



Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Física Gleb Wataghin  
Departamento de Física Aplicada

**Mónica Morales Corredor**

**Estudo da influência de substratos de TiN no  
crescimento de nanotubos de carbono**

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de  
Física Gleb Wataghin da Unicamp para  
obtenção do título de Mestre em Física

Orientador: Prof. Dr. Fernando Alvarez

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pela  
aluna Mónica Morales Corredor orientada pelo Prof. Dr.

---

Fernando Alvarez

Campinas, 2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR  
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW  
UNICAMP**

M792e Morales Corredor, Mónica, 1985-  
Estudo da influência de substratos de TiN no crescimento de nanotubos de carbono / Mónica Morales Corredor .-- Campinas, SP : [s.n.], 2011.

Orientador: Fernando Alvarez.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Nitreto de titânio. 2. Buffer layer. 3. Nanotubos de carbono. I. Alvarez, Fernando, 1946- II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em inglês:** Study of the influence of TiN substrates on the carbon nanotubes growth

**Palavras-chave em inglês:**

Titanium nitride

Buffer layer

Carbon nanotubes

**Titulação:** Mestre em Física

**Banca Examinadora:**

Fernando Alvarez [Orientador]

Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa

Francisco das Chagas Marques

**Data da Defesa:** 14-12-2011

**Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **MÓNICA MORALES CORREDOR** – R.A. 098219 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 14 / 12 / 2011.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Fernando Alvarez - Orientador da Candidata  
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa – DF/PUC-RJ

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques – DFA/IFGW/UNICAMP

*Aos meus pais Carlos e Isabel e à minha irmã.*

---

## AGRADECIMENTOS

---

Em primeiro lugar agradeço ao meu orientador o professor Fernando Alvarez pela orientação, paciência e disposição ao longo do meu mestrado sem o qual não teria conseguido realizar este trabalho.

Aos colegas de laboratório, Erika, Vinicius, Silvia e Diego cujas discussões e sugestões foram uma valiosa ajuda e de quem aprendi muito. A Javier, pela colaboração com as medidas de SEM e TEM no LCME-UFSC cujo aporte foi significativamente importante no desenvolvimento da pesquisa.

Gostaria também agradecer ao pessoal do Departamento de Física Aplicada pela colaboração tanto administrativa, quanto técnica. Igualmente aos funcionários da CPG do IFGW que sempre estiveram dispostos na colaboração e prestação dos serviços.

Às pessoas que direta o indiretamente me acompanharam neste caminho. Aos colegas e amigos que chegaram comigo ao Brasil, a Elkin, Duber e Tapia; aos que encontrei no meio do trajeto, Jhojanna, Nili, Vanessa, Rose e Ricardo. Aos amigos que de longe me animaram, Lina, Yamile, Jenny, Nacho, Guillermo e Damian. E a Sandra que esteve me acompanhando nos momentos mais difíceis agradeço imensamente.

À CAPES, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

E finalmente agradeço aos meus pais e minha irmã que me encorajaram a começar este projeto e a distancia me apoiaram em todos os sentidos e tem sido a maior força na realização deste trabalho. Ao resto da minha família que sempre acreditaram em mim.

---

## RESUMO

---

Dado o interesse nas propriedades e aplicações dos nanotubos de carbono devidas às suas características morfológicas, este trabalho tem como objetivo principal o estudo da influência do substrato no crescimento dos nanotubos de carbono. Com este objetivo em mente foram preparados filmes de nitreto de titânio, com o intuito de ser usados como suporte para a deposição dos nanotubos de carbono. Os nanotubos foram crescidos por decomposição térmica de acetileno, usando partículas de níquel como precursor catalisador. Os filmes finos não estequiométricos de  $TiN_x$  foram depositados sobre silício cristalino utilizando a técnica de Deposição por Feixe de Íons (IBD).

Análise composicional dos substratos mostrou a presença de Ti, N e O. Distintas concentrações destes elementos permitiram a variação na estrutura e dureza dos substratos. Nos filmes bem caracterizados, partículas de níquel e nanotubos de carbono foram crescidos sequencialmente. Os carpetes de nanotubos obtidos no substrato mostraram diferentes densidades populacionais (nanotubos por unidade de área) e diâmetro. Este comportamento está associado com a presença do oxigênio, elemento que inibe o fenômeno conhecido como ‘Ostwald ripening’. O efeito de Ostwald ripening<sup>55</sup> causa a coalescência do níquel formando partículas maiores a expensas das menores, um estado final mais favoravelmente energético. A presença do oxigênio impede a difusão do níquel na superfície, interferindo no processo de coalescência. Consequentemente, uma grande densidade de partículas catalisadoras por unidade de área é mantida levando a maior densidade de nanotubos assim como modificações morfológicas das nanoestruturas.

Portanto, estes resultados indicaram que filmes finos de  $TiN_x$ , além de atuar como barreira difusora entre as partículas catalisadoras e o substrato de silício, também influencia a cinética dos nanotubos de carbono.

---

## ABSTRACT

---

Given the increasing interest in the properties and applications of carbon nanotubes due to their morphological characteristics, this work has as main objective the study of the influence of substrate on the growth properties of carbon nanotubes. With this main goal in mind were first prepared titanium nitride films in order to be used as substrate support for carbon nanotubes deposition. The nanotubes were growth by thermal decomposition of acetylene using nickel particles as catalyst precursors. The thin films non-stoichiometric  $TiN_x$  were deposited on crystalline silicon by ion beam deposition (IBD) technique.

Compositional analysis of the substrates showed the presence of Ti, N and O. The different concentrations of these elements led to the variation in the structure and hardness of the coating. On the well characterized substrate coating, nickel particles and nanotubes growth were sequentially deposited. The quite well organized carpets of nanotubes obtained on the substrate show different population density (nanotubes per unit of area) and diameter. This behavior is associated with the presence of oxygen, element inhibiting the phenomenon known as ‘Ostwald ripening’. The Ostwald ripening effect<sup>55</sup> causes the coalescence of nickel by forming bigger nickel particles at expenses of smaller ones, a more energetic favorable final state. The presence of oxygen prevents the nickel surface diffusion and thus interfering on the coalescence process. Consequently, a larger density of relatively small catalyst nickel islands per unit of area is preserved leading to higher nanotubes density as well as morphology modifications of the nano structures.

Therefore, these results indicate that thin films of  $TiN_x$ , besides acting as diffusion barrier between the catalyst particles and the silicon substrate also influences the kinetics of growth of carbon nanotubes.

---

# SUMÁRIO

---

	Página
AGRADECIMENTOS .....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE FIGURAS.....	xii
INTRODUÇÃO .....	1
0.1. Nitreto de Titânio.....	2
0.2. Nanotubos de Carbono.....	3
CAPÍTULO 1.....	6
Técnicas experimentais de preparação e caracterização .....	6
1.1. Preparação dos Filmes e CNTs.....	6
1.1.1. Técnica de preparação e deposição dos filmes .....	6
1.1.2. Técnica de crescimento dos CNTs.....	8
1.2. Técnicas de caracterização.....	8

CAPÍTULO 2.....	17
Preparação e caracterização das amostras.....	17
2.1. Preparação e caracterização do filmes finos .....	17
2.1.1. Deposição por feixe de íons - IBD.....	18
2.1.2. Espectroscopia de elétrons foto emitidos por raios X.....	20
2.1.3. Perfilometria .....	21
2.1.4. Difração de raios-X.....	21
2.1.5. Nanoindentação.....	22
2.2. Crescimento e caracterização dos CNTs.....	22
2.2.1. Deposição química por vapor (CVD) .....	22
2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) .....	24
2.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	24
CAPÍTULO 3.....	25
Resultados e Análise .....	25
3.1. Caracterização dos filmes finos usados como substrato .....	25
3.1.1. Espectroscopia de elétrons foto emitidos por Raios X .....	25
3.1.2. Espessura das amostras .....	30
3.1.3. Difração de Raios X (XRD).....	31

3.1.4. Nanoindentação.....	35
3.2. Nanotubos de Carbono.....	38
3.2.1. Microscopia eletrônica de Varredura (SEM).....	38
3.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	44
CONCLUSÕES .....	46
Trabalho científico gerado pela presente dissertação .....	48
BIBLIOGRAFIA .....	49

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Propriedades do TiN a temperatura ambiente.....	2
Tabela 2. Parâmetros de deposição das amostras .....	19
Tabela 3. Entalpias de formação a temperatura ambiente .....	28
Tabela 4. Eletronegatividade de Pauli dos elementos componentes dos substratos. ....	28

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Fulereo e nanotubo de carbono .....	3
Figura 2. Imagem dos primeiros nanotubos de carbono descobertos por Iijima, de parede simples e multiplas paredes .....	4
Figura 3. Esquema de XPS da conservação de energia. ....	10
Figura 4. Sistema de análise e detecção do fotoelétron. ....	11
Figura 5. Principio do funcionamento da difração de raios-X.....	12
Figura 6. Curva carga-descarga para determinar a dureza e módulo de elasticidade. ....	13
Figura 7. Principio de operação do nanoindentador .....	14
Figura 8. Esquema do sistema de crescimento e análise de XPS das amostras em vácuo e ultra alto vácuo do LPF.....	17
Figura 9. Vista esquemática da câmara IBAD equipada com duas fontes de íons tipo Kaufman, um alvo de titânio e um porta-substrato com aquecedor. ....	19
Figura 10. Indentador tipo Berckovich .....	22
Figura 11. Adaptação da câmara para o crescimento das ilhas de Ni e para o sistema CVD, equipada com um eletrodo auxiliar para o crescimento alinhado dos nanotubos. .	23
Figura 12. Espectro característico total de XPS da amostra TiN-0 crescida sem fluxo de hidrogênio presente na atmosfera. ....	26
Figura 13. Variação da concentração relativa como função do hidrogênio presente na atmosfera de crescimento para b). oxigênio, c). titânio e d). nitrogênio.....	27
Figura 14. Espectros parciais de XPS das cinco amostras para a). titânio, b). nitrogênio e c). oxigênio. Deconvolução das curvas das energias de ligação do d) titânio 2p, e). nitrogeno 1s e f). oxigênio 1s.....	29

Figura 15. Espessuras e taxas de crescimento das amostras obtidas pela técnica de perfilometria.....	31
Figura 16. Difração de raios X com as respectivas fases e orientações cristalinas presentes nas cinco amostras. ....	32
Figura 17. a). Coeficiente de textura para a fase TiN e suas orientações principais. b). Deslocamento do ângulo da fase TiN-(111) em função da concentração relativa de oxigênio presente nos filmes.....	33
Figura 18. Largura a meia altura das reflexões nos difractogramas correspondente à fase do óxido de titânio como função da concentração relativa de oxigênio. ....	34
Figura 19. Dureza como função da concentração de oxigênio contida nos filmes.....	36
Figura 20. Módulo de elasticidade como função da profundidade de indentação.....	37
Figura 21. Análise EDS das ilhas de níquel.....	38
Figura 22. Ilhas de níquel observadas no fundo do substrato, antes e após crescimento dos CNTs. ....	39
Figura 23. Imagens SEM dos nanotubos de carbono crescidos nos filmes de TiN. a) tapete de nanotubos. CNTs crescidos nos filmes com concentrações de oxigênio de b) 9.1, c) 8.1, d) 7.5, e) 7.2 e f) 6.2 at. % .....	39
Figura 24. Histogramas representando os diâmetros dos CNTs para as cinco amostras. a) Variação estatística dos nanotubos da razão Ti/O, b) N/O e c) N/Ti.....	40
Figura 25. Número de nanotubos de carbono por área em função da razão de concentração relativa a) N/O e b) Ti/O. Moda e média do diâmetro dos nanotubos para as razões c) N/O e d) Ti/O.....	41
Figura 26. Número de CNTs por $1\mu\text{m}^2$ como função da razão N/Ti presente nos substratos de crescimento. ....	43
Figura 27. Moda dos diâmetros dos CNTs para distintos substratos como função das razões N/Ti e N/Ta .....	43
Figura 28. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para um nanotubo de carbono. No inserto os pontos mais escuros correspondem as ilhas catalisadoras. ....	44

---

## INTRODUÇÃO

---

Dentro das distintas técnicas de crescimento de nanotubos de carbono, usualmente um catalisador é utilizado como partícula geradora em torno do qual essas nanoestruturas crescem. Tal partícula catalisadora corresponde a um metal de transição (são comumente usados, por exemplo: ferro, níquel ou cobalto), e é depositada sobre um substrato, o qual sustentará o carpete de nanotubos juntamente com suas partículas geradoras. Devido ao fato da partícula catalisadora ser a promotora do crescimento dos nanotubos, estudos têm sido feitos para melhor entendimento de como essas partículas podem influenciar nas distintas características deles<sup>1,2,3</sup>. No entanto, o efeito do substrato na difusão do carbono e da partícula catalisadora ao gerar os nanotubos era ignorado<sup>4</sup>.

Pesquisas recentes mostraram que o catalisador não é o único que influencia a morfologia dos nanotubos. Os filmes, nos quais são depositadas as partículas catalisadoras, e que antes eram utilizados unicamente como barreira difusora, afetam também a morfologia e densidade de nanotubos, funcionando como uma “buffer layer”<sup>5</sup>.

Neste trabalho estudamos a influência de filmes finos de nitreto de titânio (TiN), depositados em substratos de silício, como “buffer layer” dos nanotubos de carbono, utilizando ilhas de níquel como partículas catalisadoras.

A continuação apresenta algumas propriedades do TiN e dos nanotubos de carbono, pois são os dois elementos principais de estudo nesse trabalho.

## 0.1. Nitreto de Titânio

O nitreto de titânio, que apresenta uma cor dourada quando estequiométrico, é classificado como um nitreto intersticial pela estrutura metálica do titânio, a qual permite que o nitrogênio ocupe os interstícios ou espaços dentro da rede metálica com a condição que a razão entre os raios atômicos seja menor que 0.59 ( $N=0.074$  nm e  $Ti=0.1467$ nm)<sup>6</sup>. Essa estrutura apresenta tipicamente grandes valores de dureza e resistência ao desgaste, assim como altos pontos de fusão e um alto grau de estabilidade química. Algumas das suas propriedades tanto físicas quanto elétricas, térmicas e mecânicas estão apresentadas na Tabela 1.

