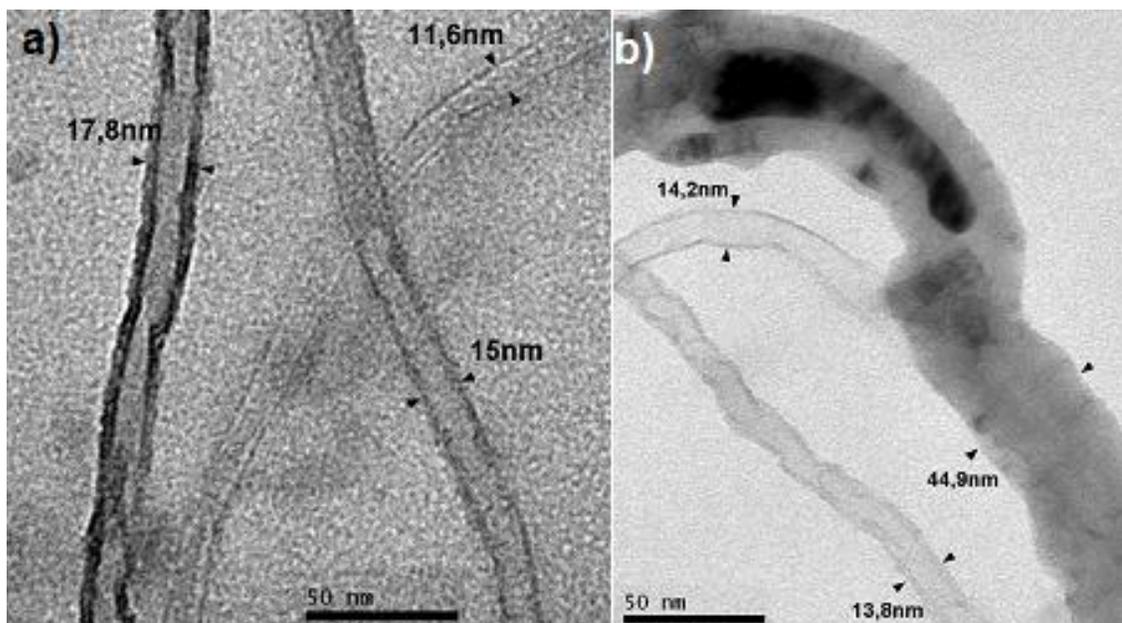


Figura 6.9 – Imagens MET de NTC e seus diâmetros produzidos à T_s de a) 800°C e b) 900°C.

Quanto à E_{Fe} , pouca variação ocorreu com o aumento de 2,3nm para 3,7nm (Figura 6.10b). Em compensação, para amostra com 1,7nm, a distribuição de diâmetros aumentou enormemente (Figura 6.10a). Muitos NTC's com grande número de camadas e maiores espessuras são visíveis – alguns NTC's de diâmetro reduzido estão igualmente presentes. Contrariamente às expectativas, nenhum pico foi visto na banda RBM para estas amostras, provavelmente o número de NTC's de diâmetros inferiores é muito pequeno.

