



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

NÁDIA FERREIRA DE ANDRADE

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E  
ESTRUTURAS DE CADEIAS LINEARES  
DE CARBONO

FORTALEZA

2015

**NÁDIA FERREIRA DE ANDRADE**

**PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E  
ESTRUTURAS DE CADEIAS LINEARES  
DE CARBONO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho

**FORTALEZA**

**2015**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Setorial de Física

A565p Andrade, Nádia Ferreira de.  
Propriedades vibracionais e estruturais de cadeias lineares de carbono / Nádia Ferreira de Andrade. – 2015.  
213 p.;il.

Tese de Doutorado - Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Centro de Ciências, Fortaleza, 2015.  
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada  
Orientação: Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho

1. Espectroscopia Raman. 2. Cadeias de carbono. 3. Cn@MWCNT. 4. Instrumentação para TERS. 5. Campo próximo. I.

CDD:620.5

NÁDIA FERREIRA DE ANDRADE

**PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E  
ESTRUTURAS DE CADEIAS LINEARES  
DE CARBONO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 26/08/2014

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Acrísio Lins de Aguiar  
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

---

Prof. Dr. Bráulio Soares Arcanjo  
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e  
Tecnologia (INMETRO)

---

Prof. Dr. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado  
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

*Ao meu esposo,  
Victor Yure*

# AGRADECIMENTOS

À Deus, por me proporcionar condições emocionais para lidar com as adversidades que surgem ao longo do caminho;

À meu esposo, Victor Yure, pelo incentivo, compreensão e apoio sempre! Certamente, eu não chegaria até aqui se não fosse pelo seu incentivo e amizade de tantos anos. Obrigada por estar sempre ao meu lado ao longo de todos esses doze anos de relacionamento;

Aos meus pais, Antônio Nonato e Maria Otaciana, pelos ensinamentos que fizeram de mim o que sou hoje e por terem sempre se doado ao máximo para a criação e educação de suas filhas. Obrigada pelos sábios ensinamentos;

Às minhas duas queridas irmãs, Márcia e Tatiana, pelo carinho e amizade. Vocês foram e sempre serão o exemplo do que eu almejo um dia alcançar;

Ao Professor Antônio Gomes de Souza Filho, pelas diversas oportunidades oferecidas e por ser sempre tão sábio e compreensivo comigo. Obrigada por me acompanhar desde a minha graduação e sempre me motivar com palavras de incentivo. Eu tenho muito orgulho de ter sido orientada por você durante todos estes anos e certamente vou levar comigo um modelo exemplar de profissionalismo;

Ao professor Paulo de Tarso C. Freire pela colaboração no estudo com altas pressões.

Ao professor Ado Jorio, por ter me proporcionado a oportunidade de passar alguns meses em seu laboratório na UFMG aprendendo sobre instrumentação e “near-field”. Obrigada pela confiança, atenção e todo o apoio prestado. Esta oportunidade foi de extrema importância para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Ao professor Luis Gustavo Cançado pela atenção que me foi dada enquanto estive em seu laboratório na UFMG e por estar sempre disposto a me ajudar em tudo o que precisei no laboratório, principalmente em tudo que envolveu diretamente a construção da “scan-head”. Sem sua ajuda nada disso teria sido possível.

A todos os colegas do laboratório TERS-UFMG, em especial à Jenaína pela amizade e companhia; ao Rodolfo, Abraham e Marcela pelo apoio, pelas conversas descontraídas e por sempre estarem dispostos a ajudar em tudo que precisei. Muito obrigada por tudo.

Obrigada ao técnico Júlio César do laboratório de eletrônica da UFMG e ao professor Roberto Paniago por todo o auxílio prestado com a eletrônica da “scan-head”.

Ao professor Eduardo Bedê por toda a ajuda na montagem do laboratório TERS na UFC, obrigada pela paciência e pelo aprendizado. Obrigada também ao Paschoal por toda a ajuda prestada.

Ao pessoal da oficina da UFC que me ajudou muito durante este processo de montagem, em especial ao Seu Piau, Jean, Ismael, Tião e Jiomar.

Ao Acrísio Lins pelo envolvimento na parte teórica no trabalho das cadeias e pela disponibilidade. Obrigada por toda a ajuda no carregamento da célula sempre que precisei e pela atenção disposta quanto aos estudos dos DWNTs-HP.

Ao professor Carlos Achete por me proporcionar a estada no INMETRO-RJ para a realização de alguns experimentos e aos funcionários do INMETRO por toda a atenção ministrada.

Ao Bráulio Archanjo por todo o apoio e auxílio prestado no que foi preciso no período em que estive no Labmi. Obrigada por ter se mostrado tão solícito e ter disponibilizado tudo o que foi preciso enquanto estive no INMETRO.

A todos os colegas do laboratório de microscopia do INMETRO que fizeram do período que ali estive tão agradável; Cristol e Rosália, Thiago, Senna, Jerônimo, Barthira, Andrea e Martín. À Gabi pelas medidas de análise térmica e ao Erlon e Clara pelas ajudas no Raman.

A todos os colegas da graduação e da pós, pela convivência, pelo apoio e pelos momentos de amizade que até hoje cultivamos. Em especial aos meus queridos companheiros de sala; Carlos, Robson, Rodrigo e Gustavo. Também ao Rafael, Philipe, Silvia, Italo, Igor, Rocicler e a todos os colegas que direta ou indiretamente se mostraram parceiros nesta empreitada.

Às secretárias do Departamento de Física e da Pós-Graduação, Maria Creuza da Silva, Rejane Coelho, Ana Cleide Ferreira e Michele Ferreira, por toda assistência no que foi preciso;

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

# RESUMO

Apresentamos um estudo de cadeias lineares de carbono encapsuladas em nanotubos de carbono de paredes múltiplas ( $C_n$ @MWCNT) utilizando microscopia eletrônica e espectroscopia Raman em condições ambientes e extremas. As cadeias lineares foram caracterizadas por espectroscopia Raman ressonante, análise térmica, bombardeamento de íons e com microscopia eletrônica de transmissão. As imagens de alta resolução aqui obtidas mostraram a presença das cadeias dentro do tubo mais interno do MWCNT e neste trabalho obtivemos a primeira imagem de “seção transversal” descrita na literatura para um sistema deste tipo. Um experimento Raman foi conduzido em condições de altas pressões (0 - 9,54 GPa), utilizando um óleo de parafina como meio transmissor de pressão. A frequência da banda G dos nanotubos aumentou com o aumento da pressão enquanto o modo de estiramento C-C das cadeias de carbono lineares diminuiu. Resultados teóricos baseados em simulações atomísticas permitiram uma compreensão do comportamento vibracional da cadeia. Além disso, realizamos trabalhos que envolveram instrumentação afim de instalar no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará toda a instrumentação necessária para o desenvolvimento de um equipamento que permite realizar espectroscopia Raman e medidas de microscopia de força atômica (AFM). Para isto, é necessário integrar uma “scan -head”, um sistema controlador que controla a sonda da “scan -head” e um sistema óptico que se comunica com uma APD (dispositivo fotodiodo avalanche) responsável pela aquisição das imagens, com um espectrômetro dedicado à obtenção dos espectros Raman. O sistema ficou funcional no que diz respeito a capacidade de executar medidas confocal e está pronto para a realização de medidas de campo próximo.

