

**Relatório Final - F895  
(Projeto de Curso)**

**Caracterização de filmes metálicos para catálise do  
crescimento de nanotubos**

**Aluno: Alberto Luís Dario Moreau**

**RA: 992598**

**Orientadora: Profa. Mônica Alonso Cotta**

**IFGW/UNICAMP  
junho/2003**

## **Resumo do Projeto:**

Neste projeto estudamos a nucleação de nanotubos de carbono e sua dependência com o tipo de catalisador empregado (Ni), variando a espessura do filme, o tempo e a temperatura de recozimento. O estudo foi feito utilizando imagens adquiridas por microscopia de força atômica (AFM); imagens de microscopia eletrônica; e ferramentas de análise quantitativa (cálculo de funções rugosidade e comprimento característico).

## **Introdução:**

Desde a primeira observação de nanotubos de carbono (CNT) por Iijima, em 1991 [1], estas estruturas têm chamado a atenção de pesquisadores em todo o mundo. Muitos trabalhos foram e têm sido realizados para estudar as propriedades estruturais, elétricas, mecânicas, eletromecânicas e químicas dos CNT's, assim como explorar as aplicações destes novos materiais [2].

Contudo, as aplicações em potencial dos CNT's não serão realizadas até que o crescimento deste material possa ser otimizado e controlado. Especificamente, para a eletrônica baseada em CNT's, aplicações em larga escala requerem técnicas de auto-formação ou estratégias controladas de crescimento combinadas com ferramentas de micro-fabricação. Apesar do grande número de trabalhos que têm abordado estes problemas, existem ainda muitos desafios no crescimento dos CNT's.

## **Aspectos Teóricos:**

-Nucleação de Nanotubos:

Entre os vários métodos de fabricação de CNT's, o PE-CVD (*plasma-enhanced chemical vapor deposition*) é um dos mais promissores. Tanto SWNT quanto MWNT (*single walled e multi-walled nanotubes*) foram crescidos usando a técnica de CVD [3-7]. Para o crescimento, catalisadores metálicos (Ni, Fe, Co, etc.) são usados. O processo catalítico requer temperaturas relativamente altas (entre 500-1000°C). O filme fino de catalisador (1-40 nm) geralmente é depositado em um substrato de silício oxidado através

de um processo de evaporação por feixe de elétrons em condições de alto vácuo. Antes do crescimento, o filme de catalisador é tratado termicamente, produzindo os centros/núcleos de crescimento em forma de nanopartículas, com tamanhos que dependem da espessura do filme (de poucas a dezenas de nanômetros), da temperatura e do tempo de recozimento. Gases como  $C_2H_2$  ou  $CH_4$  são usados como fonte de carbono, em mistura com outros gases ( $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2$ ). O carbono é então absorvido e difunde-se para o interior da partícula como carboneto metálico; sofre então um processo de extrusão do lado oposto na forma de nanotubo. Este processo continuará até que a fonte de carbono seja euxarida. A presença de metais de transição é essencial para a formação de nanotubos no processo de pirólise, sendo o diâmetro do nanotubo determinado pelo tamanho da partícula metálica.

O plasma, proporcionando a dissociação e ionização das moléculas do gás, pode acelerar o crescimento de nanotubos. Além disso, a vantagem crítica do PE-CVD, comparando com outros métodos (arco elétrico, ablação por laser) é que o crescimento mediado por partículas carregadas pode ser controlado por campos elétricos e/ou magnéticos. Em particular, foi demonstrada recentemente a possibilidade de controlar a direção de crescimento de nanotubos em processos CVD por campos externos, produzindo CNT's orientados verticalmente, horizontalmente ou inclinados [8-13].

A técnica PE-CVD atualmente é usada para a fabricação de nanotubos no laboratório conjunto do CCS-LPD/IFGW da UNICAMP. São produzidos nanotubos com diâmetros que variam entre ~20 e 100 nm, com comprimento de até alguns  $\mu m$ . Não são usados campos externos, portanto a orientação dos tubos é aleatória (Fig.10 e 11).

#### -Microscopia por Força Atômica:

A topografia dos filmes foi adquirida com o microscópio de força atômica (modelo *Park Scientific Instruments Auto Probe CP*) do nosso laboratório operando em ar no modo não contato (NC-AFM). Com este modo pretendemos diminuir a presença de ruídos na imagem e evitar possíveis deformações na amostra que o modo contato (C-AFM) pode causar.

Nesta técnica de microscopia, a interação atômica entre uma ponta de prova situada na extremidade de uma alavanca e a superfície é usada para mapear a topografia conforme

o movimento de um elemento piezoelétrico (PZT) muda a posição relativa ponta-superfície. A figura 1 mostra um esquema geral da montagem e funcionamento do AFM.