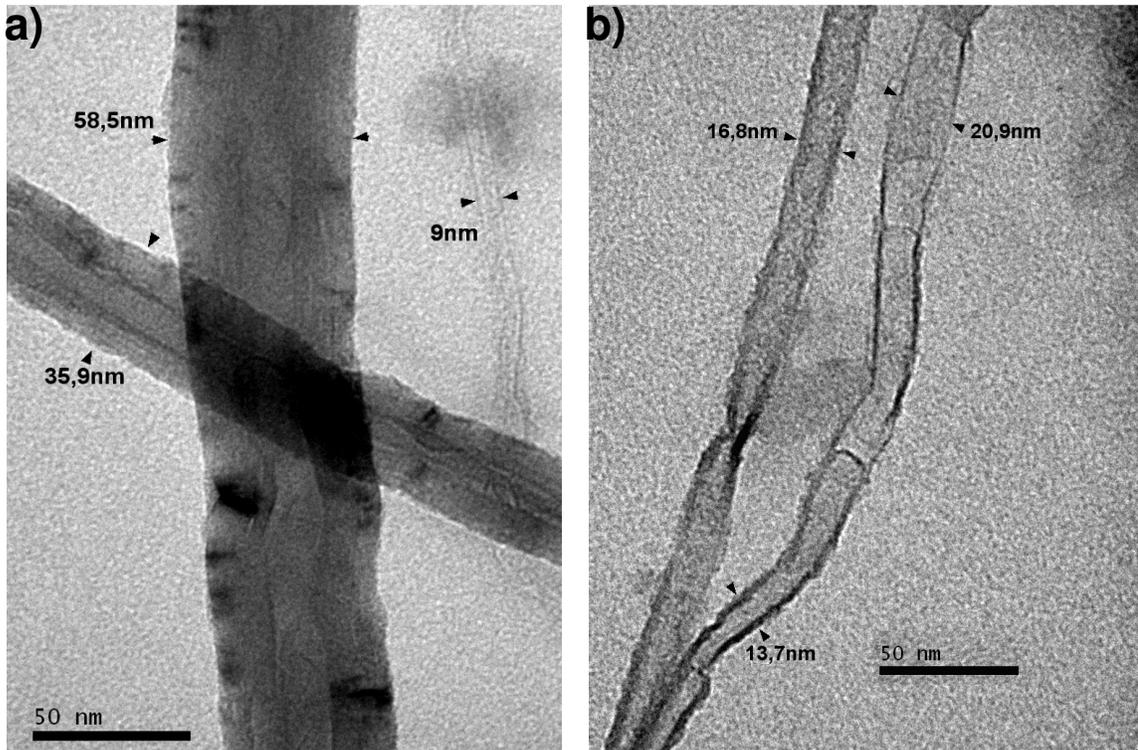


Figura 6.10 – Imagens MET de NTC e seus diâmetros produzidos com E_{Fe} de **a)** 1,7nm e **b)** 3,7nm.

Esta variação em diâmetros, tanto para o aumento de T_S , como para diminuição da E_{Fe} , é compatível com a formação das NP's sob estes parâmetros. A grande dispersão em diâmetros das NP's para amostras de E_{Fe} de 1,7nm e para amostras a T_S de 900°C acompanha a dispersão em diâmetros dos NT produzidos nestas circunstâncias.

7. 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, quantidade do gás precursor e espessura do filme fino de metal catalisador 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 quantidade de hexano utilizada na síntese apresenta um caráter singular, com um ponto ótimo bem definido, para cada temperatura e/ou espessura de catalisador utilizada. 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.

A espessura do filme de ferro utilizado afeta diretamente a formação das nanopartículas que irão exercer a função catalítica sobre os NTC's. Dentro dos limites estudados (1,7nm a 3,7nm), o aumento da espessura do filme resulta em uma melhor distribuição de nanopartículas formadas, além da diminuição do seu diâmetro, contrariamente ao que se esperava. A melhora destas características resulta em um crescimento mais efetivo das florestas, sob uma temperatura mais elevada do que com filmes mais finos.

Já a temperatura de síntese influi na formação das florestas de diversas maneiras, e de forma não-linear, contrariamente aos outros parâmetros: cada conjunto de parâmetros é dependente da temperatura e possuem pontos ótimos por razões às vezes opostas.

Para a formação das nanopartículas a melhor temperatura fica na faixa de 800°C, onde a distribuição destas é mais homogênea. Quanto ao alinhamento, o ponto ótimo é 700°C para os filmes catalisadores menos espessos, já com 3,7nm de filme esta temperatura se estende até 800°C. O diâmetro médio e número de

paredes aumentam com a temperatura, porém o aumento na formação de carbono amorfo também.

Em resumo, 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.

8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A síntese de florestas usando hexano pode ser objeto de um refino na técnica experimental. Tomando como ponto de partida a espessura de ferro de 3,7nm, 800°C de temperatura e 0,4L/min de hexano, testes com pequenas variações destes se tornam necessários para a otimização. É provável que a espessura e temperatura aumentem levemente, enquanto a quantidade de hexano decaia.

Introdução de mais variáveis experimentais. Outras variáveis podem ser incluídas na investigação da síntese de florestas de NTC's como a rampa de aquecimento, o tempo de síntese e o formato do porta amostra, porém estes não devem mudar substancialmente o mecanismo de crescimento dessas florestas. No entanto, duas outras variáveis podem ter importância significativa, com o que se sugere sua investigação: campo elétrico aplicado durante a síntese e percentual de vapor d'água junto ao hexano. O campo elétrico requer um maior estudo de como introduzi-lo no forno utilizado, mas sua manifestação frente ao alinhamento parece promissor. Já o vapor d'água sim deve ser de suma relevância para trabalhos futuros, além de ser de mais fácil controle, não requer grandes mudanças no *layout* do forno. Resultados preliminares, mas até então sem muito controle, já se mostram promissores (Figura 8.1).