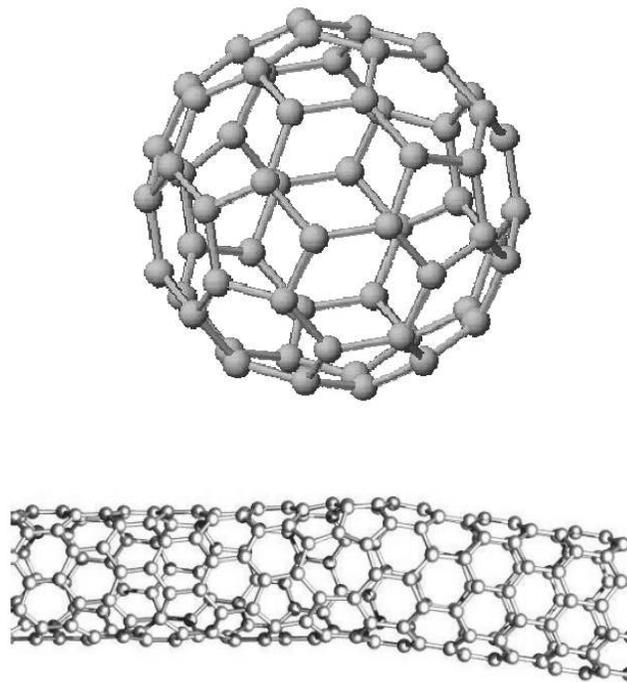
**Tabela 1. Propriedades do TiN a temperatura ambiente<sup>6,7</sup>**

<b>Propriedade</b>	<b>TiN</b>
Estrutura	FCC (NaCl)
Composição	TiN <sub>0.6</sub> -TiN <sub>1.1</sub>
Cor	Dourado
Ponto de fusão	2950°C
Condutividade térmica	30 Watt/m·K
Resistividade elétrica	20±10 μΩ·cm
Dureza Vickers	18-24 GPa
Módulo de elasticidade	251 GPa
Entalpia de Formação	-80.47 kcal/mol

Dadas as características do TiN, filmes deste material são usados como barreiras difusoras em dispositivos semicondutores agindo também como promotor da adesão e camada de anti reflexo. Nesta pesquisa, observaremos que além destas utilidades, os filmes de TiN contendo oxigênio vão servir também para controlar a morfologia no crescimento dos nanotubos de carbono. A técnica utilizada para o crescimento dos filmes finos foi o IBD já que ela permite um bom controle dos parâmetros de crescimento e a reprodução das amostras estudadas.

## 0.2. Nanotubos de Carbono

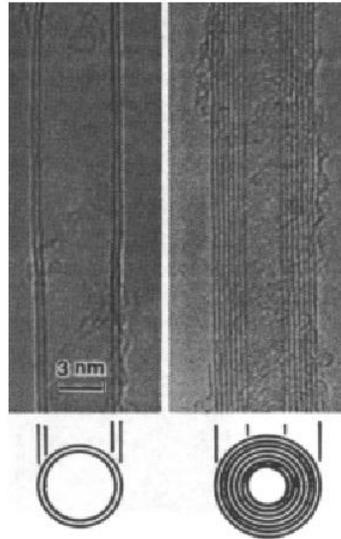
O carbono, como o sexto elemento da tabela periódica, apresenta características especiais principalmente pelas formas estruturais que assume quando faz as ligações. O carbono pode tomar diferentes formas: é encontrado como uma das substâncias mais macias (caso do grafite), e como a substância mais dura (diamante), além de outras estruturas intermediárias como fulerenos, fibras de carbono e os nanotubos de carbono.



**Figura 1.** Fulereno (acima) e nanotubo de carbono (abaixo)<sup>8,9</sup>.

O nanotubo de carbono, descoberto no ano de 1991 por Iijima<sup>10</sup>, foi observado como se fosse uma agulha na forma de tubo oco, com diâmetro pequeno e largura muito maior que o diâmetro. Foram observados muitos tubos concêntricos produzidos pela técnica de descarga por arco, e estes foram chamados nanotubos de carbono de muitas paredes, ou MWCNTs (ver Figura 2) pela sua sigla em inglês (Multi-Walled Carbon Nanotubes). Mais para frente, no ano de 1993<sup>11</sup>, foram descobertos os nanotubos de carbono de parede

simples ou SWCNTs (Single-Walled Carbon Nanotubes). A partir destes descobrimentos iniciou-se um enorme interesse pela pesquisa nos nanotubos devido às suas excelentes propriedades elétricas e mecânicas.



**Figura 2.** Imagem dos primeiros nanotubos de carbono descobertos por Iijima, de parede simples (esquerda) e multiplas paredes (direita)<sup>10,11</sup>.

Na produção de nanotubos de carbono podem ser utilizadas diferentes técnicas de crescimento tais como a descarga por arco<sup>10</sup>, deposição química por fase de vapor CVD (Chemical Vapor Deposition)<sup>12</sup>, lasers abrasivos<sup>13</sup>, entre outras. Cada técnica produz nanotubos de carbono com diferentes propriedades em relação à sua morfologia, controle da estrutura, composição e quiralidade. Neste trabalho utilizamos a técnica de CVD, pois, embora este método de crescimento apresente maior desordem nas paredes dos NTs (nanotubos), ele tem a vantagem que a quantidade de desordem pode ser controlada através dos catalisadores<sup>14</sup> (e também através do substrato, como veremos adiante). Esta técnica também se caracteriza principalmente pelo crescimento dos nanotubos multicamada, que apresentam interessantes propriedades e, portanto possuem diferentes aplicações.

Dado que neste experimento se crescem carpetes ou também chamados florestas de nanotubos, ditos sistemas podem desenvolver vários tipos de dispositivos eletrônicos também pelo fato de estarem depositados num substrato metálico como é o nitreto de titânio. Alguns dos dispositivos baseados nos carpetes de nanotubos consistem em transistores<sup>15</sup>, sensores<sup>16</sup>, super-capacitores<sup>17</sup> e resistores<sup>18</sup>, devidos as propriedades térmicas, elétricas e mecânicas características dos nanotubos.

Para estudar algumas propriedades, tanto dos filmes quanto dos nanotubos, distintas técnicas são usadas para sua correspondente caracterização.

Na caracterização dos filmes, como queremos estudar principalmente a composição, estrutura e dureza do substrato, utilizamos espectroscopia de elétrons fotoemitidos XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), difração de raios X (XRD, X-ray diffraction) e nanoindentação. Devido ao fato de que queremos observar a morfologia dos nanotubos, utilizamos microscopia eletrônica de varredura SEM (Scanning Electron Microscopy) e de transmissão TEM (Transmission Electron Microscopy) sobre as nanoestruturas crescidas, com o intuito de observar os diâmetros, longitudes e densidade de nanotubos.

Nos capítulos seguintes apresentaremos as técnicas utilizadas para o crescimento e caracterização das amostras, as condições de preparação, os resultados e correspondente análise, tanto para os filmes de TiN quanto para os CNTs.

# CAPÍTULO 1

---

## Técnicas experimentais de preparação e caracterização

---

A preparação e caracterização das amostras estudadas estão divididas em duas partes. A primeira corresponde ao crescimento e deposição dos filmes finos de  $TiN_x:O_y$  no substrato de silício, e a segunda parte corresponde à deposição das partículas catalisadoras de níquel seguidas pelo crescimento dos nanotubos de carbono (CNTs).

### 1.1. Preparação dos Filmes e CNTs.

Tanto a preparação dos filmes quanto o crescimento dos CNTs foram realizados no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas (LPF) do IFGW-DFA. No primeiro caso utilizamos a técnica de Deposição por Feixe de Íons (IBD), e para crescer os CNTs utilizamos a técnica de CVD.

#### 1.1.1. Técnica de preparação e deposição dos filmes

Filmes finos de  $TiN_x:O$  foram crescidos por IBD, que é uma técnica que consiste na pulverização catódica ou “sputtering” através de um feixe de íons e os átomos do alvo são depositados num substrato.

O princípio do sputtering consiste em bombardear um alvo com um gás de íons, o qual é acelerado por uma tensão que produz uma descarga ou plasma (íons positivos e elétrons em um mar de átomos neutros<sup>19</sup>). O plasma é produzido em um canhão Kaufman, no

qual um cátodo emite elétrons que são acelerados para um anodo. Um imã permanente na fonte de íons aumenta o comprimento do caminho dos elétrons, fazendo o caminho se tornar espiral até o anodo<sup>20</sup>. Usualmente um gás inerte é utilizado, como o argônio. Uma grade contém o plasma e tem duas funções: 1) Extrair os íons da câmara de descarga e 2) determinar a trajetória dos íons, focalizando-os. A taxa de deposição pode mudar com a energia do feixe, o gás utilizado e o alvo, determinando a eficiência com um parâmetro chamado de “sputtering yield”, o qual descreve o número de átomos ou moléculas ejetados por partícula ou íon incidente. Os átomos do alvo são fisicamente ejetados por transferência de momento e se movem através da câmara, para ser depositados no substrato.

Na formação do filme o material chega ao substrato em forma atômica ou molecular; os átomos se difundem ao redor do substrato com um movimento determinado e pela energia de ligação se unem, fato que também é determinado pela temperatura do substrato. No processo de colisão e combinação entre os átomos no substrato se gera a formação de ilhas que por coalescência se juntam formando um filme contínuo e homogêneo<sup>19</sup>.

Esta técnica requer baixa pressão para primeiramente evitar a colisão com moléculas da atmosfera e a conseqüente deflexão dos átomos ejetados, diminuindo assim a razão de deposição devido ao fato do livre caminho médio ser alterado, e também para remover os gases contaminantes já que, em geral, vários gases estão presentes na câmara de vácuo durante o processo do plasma, o que causa o bombardeamento de um fluxo de gases de diferentes espécies, podendo ser significativamente relevante durante a deposição do filme. No entanto, existem gases que sobrevivem ainda a pressões de  $10^{-6}$  mbar, o que permite a formação de monocamadas destes gases contaminantes. O oxigênio presente nos nossos filmes é proveniente desses gases remanescentes no alto vácuo.

### **1.1.2. Técnica de crescimento dos CNTs**

A técnica de CVD consiste na decomposição química de um precursor volátil, tal como metano ou acetileno (usualmente utilizados), o qual reage ou se decompõe na superfície de um substrato para produzir uma deposição desejada.

Os gases precursores são introduzidos dentro da câmara à temperatura ambiente, e permanecem nessa temperatura até entrar em contato com o substrato aquecido a temperaturas entre 700-900°C<sup>12,21</sup> para crescimento dos nanotubos de carbono, reagindo para formar uma fase sólida, a qual é depositada no substrato. A temperatura do substrato é um parâmetro crítico que pode influenciar na reação que ocorrerá. Essa reação é desencadeada por um catalisador que provoca a decomposição do hidrocarboneto precursor em átomos de carbono e hidrogênio. Os primeiros depositam-se sobre um substrato, enquanto que os últimos são eliminados por exaustão<sup>22</sup>. Os parâmetros importantes da técnica CVD são o gás volátil, o tipo de catalisador, pressão da câmara e temperatura do substrato, que podem ser mudados de acordo com a conveniência, obtendo assim maior controle dos nanotubos e de suas características.

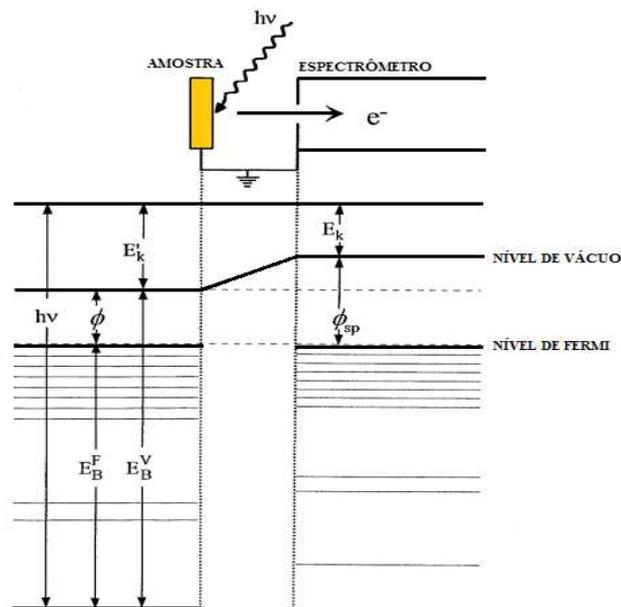
### **1.2. Técnicas de caracterização**

Os filmes crescidos foram analisados composicional e estruturalmente através das técnicas de espectroscopia de elétron foto emitidos (XPS) e difração de raios-X (XRD), e mecanicamente com medidas de dureza e módulo de elasticidade. Os nanotubos de carbono foram analisados morfológicamente por meio de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e transmissão (TEM).

### 1.2.1. Espectroscopia de Elétrons foto emitidos XPS

A espectroscopia de elétrons foto emitidos é uma técnica utilizada no estudo e análise de superfícies, cujo princípio básico consiste na emissão de um fóton de raio-X que chega na amostra, colide com um elétron da camada de caroço e o excita, fazendo que ele seja ejetado do átomo tal que sua velocidade possa ser medida e estudada. Com este efeito, a técnica de XPS permite obter informação da energia de ligação dos elétrons fotoemitidos com o intuito de estudar as ligações e a composição superficial dos substratos em estudo.

Esta técnica utiliza o princípio de conservação da energia, que é expressa como  $h\nu = E_K + E_B + \phi_{sp}$ , a qual é fácil de observar da Figura 3, onde  $h\nu$  corresponde à energia do fóton incidente,  $\phi_{sp}$  é a função trabalho do espectrômetro,  $E_K$  é a energia cinética com que sai o fotoelétron do átomo e  $E_B$  corresponde à energia de ligação característica do elemento. Para a obtenção das energias, o sistema consta de três elementos principais: uma fonte de radiação, um detector de elétrons e uma câmara de ultra alto vácuo.

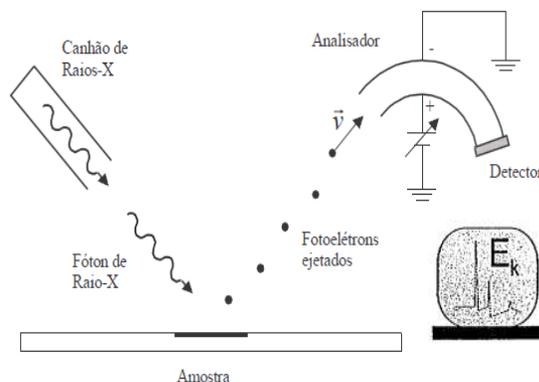


**Figura 3.** Esquema de XPS da conservação de energia.

Tanto a energia do fotoelétron quanto a função trabalho são valores fixos. No primeiro caso, ela depende da fonte de fótons de raios-X utilizada, e usualmente são empregadas fontes de Al e Mg nas linhas  $K\alpha$  que correspondem às energias de 1486,6 eV e 1253,6 eV, respectivamente. Pela medida da velocidade do elétron através do detector é possível calcular a energia cinética com a qual, utilizando a equação de conservação da energia, podemos obter a energia de ligação correspondente a um determinado elemento presente na amostra.

#### *Sistema de detecção:*

A detecção consiste em um analisador hemisférico, como o apresentado na Figura 4, que basicamente fornece uma distribuição do número de elétrons por intervalo de tempo em função da sua energia cinética. Tal energia é selecionada pelo analisador quando o elétron esta ingressando nele com determinada velocidade.



**Figura 4.** Sistema de análise e detecção do fotoelétron<sup>22</sup>.

O espectro apresenta uma distribuição de estados eletrônicos dos quais foram emitidos os elétrons com energia menor que a da fonte de fótons. As colisões inelásticas (e, portanto, a perda de energia devido a estas colisões) possuem uma energia de ligação maior, criando um fundo no espectro.