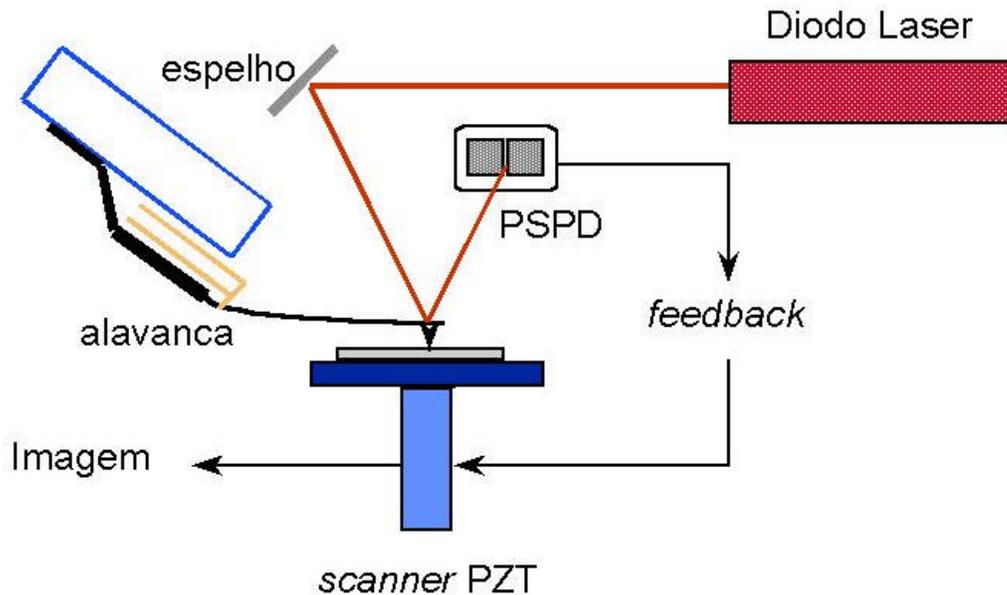


Figura 1 – Esquema geral da montagem e funcionamento do AFM. A deflexão do laser é detectada por um foto-detetor sensível à posição (PSPD).

Para mapear a superfície de uma amostra, esta é fixada sobre o elemento piezoelétrico (PZT) e a ponta de prova é aproximada. Na nossa montagem, o PZT move a superfície em relação à ponta por meio de varredura nas direções  $x$  e  $y$ . Em particular, o PZT move-se um número estabelecido de passos numa direção (direção de varredura rápida) e depois um passo na direção perpendicular (direção de varredura lenta), repetindo o procedimento até perfazer uma área quadrada da superfície. Durante a varredura rápida do PZT, no modo C-AFM, a alavanca é defletida ao encontrar variações de altura na superfície, devido à mudança na força de interação entre a ponta e a superfície. Por sua vez, a deflexão da alavanca varia a posição do laser sobre o foto-detetor gerando um sinal de erro que realimenta o movimento vertical do PZT (modo de força constante). O número de

passos relativos a esse movimento é gravado então na matriz **M** que representa a superfície da amostra.

No modo NC-AFM, a ponta vibra próxima à superfície com frequência de ressonância da alavanca. Neste caso, a topografia da superfície é adquirida através do mecanismo de realimentação relacionando o sinal de erro gerado pela variação da amplitude de vibração (para a frequência próxima à de ressonância da alavanca) e o movimento vertical do PZT.

Em todos os casos, foi possível extrair a matriz de alturas  $h(i,j)$  da matriz **M** gerada pelo AFM utilizando o fator de ganho ( $\text{\AA}/\text{passo}$ ) da medida.

Foram usadas pontas de silício com raio típico de curvatura de  $\sim 100 \text{\AA}$  e razão de aspecto (3:1) em alavancas como frequência de ressonância  $\geq 100 \text{ kHz}$ . Para cada filme, adquirimos imagens com tamanho lateral de 0,5, 1,0 e 2,0  $\mu\text{m}$  numa mesma região do filme, sendo que o tamanho da matriz **M** foi de 256x256 pontos. Além disso, em diversas amostras, adquirimos imagens em mais de uma região para verificar a sua homogeneidade.. Para finalizar, a varredura rápida foi sistematicamente na direção x do PZT para padronizar as medidas.

### **Metodologia:**

Foram preparadas 18 amostras onde um filme metálico de Ni foi depositado em substratos de Si (100) cobertos por com uma camada de  $\text{SiO}_2$  (espessura = 50nm) através de deposição térmica com atmosfera de  $\text{O}_2$ . Após a deposição foi realizado o recozimento da amostra, para a formação das nanopartículas de Ni que servirão de catalisadoras do crescimento de nanotubos. Variamos a espessura do filme de Ni, o tempo e a temperatura de recozimento da amostra conforme observado na tabela 1.