**Palavras-chave:** Espectroscopia Raman. Cadeias de carbono.  $C_n$ @MWCNT. Instrumentação para TERS. Campo próximo.

# ABSTRACT

We present a study of linear carbon chains encapsulated in multi-wall carbon nanotubes ( $C_n$ @MWCNT) using electron microscopy and Raman spectroscopy in ambient and extreme conditions. The linear chains were characterized by resonance Raman, thermal analysis, ion bombardment and using high resolution and scanning transmission electron microscopy. The HRTEM images obtained here shown the chain within the innermost MWCNT and in this work we obtain the first image of “cross-section” described for this system  $C_n$ @MWCNT. A Raman experiment was carried out in high pressure conditions (from 0 to 9.54 GPa) using a paraffin oil as pressure transmitting medium. The G band frequency of nanotube increase as pressure increase while the C-C stretching mode of linear carbon chain decreases. Theoretical results based on atomistic simulations allowed an understanding of vibrational behavior of the chains. Furthermore, we conducted works that involved instrumentation in order to set in the Department of Physics of the Federal University of Ceara, the instrumentation needed for the development of a device that enables to perform Raman spectroscopy and AFM measurements. For this purpose is necessary to integrate a “scan -head”, a controller system that controls the probe “scan -head” and an optical system that communicates with an APD (avalanche photodiode device), responsible for carrying the images with a spectrometer dedicated for obtaining Raman spectra. The system is functional as regards the ability to perform confocal measurements and ready for setting the near field measurements.

**Keywords:** Raman Spectroscopy. Carbon chain.  $C_n$ @MWCNT. TERS instrumentation. Near field.

# LISTA DE FIGURAS

1	Imagem ilustrando os alótropos do carbono: (a) diamante, (b) grafite, (c) grafeno, (d) fulereno, (e) nanotubo [33]. . . . .	p. 31
2	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de carbono mostrando a seção transversal de cada tubo obtido por Iijima. Da esquerda para a direita são identificados nanotubos com cinco, duas e sete paredes, respectivamente [3]. . . . .	p. 33
3	Representação de uma rede de grafeno com os vetores da rede ( $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ ) e o vetor quiral $\vec{C}_h$ representando um possível enrolamento da fita de grafeno limitada pelas linhas verdes para formar um tubo. [33]. . . . .	p. 34
4	Exemplos de nanotubos de carbono do tipo “armchair” (a), “zig-zag” (b) quiral (c) [80] e de múltiplas paredes (d) [35]. . . . .	p. 36
5	Modelo de um cristal em uma estrutura de cadeia linear monoatômica. (a) Átomos na posição de equilíbrio e (b) átomos deslocados pela passagem de uma onda longitudinal. . . . .	p. 39
6	Relação de $\omega$ contra $K$ para o caso de uma cadeia linear monoatômica [39]. . . . .	p. 40
7	Estrutura de um cristal diatômico com massas $M_1$ e $M_2$ conectados por uma constante de força $C$ entre planos adjacentes. Os deslocamentos dos átomos $M_1$ e $M_2$ são mostrados e a distância de repetição é $a$ na direção do vetor de onda $K$ . Os átomos são mostrados em suas posições de equilíbrio. . . . .	p. 41
8	Ramos acústicos e ópticos da relação de dispersão para uma rede linear diatômica com $M_1 > M_2$ mostrando as frequências nos pontos $K = 0$ (centro da zona) e $K = \pi/a$ (contorno da zona). A constante da rede é $a$ . . . . .	p. 44

9	Ondas transversal óptica e transversal acústica em uma rede linear diatômica, ilustrados pelo deslocamento dos átomos para os dois modos no mesmo comprimento de onda [39]. . . . .	p. 44
10	(a) Operações de simetria para o caso $n=5$ da cadeia $C_{2n}H_2$ [40]. (b) Tabela de caracteres correspondente [41]. . . . .	p. 46
11	Diagrama esquemático dos modos normais da molécula linear $C_2H_2$ : (a) dois modos de respiração de simetria $A_{1g}$ , (b) um modo de estiramento anti-simétrico de simetria $A_{2u}$ e (c) e (d) dois modos dobramento duplamente degenerados de simetria $E_{1g}$ e $E_{1u}$ . [41] . . . . .	p. 48
12	Ilustração em diagrama de níveis mostrando possíveis transições envolvidas nos processos de espalhamento de luz. . . . .	p. 51
13	Representação de um espectro Raman típico. . . . .	p. 53
14	(a) Alguns dos sinais observados com o uso do MEV. (b) O volume de interação e as regiões das quais elétrons secundários, retroespalhados e raios-X devem ser detectados [51]. . . . .	p. 57
15	Ilustração mostrando a produção de raios-X em um átomo sendo excitado com elétrons de alta energia [53]. . . . .	p. 61
16	Diagrama esquemático encontrado em muitos sistemas do tipo FIF [54].	p. 62
17	Desenho esquemático do aparato utilizado para produzir os $C_n@MWCNT$ estudados neste trabalho. Adaptado de [60]. . . . .	p. 69
18	Equipamento utilizado para a aquisição dos espectros Raman. . . . .	p. 70
19	Célula utilizada no experimento de espectroscopia Raman em função da pressão (a) e ilustração das partes que a compõe (b) [62]. . . . .	p. 71
20	Ilustração do equipamento utilizado para a realização das medidas de TGA [45]. . . . .	p. 72
21	Forno Mufla utilizado nos experimentos mostrando a parte de fora (a) e de dentro (b) do forno. . . . .	p. 73
22	Forno adaptado utilizado nos experimentos de estabilidade térmica “in-situ”. . . . .	p. 74