### 1.2.2. Difração de raios X

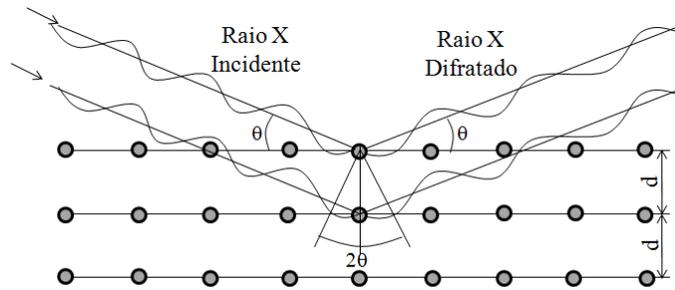
A difração de raios-X é uma técnica para a investigação da estrutura fina da matéria. Esta ferramenta, além de dar informação da estrutura do cristal, é usada também para fazer análise química, medidas de estresse, estudar a fase de equilíbrio e medidas do tamanho dos grãos, além de determinar a orientação de um cristal ou ensemble de orientações de amostras policristalinas.

Quando um feixe de raios-X interage com os elétrons dos átomos de estruturas cristalinas, os elétrons são forçados a oscilarem devido ao campo elétrico de radiação incidente, tornando-se uma nova fonte espalhadora em todas as direções. Dado que o comprimento de onda dos raios-X é da ordem da distancia entre os átomos, ocorrerá a difração desta onda espalhada contendo informações da amostra<sup>46</sup>.

O estudo da difração ocorre quando a lei de Bragg é satisfeita (equação 1) pela interferência construtiva

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X incidente,  $d$  é a distancia entre os planos do cristal,  $n$  é a ordem de reflexão e  $\theta$  é o ângulo de incidência do feixe respeito ao plano cristalino (ver Figura 5).



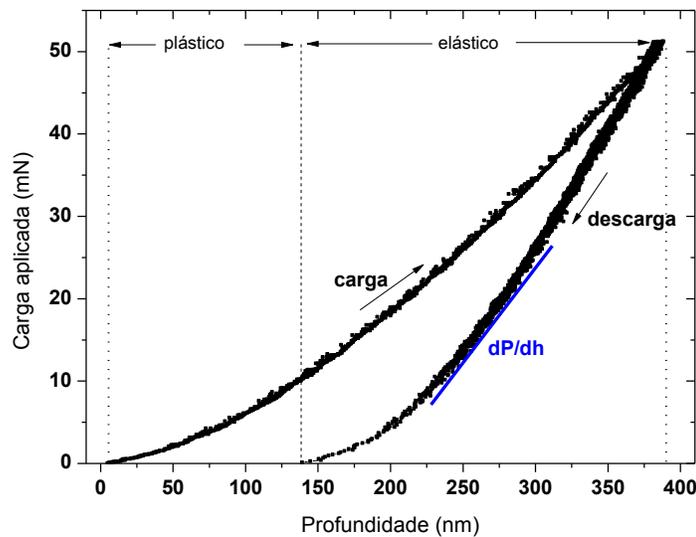
**Figura 5.** Princípio do funcionamento da difração de raios-X.

Das interferências construtivas das ondas pelos planos cristalinos obtêm-se um padrão de intensidade em função do ângulo de espalhamento, gerando um difratograma correspondente a estruturas cristalinas do material em estudo. Sendo assim, um monocristal produzirá apenas uma reflexão. Para fases distintas, a identificação é realizada através da comparação com padrões de difração relacionando o espaçamento interplanar e a intensidade relativa do feixe.

### 1.2.3. Nanoindentação

Dois importantes propriedades físicas dos materiais são a dureza e o módulo de elasticidade, que basicamente se referem à medidas de deformação de um material quando uma força age nele. A técnica de nanoindentação estuda essas duas propriedades.

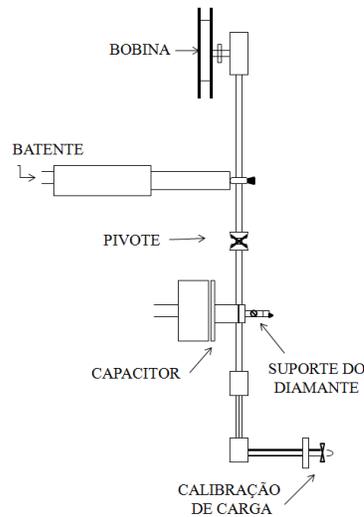
Para uma medida de nanodureza, uma carga é aplicada à um indentedor, que usualmente é uma ponta de diamante em contato com a superfície da amostra. Assim que a carga é aplicada, a profundidade de penetração é medida. A área de contato da carga total é determinada pela profundidade da impressão e o ângulo ou raio do indentedor (dependendo do tipo utilizado). A dureza é encontrada através da carga por área de contato, e a forma da curva da carga e descarga fornece a informação do módulo de elasticidade.



**Figura 6.** Curva carga-descarga para determinar a dureza e módulo de elasticidade.

Para medidas de dureza o comportamento da curva carga/descarga vai depender do tipo de indentedor que está se utilizando e, das propriedades do filme como a espessura, devido ao fato de que, quando se aplica uma carga com o indentedor nas proximidades da interface filme-substrato, a deformação sofrida será devida ao conjunto substrato-filme e, portanto a dureza calculada não corresponde unicamente ao material de estudo, mas também sofre influência do substrato sobre o qual ele foi crescido. Em geral, estudos de

dureza por meio de nanoindentação observaram que a influencia desse substrato é desprezível se a profundidade de penetração é até 10 ou 20% da espessura do filme<sup>23</sup>.



**Figura 7.** Princípio de operação do nanoindentador<sup>24</sup>

O nano-test utiliza um pêndulo em um pivô sem fricção. Uma bobina é colocada na parte superior do pêndulo. Com corrente passada através da bobina, ela é atraída para um ímã permanente, produzindo o movimento do diamante para a amostra, perfurando a superfície. O deslocamento é medido por meio de um capacitor de placas paralelas, onde uma das placas é atraída até o suporte do diamante (ver Figura 7); desse modo, quando o diamante se mexe, a capacitância muda e essa informação é medida passando pelo sistema de análise para fazer os cálculos pertinentes. O batente define o máximo movimento do diamante para o exterior quando uma carga é aplicada<sup>24</sup>.

#### **1.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

A microscopia eletrônica é uma técnica de análise de imagens obtida a partir da incidência de um feixe de elétrons na amostra que, devido ao fato de possuir um comprimento de onda menor que os fótons, a resolução obtida é melhor que a obtida com um microscópio ótico<sup>25</sup>.

SEM utiliza um feixe focalizado de elétrons de alta energia (com diâmetro da ordem de nanômetros) que interage com a amostra gerando a excitação dos átomos do material, produzindo uma variedade de sinais. Tais sinais incluem elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X, luz visível e calor. Os elétrons secundários e retroespalhados são capturados por um detector que transforma tais sinais nas imagens<sup>26</sup>.

Nesta técnica o feixe deve percorrer em linhas paralelas à superfície da amostra que se quer “micrografar”<sup>22</sup>, de onde seu nome "varredura" é obtido.

### *EDS*

Dentro dos diversos sinais obtidos pela interação de um feixe de elétrons com a amostra, raios-X são emitidos no momento que um elétron da camada de carvão é ejetado devido à chegada de um elétron com energia maior e outro elétron de um nível superior a ocupa. Esses raios-X são estudados com o intuito de fazer análise química da amostra. A técnica utilizada para esse estudo é EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy). Nessa técnica um detector é utilizado para separar os raios-X característicos de distintos elementos em um espectro de energia, através da conversão da energia medida em sinais elétricos detectados separadamente<sup>27</sup>

### **1.2.5. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)**

A microscopia de transmissão, do mesmo modo que o SEM, utiliza um feixe de elétrons focalizados para interagir com a amostra e gerar distintos sinais. No entanto neste caso os elétrons atravessam a amostra, i.e., os elétrons são transmitidos. Neste caso, uma região

extensa da amostra é iluminada simultaneamente com um feixe paralelo de elétrons expandido. Na técnica um feixe de elétrons passa através da amostra e atravessa um sistema de lentes magnéticas, que é projetada em uma tela, fornecendo a imagem da amostra. O contraste pode ser gerado ou por simples diferença de absorção em pontos distintos da amostra devido a diferenças de densidades locais, ou por difração, caso a amostra seja um material ordenado, como por exemplo, um cristal. Nessa última situação, esta técnica passa a ser chamada de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HR-TEM), pois é possível observar detalhes da estrutura atômica do material da amostra<sup>25</sup>.

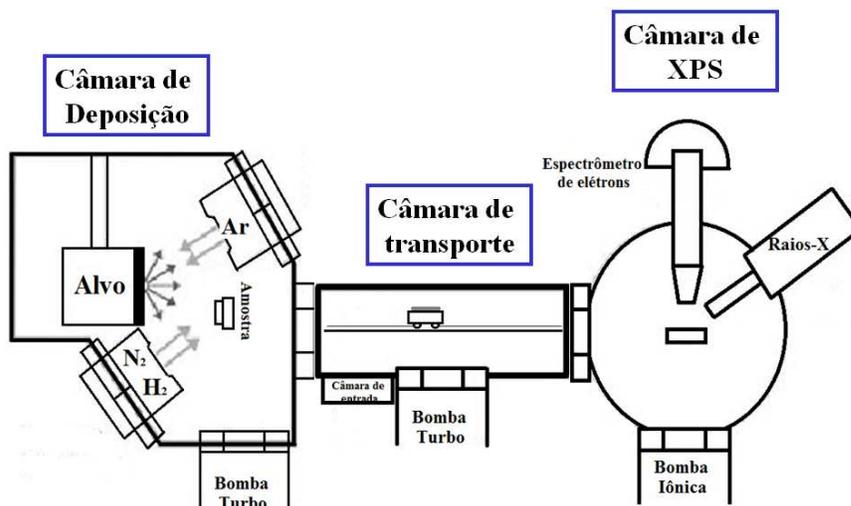
## CAPÍTULO 2

### Preparação e caracterização das amostras

Nesse capítulo descrevemos as condições, instrumentação e parâmetros utilizados dos distintos métodos de preparação e caracterização tanto dos filmes quanto dos nanotubos de carbono.

#### 2.1. Preparação e caracterização do filmes finos

Para realizar a deposição e parte da caracterização das amostras descritas no capítulo 1 utilizou-se o equipamento apresentado esquematicamente na Figura 8, o qual consiste num sistema dividido em três partes: Uma câmara de deposição, outra de transporte em alto vácuo e uma de análise de XPS em ultra alto vácuo.

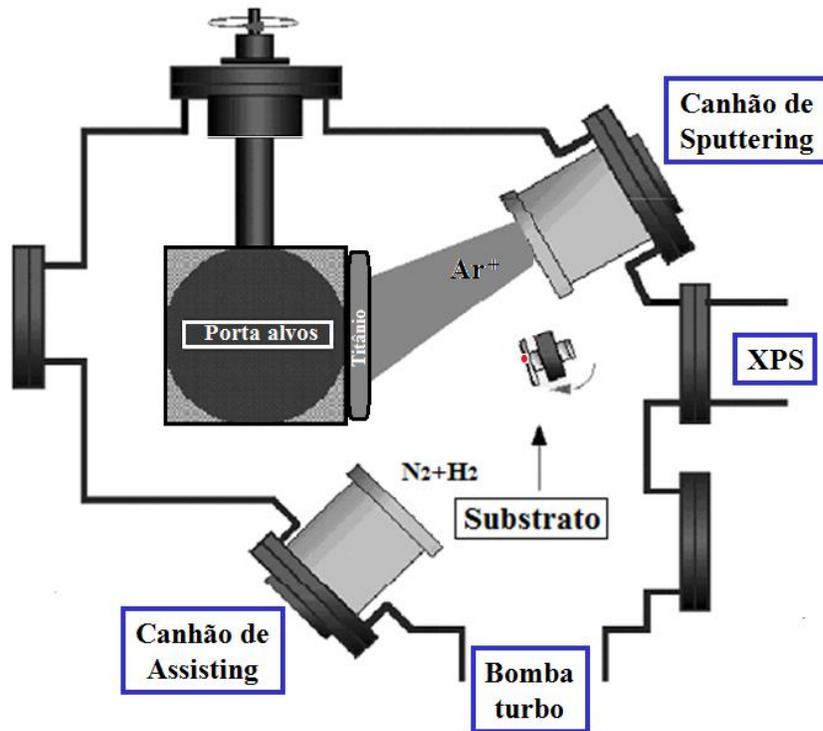


**Figura 8.** Esquema do sistema de crescimento e análise de XPS das amostras em vácuo e ultra alto vácuo do LPF.

Na Câmara de Deposição são crescidos e depositados os filmes de TiN<sub>x</sub> por IBD, os quais são transferidos através da câmara de transporte para a câmara de XPS, a qual está em ultra alto vácuo (pressões da ordem de 10<sup>-9</sup> mbar) para a realização da análise composicional e de ligações químicas. A Câmara de Transporte é mantida sob pressão da ordem de 10<sup>-7</sup> mbar com o intuito de evitar a contaminação da amostra e da câmara de UHV.

### **2.1.1. Deposição por feixe de íons - IBD**

O sistema consta de um porta-alvo de forma cúbica, tal que ele seja giratório e possível de se colocar materiais diferentes em cada uma das suas faces. Sendo assim, ao girar o porta-alvo, é possível crescer filmes multicamada de diversas composições sem quebra do vácuo. Para os filmes de TiN<sub>x</sub>:O utilizamos um alvo de titânio de alta pureza (Ti, 99.99 %) na posição mostrada na Figura 9. Dois canhões tipo Kaufman com 3 cm de diâmetro também compõem o sistema. Um desses canhões é dirigido ao alvo, sendo o responsável pelo sputtering e alimentado com Ar e fluxo de 7.5 sccm. A energia do feixe de íons é de 1450 eV e a corrente nominal de 90 mA cujo diâmetro é de 3 cm. A fonte de oxigênio é residual e mediante a incorporação, como se mostrará ao longo deste trabalho, este pode ser controlado mediante apropriadas quantidades de hidrogênio introduzido na câmara durante o processo de deposição.



**Figura 9.** Vista esquemática da câmara IBAD equipada com duas fontes de íons tipo Kaufman, um alvo de titânio e um porta-substrato com aquecedor<sup>28</sup>.

O segundo canhão (auxiliar) é dirigido para o substrato, e possui a função de assistir a deposição caso os gases que passam por ele sejam energizados. Neste experimento, o canhão ficou desligado, servindo apenas como entrada dos gases de nitrogênio e hidrogênio; o primeiro com fluxo de 9.5 sccm e o segundo com fluxo variável de 0, 1, 2, 3 e 4 sccm (ver Tabela 2).