#	Tempo de Recozimento [min]	Temperatura de Recozimento [°C]	Espessura do filme de Ni [nm]
1	15	700	1
2	30	660	1
3	30	700	1
4	30	740	1
5	45	700	1
6	--	Sem tratamento	1
7	15	700	3
8	30	660	3
9	30	700	3
10	30	740	3
11	45	700	3
12	--	Sem Tratamento	3
13	15	700	6
14	30	660	6
15	30	700	6
16	30	740	6
17	45	700	6
18	--	Sem Tratamento	6

Tabela 1: Parâmetros de deposição dos substratos.

Para as amostras da tabela 1, tiramos a topografia de sua superfície pela técnica de NC-AFM. Foram varridas áreas quadradas de  $(2\mu)^2\text{m}^2$ ,  $(1\mu)^2\text{m}^2$  e  $(0,5\mu)^2\text{m}^2$ . Com o programa de análise de superfícies *IP2.0*, fizemos a *Transformada de Fourier* das imagens adquiridas afim de obtermos o gráfico de densidade de espectro de potência, onde o eixo *x* representa a **Periodicidade Espacial** e o eixo *y* representa a **Intensidade** da Periodicidade Espacial em unidades arbitrárias (vide figura 2). Estes gráficos foram passados para o

*Microcal Origin* no qual ajustamos uma curva Lorentziana para obtermos o valor máximo da Periodicidade Espacial, além da sua largura de meia altura. O inverso destes valores, o máximo da Periodicidade Espacial e o Largura de Meia Altura, representam respectivamente o comprimento característico da imagem e a dispersão do comprimento característico.

Ainda com o programa IP2.0 obtivemos os seguintes parâmetros da amostra: A rugosidade pico-vale (diferença entre o ponto mais alto com relação ao mais baixo da amostra) e a rugosidade quadrática média (RMS). Todos os cálculos podem ser vistos na Tabela 2.

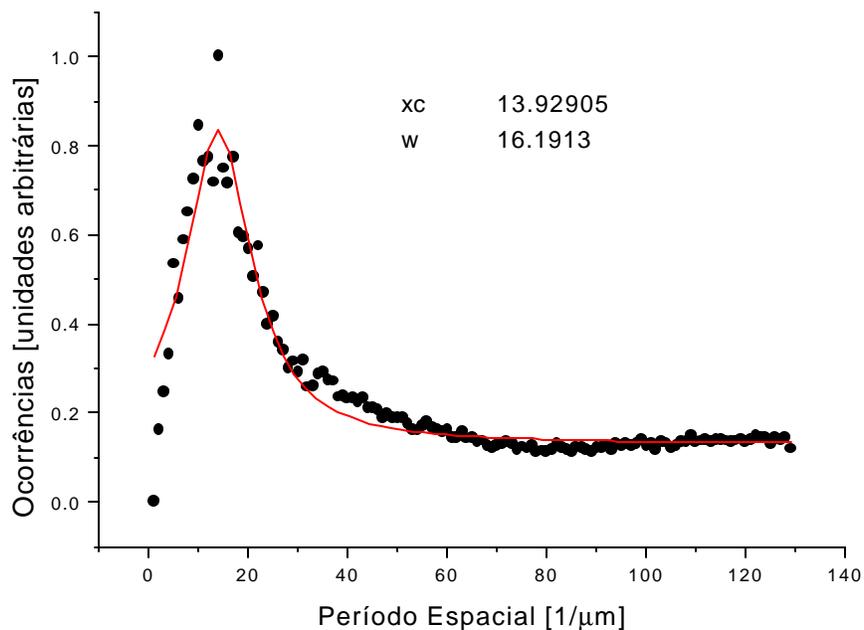


Figura 2: Gráfico das Ocorrências pelo Período espacial da amostra 12 (sem recozimento). A curva contínua é o ajuste da Lorentziana feita pelo *Microcal Origin*. Os valores  $x_c$ ,  $w$  e  $A$  representam respectivamente o valor máximo do período espacial e a largura de meia altura.