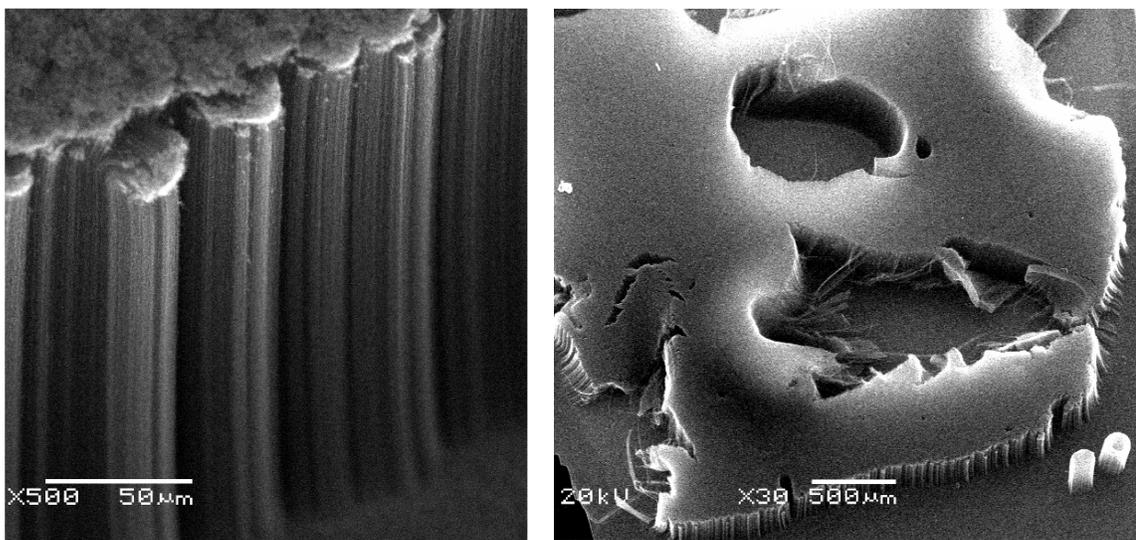


Figura 8.1 – Florestas “super” alinhadas, a partir da adição de vapor d’água na mistura dos gases.

Pela Figura 8.1, pode-se observar que o emprego de vapor d'água promoveu a formação de florestas com tamanhos (alturas) de mais de 500% em relação às amostras descritas neste trabalho, e o alinhamento apresenta uma qualidade ainda mais evidente.

REFERÊNCIAS

1. Iijima, S., *Helical Microtubules of Graphitic Carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
2. Saito, R., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M.S., *Physical properties of carbon nanotubes*. 1999, London: Imperial College Press.
3. Coulson, C.A., *Valence*. 1963, [London: Oxford University Press.
4. Yu, M.-F., Lourie, O., Dyer, M.J., Moloni, K., Kelly, T.F., and Ruoff, R.S., *Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load*. Science, 2000. **287**(5453): p. 637-640.
5. Ando, Y., Zhao, X., Shimoyama, H., Sakai, G., and Kaneto, K., *Physical properties of multiwalled carbon nanotubes*. International Journal of Inorganic Materials, 1999. **1**(1): p. 77-82.
6. Ajayan, P.M., Schadler, L.S., Giannaris, C., and Rubio, A., *Single-walled carbon nanotube-polymer composites: Strength and weakness*. Advanced Materials, 2000. **12**(10): p. 750-753.
7. Baughman, R.H., Zakhidov, A.A., and de Heer, W.A., *Carbon nanotubes - the route toward applications*. Science, 2002. **297**(5582): p. 787-792.
8. Sandler, J., Shaffer, M.S.P., Prasse, T., Bauhofer, W., Schulte, K., and Windle, A.H., *Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties*. Polymer, 1999. **40**(21): p. 5967-5971.
9. Thostenson, E.T., Ren, Z.F., and Chou, T.W., *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. Composites Science and Technology, 2001. **61**(13): p. 1899-1912.
10. Seeger, T., Kohler, T., Frauenheim, T., Grobert, N., Terrones, M., Seifert, G., and Ruhle, M., *SiO₂-coated carbon nanotubes: theory and experiment*. Zeitschrift Fur Metallkunde, 2002. **93**(5): p. 455-458.
11. Lima, M.D., Andrade, M.J., Skakalova, V., Bergmann, C.P., and Roth, S., *Dynamic percolation of carbon nanotubes in liquid medium*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(46): p. 4846-4853.
12. Arico, A.S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.M., and Van Schalkwijk, W., *Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices*. Nature Materials, 2005. **4**(5): p. 366-377.
13. Lebental, B., Bourquin, F., Caussignac, J., Acauan, L., Sanaur, S., and Ghis, A., *In-situ non-destructive testing of cementitious materials with embedded ultrasonic transducers made up of carbon nanotubes*, in *NDTCE'09, Non-Destructive Testing in Civil Engineering*. 2009: Nantes, France.
14. Chhowalla, M., Teo, K.B.K., Ducati, C., Rupesinghe, N.L., Amaratunga, G.A.J., Ferrari, A.C., Roy, D., Robertson, J., and Milne, W.I., *Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition*. Journal of Applied Physics, 2001. **90**(10): p. 5308-5317.
15. Maruyama, S., Einarsson, E., Murakami, Y., and Edamura, T., *Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters, 2005. **403**(4-6): p. 320-323.
16. Ren, Z.F., Huang, Z.P., Xu, J.W., Wang, J.H., Bush, P., Siegal, M.P., and Provencio, P.N., *Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass*. Science, 1998. **282**(5391): p. 1105-1107.