**Tabela 2.** Parâmetros de deposição das amostras

Amostra	$[H_2]/[Ar+N_2]$	Pressão $\times 10^{-4}$ mbar
TiN-0	0.00	7.4
TiN-1	0.06	8.2
TiN-2	0.12	8.5
TiN-3	0.18	9.0
TiN-4	0.24	9.2

O sistema também consta de um porta-amostra colocado em frente do alvo para que os átomos de titânio ejetados no sputtering sejam depositados juntamente com o nitrogênio entrando na câmara. O substrato utilizado é silício polido numa das faces, na orientação <100> de 1 por 1 centímetros de tamanho. Tal porta-substrato pode ser aquecido através de passagem de corrente elétrica através de uma resistência interna, esquentando o substrato de silício por contato. A temperatura do substrato é controlada por meio de um pirômetro de infravermelho calibrado previamente e que aponta diretamente para o substrato. A temperatura e tempo de deposição dos filmes foram de 500°C e 4 horas, respectivamente.

### **2.1.2. Espectroscopia de elétrons foto emitidos por raios X**

O instrumento de análise de XPS utilizado no LPF consta de uma câmara unida a uma bomba iônica que cria um ambiente de ultra alto vácuo da ordem de  $10^{-9}$  mbar. O analisador da energia hemisférico Alpha 110, modelo 8017, Thermo electron corporation. Para este experimento utilizou-se a linha Al-  $K\alpha$  com energia de 1486.6 eV cuja largura é de 0.85 eV, um manipulador XYZ  $\Theta$  que controla a posição da amostra, e um detector CHA (Concentric Hemispherical Analyser) da Fisions com ganho de  $10^8$  vezes, sistema de lentes de detecção por um “channeltron”, e eletrônica aquisição de dados. A resolução do analisador é de aproximadamente 0.03 eV de modo que a largura dos picos observada é causada principalmente pela fonte de luz utilizada<sup>29</sup>.

Os cálculos das concentrações são realizados a partir da área do fotopico que corresponde a uma distribuição espectral centrada em uma determinada energia do elemento em estudo. Considerando que o modo de operação do analisador é constante em todas as análises, a expressão para as concentrações relativas dos elementos é dada por<sup>30,31</sup>:

$$C_x = \frac{\left( \frac{A_x \cdot E_x^{0.3}}{n_s^x \cdot \sigma_x^j(h\nu)} \right)}{\sum_i \left( \frac{A_i \cdot E_i^{0.3}}{n_s^i \cdot \sigma_i^j(h\nu)} \right)} \quad (2)$$

Onde  $A_\alpha$  é a área do fotopico,  $E_\alpha$  a energia do elemento correspondente,  $n_s^\alpha$  é o número de varreduras que é proporcional à intensidade do fotopico e  $\sigma_\alpha^j(h\nu)$  é a seção de choque de fotoionização de um nível caracterizado por  $j$ . Os valores das seções de choque utilizadas são os determinados por Scofield<sup>32</sup> para a linha  $Al - K\alpha$ .

### 2.1.3. Perfilometria

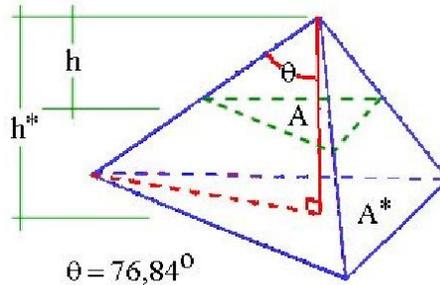
A espessura das amostras foi medida *ex-situ* com um perfilômetro Dektak3, o qual permite, além da espessura, determinar perfil (rugosidade) da superfície. Uma agulha percorre a superfície da amostra determinando as variações de altura, que são convertidas em sinais, sendo possível então obter um perfil da amostra. Os filmes crescidos neste experimento utilizam um padrão de degrau formado entre a parte do substrato de silício protegida por um anteparo (tomada como referência) e a parte exposta à deposição via sputtering, onde o filme é depositado

### 2.1.4. Difração de raios-X

Nas medidas estruturais foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD-6000, utilizando como fonte de raios X um alvo de cobre cujo comprimento de onda é de 0.1540 nm. Medidas theta-2theta foram adquiridas com passo de 0.002 graus e velocidade de 0.05 graus por minuto em um intervalo de 30 até 65 graus.

### 2.1.5. Nanoindentação

Na técnica de nanoindentação foi utilizada uma ponta de diamante tipo Berkovich do Nano Test-300. As curvas de carga-descarga foram analisadas utilizando o método de Oliver and Pharr<sup>33</sup>.



**Figura 10.** Indentedor tipo Berkovich

Segundo descrito no capítulo anterior, esta técnica permite fazer análise de dureza em profundidades de até 20% da espessura do filme com certa confiabilidade. Dado que a espessuras das amostras são da ordem de 800 nm as medidas foram realizadas a 100, 120 e 150 nm de profundidade com alta confiabilidade. Profundidades menores não foram consideradas pela alta presença de ruído devido à sensibilidade do sistema. A carga e velocidade de contato do indentedor utilizadas foram de 0.05 mN/s e 0.40  $\mu\text{m/s}$ , respectivamente.

## 2.2. Crescimento e caracterização dos CNTs

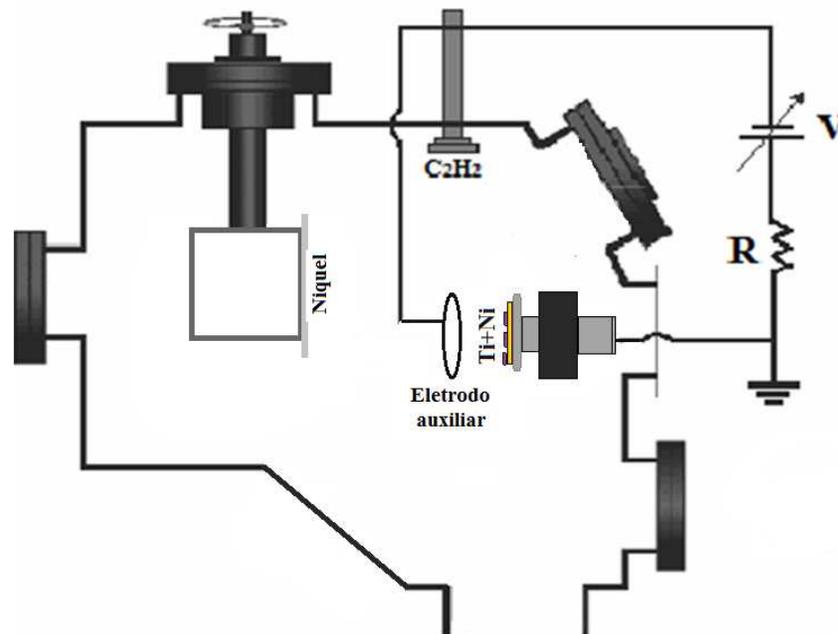
### 2.2.1. Deposição química por vapor (CVD)

Na técnica CVD para o crescimento dos nanotubos, foi utilizada uma adaptação da câmara de crescimento dos filmes finos (ver Figura 11).

Esse crescimento consta de duas partes. A primeira correspondente à deposição das ilhas de níquel, que segue o procedimento descrito abaixo:

- Utilizando a mesma técnica de deposição e crescimento dos filmes finos (IBS), um alvo de níquel é submetido ao processo de pulverização catódica ou sputtering através de gás ionizado de argônio com energia de 1000 eV e corrente de 30 mA durante um minuto e meio, atingindo uma espessura aproximada de 800 nm.
- Após a deposição, o filme é submetido a um tratamento térmico (ou “annealing”) a 750°C durante 5 minutos. A pressão é da ordem de  $10^{-7}$  mbar. Por coalescência, as pequenas ilhas de níquel são formadas<sup>34</sup>.

A segunda parte corresponde ao crescimento dos nanotubos, onde a pressão da câmara é aumentada para 0.5 mbar com a ajuda da introdução de gases<sup>53</sup>. Os gases entrantes são hidrogênio (1 sccm) que ajuda na reação química, e um gás inerte presente na atmosfera de crescimento, que para nosso caso é argônio (10 sccm). O gás precursor (gerador do carbono) é acetileno ( $C_2H_2$ ) com um fluxo de 5.8 sccm. O substrato é mantido à 700°C.



**Figura 11.** Adaptação da câmara para o crescimento das ilhas de Ni e para o sistema CVD, equipada com um eletrodo auxiliar para o crescimento alinhado dos nanotubos.

Um eletrodo auxiliar com tensão de 100 V é colocado em frente do substrato, de forma a agir como dipolo elétrico, fazendo com que os nanotubos cresçam alinhados e perpendiculares ao substrato. A distância entre o eletrodo e a amostra é de aproximadamente 7 mm. Este processo foi realizado durante 15 minutos para toda a série dos filmes da Tabela 2.

### **2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)**

As medidas de SEM foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica-UFSC. O equipamento utilizado foi um microscópio de varredura com canhão de emissão por efeito de campo elétrico (FEG-SEM), JEOL JSM-6701F *Scanning Electron Microscope*. As amostras foram medidas diretamente, sem a necessidade de metalizar a superfície devido à propriedade condutora dos CNTs.

Para a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS, Thermo-Noran), foi utilizado o detector de Si (Li) de 30mm<sup>2</sup>, com resolução em energia de 143 eV e janela ultrafina de Norvar.

### **2.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)**

As medidas de TEM foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica-UFSC. O equipamento utilizado foi um microscópio de transmissão de 200kV, modelo JEM 2100 em alta resolução.

Análise EDS também foi realizado neste modo observando as partículas catalisadoras e os nanotubos de carbono.

## CAPÍTULO 3

---

### Resultados e Análise

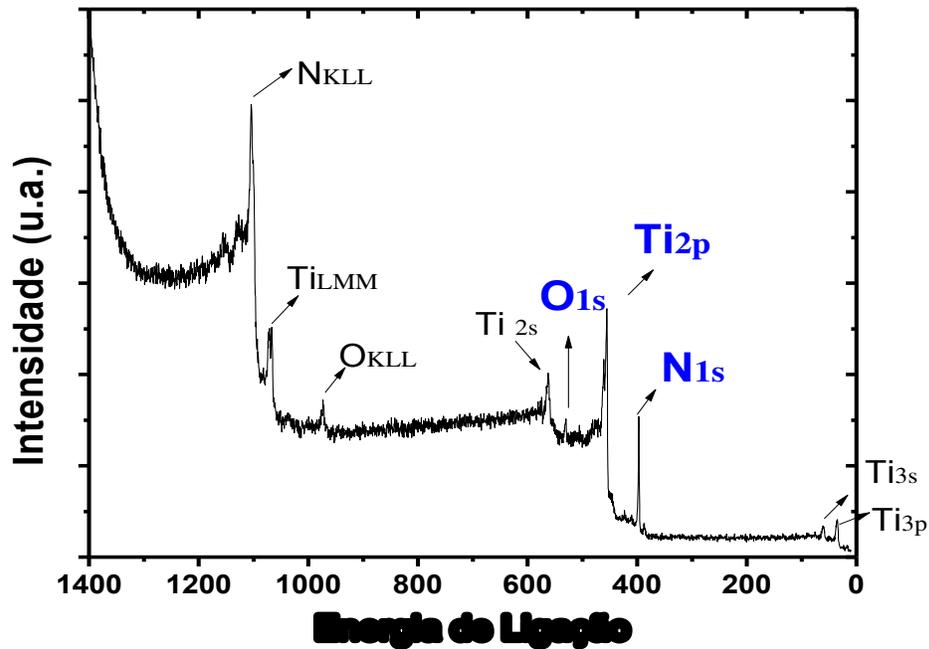
---

Neste capítulo mostramos os principais resultados deste trabalho e a análise correspondente. Primeiramente foram realizadas medidas de composição química dos filmes finos de  $TiN_x:O_y$  para que, baseados nesta informação, pudéssemos comparar as propriedades estruturais e mecânicas dos filmes em função da composição, e observar em seguida a influência dessas propriedades no crescimento dos nanotubos de carbono, objetivo principal da pesquisa aqui reportada.

#### 3.1. Caracterização dos filmes finos usados como substrato

##### 3.1.1. Espectroscopia de elétrons foto emitidos por Raios X

A identificação e concentração dos elementos, assim como as ligações presentes nos filmes finos de  $TiN_x:O_y$  foi realizada por meio da técnica de XPS. Um exemplo típico de um espectro total obtido por esta técnica é apresentado na Figura 12, onde se observa os distintos elementos presentes nos filmes. Os três primeiros picos correspondem aos picos Auger do nitrogênio, titânio e oxigênio (nessa ordem), os quais são devidos aos elétrons secundários que saem de níveis superiores assim que o elétron da camada de caroço abandona o átomo e o elétron de camada superior próxima a ocupa. Os picos subsequentes com energia de ligação menor são devidos aos fotoelétrons, e em azul estão os correspondentes aos picos principais associados aos elétrons da camada de caroço dos três elementos O 1s, Ti 2p e N 1s, que serão analisados individualmente.

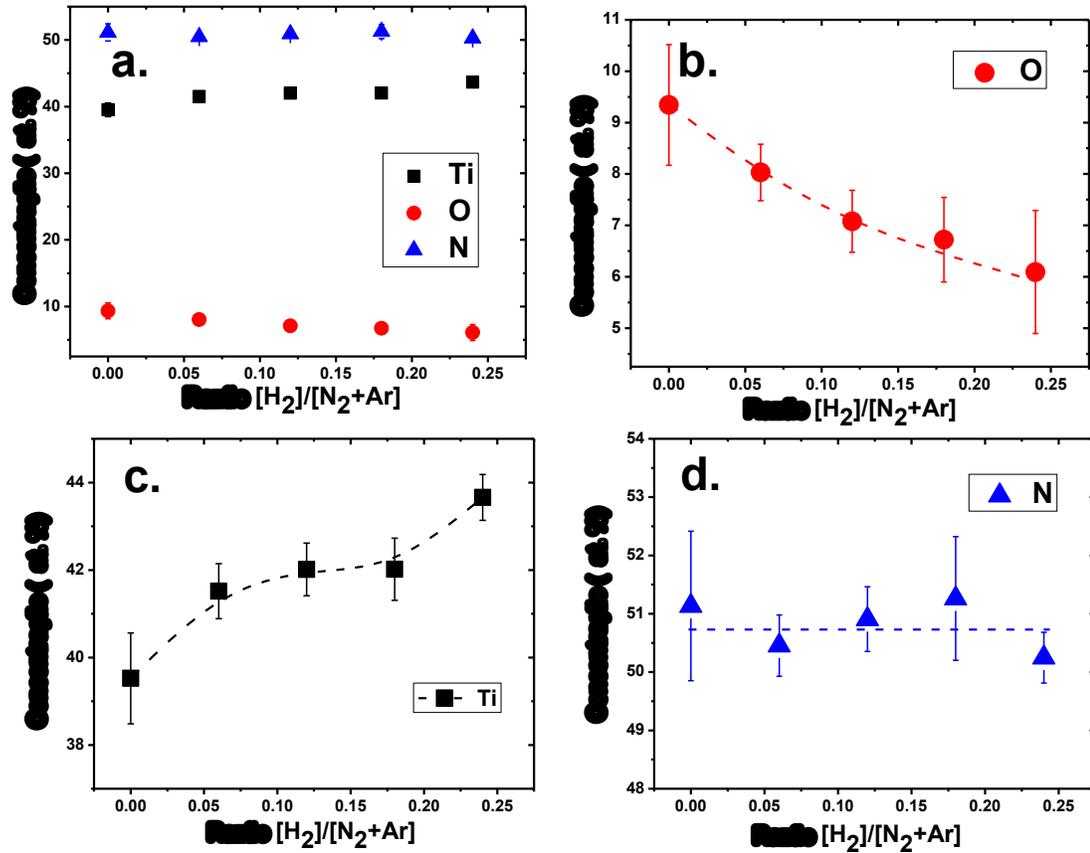


**Figura 12.** Espectro característico total de XPS da amostra TiN-0 crescida sem fluxo de hidrogênio presente na atmosfera.