## Análise de Dados:

Abaixo, encontra-se a tabela de dados calculados pelos programas *IP2.0* e *Microcal*

*Origin* :

Amostra	Comprimento Característico Médio [nm]	Dispersão do Comprimento Característico [nm]	Rugosidade Pico-Vale [nm]	Rugosidade RMS [nm]	Erro Relativo [%]
1	24.1032	10.1941	4.907	0.5104	42.29355
2	32.9876	12.8984	11.48	1.513	39.10075
3	22.7927	8.52155	4.468	0.4406	37.38719
4	35.3884	15.7421	7.928	1.123	44.48379
5	42.4137	17.681	6.683	0.9980	41.687
6	84.5827	28.4456	11.13	1.592	33.63052
7	63.9973	36.1069	32.67	1.524	56.41941
8	108.727	36.8025	123.5	15.95	33.84854
9	39.2969	14.3725	7.361	1.043	36.57413
10	246.565	140.115	109.0	14.61	56.8268
11	169.015	52.9099	102.5	16.86	31.30485
12	277.77	35.3566	0.7690	0.1316	12.72873
13	218.766	72.4104	10.82	1.212	33.09948
14	261.753	103.13	143.6	17.93	39.39974
15	157.554	82.9957	64.78	3.417	52.67762
16	212.653	70.6366	230.8	29.79	33.21684
17	254.348	97.5324	275.4	33.74	38.34605
18	42.5552	12.1624	11.13	1.592	28.58029

Tabela 2: Dados calculados a partir da análise das imagens obtidas pela técnica NC-AFM. Os programas utilizados foram o *IP2.0* e o *Microcal Origin*.

Abaixo estão as seqüências de amostras utilizadas para a análise:

- **Amostras sem recozimento:**

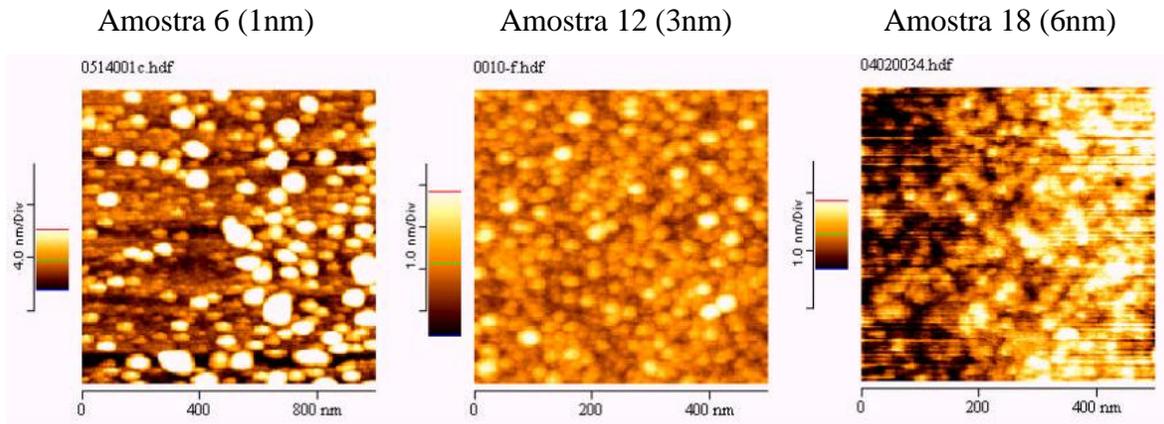


Fig.3 – Topografia obtida por AFM das amostras sem tratamento.

O comprimento característico do filme de Níquel diminuiu com o aumento da espessura do filme. Supomos que a deposição do filme de Níquel na amostra de 1nm não foi suficiente para cobrir toda a superfície do substrato ficando exposto  $\text{SiO}_2$ . Isto é sugerido pelo topografia da amostra, que apresenta regiões mais planas (regiões mais escuras na Fig.3) e com maior inomegeneidade na cobertura.

Para as amostras de 3nm e 6nm o filme ficou mais homogêneo na superfície do substrato. Repara-se que para o filme de 3nm, a rugosidade foi menor que nos filmes de 1nm e 6nm.

**- Amostras com tempo de recozimento de 30':**

660°C:

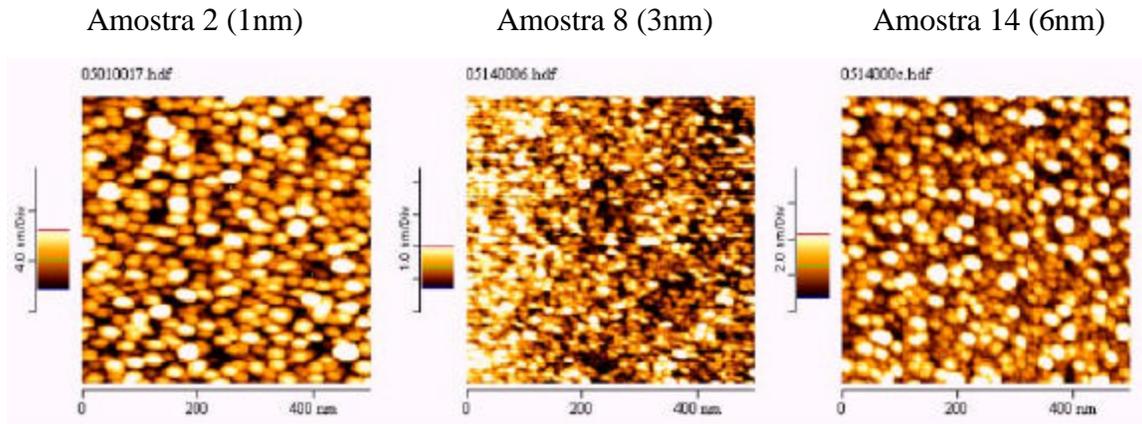


Fig.4 – Topografia obtida por AFM das amostras recozidas a 660°C por 30 minutos.

700°C

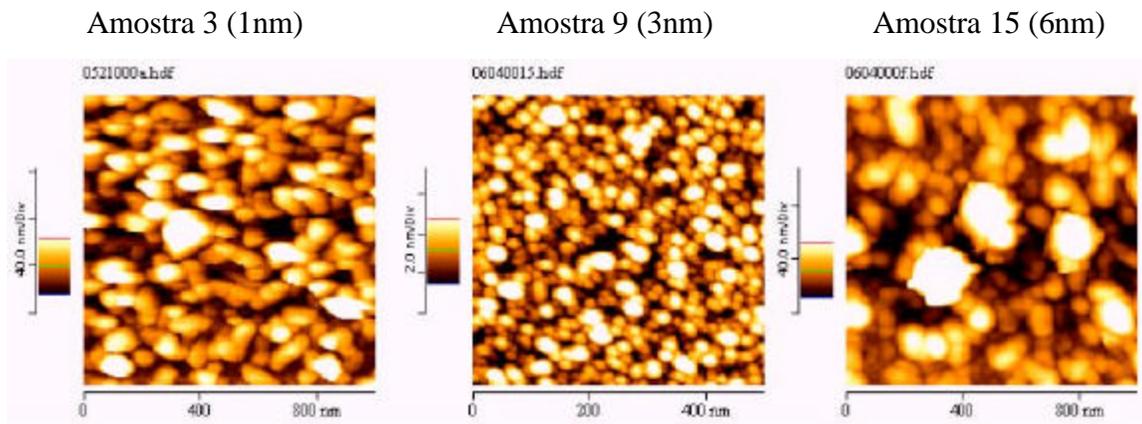


Fig.5 – Topografia obtida por AFM das amostras recozidas a 700°C por 30 minutos.

740°C

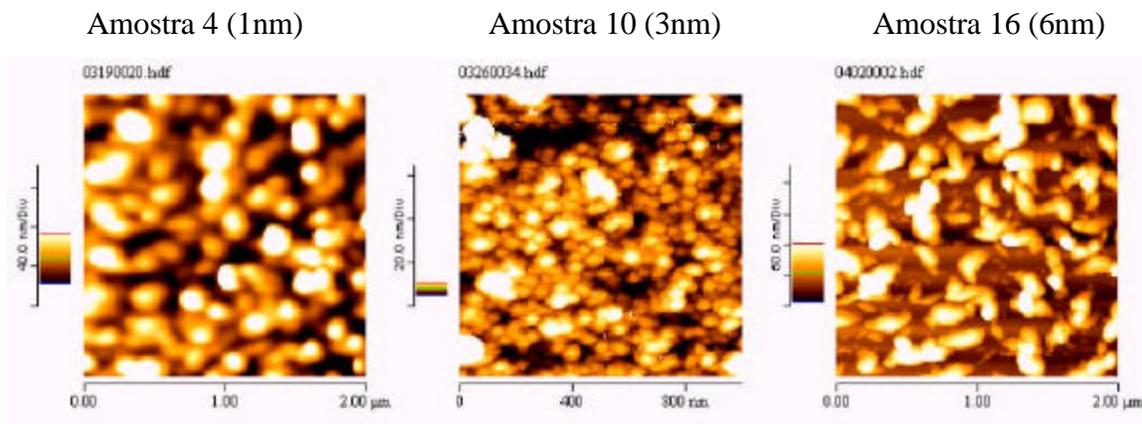


Fig.6 – Topografia obtida por AFM das amostras recozidas a 740°C por 30 minutos.