17. Zhang, L., Tan, Y.Q., and Resasco, D.E., *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.
18. Cao, A.Y., Ci, L.J., Li, D.J., Wei, B.Q., Xu, C.L., Liang, J., and Wu, D.H., *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.
19. Kymakis, E. and Amaratunga, G.A.J., *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.
20. Lebental, B., Bourquin, F., Caussignac, J., Acauan, L., Sanaur, S., and Ghis, A. *In-situ non-destructive testing of cementitious materials with embedded ultrasonic transducers made up of carbon nanotubes*. in *NDTCE'09, Non-Destructive Testing in Civil Engineering*. 2009. Nantes, France.
21. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., and Avouris, P., *Carbon nanotubes : synthesis, structure, properties, and applications*. Topics in applied physics, v. 80. 2001, Berlin; New York: Springer.
22. Sutton, A.P., *Electronic structure of materials*. Oxford science publications. 2004, Oxford [u.a]: Clarendon Press.
23. Callister Jr, W.D., *Ciência e engenharia de materiais uma introdução*. 2008, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos.
24. Bernier, P.e., Lefrant, S., France. Ministère de l'Education Nationale, d.I.E.S.e.d.I.R., France. Délégation Générale à la Langue, F., and Centre national de la recherche, s., *Le Carbone dans tous ses états*. 1997, Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers.
25. Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., and Smalley, R.E., *C-60 - Buckminsterfullerene*. Nature, 1985. **318**(6042): p. 162-163.
26. Sun, Z. and Barron, A.R. (2010) *TEM Imaging of Carbon Nanomaterials*. Connexions Project.
27. Oberlin, A., Endo, M., and Koyama, T., *Filamentous growth of carbon through benzene decomposition*. Journal of Crystal Growth, 1976. **32**(3): p. 335-349.
28. Wang, N., Tang, Z.K., Li, G.D., and Chen, J.S., *Materials science - Single-walled 4 angstrom carbon nanotube arrays*. Nature, 2000. **408**(6808): p. 50-51.
29. Ugarte, D., *Onion-like graphitic particles*. Carbon, 1995. **33**(7): p. 989-993.
30. Iijima, S., Yudasaka, M., Yamada, R., Bandow, S., Suenaga, K., Kokai, F., and Takahashi, K., *Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns*. Chemical Physics Letters, 1999. **309**(3-4): p. 165-170.
31. Nasibulin, A.G., Anisimov, A.S., Pikhitsa, P.V., Jiang, H., Brown, D.P., Choi, M., and Kauppinen, E.I., *Investigations of NanoBud formation*. Chemical Physics Letters, 2007. **446**(1-3): p. 109-114.
32. Liu, J., Dai, H.J., Hafner, J.H., Colbert, D.T., Smalley, R.E., Tans, S.J., and Dekker, C., *Fullerene 'crop circles'*. Nature, 1997. **385**(6619): p. 780-781.
33. Zheng, L.X., O'Connell, M.J., Doorn, S.K., Liao, X.Z., Zhao, Y.H., Akhadov, E.A., Hoffbauer, M.A., Roop, B.J., Jia, Q.X., Dye, R.C., Peterson, D.E., Huang, S.M., Liu, J., and Zhu, Y.T., *Ultralong single-wall carbon nanotubes*. Nature Materials, 2004. **3**(10): p. 673-676.
34. Kaempgen, M., *Eigenschaften und Anwendungen von Netzwerken aus Kohlenstoff-Nanoröhren*, in *Max Planck Institute of Solid State Research*. 2006, Universität Stuttgart: Stuttgart. p. **152**.
35. Delhaes, P., *Graphite and precursors*. World of carbon, v. 1. 2001, Australia;: Gordon & Breach.