Utilizando a equação 2, a concentração relativa dos três elementos componentes do filme foi calculada. A Figura 13a apresenta todas essas concentrações em função da razão gasosa  $[H_2]/[N_2+Ar]$  hidrogênio em argônio e nitrogênio utilizados nos experimentos. Com o intuito de detalhar melhor a influência da presença de hidrogênio na atmosfera de crescimento, as concentrações relativas de cada elemento foram graficadas separadamente numa escala mais adequada (Figuras 13b, 13c e 13d).

As concentrações de oxigênio e titânio apresentam uma clara variação com o aumento do hidrogênio presente na câmara de deposição. No primeiro caso é possível ver que menores concentrações de oxigênio estão presentes no filme para maiores quantidades de hidrogênio na câmara, com um comportamento monotonamente decrescente. No entanto, o titânio aumenta em concentração quando o hidrogênio presente na câmara aumenta, mostrando uma transição desse comportamento na amostra TiN-2. Em relação à concentração de nitrogênio não é possível obter conclusões, pois a porcentagem atômica

das concentrações está dentro do erro experimental. Podemos concluir, somente, que dentro do erro experimental o nitrogênio permanece estável.



**Figura 13.** Variação da concentração relativa como função do hidrogênio presente na atmosfera de crescimento para b). oxigênio, c). titânio e d). nitrogênio.

Com o objetivo de tentar explicar estes resultados, resulta interessante comparar as entalpias de formação de ligações O-Ti H-Ti na presença do hidrogênio (Tabela3). Na tabela citada observamos que o oxigênio tem maior afinidade com o titânio do que com o hidrogênio o que levaria a concluir que a ligação Ti-O seria favorecida de realizar quando comparada com a formação de água H<sub>2</sub>O (eliminada pela ação do bombeamento), objetivo de introduzir H<sub>2</sub> durante o processo para controlar a incorporação de O nos filmes. Portanto, poderia se concluir que introduzir H<sub>2</sub> é inócua. No entanto, a grande quantidade relativa de H<sub>2</sub> na câmara aumenta a probabilidade de que o oxigênio forme

ligações com hidrogênio o que permite um grau de controle da quantidade de oxigênio incorporado nos filmes de TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

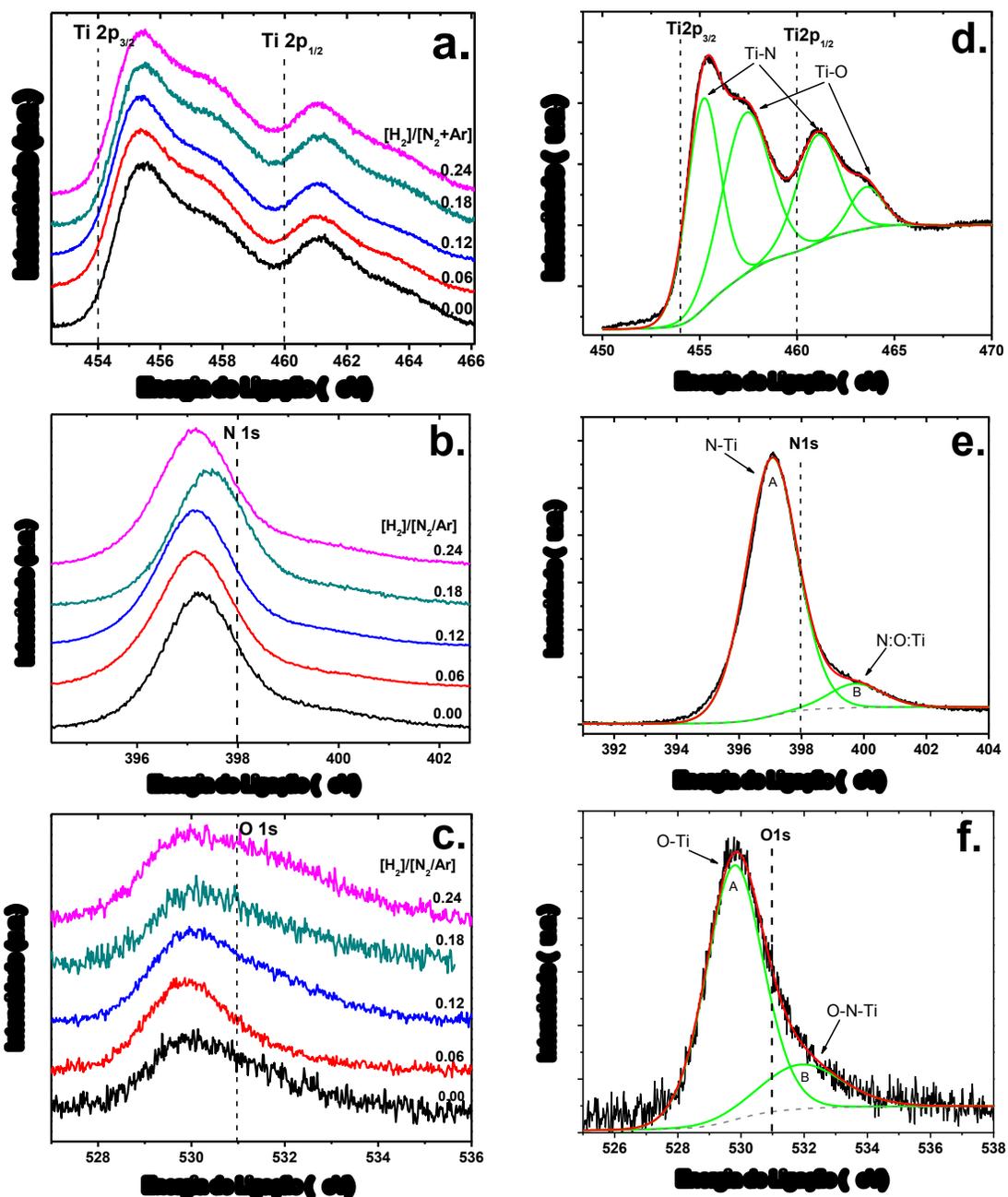
**Tabela 3.** Entalpias de formação a temperatura ambiente

<b><math>-\Delta_f H^0</math> (kcal/mol)</b>	
H <sub>2</sub> O	68.31 <sup>35</sup>
TiN	80.41 <sup>36</sup>
TiO <sub>2</sub>	225.3 <sup>37</sup>

As ligações presentes nos filmes são estudadas em detalhe com ajuda da Figura 14, onde são apresentados os espectros obtidos por XPS. Do lado esquerdo do painel estão as curvas correspondentes a todas as amostras para os elétrons fotoemitidos associados ao Ti2p, N1s e O1s. A linha tracejada nos gráficos indica o valor da energia de ligação correspondente aos elementos puros (as moléculas de oxigênio, nitrogênio e titânio metálico). Essa linha serve como referência para estudar o deslocamento devido às ligações de cada elemento com os outros dois. Tal deslocamento também é chamado de “chemical shift” e ocorre devido à eletronegatividade dos elementos (capacidade do elemento de atrair elétrons dos outros átomos). Dado que tanto o oxigênio quanto o nitrogênio são elementos muito mais eletronegativos que o titânio (ver Tabela 4), a energia cinética dos elétrons do titânio ligado com algum dos elétrons dos outros dois elementos vai ser menor, portanto o deslocamento da energia de ligação vai corresponder a um valor maior do que a energia de ligação do titânio metálico. O caso contrário acontece com as ligações dos elétrons do oxigênio e nitrogênio, que se deslocam para energias de ligação menores ao atrair elétrons do titânio para eles.

**Tabela 4.** Eletronegatividade de Pauli<sup>38</sup> dos elementos componentes dos substratos.

<b>Elemento</b>	<b>Eletronegatividade</b>
Titânio	1.54
Nitrogênio	3.04
Oxigenio	3.44



**Figura 14.** Espectros parciais de XPS das cinco amostras para a). titânio, b). nitrogênio e c). oxigênio. Deconvolução das curvas das energias de ligação do d) titânio 2p, e). nitrogênio 1s e f). oxigênio 1s.

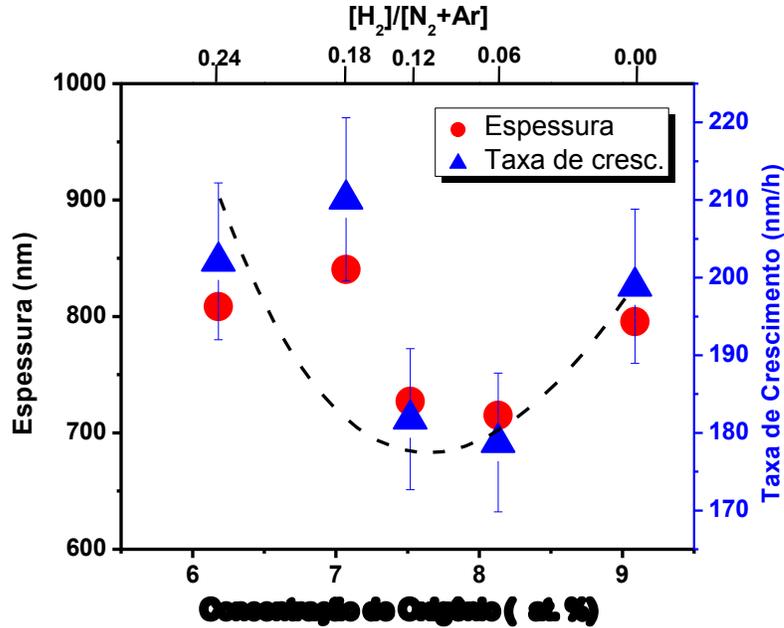
O lado direito do painel da Figura 14 apresenta as bandas da energia de ligação dos elétrons associados aos três elementos correspondentes à amostra TiN-1, crescida com

fluxo de hidrogênio de 1 sccm ( $[H_2]/[Ar+N_2]=0.06$ ), e as curvas obtidas pela deconvolução sugerindo as possíveis ligações entre os elementos devido às assimetrias das curvas. Como indicado nos gráficos, compostos de óxido de titânio e nitreto de titânio estão provavelmente presentes nas amostras.

As bandas associadas ao titânio apresentam uma ligação com o nitrogênio em torno de 455 eV<sup>39</sup> correspondente aos elétrons  $Ti2p_{3/2}$ , e próximo de 457 eV se observaram ligações correspondente aos elétrons associados ao óxido de titânio  $Ti2p_{3/2}$ . Tanto as bandas associadas ao nitrogênio quanto as do oxigênio mostraram ligações prováveis com titânio em energias de ~397 e 530 eV<sup>39,40</sup>, respectivamente. Além disso, os dois picos mostram uma componente adicional associados a elétrons das ligações Ti-O-N em energias ~ 400 e 532 eV<sup>41,42</sup> para N 1s e O 1s, respectivamente.

### **3.1.2. Espessura das amostras**

As espessuras e a taxa de crescimento das amostras são apresentadas na Figura 15, estas últimas calculadas levando em conta que o tempo de deposição. Observa-se um mínimo de espessura, correspondente a uma velocidade menor de crescimento, sugerindo uma correlação com a incorporação de hidrogênio difícil de explicar e mais trabalho é necessário para ter uma explicação satisfatória.

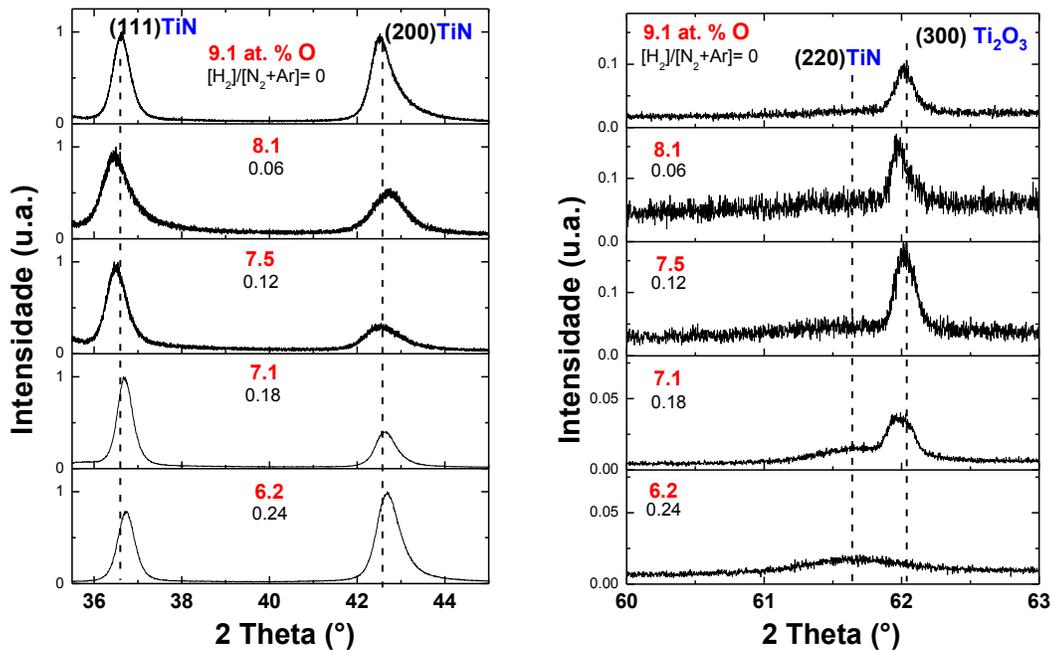


**Figura 15.** Espessuras e taxas de crescimento das amostras de  $TiN_x:O$  obtidas pela técnica de perfilometria.

Embora as espessuras das amostras oscilem em torno dos 800 nm o comportamento da taxa de crescimento (mostrado com a linha tracejada) será importante para as discussões que serão apresentadas em seguida.

### 3.1.3. Difração de Raios X (XRD)

Nas medidas de difração de raios X duas fases foram encontradas. A primeira correspondente ao TiN com reflexões (111), (200) e (220) a segunda de  $Ti_2O_3$  na orientação (300). As orientações e fases estudadas foram comparadas com os PDF 01-087-0629<sup>43</sup> e 01-071-0572<sup>44</sup> para o nitreto e óxido de titânio respectivamente. Na Figura 16 observa-se um zoom entre os ângulos de 35 a 43 graus e de 60 a 63 graus do comportamento destas orientações encontradas para as cinco amostras. No primeiro intervalo estão as orientações (111) e (200) correspondentes à fase TiN e no segundo intervalo a orientação (220) da fase de TiN e o pico (300) correspondente à fase  $Ti_2O_3$ .