**- Amostras com temperatura de recozimento de 700°C:**

15'

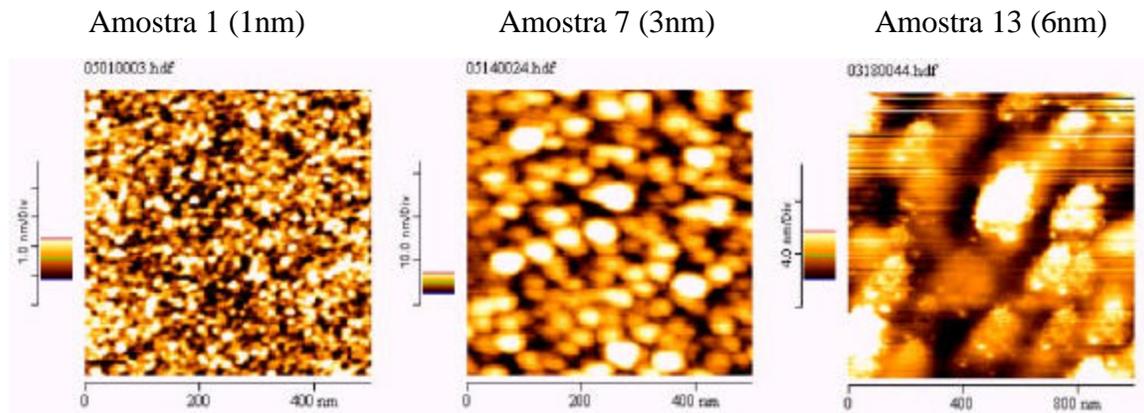


Fig.7 – Topografia obtida por AFM das amostras recozidas a 700°C por 15 minutos.

30'

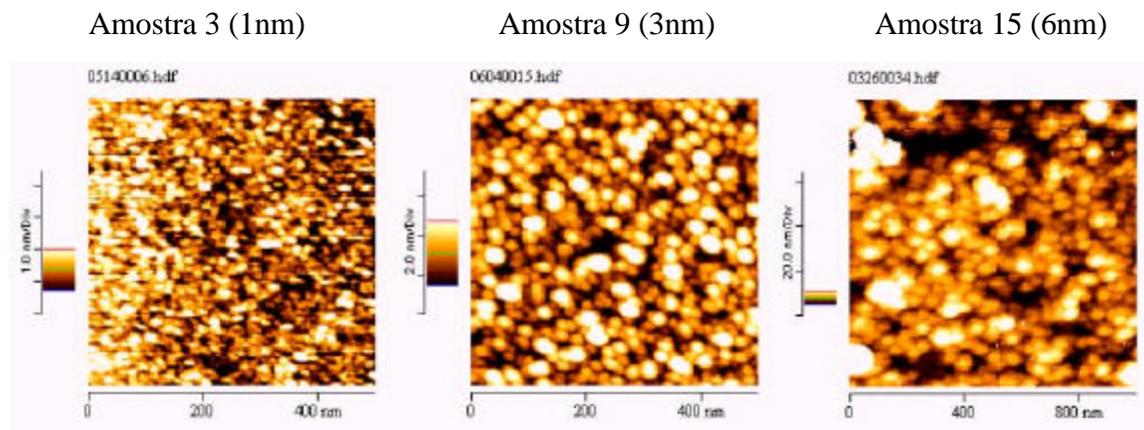


Fig.8 – Topografia obtida por AFM das amostras recozidas a 700°C por 30 minutos.

45'

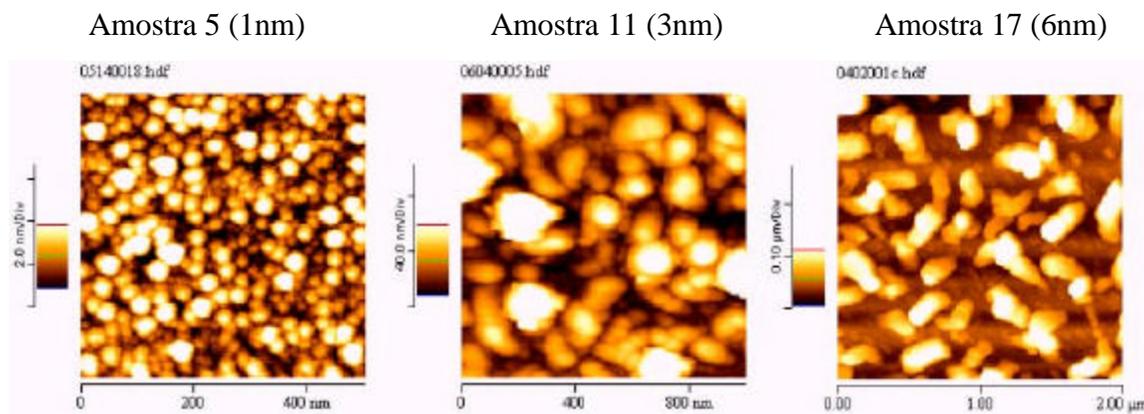


Fig.9 – Topografia obtida por AFM das amostras recozidas a 700°C por 45 minutos.