23	Equipamento Dual Beam Helios NanoLab da empresa FEI, este equipamento é constituído por um sistema acoplado de MEV e FIF [48]. . . . .	p. 75
24	Ilustração de um dos mais modernos equipamentos TEM que utilizamos para a obtenção das imagens de transmissão descritas nesta tese [59]. . . . .	p. 76
25	Espectro Raman da amostra $C_n$ @MWCNT obtido com a energia do laser de excitação de 1,96 eV. . . . .	p. 78
26	Espectros Raman da amostra $C_n$ @MWCNT obtidos usando diferentes energias de excitação: 2,54 eV, 2,33 eV, 1,58 eV e 1,96 eV. . . . .	p. 79
27	(a) Espectros Raman coletados usando diferentes energias de laser para excitação. (b) Janela de ressonância da banda da cadeia, obtida através da intensidade relativa de pico da banda da cadeia em relação à banda G ( $I_{cadeia}/I_G$ ). . . . .	p. 80
28	Relação entre as frequências dos quatro modos da cadeia com a energia do laser. . . . .	p. 81
29	Espectro Raman adquirido com energia 1,96 eV incluindo a região de alta frequência ( $3000-4000\text{ cm}^{-1}$ ) e uma ampliação da região de baixa frequência mostrando os modos RBMs dos MWCNTs. . . . .	p. 82
30	Espectro Raman ressonante à temperatura ambiente da amostra $C_n$ @MWCNT com energia do laser de 1,96 eV. O espectro foi acumulado em uma região com (preto) e sem (vermelho) cadeia. A inserção mostra a região do RBM. . . . .	p. 84
31	Espectros Raman “ex situ” obtidos em diferentes valores de temperatura. . . . .	p. 85
32	Espectros Raman obtidos “in situ” em diferentes valores de temperatura. . . . .	p. 86
33	Dependência da frequência com a temperatura de aquecimento para a banda G (a) e para os modos constituintes da banda da cadeia (b) medida com $E_{laser} = 1,96\text{ eV}$ . . . . .	p. 87
34	Análise termogravimétrica das amostras comerciais SWCNT, Grafite e a amostra em estudo $C_n$ @MWCNT. . . . .	p. 89
35	Derivada da curva de TGA obtida para a amostra $C_n$ @MWCNT. . . . .	p. 90
36	Espectros Raman da amostra $C_n$ @MWCNT após bombardeamento (íons de Gálio) com diferentes doses. . . . .	p. 91

37	Relação entre $I_D/I_G$ e as doses utilizadas no bombardeamento dos $C_n@MWCNT$ . No encarte, mostramos os resultados de $I_D/I_G$ para o grafeno bombardeado [86]. . . . .	p. 92
38	Relação entre a intensidade $I_{1850}/I_D$ (a) e $I_{1850}/I_G$ (b) com a dose de bombardeamento. . . . .	p. 93
39	Imagem de microscopia eletrônica de varredura (a) e de contraste adquirida com o detector CBS (b). Se existissem diferentes elementos presentes na amostra haveria um contraste de brilho na imagem adquirida em (b). . . . .	p. 95
40	Espectro de EDS obtido da amostra de $C_n@MWCNT$ . . . . .	p. 96
41	Imagens de microscopia eletrônica de varredura de uma das regiões onde o espectro de EDS foi obtido. Diferentes ampliações são mostradas: 250X(a), 5000X(b), 80000X(c) e 300000X(d). . . . .	p. 96
42	Imagens mostrando as etapas de preparação de uma amostra para medidas de STEM, desde a deposição de platina (a), destruição do entorno da região selecionada com os íons de Gálio (b), manipulação com o manipulador (c), (d), (e) até o afilamento da amostra no intuito de atingir a espessura necessária (f). . . . .	p. 97
43	Imagens das amostras $C_n@MWCNT$ obtidas usando FIF [54] . . . . .	p. 99
44	(a) Imagem de TEM convencional de um MWCNT apresentando um padrão em seu interior. . . . .	p. 100
45	(a) Imagem TEM de um MWCNT apresentando um padrão no seu interior, com destaque em vermelho para a região analisada na avaliação do perfil de linha. (b) Perfil de linha obtido ao longo da região delimitada em (a). (c) Ampliação da região de interesse que parece apresentar uma cadeia no seu núcleo. . . . .	p. 101
46	Imagem de microscopia eletrônica da amostra preparada por FIB para as medidas de STEM em diferentes escalas: (a) 2 $\mu\text{m}$ , (b) 200 nm, (c) 100 nm e (d) 50 nm. . . . .	p. 102
47	Imagem de STEM da amostra de $C_n@MWCNT$ em uma escala de 5 nm (a), 2 nm (b) e ilustrando o diâmetro dos nanotubos mais internos (c). . . . .	p. 103
48	Evolução dos espectros Raman em função da pressão aplicada às cadeias lineares de carbono encapsuladas nos MWCNTs. . . . .	p. 107

49	Comparação entre o comportamento da banda G da amostra $C_n@MWCNT$ e de uma amostra de grafite em função da pressão. . . . .	p.108
50	Dependência da frequência dos picos das cadeias com respeito à pressão aplicada. Os símbolos sólidos e vazados significam dados tomados durante a compressão e descompressão, respectivamente. . . . .	p.109
51	Espectros normalizados da banda da cadeia com a pressão aplicada no experimento. . . . .	p.110
52	Pontos avaliados em 9 GPa, 6 GPa, 3 GPa, 0 GPa e fora da célula após a descompressão e antes da compressão. . . . .	p.111
53	(a) Nanotubo de carbono de extremidade fechada imerso em um ambiente com água. Uma cadeia (não visível na imagem) composta de 9 átomos de carbono é colocada dentro do tubo. (b) Uma visão do “cross-section” da caixa de simulação. Uma cadeia linear de 40 átomos de carbono (indicada em amarelo) é colocada dentro de um CNT imerso em água. . . . .	p.112
54	(a) Valores evolutivos de pressão temporal durante a compressão hidrostática para o caso de um nanotubo de carbono finito. O ponto vermelho realçado indica o exato instante em que a cadeia é covalentemente ligada ao CNT. (b) Ilustração mostrando a parte mais deformada (parte central), onde a cadeia está localizada e onde uma resistência contra a deformação é criada. As regiões do tubo que não estão em contato direto com os átomos da cadeia (indicado pela seta vermelha) são mais flexíveis/deformáveis. . . . .	p.113
55	Valores da evolução da energia potencial durante os processos de compressão e descompressão. A linha vermelha ( $t = 1492$ ps, $P = 109$ GPa) indica o instante onde a ligação covalente entre a cadeia e o tubo é formada.p.	114
56	(a) Imagem da simulação de DM da cadeia (em amarelo) covalentemente ligada ao CNT (em cinza) durante a compressão hidrostática. (b) Valores do comprimento de ligação como uma função do tempo da simulação para os átomos indexados em (a). . . . .	p.115