**Figura 16.** Difração de raios X com as respectivas fases e orientações cristalinas presentes nas cinco amostras.

As concentrações do oxigênio para cada amostra estão indicadas em cor vermelha com o intuito de observar o comportamento estrutural dos filmes com a presença deste. Os picos principais (111) e (200) de TiN não tem um comportamento característico em respeito as ditas concentrações, entretanto a reflexão (220)-TiN que para as maiores concentrações de oxigênio não está presente, vai surgindo assim que a quantidade de oxigênio diminui e, por consequência, a fase de óxido de titânio para baixas concentrações não está presente. A amostra TiN-4 com menor concentração de oxigênio (crescida com maior fluxo de hidrogênio), apresenta um comportamento amorfo no intervalo de 60 até 63 graus.

Estudamos também as intensidades relativas das orientações exibidas no difratograma na fase TiN através do coeficiente de textura e o deslocamento na posição do pico na orientação (111)-TiN . O coeficiente de textura nos da conta da orientação preferencial de

nossa amostra comparada com uma amostra bem orientada e é definido pela equação 3 assim<sup>45</sup>,

$$T_{h'k'l'} = \frac{I_{h'k'l'}}{I_{h'k'l'}^0} \quad (3)$$

$$(1/n) \sum \frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^0}$$

Onde  $I_{h'k'l'}$  corresponde à intensidade da orientação  $(hkl)$  da amostra em estudo,  $I_{h'k'l'}^0$  é a intensidade da mesma reflexão de uma amostra bem orientada e  $n$  é o número de reflexões totais.

A Figura 17a mostra os coeficientes de textura, os quais indicam as orientações preferências como função da concentração de oxigênio contida nos filmes. É claro que os substratos apresentam uma forte orientação preferencial (111) da fase TiN, porém ela tende a diminuir nos pontos extremos correspondentes às concentrações máxima e mínima de oxigênio, onde a orientação preferencial é a (200). Este comportamento pode estar associado à taxa de crescimento dos filmes (ver Figura 15), que gera um estresse durante o crescimento e pode mudar a orientação preferencial da estrutura cristalina. Esse mínimo da orientação (200) e máximo da (111) coincide com a mínima velocidade de crescimento para essa concentração de oxigênio.

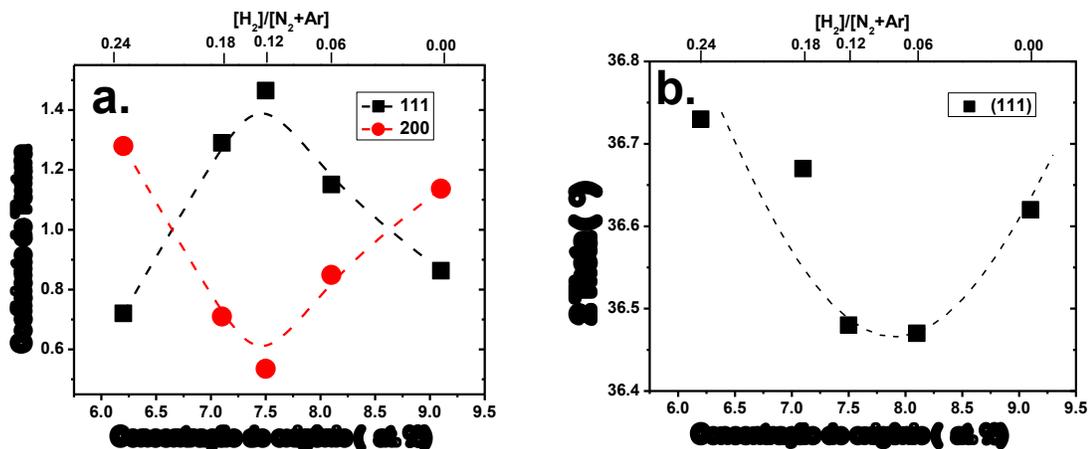
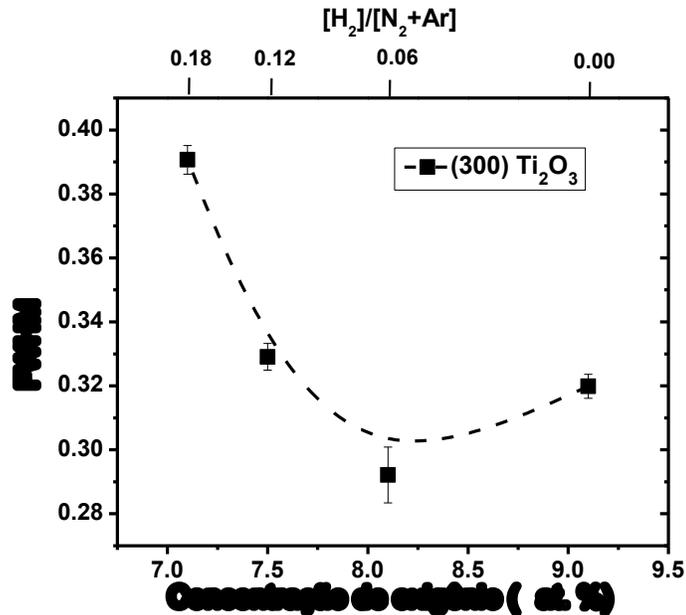


Figura 17. a). Coeficiente de textura para a fase TiN e suas orientações principais. b). Deslocamento do ângulo da fase TiN-(111) em função da concentração relativa de oxigênio presente nos filmes.

Para correlacionar estes efeitos com o fato de que as ditas transições são devidas ao estresse<sup>46</sup> gerado pela velocidade de crescimento, qualitativamente é observado o deslocamento da posição do pico (111) (vide Figura 17 b). O comportamento do coeficiente de textura e velocidade de crescimento são similares sugerindo uma clara correlação com a concentração de oxigênio

Para a fase do óxido de titânio ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) foi estudada a largura à meia altura (FWMH) das reflexões nos difractogramas das quatro primeiras amostras (onde essa fase se mostra presente).



**Figura 18.** Largura a meia altura das reflexões nos difractogramas correspondente à fase do óxido de titânio como função da concentração relativa de oxigênio.

A difração de raios X permite obter informação aproximada do tamanho do grão analisando a sua largura de banda, logo, assim que a FWHM for maior, os grãos serão menores e vice versa<sup>46</sup>. A Figura 18 mostra que, para menores concentrações de oxigênio, a largura à meia altura aumenta, sugerindo um refinamento dos grãos do material. Observando uma transição quando se tem e não presença de hidrogênio na câmara de

crescimento. Notamos que só foi possível estudar a evolução do tamanho do grão apenas nessa fase, já que para as fases presentes do TiN os picos não apresentaram uma variação significativa da FWHM das amostras como função da presença do oxigênio. Para finalizar esta seção, notamos que o tamanho do grão é importante nas propriedades mecânicas dos filmes, já que eles afetam parâmetros importantes tais como a dureza.

#### **3.1.4. Nanoindentação**

Embora não temos evidência de uma correlação direta da influência da dureza dos filmes de  $\text{TiN}_x\text{O}$  sobre o crescimento dos nanotubos, esta propriedade do material é de muita importância na estrutura do material. Portanto por completude esta propriedade foi também estudada em detalhe.

As medidas de dureza foram realizadas para três profundidades inferiores ao 20% da espessura do filme, conforme requerido pela técnica utilizada. Esta regra garante que os resultados das medidas corresponderem ao filme de TiN e não ao substrato de silício. Na Figura 19 se observa que a dureza diminui conforme o aumento da profundidade, mas tal variação não é significativa para as maiores concentrações de oxigênio presentes no filmes. No entanto, a amostra TiN-2 apresenta os mesmos valores de dureza para as distintas profundidades analisadas, e também uma transição da dureza. Esse fenômeno estar associado com o estresse residual das amostras, que por sua vez tem relação com a velocidade de crescimento (resultados apresentados nas seções anteriores) e com o tamanho do grão.

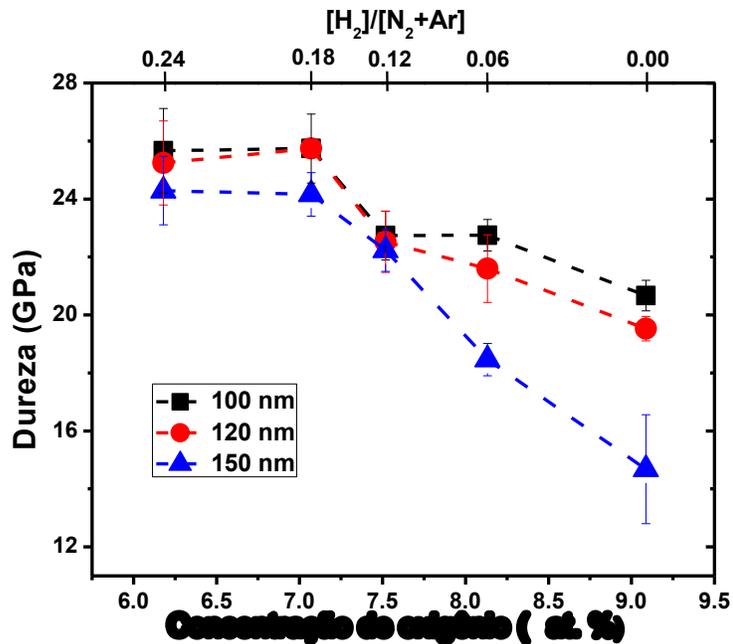


Figura 19. Dureza como função da concentração de oxigênio contida nos filmes.

Com respeito à presença de oxigênio, a dureza aumenta para concentrações menores deste elemento, resultados também reportados por outros pesquisadores<sup>47,48</sup>. Uma explicação conclusiva sobre a influência do oxigênio na dureza dos filmes de TiN ainda não tem sido apresentada, pois existem trabalhos que contradizem este fato, mostrando que a dureza aumenta com a concentração de oxigênio<sup>49</sup>. Uma explicação tentativa poderia ser que o fato de incorporar oxigênio modifica o tamanho dos grãos e influencia deste modo, a dureza do material<sup>50</sup>.

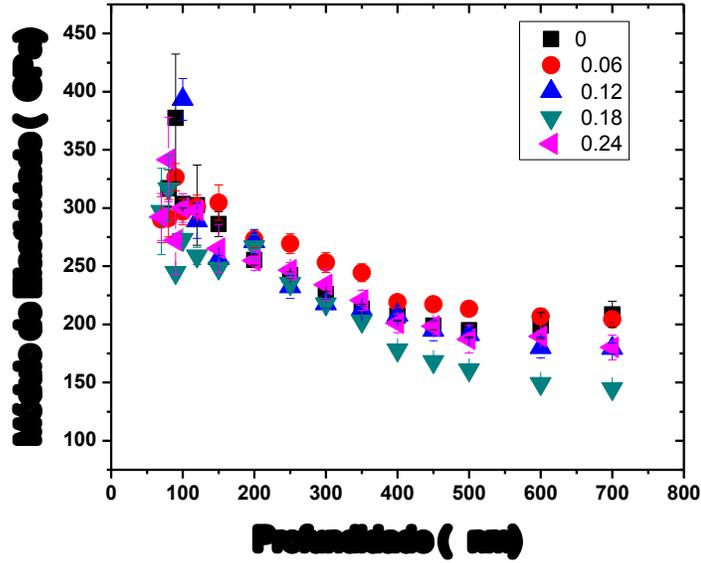


Figura 20. Módulo de elasticidade como função da profundidade de indentação.

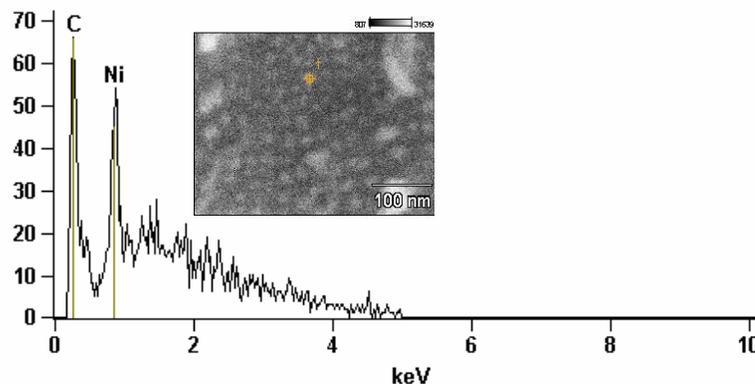
As medidas do módulo de elasticidade não apresentam uma tendência característica com a presença de oxigênio nas amostras, nem com o estresse e as orientações preferenciais dos cristais. Observa-se que o módulo de elasticidade diminui conforme a profundidade da indentação aumenta, ficando aproximadamente constante a partir de ~400 nm e apresente um valor médio de 294 GPa o qual é consistente com os valores reportados na literatura para o TiN<sup>51,52</sup>.

### 3.2. Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono foram crescidos como explicado no capítulo 2. A seguir procederemos a sua caracterização por diversas técnicas experimentais.

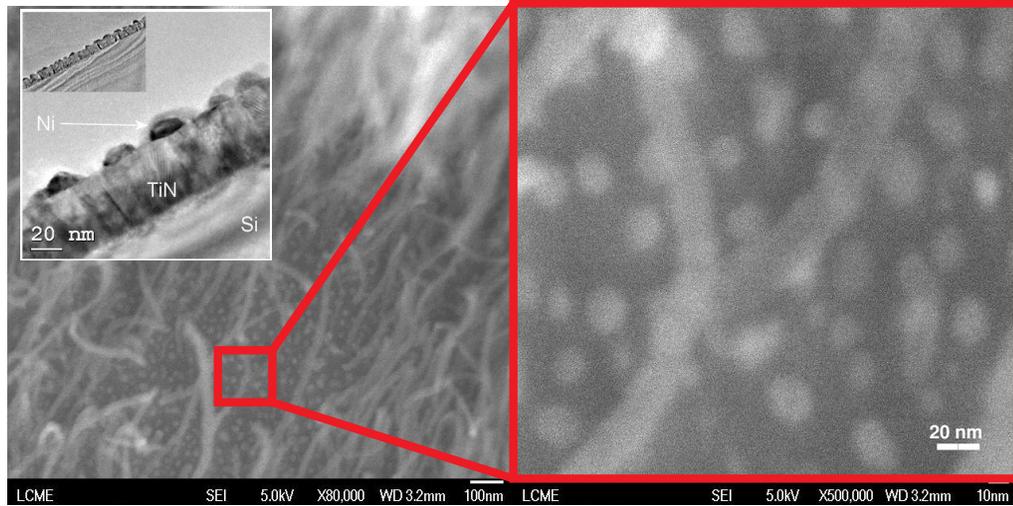
#### 3.2.1. Microscopia eletrônica de Varredura (SEM)

Imagens de SEM foram adquiridas para as amostras estudadas. Uma vista do topo do carpete de nanotubos revela a presença de pequenas partículas, i.e., focalizando o microscópio no substrato de TiN (ver Figura 21). Uma análise qualitativa de EDS dirigida a esses pontos na imagem confirmou que correspondem às partículas catalisadoras de níquel nas que não cresceram os CNTs.