Sumariamente, analisando os dois blocos de amostras acima, observamos que:

Nas amostras com filme 1nm, repara-se que a maioria possui distribuição de núcleos bem homogênea, ao contrário da amostra sem recozimento. Já para as amostras de 3nm e 6nm ocorreu na maioria dos casos o contrário: a amostra sem recozimento ficou mais homogênea que as amostras com recozimento.

Nas amostras com filme de 1nm, a rugosidade RMS e a rugosidade pico-vale diminuíram em relação à amostra sem recozimento. Isto é de se esperar pois, como houve uma homogeneização das amostras de 1nm após o recozimento, implica que o níquel depositado se distribuiu mais uniformemente sob a superfície do substrato. Isto diminui a área superficial do filme, e, conseqüentemente, diminui a rugosidade. Com as amostras de 3nm e 6nm, a rugosidade RMS e a rugosidade pico-vale aumentaram após o recozimento. Isto indica que ocorreu um processo análogo, porém inverso, ao da amostra de 1nm: a área superficial do filme aumentou causando o aumento da rugosidade.

Para a temperatura de 660°C e 700°C, os grãos se distribuíram mais homogênea na superfície do que em 740°C.

Em algumas amostras formaram-se grandes *clusters* e em algumas regiões a superfície de óxido de silício (substrato) ficou exposta (observe as amostras 15, 10, 16, 13, 11 e 17). Como isso não foi observado no caso do filme de 1nm, supomos que para filmes mais espessos, 3nm e 6nm, apresentam um grau de stress apreciável. Assim, quando submetidos ao recozimento em temperaturas mais altas (700 e 740) e tempos mais longos (30' e 45'), estes filmes sofrem um processo de coalescência de forma que o material depositado tenha o mínimo de área possível em contato com o substrato.

Todas as amostras com espessura de filme 1nm que passaram por recozimento, tiveram seu comprimento característico médio menor do que 50nm. Ao contrário das amostras de 6nm nas quais nenhuma teve comprimento característico menor que 100nm. Em todas as amostras, contudo, a dispersão de tamanhos de Ni depositado e tratado é bastante grande (de até 50%).

Abaixo mostramos imagens de nanotubos crescidos em amostras com filmes de níquel de 1nm e 6nm (adquiridas pelo microscópio eletrônico de varredura do LME/LNLS). A temperatura de recozimento destas amostras foi de 600°C durante 30', um pouco mais

baixo que a faixa de temperatura que analisamos neste projeto. Apesar disso, para ambas amostras reparamos que a superfície é homogênea e que cresceram nanotubos com diâmetro em média de 20nm para 1nm e 110nm para 6nm, valores semelhantes aos observados para os núcleos de Ni de 1nm e 6nm a 660° e 30', neste trabalho.

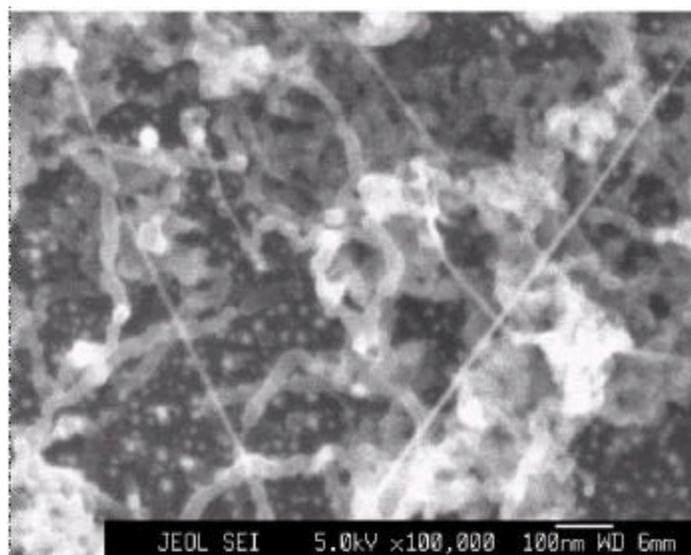


Figura 10: Imagem por microscopia eletrônica de varredura de nanotubos crescidos no sistema PE-CVD do LPD/IFGW e CCS – UNICAMP. Amostra com catalisador de Ni de 1nm de espessura recozido a 600°C durante 30'. O diâmetro dos nanotubos é de aproximadamente 20nm. As imagens foram realizadas no LME/LNLS.