57	Seção transversal de uma imagem da simulação de MD no instante imediatamente antes da formação da ligação covalente entre a cadeia e a parede do tubo. O átomo em vermelho indica o sítio da cadeia que se ligará ao tubo. As setas vermelha e azul indicam as diferentes regiões deformadas. . . . .	p.116
58	Frequência vibracional para o sistema composto por um SWCNT fechado com uma cadeia de 9 átomos em seu interior mostrando espectros diferentes antes (em vermelho) e depois (em azul) da compressão. (a) Sinal original e (b) Sinal suavizado. . . . .	p.117
59	Evolução da energia potencial da cadeia durante a compressão hidrostática. As curvas vermelha, verde e azul mostram a energia potencial da cadeia durante o processo de coalescência para cadeias compostas por 19-20, 19-19 e 20-20 átomos. A curva amarela representa a evolução da pressão do sistema. . . . .	p.118
60	Representação das cadeias (em amarelo) confinadas no interior dos nanotubos de carbono. (a) A seta vermelha indica que as duas cadeias são separadas antes do aumento da pressão externa. (b) Uma nova cadeia é formada pela junção das duas cadeias induzidas por uma pressão externa.	p.119
61	Distância entre dois átomos de carbono que participam diretamente do processo de coalescência. Cadeias com 19-19 átomos. . . . .	p.120
62	Espectro vibracional para cadeias compostas por 9 e por 40 átomos. . .	p.120
63	(a) Cadeias de carbono isoladas $C_nH_2$ . A conformação poliina é observada para cadeias com um número par de átomos de carbono enquanto que cadeias com um número ímpar de átomos de carbono não são observadas com alternâncias de ligações triplas e simples. (b) Cadeia de carbono isolada $C_n$ . Formação do tipo cumuleno de cadeias de carbono onde todos os comprimentos de ligação são iguais. . . . .	p.122
64	Gap HOMO-LUMO como função do comprimento da cadeia de carbono.	p.122
65	Comprimento médio das ligações simples e triplas para o $C_nH_2$ . . . . .	p.123

66	Evolução das ligações C-C simples e triplas em cadeias de carbono $C_6H_2$ (a), $C_8H_2$ (b), $C_{10}H_2$ (c) à medida que a compressão radial é aumentada. Regiões coloridas em azul e vermelho indicam os valores de deformação onde as cadeias de carbono estão em conformações ligadas do tipo linear e “zigzag”, respectivamente. . . . .	p. 124
67	(a) Fotografias da seção transversal das cadeias de carbono dentro dos nanotubos de carbono onde é mostrado que existe uma transição para conformação zigzag no valor de 0,30 da deformação da seção transversal. (b) Cadeia ligada em zigzag com a parede interior do nanotubo que pode ser visualizado para $\epsilon=0,36$ . (c) Valor calculado da força residual sobre a faixa de átomos fixados depois da relaxação do sistema. Existe uma forte variação da força como uma função do comprimento do tubo. . . .	p. 125
68	(a) Comprimento médio das ligações simples e triplas das cadeias de carbono $C_nH_2$ com $n = 6, 8$ e $10$ átomos em função da deformação radial da seção transversal do nanotubo. (b) Carga eletrônica adicional sobre a cadeia de carbono. A transferência de carga calculada é observada do nanotubo para a molécula. . . . .	p. 126
69	Na representação do espectro angular os campos devem ser calculados em planos perpendiculares ao eixo arbitrariamente escolhido. . . . .	p. 140
70	Representação esquemática ilustrando a propagação de ondas e a perda de informação espacial [131]. . . . .	p. 144
71	Mesa óptica que suporta toda a configuração do sistema utilizado nesta tese [140]. . . . .	p. 149
72	(a) Microscópio óptico invertido utilizado e (b) diagrama ilustrando a plataforma utilizada junto ao microscópio (Adaptado de [114]). . . . .	p. 150
73	Conjunto representativo do estágio xy responsável pela varredura em x e y do objeto em estudo, sendo (a) o controlador e (b) o estágio propriamente dito. . . . .	p. 152
74	Descrição do caminho óptico montado para o sistema descrito neste trabalho. . . . .	p. 153
75	Ilustração da APD utilizada. . . . .	p. 154
76	Espectrômetro e CCD que constituem o sistema. . . . .	p. 156

77	Ilustração do controlador RHK-R9 utilizado neste sistema. . . . .	p.157
78	(a) O conjunto completo de aço inoxidável que constitui o esqueleto da cabeça de AFM. (b) Ampliação da peça de aço inoxidável na forma de tubo e (c) da base de sustentação . . . . .	p.159
79	Representação do (a) picomotor e (b) dos parafusos de altura ajustável.	p.160
80	Ilustração mostrando o “dither” colado à estrutura de aço inox (a) e mostrando o dither isoladamente (b), deixando claro que este consiste apenas em um pequeno pedaço de cerâmica de piezo quebrado. . . . .	p.161
81	Representação do anel metálico (a), dos anéis de celeron maior (acima) e menor (abaixo) (b) e do piezo x,y e piezo z (c). . . . .	p.163
82	Ilustração mostrando como a estrutura dos piezos deve ser construída. .	p.165
83	Desenho esquemático do primeiro estágio de amplificação. . . . .	p.167
84	Representação da placa de circuito impressa para o primeiro estágio de amplificação (a) e a placa com os componentes “SMD” soldados (b). . .	p.168
85	Circuito operacional que representa o segundo estágio de amplificação. .	p.169
86	Desenho esquemático do segundo estágio de amplificação. . . . .	p.170
87	Ilustração que mostra como o circuito “notch” deve ser construído. (a) Imagem da placa de circuito impressa, (b) componentes eletrônicos soldados sobre a placa e (c) desenho esquemático do circuito “notch”. . . .	p.172
88	Caminho percorrido pelo sinal que vem do RHK até atingir a cabeça de AFM. . . . .	p.172
89	Ilustração mostrando como a caixa metálica I deve ser construída. . . .	p.173
90	Ilustração mostrando como a caixa metálica II deve ser construída. . .	p.174
91	Imagem mostrando como construir o conector que liga a caixa II à cabeça de AFM. (a) Modelo do cabo utilizado para a construção do conector, (b) O cabo após sua construção e (c),(d) Como as soldas devem ser realizadas nos conectores. . . . .	p.175
92	Ilustração mostrando o ”bypass”. . . . .	p.176