36. Odom, T.W., Huang, J.L., Kim, P., and Lieber, C.M., *Structure and electronic properties of carbon nanotubes*. Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(13): p. 2794-2809.
37. Dresselhaus, M.S., Lin, Y.M., Rabin, O., Jorio, A., Souza, A.G., Pimenta, M.A., Saito, R., Samsonidze, G.G., and Dresselhaus, G., *Nanowires and nanotubes*. Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems, 2003. **23**(1-2): p. 129-140.
38. Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H.J., Petit, P., Robert, J., Xu, C.H., Lee, Y.H., Kim, S.G., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Scuseria, G.E., Tomanek, D., Fischer, J.E., and Smalley, R.E., *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes*. Science, 1996. **273**(5274): p. 483-487.
39. Meyyappan, M. *Carbon nanotubes science and applications*. 2005; Disponível em: http://www.nanonetbase.com/ejournals/books/book_km.asp?id=4076.
40. Ruoff, R.S. and Lorents, D.C., *Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes*. Carbon, 1995. **33**(7): p. 925-930.
41. Rafei-Tabar, H., *Computational modelling of thermo-mechanical and transport properties of carbon nanotubes*. Physics Reports-Review Section of Physics Letters, 2004. **390**: p. 235-452.
42. Ruoff, R.S., Qian, D., and Liu, W.K., *Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements*. Comptes Rendus Physique, 2003. **4**: p. 993-1008.
43. Qian, D., Wagner, G.J., Liu, W.K., Yu, M.-F., and Ruoff, R.S., *Mechanics of carbon nanotubes*. Applied Mechanics Reviews, 2002. **55**(6): p. 495-533.
44. Treacy, M.M.J., Ebbesen, T.W., and Gibson, J.M., *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*. Nature, 1996. **381**(6584): p. 678-680.
45. Enomoto, K., Kitakata, S., Yasuhara, T., Ohtake, N., Kuzumaki, T., and Mitsuda, Y., *Measurement of Young's modulus of carbon nanotubes by nanoprobe manipulation in a transmission electron microscope*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(15).
46. Salvetat, J.P., Bonard, J.M., Thomson, N.H., Kulik, A.J., Forro, L., Benoit, W., and Zuppiroli, L., *Mechanical properties of carbon nanotubes*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 1999. **69**(3): p. 255-260.
47. Salvetat, J.P., Briggs, G.A.D., Bonard, J.M., Bacsá, R.R., Kulik, A.J., Stockli, T., Burnham, N.A., and Forro, L., *Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes*. Physical Review Letters, 1999. **82**(5): p. 944-947.
48. Bassi, A.L., Beghi, M.G., Casari, C.S., Bottani, C.E., Podesta, A., Milani, P., Zakhidov, A., Baughman, R., Walters, D.A., and Smalley, R.E., *Inelastic light scattering from magnetically aligned single-walled carbon nanotubes and estimate of their two-dimensional Young's modulus*. Diamond and Related Materials, 2003. **12**(3-7): p. 806-810.
49. Buldum, A. and Lu, J.P., *Contact thermal resistance between individual multiwall carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, 2001. **96**(2).
50. Fan, S., Chapline, M.G., Franklin, N.R., Tomblor, T.W., Cassell, A.M., and Dai, H., *Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties*. Science, 1999. **283**(5401): p. 512-514.
51. Ho, Y.H., Chang, C.P., Shyu, F.L., Chen, R.B., Chen, S.C., and Lin, M.F., *Electronic and optical properties of double-walled armchair carbon nanotubes*. Carbon, 2004. **42**: p. 3159-3167.
52. Bonard, J.M., Salvetat, J.P., Stockli, T., Forro, L., and Chatelain, A., *Field emission from carbon nanotubes: perspectives for applications and clues to*