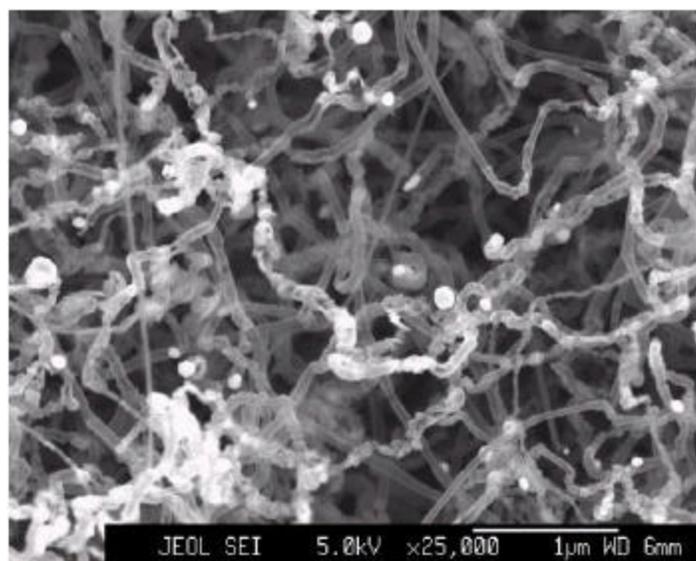


Figura 11: Imagem por microscopia eletrônica de varredura de nanotubos crescidos no sistema PE-CVD do LPD/IFGW e CCS – UNICAMP. Amostra com catalisador de Ni de 6nm de espessura recozido a 600°C durante 30'. O diâmetro dos nanotubos é de aproximadamente 110nm. As imagens foram realizadas no LME/LNLS.

## Conclusões:

Caracterizamos filmes metálicos de Ni em substratos de Si com uma camada de SiO<sub>2</sub> para diferentes condições de recozimento (variando tempo e temperatura). Verificamos que, com o tratamento, as amostras com filmes de 1nm se distribuíram mais homogeneamente sobre a superfície além de possuírem núcleos com diâmetro menores que 50nm. As imagens de microscopia eletrônica confirmaram que os nanotubos crescidos em um filme de 1nm são em média de 20nm.

Os filmes de 3nm e 6nm estão menos homogêneos em relação ao de 1nm além de possuírem núcleos com diâmetros maiores que 50nm.

Portanto, este projeto nos indicou quais são as características que o filme de Ni (catalizador) deverá ter para crescermos nanotubos com diâmetros menores que 50nm. Com isso poderemos dar continuidade ao projeto de crescimento e aplicação de nanotubos.

## Referências Bibliográficas :

- [1] – S.Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature **354** (1991) 56-58
- [2] – M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, P.C.Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.
- [3] – J. Kong, A.M. Cassell, H. Dai, *Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes*, Chem. Phys. Lett. **292** (1998) 567–574.
- [4] – A. Cassell, J. Raymakers, J. Kong, H. Dai, *Large scale single-walled nanotubes by CVD synthesis*, J. Phys. Chem. **103** (1999) 6484–6492.
- [5] – M. Su, B. Zheng, J. Liu, *A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity*, Chem. Phys. Lett. **322** (2000) 321–326.
- [6] – J.-F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Tendeloo, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, C. Laurent, J. Nagy, *Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method*, Chem. Phys. Lett. **317** (2000) 83–89.
- [7] – H.Dai, *Carbon nanotubes: opportunities and challenges*, Surf.Sci. **500** (2002) 218-241

- [8] – W.Z. Li, S. Xie, L. Qian, B. Chang, B. Zou, W. Zhou, R. Zhao, G. Wang, *Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes*, *Science* **274** (1996) 1701–1703.
- [9] – Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, *Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass*, *Science* **282** (1998) 1105–1107.
- [10] – N. Franklin, H. Dai, *An enhanced chemical vapor deposition method to extensive single-walled nanotube networks with directionality*, *Adv. Mater.* **12** (2000) 890.
- [11] – M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, G.A.J. Amaratunga, A.C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson and W.I. Milne, *Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition*, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 5308-5317.
- [12] – V.I. Merkulov, A.V. Melechko, M.A. Guillorn, M.L. Simpson, D.H. Lowndes, J.H. Whalton and R.J. Raridon, *Controlled alignment of carbon nanofibers in a large-scale synthesis process*, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 4816-4818.
- [13] – A. Ural, Y. Li and H. Dai, *Electric-field-aligned growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces*, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 3464-3466.
- Bortoleto, José Ribeiro; Tese de Mestrado; *Estudo da dinâmica de crescimento de filmes de InP homoepitaxiais: Análise das características Fractais*; IFGW-UNICAMP-02/2000
- Vicaro, Klaus Orian; Tese de Mestrado; *Estudo de Propriedades Elétricas no Sistema Tensionado InAs/InP*; IFGW-UNICAMP-02/2002