93	(a) Descrição do código de cores que deve ser utilizado para auxiliar o processo de soldagem. (b) Circuito Opamp destacando as duas linhas de pinos utilizadas nas conexões. (c) Sequência de números indexados no conector que são utilizados como guia para realizar os contatos. . . . .	p.177
94	Esquema de como o circuito opamp deve ficar após todas as conexões realizadas. . . . .	p.178
95	Esquema das conexões para o circuito “notch filter” . . . . .	p.179
96	(a) Modelo do cabo BNC utilizado para as conexões deste circuito. (b) Ilustração mostrando o cabo BNC já soldado nos respectivos pinos. . .	p.180
97	Esquema representativo de como os fios de cobre devem ser ligados aos pinos dos circuitos. . . . .	p.181
98	Ilustração destacando como os fios de cobre devem ser soldados sobre os piezos $x,y$ (a) e piezo $z$ (b). . . . .	p.182
99	Cabeça de AFM construída com toda a parte eletrônica montada. . . .	p.183
100	As conexões dos dispositivos externos com a cabeça de AFM montada.	p.184
101	Bateria de $\pm 36V$ utilizada na configuração descrita neste trabalho. . . .	p.185
102	Bateria de $\pm 3V$ utilizada na configuração deste trabalho. . . . .	p.186
103	Tuning-fork como veio de fábrica em (a). Após a remoção da proteção (b) e somente a capa metálica (c) que não será utilizada na configuração descrita neste trabalho. . . . .	p.187
104	Imagem obtida por um microscópio óptico convencional da ponta de ouro.	p.188
105	Imagem de Microscopia eletrônica de varredura de uma ponta de ouro obtida com esta metodologia. . . . .	p.188
106	Aparato utilizado para preparar as pontas de ouro. . . . .	p.190
107	Imagem de microscopia eletrônica de varredura do resultado de dois processos de colagem, em (a) uma imagem nítida da ponta aderida ao diapasão e em (b) observa-se a existência de cola em excesso ao longo do diapasão [Imagens gentilmente cedidas por Abraham Cano]. . . . .	p.193
108	Ilustração do sistema de isolamento utilizado no LNS-UFMG. . . . .	p.195

109	(a), (b) e (c) ilustram o espaço físico atual (julho de 2014) do laboratório TERS da UFC. . . . .	p. 198
110	Resultado da medida de topografia realizada com a cabeça de AFM construída a partir dos passos descritos anteriormente. . . . .	p. 199
111	(a) Imagem de $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ obtida da APD a partir de um aglomerado de nanotubos de carbono do tipo SWCNT, onde a região mais clara contém nanotubos e a região mais escura não contém. Espectro Raman de um ponto dentro (b) e fora (c) do aglomerado, indicado pela seta na inserção das imagens. . . . .	p. 201

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	p. 24
<b>2</b>	<b>NANOTUBOS E CADEIAS LINEARES DE CARBONO</b>	p. 29
2.1	As peculiaridades do elemento Carbono . . . . .	p. 29
2.2	Nanotubos de Carbono . . . . .	p. 33
2.2.1	Estrutura Atômica . . . . .	p. 33
2.2.2	Estrutura Eletrônica . . . . .	p. 36
2.2.3	Propriedades Vibracionais . . . . .	p. 37
2.3	Cadeias Lineares . . . . .	p. 38
2.3.1	Cadeias Lineares Monoatômicas . . . . .	p. 38
2.3.2	Cadeias Lineares Diatômicas . . . . .	p. 41
2.3.3	Cadeias Lineares de Carbono . . . . .	p. 45
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	p. 49
3.1	Espectroscopia Raman . . . . .	p. 49
3.1.1	Tratamento clássico do espalhamento Raman . . . . .	p. 52
3.2	Estudos de estabilidade térmica . . . . .	p. 55
3.2.1	Análise Termogravimétrica . . . . .	p. 55
3.2.2	Experimentos Raman “ex-situ” e “in-situ” em função do tratamento térmico . . . . .	p. 55
3.3	O sistema Dual Beam . . . . .	p. 56
3.3.1	“Dual Beam” - Modo Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	p. 56
3.3.2	Análise química no MEV: Energia Dispersiva de raios-X (EDX)	p. 60

3.3.3	“Dual beam” - Modo Feixe de íons focado (FIF) . . . . .	p. 61
3.4	Microscopia eletrônica de transmissão convencional (TEM) e de varredura (STEM): Uso do “Titan” . . . . .	p. 64
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	p. 68
4.1	Síntese da amostra $C_n@MWCNT$ . . . . .	p. 68
4.2	Experimentos de espectroscopia Raman em condições ambiente e extrema	p. 69
4.3	Experimentos de estabilidade térmica; TGA, “ex-situ” e “in-situ” . . . .	p. 72
4.4	Utilização do Dual Beam para a realização das medidas de MEV e para o bombardeio com o FIF . . . . .	p. 74
4.5	Utilização do Titan para a realização de medidas de TEM . . . . .	p. 75
<b>5</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA <math>C_N@MWCNT</math></b>	p. 77
5.1	Análise por Espectroscopia Raman em condições ambientes . . . . .	p. 77
5.2	Estabilidade térmica do sistema $C_n@MWCNT$ . . . . .	p. 84
5.2.1	Medidas Raman “ex-situ” e “in-situ” . . . . .	p. 85
5.2.2	Análise Termogravimétrica . . . . .	p. 88
5.3	Bombardeamento com íons de $Ga^+$ . . . . .	p. 90
5.4	Estudos de Microscopia Eletrônica . . . . .	p. 94
5.4.1	Utilização do Dual-Beam (MEV-FIF) . . . . .	p. 94
5.4.2	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM/STEM) . . . . .	p. 98
<b>6</b>	<b>ESTUDO RAMAN DOS <math>C_n@MWCNT</math> SOB CONDIÇÕES EXTREMAS DE PRESSÕES</b>	p. 105
6.1	Estudo Raman sob condições de altas pressões . . . . .	p. 105
6.2	Cálculos teóricos . . . . .	p. 111
6.2.1	Dinâmica Molecular (DM) . . . . .	p. 111
6.2.2	Teoria do Funcional da Densidade (DFT) . . . . .	p. 121
6.2.3	Considerações sobre teoria vs experimentos . . . . .	p. 126