- the emission mechanism*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 1999. **69**(3): p. 245-254.
53. Jones, T.B., *Electromechanics of particles*. 1995, Cambridge, En: Cambridge University Press.
 54. Dimaki, M. and Boggild, P., *Dielectrophoresis of carbon nanotubes using microelectrodes: a numerical study*. Nanotechnology, 2004. **15**(8): p. 1095-1102.
 55. Subramanian, A., Vikramaditya, B., Dong, L., Bell, D.J., and Nelson, B.J., *Micro and Nanorobotic Assembly Using Dielectrophoresis*, in *Robotics: Science and Systems*. 2005, The MIT Press.
 56. Smith, P.A., Nordquist, C.D., Jackson, T.N., Mayer, T.S., Martin, B.R., Mbindyo, J., and Mallouk, T.E., *Electric-field assisted assembly and alignment of metallic nanowires*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(9): p. 1399-1401.
 57. Kordas, K., Mustonen, T., Toth, G., Vahakangas, J., Uusimaki, A., Jantunen, H., Gupta, A., Rao, K.V., Vajtai, R., and Ajayan, P.M., *Magnetic-field induced efficient alignment of carbon nanotubes in aqueous solutions*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(4): p. 787-791.
 58. Kimura, T., Ago, H., Tobita, M., Ohshima, S., Kyotani, M., and Yumura, M., *Polymer composites of carbon nanotubes aligned by a magnetic field*. Advanced Materials, 2002. **14**(19): p. 1380-1383.
 59. Zhang, Y.G., Chang, A.L., Cao, J., Wang, Q., Kim, W., Li, Y.M., Morris, N., Yenilmez, E., Kong, J., and Dai, H.J., *Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(19): p. 3155-3157.
 60. Krupke, R., Hennrich, F., von Lohneysen, H., and Kappes, M.M., *Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes*. Science, 2003. **301**(5631): p. 344-347.
 61. Poncharal, P., Wang, Z.L., Ugarte, D., and de Heer, W.A., *Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes*. Science, 1999. **283**(5407): p. 1513-1516.
 62. Rakov, E.G., *The chemistry and application of carbons nanotubes*. Uspekhi Khimii, 2001. **70**(10): p. 934-973.
 63. Moore, V.C., Strano, M.S., Haroz, E.H., Hauge, R.H., Smalley, R.E., Schmidt, J., and Talmon, Y., *Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants*. Nano Letters, 2003. **3**(10): p. 1379-1382.
 64. Smith, B.W., Monthieux, M., and Luzzi, D.E., *Encapsulated C-60 in carbon nanotubes*. Nature, 1998. **396**(6709): p. 323-324.
 65. Grobert, N., Mayne, M., Terrones, M., Sloan, J., Dunin-Borkowski, R.E., Kamalakaran, R., Seeger, T., Terrones, H., Ruhle, M., Walton, D.R.M., Kroto, H.W., and Hutchison, J.L., *Alloy nanowires: Invar inside carbon nanotubes*. Chemical Communications, 2001(5): p. 471-472.
 66. Lv, R.T., Kang, F.Y., Cai, D.Y., Wang, C., Gu, J.L., Wang, K.L., and Wu, D.H., *Long continuous FeNi nanowires inside carbon nanotubes: Synthesis, property and application*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008. **69**(5-6): p. 1213-1217.
 67. Che J W, C.T. and Goddard, W.A., *Thermal conductivity of carbon nanotubes*. Nanotechnology, 2000. **11**(2): p. 65.
 68. Hone J, W.M.P.C. and Zettl, A., *Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes*. Phys. Rev., 1999. **59**(4): p. R2514.
 69. Kim P, S.L.M.A. and McEuen, P.L., *Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes*. Physical Review Letters, 2001. **87**(21).

70. Jin, R., Zhou, Z.X., Mandrus, D., Ivanov, I.N., Eres, G., Howe, J.Y., Puzos, A.A., and Geoghegan, D.B., *The effect of annealing on the electrical and thermal transport properties of macroscopic bundles of long multi-wall carbon nanotubes*. *Physica B-Condensed Matter*, 2007. **388**(1-2): p. 326-330.
71. Journet, C. and Bernier, P., *Production of carbon nanotubes*. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 1998. **67**(1): p. 1-9.
72. Andrews, R., Jacques, D., Rao, A.M., Derbyshire, F., Qian, D., Fan, X., Dickey, E.C., and Chen, J., *Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization*. *Chemical Physics Letters*, 1999. **303**(5-6): p. 467-474.
73. Wagner, R.S. and Ellis, W.C., *Vapor-Liquid-Solid mechanism of crystal growth and its application to silicon*. *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, 1965. **233**(6): p. 1053-&.
74. Schaffel, F., Rummeli, M.H., Kramberger, C., Queitsch, U., Mohn, E., Kaltofen, R., Pichler, T., Buechner, B., Rellinghaus, B., and Schultz, L., *Tailoring the diameter, density and number of walls of carbon nanotubes through predefined catalyst particles*. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 2008. **205**(6): p. 1382-1385.
75. Zhao, B., Futaba, D.N., Yasuda, S., Akoshima, M., Yamada, T., and Hata, K., *Exploring Advantages of Diverse Carbon Nanotube Forests With Tailored Structures Synthesized by Supergrowth from Engineered Catalysts*. *Acs Nano*, 2009. **3**(1): p. 108-114.
76. Klinke, C., Bonard, J.M., and Kern, K., *Thermodynamic calculations on the catalytic growth of multiwall carbon nanotubes*. *Physical Review B*, 2005. **71**(3).
77. Hofmann, S., Csanyi, G., Ferrari, A.C., Payne, M.C., and Robertson, J., *Surface diffusion: The low activation energy path for nanotube growth*. *Physical Review Letters*, 2005. **95**.
78. Baker, R.T.K., *Catalytic growth of carbon filaments*. *Carbon*, 1989. **27**(3): p. 315-323.
79. Malesevic, A., Chen, H., Hauffman, T., Vanhulsel, A., Terryn, H., and Van Haesendonck, C., *Study of the catalyst evolution during annealing preceding the growth of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition*. *Nanotechnology*, 2007. **18**.
80. Kuznetsov, V.L., Usoltseva, A.N., Chuvilin, A.L., Obraztsova, E.D., and Bonard, J.M., *Thermodynamic analysis of nucleation of carbon deposits on metal particles and its implications for the growth of carbon nanotubes*. *Physical Review B*, 2001. **64**(23).
81. Homma, Y., Kobayashi, Y., Ogino, T., Takagi, D., Ito, R., Jung, Y.J., and Ajayan, P.M., *Role of transition metal catalysts in single-walled carbon nanotube growth in chemical vapor deposition*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003. **107**(44): p. 12161-12164.
82. Liu, K., Sun, Y.H., Chen, L., Feng, C., Feng, X.F., Jiang, K.L., Zhao, Y.G., and Fan, S.S., *Controlled growth of super-aligned carbon nanotube arrays for spinning continuous unidirectional sheets with tunable physical properties*. *Nano Letters*, 2008. **8**(2): p. 700-705.
83. Patil, K.C., Aruna, S.T., and Mimani, T., *Combustion synthesis: an update*. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2002. **6**(6): p. 507-512.
84. Liu, B.C., Lyu, S.C., Lee, T.J., Choi, S.K., Eum, S.J., Yang, C.W., Park, C.Y., and Lee, C.J., *Synthesis of single- and double-walled carbon nanotubes by*