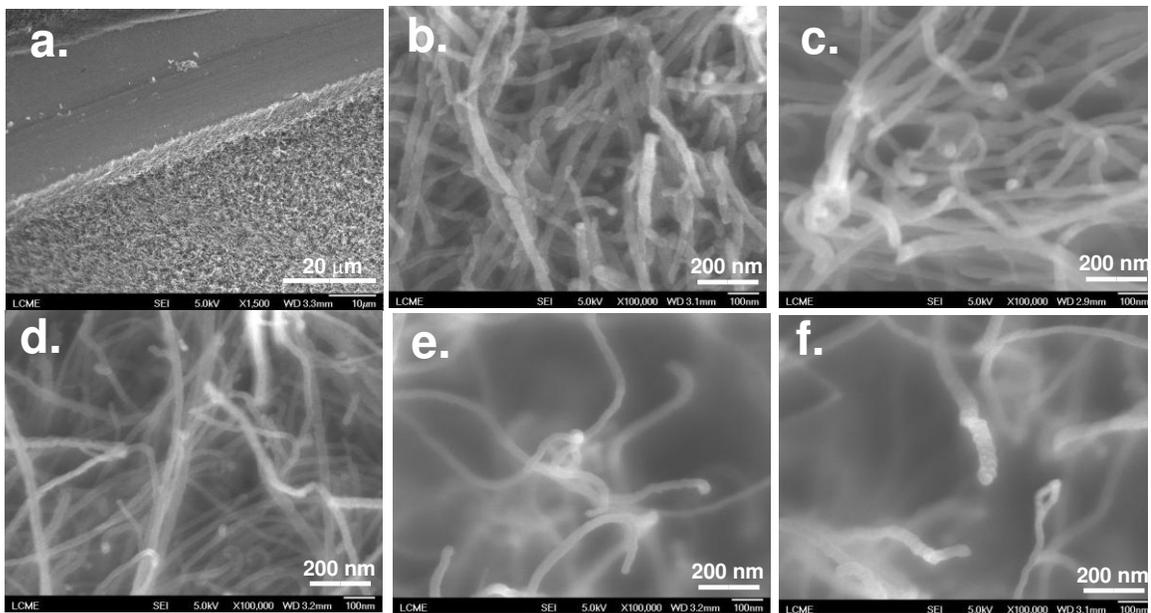
**Figura 21.** Análise EDS das ilhas de níquel.

Uma visualização mais detalhada das partículas catalisadoras se observa na Figura 22, onde no quadro vermelho uma magnificação de X500k da amostra permite distinguir as ilhas de níquel no fundo do substrato as quais apresentam um diâmetro médio de 20 nm. No inserto<sup>53</sup> observa-se uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão da seção transversal de uma amostra antes do crescimento dos CNTs, onde é possível observar o sistema substrato-filme-catalisador no qual crescem os nanotubos.



**Figura 22.** Ilhas de níquel observadas no fundo do substrato, antes (inserto<sup>53</sup>) e após crescimento dos CNTs.

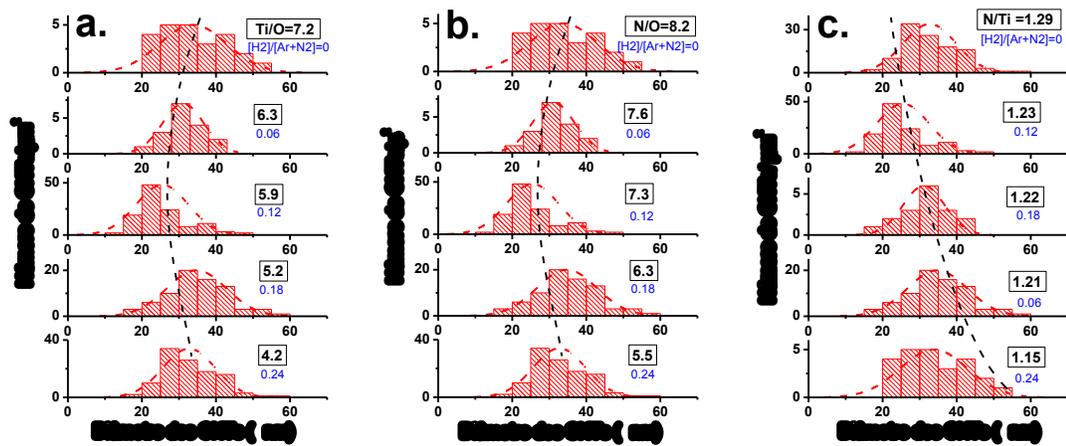
Como o intuito de observar a morfologia e densidade de nanotubos crescidos em cada um dos substratos de TiN foram obtidas imagens de SEM desde o topo como se observa na Figura 23.



**Figura 23.** Imagens SEM dos nanotubos de carbono crescidos nos filmes de TiN. a) carpete de nanotubos. CNTs crescidos nos filmes com concentrações de oxigênio de b) 9.1, c) 8.1, d) 7.5, e) 7.2 e f) 6.2 at. %

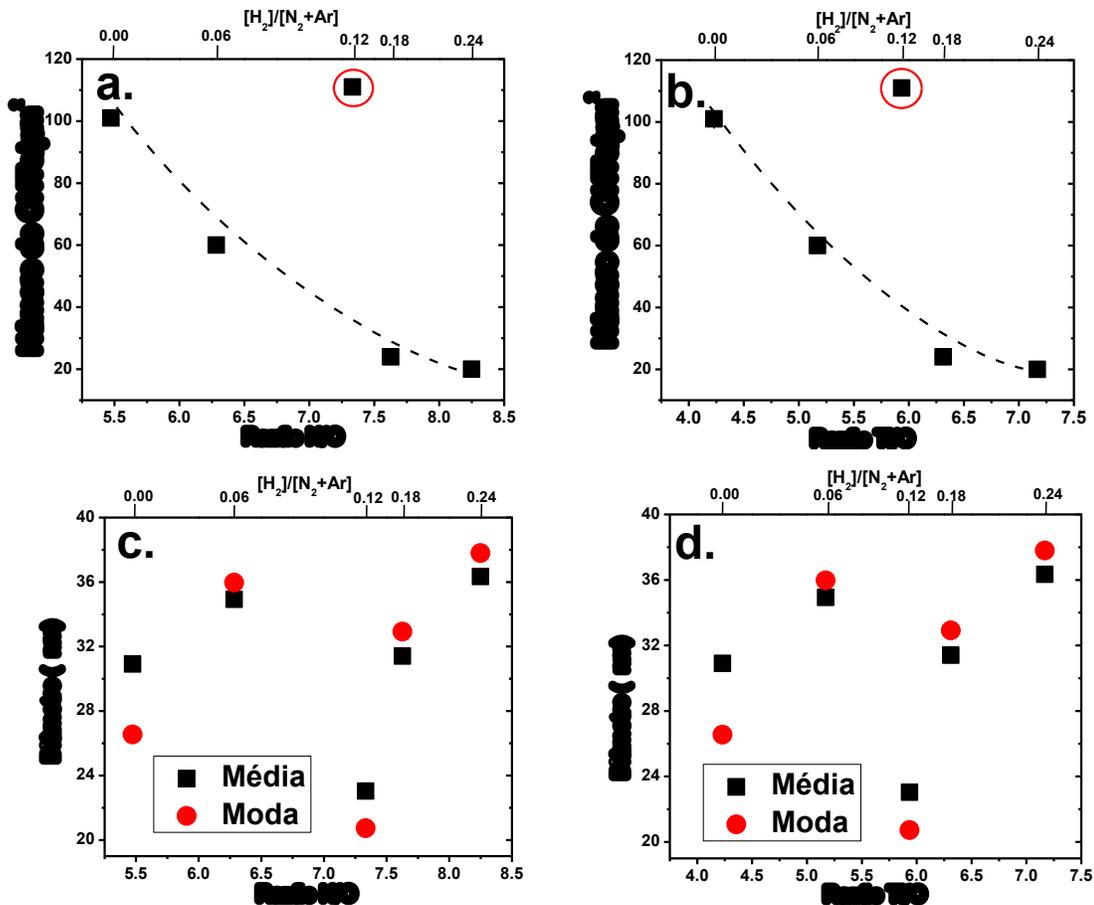
A primeira imagem mostra um carpete de nanotubos crescido sobre o substrato mostrando homogeneidade em todo o filme e o crescimento perpendicular a ele o que gera um funcionamento dos nanotubos como ponta emissora incrementando as propriedades de emissão eletrônica<sup>53,54</sup>. A amostra foi riscada para uma melhor observação da camada dos nanotubos.

As imagens b) – f) da Figura 23, correspondem às ampliações de 100K vezes das cinco amostras, nas quais foi feito a análise estatística do diâmetro e quantidade de nanotubos por área que é mostrado nos histogramas da Figura 24, para a razão das composições relativas dos 3 elementos presentes nos filmes finos.



**Figura 24.** Histogramas representando os diâmetros dos CNTs para as cinco amostras. a) Variação estatística dos nanotubos da razão Ti/O, b) N/O e c) N/Ti

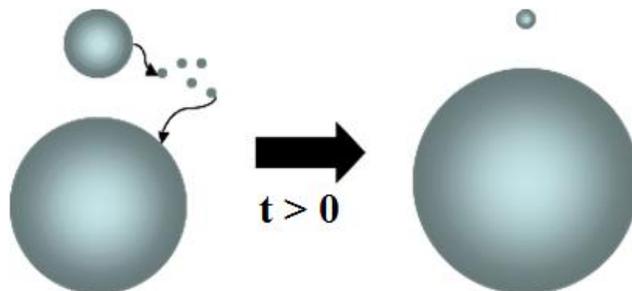
O comportamento estatístico das razões, relativas ao oxigênio (N/O e Ti/O) apresenta uma tendência similar às mostradas na caracterização dos filmes revelando uma transição na amostra dois que parece ser um ponto de inflexão no comportamento. A moda e média tanto do número dos nanotubos por área quanto o diâmetro deles, foi obtida para ditas razões e são apresentadas com o intuito de observar a influência do oxigênio na morfologia dos nanotubos de carbono.



**Figura 25.** Número de nanotubos de carbono por área em função da razão de concentração relativa a) N/O e b) Ti/O. Moda e média do diâmetro dos nanotubos para as razões c) N/O e d) Ti/O.

As razões N/O e Ti/O mostram que a quantidade de nanotubos diminui assim que o oxigênio é menor ou seja que estas razões aumentam. No entanto, a amostra 2 novamente apresenta uma diferença (indicado no círculo vermelho) neste comportamento e corresponde à amostra que mais nanotubos cresceram. No entanto, mais trabalho tem que ser feito para confirmar este comportamento. Observando os diâmetros dos nanotubos para estas razões, deduzimos que a presença de oxigênio não apresenta uma correlação no diâmetro dos nanotubos crescidos e assim para distintas concentrações de oxigênio os diâmetros variaram entre 20 e 40 nm (ver Figura 25 c e d).

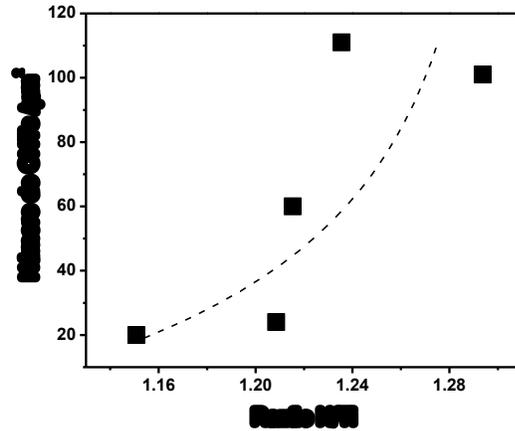
A variação de densidade de nanotubos pode estar associada ao fenômeno chamado “Ostwald ripening<sup>55</sup>”. Este processo descreve a evolução termodinâmica das partículas num sistema, onde os elementos maiores são energeticamente mais favorecidos do que as partículas menores a quais são absorvidas pelas primeiras, tal que num tempo finito, o sistema consistirá em partículas maiores e menos em quantidade, já que as partículas de menor tamanho tendem a diminuir ou desaparecer<sup>56</sup>, como apresenta a figura abaixo.



Fenômeno de “Ostwald ripening” (gráfico adaptado de ref<sup>57</sup>)

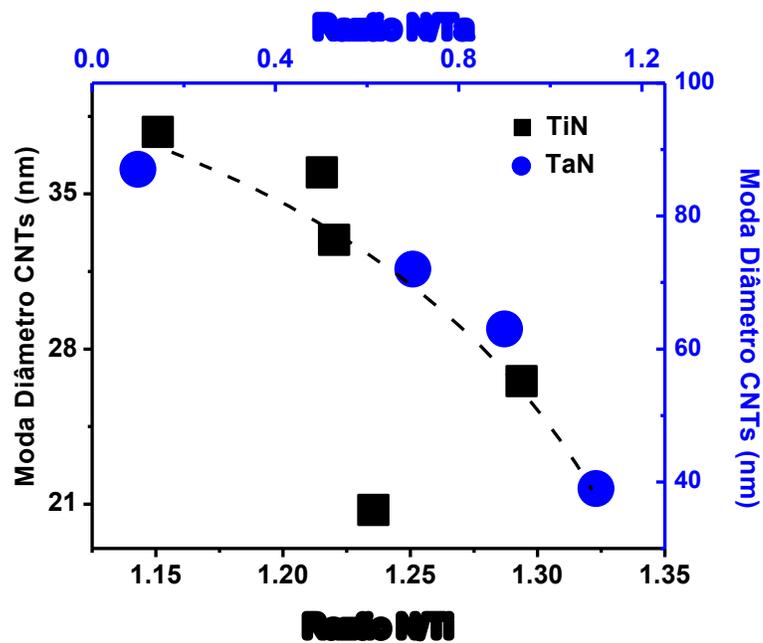
“Ostwald ripening” ou processo de maturação, é o efeito que sofrem as ilhas catalisadoras durante o crescimento dos nanotubos na atmosfera de Ar/H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/substrato, gerando maior ou menor quantidade deles. Recentes trabalhos têm mostrado que a presença do oxigênio pode afetar no processo de maturação das ilhas durante o crescimento dos CNTs<sup>4,5</sup>. Dos gráficos a e b da Figura 25 podemos, portanto, intuir que a maior quantidade de oxigênio presente na superfície do substrato, mais ilhas catalisadoras permaneceram já que o processo de maturação tende a ser inibido, pelo qual vamos ter mais nanotubos de carbono, e para menores concentrações de oxigênio a difusão estará presente com a maturação das ilhas tal que menos nanotubos serão crescidos.