<b>7 CONCLUSÕES</b>	p. 128
<b>Apêndice A – Instrumentação para experimentos TERS</b>	p. 130
<b>Apêndice B – Os campos próximo e distante</b>	p. 135
B.1 O conceito de campo distante e campo próximo . . . . .	p. 135
B.2 Equação de onda de Helmholtz . . . . .	p. 136
B.3 A representação do espectro angular . . . . .	p. 140
<b>Apêndice C – O efeito TERS</b>	p. 146
<b>Apêndice D – Instrumentação para experimentos TERS</b>	p. 148
D.1 A mesa óptica . . . . .	p. 148
D.2 O microscópio óptico . . . . .	p. 149
D.3 O estágio xy . . . . .	p. 151
D.4 O caminho óptico . . . . .	p. 152
D.5 A APD . . . . .	p. 154
D.6 A CCD e o espectrômetro . . . . .	p. 155
D.7 O RHK . . . . .	p. 156
D.8 A configuração “scan-head” . . . . .	p. 158
D.8.1 Estrutura de aço inoxidável . . . . .	p. 158
D.8.2 Os Piezos; x,y-piezo e z-piezo . . . . .	p. 162
D.8.3 Primeiro e segundo estágio de amplificação e o circuito “notch-filter”	p. 166
D.8.4 A comunicação da cabeça com os dispositivos externos . . . . .	p. 172
D.8.5 Organizando todos os dispositivos descritos na estrutura de aço inoxidável: A cabeça de AFM montada . . . . .	p. 183
D.9 Os Sensores “tuning-fork” e as pontas de ouro (sondas) . . . . .	p. 186
D.9.1 Material necessário para produzir a ponta . . . . .	p. 189
D.9.2 A manufatura da ponta . . . . .	p. 190

D.9.3 Colando a ponta no diapásão . . . . .	p.192
D.10 O isolamento do sistema contra ruídos . . . . .	p.194
<b>Apêndice E – Resultados preliminares da instrumentação</b>	p.196
E.1 Estrutura física do laboratório TERS . . . . .	p.196
E.2 Teste da cabeça de AFM “home-made” . . . . .	p.198
E.3 Testes da parte óptica . . . . .	p.199
<b>Apêndice F – Artigos publicados</b>	p.202
<b>REFERÊNCIAS</b>	p.204

# 1 INTRODUÇÃO

Pesquisas envolvendo materiais formados por átomos de carbono têm recebido grande enfoque e investimento há algumas décadas, de tal forma que confunde-se com o próprio desenvolvimento da ciência e tecnologia em geral. Dentre as diversas peculiaridades do elemento químico carbono, aquela que mais se destaca é a habilidade deste de formar diferentes ligações, o que propicia a existência de materiais com propriedades físicas e químicas extremamente variadas.

Não é de hoje que um sistema formado por cadeias de carbono lineares com hibridização *sp* atrai atenção no meio científico. Foi estudando a formação de longas cadeias lineares de carbono no espaço interestelar que os fulerenos foram descobertos [1]; e a partir de então diversos estudos envolvendo novas estruturas de carbono surgiram [2]. Em 1991, Sumio Iijima sintetizou os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) [3] e a formação de nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNTs) foi descrita em dois trabalhos independentes, por Iijima e Ichihashi [4], bem como por Bethune [5]. Em ambos os casos, a descoberta foi acidental; no primeiro caso foi consequência de experimentos com uma modificação na síntese de fulerenos e nos dois outros casos foram de tentativas fracassadas em se produzir MWCNTs preenchidos com metais de transição. Alguns anos mais tarde, Smith [6] verificou que SWCNTs podiam ser sintetizados de forma a manter fulerenos encapsulados em seu interior, obtendo uma nova estrutura de carbono chamada de “*peapods*”. A capacidade de utilizar os SWCNTs como encapsuladores de diferentes sistemas [6] foi explorada como modelo para o confinamento unidimensional de diferentes nanofios e moléculas [7, 8]. Neste cenário, o espaço mais interno dos nanotubos de carbono é ideal para encapsular e estabilizar sólidos unidimensionais, tais como cadeias lineares de carbono [9], poliinas  $C_{12}H_2$  [10] e  $C_{10}H_2$  [11], nanofitas de  $WS_2$  [12], nanofios [13], moléculas [14], dentre outros.

As cadeias lineares de carbono constituem nanomateriais verdadeiramente unidimensionais, possuindo diâmetro de apenas um átomo de carbono e por isso são bons candidatos em aplicações de dispositivos moleculares para transporte eletrônico [15] e como emisso-

res de campo em escala atômica [16]. Algumas metodologias para obter cadeias lineares de carbono são descritas na literatura [17] e uma possibilidade é crescer essas cadeias no interior de MWCNTs usando o método de descarga por arco, incluindo descarga por arco de hidrogênio [9], nitrogênio líquido [18] e hélio [19]. Outra possibilidade é por meio da inserção de espécies de carbono molecular no interior de SWCNTs com extremidades abertas [20]. Além disso, pode-se verificar ainda a existência destas cadeias no interior de nanotubos de carbono de paredes duplas (DWCNTs) devido à tratamento térmico a altas temperaturas [21].