- catalytic decomposition of methane*. Chemical Physics Letters, 2003. **373**(5-6): p. 475-479.
85. Lima, M.D., Dettlaff, U., de Andrade, N.J., Skakalova, V., Locatelli, A., Bergmann, C.P., and Roth, S., *Method for continuous production of catalysts for synthesis of carbon nanotubes*. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, 2007. **244**(11): p. 3930-3934.
 86. Cassell, A.M., Raymakers, J.A., Kong, J., and Dai, H.J., *Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes*. Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(31): p. 6484-6492.
 87. Bonadiman, R., Lima, M.D., de Andrade, M.J., and Bergmann, C.P., *Production of single and multi-walled carbon nanotubes using natural gas as a precursor compound*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(22): p. 7288-7295.
 88. Sanjabi, S., Faramarzi, A., Momen, M.H., and Barber, Z.H., *Modeling of the Heterogeneous Formation of Ni Catalyst Particles for Carbon Nanotube Growth*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(20): p. 8652-8659.
 89. Safaei, A., Shandiz, M.A., Sanjabi, S., and Barber, Z.H., *Modelling the size effect on the melting temperature of nanoparticles, nanowires and nanofilms*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2007. **19**(21).
 90. Rizk, S., Assouar, B.M., De Poucques, L., Alnot, P., and Bougdira, J., *Controlled Nanostructuring of Catalyst Particles for Carbon Nanotubes Growth*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(20): p. 8718-8723.
 91. Dai, H.J., *Carbon nanotubes: opportunities and challenges*. Surface Science, 2002. **500**(1-3): p. 218-241.
 92. Signore, M.A., Rizzo, A., Rossi, R., Piscopiello, E., Di Luccio, T., Capodiceci, L., Dikonimos, T., and Giorg, R., *Role of iron catalyst particles density in the growth of forest-like carbon nanotubes*. Diamond and Related Materials, 2008. **17**(11): p. 1936-1942.
 93. Yao, Y., Falk, L.K.L., Morjan, R.E., Nerushev, O.A., and Campbell, E.E.B., *Synthesis of carbon nanotube films by thermal CVD in the presence of supported catalyst particles. Part I: The silicon substrate/nanotube film interface*. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2004. **15**(8): p. 533-543.
 94. Karwa, M., Iqbal, Z., and Mitra, S., *Scaled-up self-assembly of carbon nanotubes inside long stainless steel tubing*. Carbon, 2006. **44**(7): p. 1235-1242.
 95. Hata, K., Futaba, D.N., Mizuno, K., Namai, T., Yumura, M., and Iijima, S., *Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2005. **229**: p. 045-INOR.
 96. Li, Q.W., Zhang, X.F., DePaula, R.F., Zheng, L.X., Zhao, Y.H., Stan, L., Holesinger, T.G., Arendt, P.N., Peterson, D.E., and Zhu, Y.T., *Sustained growth of ultralong carbon nanotube arrays for fiber spinning*. Advanced Materials, 2006. **18**(23): p. 3160-+.
 97. Chakrabarti, S., Nagasaka, T., Yoshikawa, Y., Pan, L.J., and Nakayama, Y., *Growth of super long aligned brush-like carbon nanotubes*. Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters, 2006. **45**(24-28): p. L720-L722.
 98. Yun, Y.H., Shanov, V., Tu, Y., Subramaniam, S., and Schulz, M.J., *Growth mechanism of long aligned multiwall carbon nanotube arrays by water-*