A razão N/Ti embora não apresenta uma ampla variação entre amostras, possibilita observar diferenças no comportamento da densidade e no diâmetro dos nanotubos de carbono. A quantidade de nanotubos crescidos por área aumenta para maiores razões de N/Ti nos substratos (Figura 26).



**Figura 26.** Número de CNTs por  $1\mu\text{m}^2$  como função da razão N/Ti presente nos substratos de crescimento.

Consistente com o comportamento das razões relativas ao O, esta variação no número de nanotubos está novamente associado com o processo de difusão das ilhas onde o fenômeno de Ostwald ripening tende a impedido.



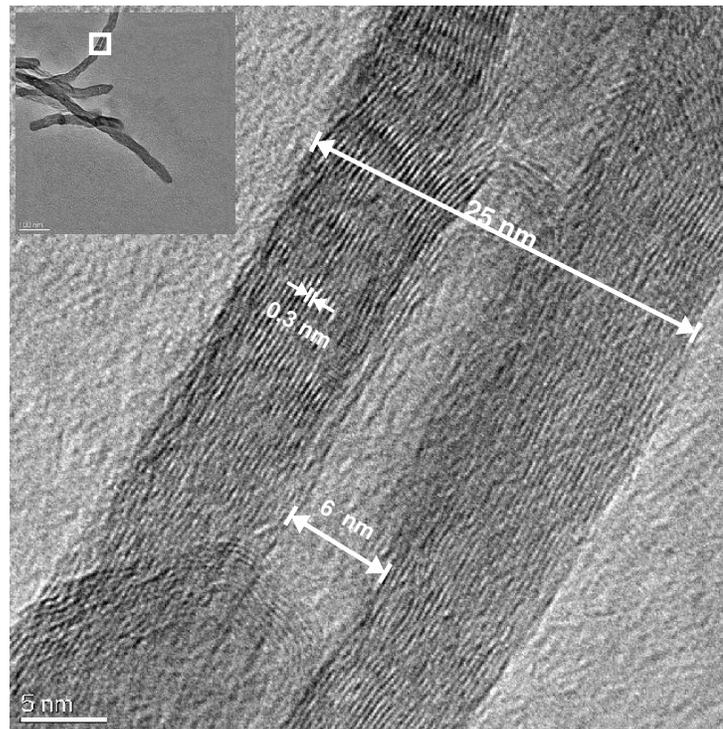
**Figura 27.** Moda dos diâmetros dos CNTs para distintos substratos como função das razões N/Ti (preto) e N/Ta (azul)<sup>5</sup>.

A moda dos diâmetros como função da razão N/Ti foi plotada separadamente, com o intuito de comparar este comportamento com o reportado por B. Bouchet, F. Alvarez et

al.<sup>5</sup> para filmes de TaN. Observamos na Figura 27 que o comportamento é similar para ambos substratos. Dito comportamento pode estar associado à estrutura eletrônica do Titânio e do Tântalo, já que ambos elementos têm em sua última camada dois elétrons livres que estão expostos a ligações com os outros elementos na atmosfera de crescimento dos nanotubos, inibindo ou permitindo a maturação das ilhas catalisadoras mudando o diâmetro dos nanotubos.

### 3.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Através de microscopia eletrônica de transmissão mostrou a existência de nanotubos de carbono de várias paredes (MWCNTs) (Figura 28) com diâmetro da ordem dos 20 nm, crescendo em torno de 25 camadas por nanotubo, com raio interno de 6 nm. O espaçamento entre camadas aproximado a 0,3 nm correspondente, como esperado, à distância interplanar do grafito.



**Figura 28.** Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para um nanotubo de carbono. No inserto os pontos mais escuros correspondem às ilhas catalisadoras.

A figura também mostra que o nanotubo apresenta deformações e entortamentos durante o crescimento. No inserto se observam também em alguns casos partículas no meio dos nanotubos. Por meio de análise EDS comprovou se que esses pontos pretos correspondem às partículas catalisadoras de níquel.

---

## CONCLUSÕES

---

Foram preparados filmes de  $TiN_x:O$  com estequiometria controlada para estudar seu efeito no crescimento de nanotubos de carbono obtidos por CVD. A inclusão de hidrogênio na atmosfera durante o crescimento de filmes finos de  $TiN_x:O$  realizada pela técnica de IBD permite o controle do oxigênio presente nos filmes.

Análises composicionais dos filmes indicaram ligações químicas de Ti-N e Ti-O. A análise estrutural mostrou a formação das fases TiN e  $Ti_2O_3$ . Essas fases mostraram distintas orientações preferenciais para as diferentes concentrações de oxigênio presentes nos filmes, orientações associadas provavelmente ao estresse presente durante o crescimento dos filmes. Embora não diretamente correlacionado com seu efeito no crescimento dos nanotubos, medidas de nanoindentação revelaram que a dureza diminui assim que a concentração de oxigênio aumenta a sua presença nos filmes, como tem sido mostrado em outros trabalhos. Este comportamento poderia ser devido ao fato que o oxigênio muda o tamanho do grão influenciando assim a dureza do material. Finalmente, notamos que como a dureza é função da estrutura do material poderia existir alguma correlação entre as propriedades mecânicas dos filmes de  $TiN_x:O_y$  e o crescimento dos nanotubos pelo que seria interessante realizar mais estudos em esta direção.

As distintas concentrações de oxigênio nos substratos estudados para o crescimento dos nanotubos de carbono provavelmente modificam os processos de difusão superficial envolvidos na formação dos nanotubos influenciando a mobilidade do catalisador (Ni) e alterando desta forma a densidade de nanotubos formado por unidade de área. Esse comportamento está em concordância com trabalhos anteriores onde se tem mostrado que a presença de oxigênio inibe o fenômeno de ‘Ostwald ripening’ (crescimento de

partículas de catalisador a expensas das pequenas) causando modificações na morfologia dos nanotubos.

Observando a razão Ti/N, determinou-se que assim que esta aumenta, o diâmetro dos nanotubos diminui, comportamento similar apresentado para filmes de TaN.

Finalmente, como conclusão principal, observou se que os substratos de TiN não unicamente funcionam como barreiras difusoras do catalisador, se não que também alteram a cinemática do crescimento dos nanotubos permitindo um maior controle na morfologia e população deles.

### **Trabalho científico gerado pela presente dissertação**

1. Influence of titanium nitride substrate properties on the carbon Nanotubes morphology obtained by CVD, M. Morales, et al. ITFPC&MIATEC.2011, Accepted for oral presentation, November 14-17, Nancy, France.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- <sup>1</sup> F. Ding, A. Rosén, K. Bolton, *Chemical Physics Letters* **393** 309-313 (2004)
- <sup>2</sup> C. Ducati, I Alexandrou, M. Chhowalla, J. Robetson and G.A.J. Amaratunga, *Journal of Applied Physics* **95** 6383-6391 (2004).
- <sup>3</sup> X. Z. Liao, A. Serquis, Q. X.Jia, D. E. Peterson and Y. T. Zhu, *Applied Physics Letters* **95** 2694-2696 (2003).
- <sup>4</sup> P. B. Amama, C. L. Pint, L. McJilton, S. M. Kim, E. A. Stach, P. T. Murray, R. H. Hauge and B. Maruyama, *Nano Letters* **9** 44-49 (2009).
- <sup>5</sup> B. Bouchet-Fabre, A. Fadjie Djomkam, M. Delmas, C. Jin, O. Antonin, M.C. Hugon, M. F. Mayne-L'Hermite, F. Alvarez, T. Minéa, *Carbon* **47** 3424-3426 (2009).
- <sup>6</sup> Pierson Hugh O. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications.*, Noyes publications, Albuquerque, New Mexico (1996).
- <sup>7</sup> S.T. Oyama, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Blackie Academic and Professional, New York (1996).
- <sup>8</sup> <http://www.sussex.ac.uk/Users/kroto/FullereneCentre/banner1.html>

- 
- <sup>9</sup> S. Weber, Crystallography Picture Book 02, *Nanotubes & Nanocones*.  
<http://www.jcrystal.com/steffenweber/pb/swpb1.pdf>
- <sup>10</sup> S. Iijima, *Nature* **354** 52-56 (1991)
- <sup>11</sup> Ichihashi, S. Iijima and T. *Nature* **363** 603-605 (1993).
- <sup>12</sup> M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón and J. G. Santiesteban, *Applied Physics Letters* **62** 657 (1993)
- <sup>13</sup> T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler D. TomBnek, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Journal of Physical Chemistry* **99** 10694-10697 (1995).
- <sup>14</sup> M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Ph. Avouris, *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Springer (2001).
- <sup>15</sup> A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science* **294** 1317 (2001).
- <sup>16</sup> A. Modi, N. Koratkar, E. Lass, B.Q. Wei, P.M. Ajayan, *Nature* **424** 171 (2003).
- <sup>17</sup> D.N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura, S. Iijima, *Nature Materials* **5** 987 (2006).
- <sup>18</sup> S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang, W.A. de Heer, *Science* **280** 1744 (1998).
- <sup>19</sup> B. N. Chapman, *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons, Inc. (1980).
- <sup>20</sup> H.R. Kaufman and R.S. Robinson, *Operation of Broad-Beam Sources*, Commonwealth Scientific Corp., Alexandria.

- 
- <sup>21</sup> J. Sengupta and C. Jacob, *Journal of nanoscience and nanotechnology* **10** 3064-3071 (2010).
- <sup>22</sup> Droppa Junior, Roosevelt, *Síntese e catacterização de nanotubos e fulerenos nitrogenados gerados por arco elétrico* (2004).
- <sup>23</sup> A. C. Fischer-Cribbs, *The IBIS Handbook of nanoindentation*, Fischer-Cripps Laboratories Pty Ltd (2009).
- <sup>24</sup> Nanotest user guide, Micro Materials Measuring Nanotechnology (2000).
- <sup>25</sup> D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York (1996).
- <sup>26</sup> J. L. Goldstein, H. Yakowitz, *Practical Scanning Electrons Microscopy*, Plenum Press, New York (1974).
- <sup>27</sup> Severin, Kenneth P., *Energy Dispersive Spectrometry of Common Rock Forming Minerals*. Kluwer Academic Publishers, (2004).
- <sup>28</sup> P. Hammer, N.M. Victoria, and F. Alvarez, *Journal Vacuum Science Technology A* **16** (5) 2941 (1998).
- <sup>29</sup> S. Hufner, *Photoelectron Spectroscopy: principles and applications*. Springer-Verlag, Berlin (1996).
- <sup>30</sup> D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*. John Wiley & Sons (1983).

- 
- <sup>31</sup> Ochoa Becerra, Erika Abigail. *Aceleração da nitretação iônica pela nanoestruturação de superfícies metálicas induzida por bombardeamento com gases nobres*. Tese de Doutorado (2007).
- <sup>32</sup> J. H. Scofield, *J. Electron Spectroscopy* **9** 117 (1980).
- <sup>33</sup> W. C. Oliver and G. M. Pharr, *Journal Materials Research* **7** 1564 (1992).
- <sup>34</sup> P. Paredez, C. Figueroa, L. Zagonel, F. Reichert, C. Ribeiro, S. Point, C. Godon, T. Minea, F. Alvarez. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **5** 188 (2005).
- <sup>35</sup> P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5th Ed, Oxford University, (1994).
- <sup>36</sup> George L. Humphrey, Contribution from the Pacific Experiment Station, Bureau of Mines, United States Department of Interior **73** 2263 (1951).
- <sup>37</sup> (a) W. G. Mixer, *Z. anorg. Chem.*, **74**, 122 (1912); (b) W. A. Roth and G. Becker, *Z. Physik. Chem., Ergänzungsband* (1931) Bodenstein Festband; (c) A. Sieverts and A. Gotta, *Z. anorg. Chem.*, **199**, 384 (1931); (d) B. Neumann, C. Krtbger, and H. Runz. *ibid.*, **418**, 379 (1934); (e) W. A. Roth and U. Wolf, *Rcc. Iran chim.*, **69**, 511 (1940).
- <sup>38</sup> David R. Lide (ed), *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*. CRC Press. Boca Raton, Florida, (2003).
- <sup>39</sup> Ju.F. Huravlev - M.V. Kuznetsov - V.A. Gubanov, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **38** 169-176 (1992).
- <sup>40</sup> Ch. Cardinaud - G. Lemperiere - M.C. Peignon - P.Y. Jouan, *Applied Surface Science* **68** 595-603 (1993).

- 
- <sup>41</sup> I. Bertóti, M. Mohai, J.L. Sullivan, S. O. Saied, *Applied Surface Science* **84** 357-371 (1995).
- <sup>42</sup> A. Trenczek-Zajac, M. Radecka, K. Zakrzewska, A. Brudnik, E. Kusior, S. Bourgeois, M.C. Marco de Lucas, L. Imhoff, *Journal of Power Sources* **194** 93-103 (2009).
- <sup>43</sup> Brager, A. *Acta Physicichim. (USSR)* **9** 617 (1939). Calculated from ICSD using POWD-12H (1997).
- <sup>44</sup> Robinson, WR. *Journal Solid State of Chemical* **9** 255 (1974). Calculated from ICSD using POWD-12H (1997).
- <sup>45</sup> D.S. Rickerby, A. M. Jones and B. A. Bellamy, *Surface Coating Technology* **37** 111 (1989).
- <sup>46</sup> B. D. Cullity. *Elements of X Ray Diffraction.*, Addison Wesley Publishing Company Inc. (1967).
- <sup>47</sup> Y. Wu, X. Wu, G. Li and G. Li, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* **26** 461-464 (2008).
- <sup>48</sup> M. Dayan, M. Shengli, X. Kewei and S. Veprek, *Materials Letters* **59** 838-841 (2005).
- <sup>49</sup> A. Königer, J.W. Gerlach, H. Wengenmair, C. Hammerl, J. Hartmann and B. Rauschenbach, *Surface and Coating Technology*, **84** 439 (1996).
- <sup>50</sup> J. Musil, *Surface and Coatings Technology*. **125**, 322, (2000).

---

<sup>51</sup> M. Bem Daia, P. Aubert, S. Labdi, C. Sant, F.A. Sadi and Ph. Houdy, *Journal of Applied Physics* **87** 7753-7757 (2000).

<sup>52</sup> F. Vaz, S. Carvalho, L.Rebouta, M.Z. Silva, A. Paúl, D. Schneider, *Thin Solid Films* **408** 160-168 (2002).

<sup>53</sup> Acuña, José Javier Sáez, Tese de Doutorado, *Emissão eletrônica de nanoestruturas de carbono produzida por campos elétricos* (2009).

<sup>54</sup> R. Feynman, R. Leigh, M. Sand. *Física, Volumen II: Electromagnetismo*, Addison-Wesley Iberoamericana, (1987).

<sup>55</sup> W. Ostwald. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, **2**, Leipzig, Germany (1896)

<sup>56</sup> Ratke, Lorenz; Voorhees, Peter W, *Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing*. Springer.(2002).

<sup>57</sup> <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/2a/Ostwaldpic.png>