As cadeias de carbono não são estáveis em atmosfera ambiente e sua instabilidade é devido aos fenômenos de oxidação e de “*cross-linking*” [15]. O encapsulamento no interior dos nanotubos de carbono é uma maneira de criar um ambiente onde as cadeias se tornariam estáveis, pois as cavidades dos nanotubos isolam as cadeias do ambiente. As cadeias não podem existir fora dos CNTs em condições ambientes e quando se tem um sistema híbrido formado pelos MWCNTs, somente o nanotubo mais interno pode proteger e fornecer espaço suficiente para a cadeia de carbono [17]. Estudos de espectroscopia Raman mostraram que as cadeias lineares de carbono exibem picos intensos relacionados aos modos do tipo “*stretching*” (C-C) na região entre 1900-2200  $\text{cm}^{-1}$ , e apresentam uma dependência com o comprimento da cadeia e com a estrutura da ligação, esta última podendo ser alternantes entre simples e triplas ligações ( $\cdots C - C \equiv C \cdots$ ) ou apenas duplas ligações ( $\cdots C = C = C \cdots$ ) [23]. Muitos estudos têm mostrado a presença de picos em mais baixa frequência no intervalo 1820-1870  $\text{cm}^{-1}$  em diferentes sistemas híbridos nanotubos e cadeias lineares ( $C_n$ @CNTs) [9, 24]. Este “down-shift” na frequência tem sido explicado como sendo devido a um enfraquecimento da ligação C-C da cadeia quando esta está confinada no interior dos nanotubos [25]. Além disso, resultados teóricos mostram que esta frequência depende do número de átomos de carbono presentes na cadeia [22]. Portanto, este pico em torno de 1850  $\text{cm}^{-1}$  é interpretado como uma característica espectroscópica das cadeias lineares de carbono ( $C_n$ ) encapsuladas no interior dos nanotubos.

O mecanismo de formação das cadeias lineares de carbono nos nanotubos de carbono ainda não é completamente compreendido, sendo necessário modelos teóricos mais completos que descrevam com boa concordância a maneira como as cadeias devem ser inseridas ou formadas no interior dos nanotubos. De acordo com a referência [9] é necessário que os CNTs possuam um diâmetro interno de 0,7 nm, distância mínima para permitir que o espaçamento entre as cadeias de carbono e as paredes do tubo mais interno seja aproximadamente igual a distância entre dois planos de grafite (3,4 Å). Esta configuração deve permitir a estabilização da cadeia de carbono, impedindo seu rearranjo em uma estrutura

diferente. A presença de CNTs com um diâmetro mais interno de 0,7 nm é uma condição necessária, mas não suficiente para a estabilização da cadeia de carbono. A observação deste sistema somente se dá para conjuntos particulares de parâmetros experimentais e estudos sugerem que a formação e/ou o aprisionamento de cadeias de carbono lineares em CNTs são favorecidos somente quando algumas condições físicas e químicas são utilizadas na síntese.

Existem alguns modelos na literatura que auxiliam na compreensão da formação dos nanotubos de carbono [27] e, conseqüentemente, das cadeias. Para entender essas diferenças é necessário fazer algumas considerações, levando em conta os modelos já existentes. O mecanismo de crescimento de nanotubos de carbono por descarga elétrica é ainda objeto de controvérsia e mais de um mecanismo deve acontecer durante a sua formação. No modelo proposto na referência [27], a formação de nanotubos de carbono por descarga elétrica depende da concorrência entre duas distribuições de velocidades das espécies de carbono: átomos de carbono evaporados a partir da superfície do cátodo, com uma distribuição de velocidade isotrópica e íons de carbono provenientes do ânodo e acelerados no espaço entre a carga espacial positiva e o cátodo, com distribuição de velocidade anisotrópica. O primeiro grupo é responsável pela formação de todas as estruturas tridimensionais, para o crescimento dos nanotubos de carbono em diâmetro e o segundo grupo é responsável pelo crescimento dos nanotubos em comprimento. Portanto, se uma súbita interrupção de corrente elétrica ocorre, a componente anisotrópica imediatamente desaparece ou é reduzida e a distribuição de velocidade isotrópica domina o processo de formação, fechando as extremidades dos tubos e formando outras nanopartículas com simetria radial [18].

De acordo com a referência [27], uma vez que a formação dos nanotubos de carbono ocorre próxima à superfície do catodo, a forma do catodo é um fator muito importante. No caso de um catodo muito fino, como na forma de agulha, a velocidade anisotrópica dos íons tem uma alta componente tangencial ao longo da superfície do catodo. Isto produz uma turbulência no fluxo de plasma próximo à superfície do catodo e, conseqüentemente, uma mistura homogênea sem qualquer eixo de simetria. Nestas condições, nanotubos de carbono muito curtos e nanoesferas são formados. À medida que a área da superfície do catodo aumenta, a turbulência reduz e a contribuição de íons de carbono com velocidade anisotrópica prevalece, ficando como consequência, estruturas mais ordenadas e mais longas. A observação da presença das cadeias, apenas para conjuntos especiais de parâmetros experimentais como temperatura e pressão da câmara, sugerem que a formação e/ou a retenção das cadeias lineares de carbono em nanotubos de carbono são favorecidos apenas quando algumas condições físicas necessárias estiverem presentes [18].

Um fator que pode influenciar a formação das cadeias em nanotubos pode ser o mesmo que o utilizado para explicar as condições para a obtenção de estruturas alongadas ou tridimensionais: a competição entre as distribuições de velocidade isotrópicas e anisotrópicas das espécies de carbono. Durante a descarga entre os dois eletrodos, íons de carbono se movem para a camada de vapor formada pelos átomos emitidos por efeito térmico do catodo em uma direção perpendicular à superfície do catodo. Eles são responsáveis pela formação das estruturas alongadas que, no início, podem ser as cadeias lineares que posteriormente poderá vir a formar estruturas mais complexas. Devido à colisão com a camada de vapor, estruturas alongadas começam a se curvar e as extremidades dos nanotubos de carbono são cobertas. Se cadeias lineares de carbono ainda estiverem presentes nesta fase, elas podem vir a ser aprisionadas no interior dos nanotubos [18]. Fatores adicionais podem afetar a formação de nanotubos de carbono e das cadeias lineares de carbono, como a temperatura do plasma durante a descarga e a temperatura dos eletrodos [28].

Outra possibilidade de interpretar a metodologia de formação das cadeias de carbono no interior dos nanotubos de carbono é por meio do surgimento da cadeia a partir dos átomos de carbono não utilizados no processo de formação dos nanotubos, de maneira que como não há diâmetro suficiente para formar outro nanotubo de carbono, a limitação de espaço (*steric effects*) favorece a formação das cadeias lineares de carbono e por conseguinte o sistema  $C_n@MWCNT$ .