- assisted chemical vapor deposition*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(47): p. 23920-23925.
99. Ago, H., Uehara, N., Yoshihara, N., Tsuji, M., Yumura, M., Tomonaga, N., and Setoguchi, T., *Gas analysis of the CVD process for high yield growth of carbon nanotubes over metal-supported catalysts*. Carbon, 2006. **44**(14): p. 2912-2918.
 100. Akoshima, M., Hata, K., Futaba, D.N., Mizuno, K., Baba, T., and Yumura, M., *Thermal Diffusivity of Single-Walled Carbon Nanotube Forest Measured by Laser Flash Method*. Japanese Journal of Applied Physics, 2009. **48**(5).
 101. Joselevich, E., Dai, H.J., Liu, J., Hata, K., and Windle, A.H., *Carbon nanotube synthesis and organization*. Carbon Nanotubes, 2008. **111**: p. 101-164.
 102. Zhong, G.F., Iwasaki, T., Robertson, J., and Kawarada, H., *Growth kinetics of 0.5 cm vertically aligned single-walled carbon nanotubes*. Journal of Physical Chemistry B, 2007. **111**(8): p. 1907-1910.
 103. Yasuda, S., Futaba, D.N., Yamada, T., Satou, J., Shibuya, A., Takai, H., Arakawa, K., Yumura, M., and Hata, K., *Improved and Large Area Single-Walled Carbon Nanotube Forest Growth by Controlling the Gas Flow Direction*. ACS Nano, 2009. **3**(12): p. 4164-4170.
 104. Hart, J. *nanobliss*. 2006-2008 [cited 2010 17 de agosto]; Disponível em: www.nanobliss.com.
 105. Castro, C., *Mécanismes de croissance de nanotubes de carbone alignés : relation catalyseur - nanotube*, in *Laboratoire Francis PERRIN*. 2009, Université Paris Sud: Gif-sur-Yvette. p. 189.
 106. Mayne, M., Grobert, N., Terrones, M., Kamalakaran, R., Ruhle, M., Kroto, H.W., and Walton, D.R.M., *Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols*. Chemical Physics Letters, 2001. **338**(2-3): p. 101-107.
 107. Singh, C., Shaffer, M.S., and Windle, A.H., *Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method*. Carbon, 2003. **41**(2): p. 359-368.
 108. Raman, C.V. and Krishnan, K.S., *A New Type of Secondary Radiation*. Nature, 1928. **121**: p. 501-502.
 109. Landsberg, G.S. and Mandelstam, L.I., *Über die Lichtzerstreuung in Kristallen*. Zeitschrift für Physik, 1928. **50**: p. 769.
 110. Jorio, A., Pimenta, M.A., Souza, A.G., Saito, R., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M.S., *Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering*. New Journal of Physics, 2003. **5**.
 111. Arepalli, S., Freiman, S.W., Hooker, S., and Migler, K., *Measurement Issues in Single-Wall Carbon Nanotubes*, in *The "How To Measure" Book Series*. 2008. p. 72.
 112. Sveningsson, M., Morjan, R.E., Nerushev, O.A., Sato, Y., Backstrom, J., Campbell, E.E.B., and Rohmund, F., *Raman spectroscopy and field-emission properties of CVD-grown carbon-nanotube films*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2001. **73**(4): p. 409-418.
 113. Ferrari, A.C. and Robertson, J., *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Physical Review B, 2000. **61**(20): p. 14095-14107.
 114. DiLeo, R.A., Landi, B.J., and Raffaele, R.P., *Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**(6).
 115. Delhaes, P., Couzi, M., Trinquecoste, M., Dentzer, J., Hamidou, H., and Vix-Guterl, C., *A comparison between Raman spectroscopy and surface*

- characterizations of multiwall carbon nanotubes*. Carbon, 2006. **44**(14): p. 3005-3013.
116. Ajiki, H. and Ando, T., *Aharonov-Bohm Effect in Carbon Nanotubes*. Physica B, 1994. **201**: p. 349-352.
 117. Dobardzic, E., Milosevic, I., Nikolic, B., Vukovic, T., and Damnjanovic, M., *Single-wall carbon nanotubes phonon spectra: Symmetry-based calculations*. Physical Review B, 2003. **68**(4).
 118. Itkis, M.E., Perea, D.E., Jung, R., Niyogi, S., and Haddon, R.C., *Comparison of analytical techniques for purity evaluation of single-walled carbon nanotubes*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(10): p. 3439-3448.
 119. Kern, W., *The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology*. Journal of The Electrochemical Society, 1990. **137**(6): p. 1887-1892.
 120. Yao, Y., Dai, X., Liu, R., Zhang, J., and Liu, Z., *Tuning the Diameter of Single-Walled Carbon Nanotubes by Temperature-Mediated Chemical Vapor Deposition*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(30): p. 13051-13059.