Os nanotubos de carbono com maior potencial em aplicações tecnológicas são do tipo MWCNTs. Estes podem ser utilizados para o armazenamento de energia, em dispositivos eletrônicos, elementos de reforço em nanocompósitos, retardante de chamas, entre outros, devido principalmente às suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Neste contexto, o sistema híbrido  $C_n@MWCNT$  ganha considerável destaque por ser uma nanoestrutura com propriedades diferenciadas por que a cadeia aumenta o módulo de Young. Espera-se ainda que esta nanoestrutura  $C_n@MWCNT$  tenha resistência mecânica maior do que as fibras de carbono, “*whiskers*” de grafite e MWCNTs [9], tornando este sistema híbrido um objeto de estudo muito atraente para a comunidade científica tanto do ponto de vista dos nanotubos quanto das cadeias atômicas.

Esta tese foca sobre um sistema constituído por cadeias lineares de carbono encapsuladas por nanotubos de carbono de paredes múltiplas, denominadas como  $C_n@MWCNT$ . O sistema formado por  $C_n@MWCNT$  é um sistema modelo para o estado sólido devido à presença da cadeia  $C_n$  e por este motivo o estudo deste sistema ganha um interesse todo especial, principalmente, do ponto de vista acadêmico. O fato das cadeias estarem blindadas pelos nanotubos de carbono garante ao sistema propriedades distintas que po-

dem possibilitar seu uso em diferentes aplicações, principalmente aquelas que demandam propriedades mecânicas dos nanotubos. Além disso, o estudo de um nanomaterial de carbono 1D com hibridização coexistente  $sp - sp^2$  abre possibilidades de novas pesquisas tanto para novos estudos teóricos quanto experimentais.

A tese está organizada em 6 capítulos, além desta introdução. O capítulo 2 introduz alguns conceitos teóricos dos sistemas individuais constituintes (nanotubos e cadeias lineares) que formam o objeto de estudo ( $C_n@MWCNT$ ). O capítulo 3 relata a fundamentação teórica das ferramentas utilizadas nas caracterizações do sistema e o capítulo 4 descreve os procedimentos experimentais utilizados. No capítulo 5, são expostos os resultados obtidos nos estudos de caracterização do sistema, avaliando-se a resposta espectroscópica em condições ambientes de T e P, a estabilidade térmica e resultados de microscopia eletrônica e bombardeamento com íons. No capítulo 6, são descritos os resultados de um estudo experimental e teórico de espectroscopia Raman sob condições extremas de altas pressões e no capítulo 7, são descritas as considerações finais advindas dos estudos realizados sobre o sistema  $C_n@MWCNT$ . Além disso, nos apêndices são expostos alguns capítulos com o objetivo de descrever de forma detalhada uma instrumentação desenvolvida para o advento de estudos de espectroscopia Raman com resolução abaixo do limite de difração.

## 2 NANOTUBOS E CADEIAS LINEARES DE CARBONO

Neste capítulo, são apresentados alguns dos principais aspectos da estrutura atômica, eletrônica e vibracional dos nanotubos de carbono e uma breve introdução sobre as vibrações da rede associadas a uma cadeia linear infinita monoatômica, diatômica e cadeias poliinas finitas. Estas descrições teóricas tem como finalidade introduzir os sistemas modelo (tubo e cadeia) relativo às partes constituintes do sistema  $C_n$ @MWCNT.

### 2.1 As peculiaridades do elemento Carbono

O elemento carbono é de fundamental importância para a existência de toda a matéria viva da natureza. É o constituinte essencial de diversos compostos e sua presença é tão marcante que existe um ramo da química dedicado exclusivamente ao estudo dos compostos de carbono, a química orgânica. A presença do carbono na natureza se dá em grandes quantidades combinado com outros elementos e compostos, principalmente como carvão, petróleo e rochas calcárias. Uma característica marcante deste elemento químico singular é o fato deste poder se combinar com outros elementos, podendo formar muitos tipos distintos de ligações químicas e diferentes estados de valência. Este fato decorre do fenômeno de hibridização dos orbitais atômicos, estando associado com as possíveis configurações dos estados eletrônicos do átomo de carbono.

O carbono possui seis elétrons, cuja configuração eletrônica, no estado fundamental, é  $1s^2 2s^2 2p^2$ . A primeira camada possui dois elétrons fortemente ligados ( $1s^2$ ), os quais são comumente identificados como os elétrons do caroço e a segunda camada corresponde ao último nível de energia ocupado, sendo, portanto, identificada como a camada de valência. Existem quatro elétrons na camada de valência que estão fracamente ligados ocupando os orbitais  $2s^2$  e  $2p^2$ . São exatamente os orbitais da camada de valência ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) os responsáveis pela formação das ligações covalentes que o carbono pode realizar. A diferença de energia entre os níveis  $2s$  e  $2p$  no carbono é pequena quando comparada

com a energia de ligação das ligações químicas formadas por este elemento, portanto, na tentativa de reforçar a energia de ligação do átomo de carbono com os átomos vizinhos, as funções de onda eletrônicas para estes quatro elétrons se combinam entre si, mudando a ocupação dos orbitais atômicos 2s e 2p [80].

A hibridização do carbono pode ocorrer nas formas  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . No caso da hibridização  $sp^3$ , o orbital 2s e três orbitais 2p se combinam dando origem aos orbitais híbridos, cujo número é igual ao número de orbitais originais. Nesta hibridização os quatro orbitais híbridos possuem a mesma energia, energia esta maior que a do orbital s e menor que a do orbital p. Cada orbital  $sp^3$  possui um elétron, o que possibilita cada um realizar uma ligação covalente. De forma sucinta, é possível inferir que todo átomo de carbono que se encontrar ligado a quatro outros átomos ou grupo de átomos apenas por meio de ligações  $\sigma$ , terá hibridização  $sp^3$ . Para a hibridização do tipo  $sp^2$ , tem-se a combinação linear do orbital 2s e dois orbitais 2p ( $2p_x$  e  $2p_y$ ) ou ( $2p_x$  e  $2p_z$ ) ou ( $2p_y$  e  $2p_z$ ) do átomo de carbono. Os três orbitais híbridos  $sp^2$  estão igualmente espaçados e um dos orbitais 2p que não participou da hibridização, permanece perpendicular ao plano ocupado pelos orbitais híbridos. Um átomo de carbono formando apenas uma ligação dupla apresentará hibridização  $sp^2$  e o ângulo formado com quaisquer dois átomos ou grupos ligados a um deles será de  $120^\circ$ . Quando um orbital 2s é combinado a um dos orbitais 2p ( $2p_x$  ou  $2p_y$  ou  $2p_z$ ), tem-se a formação de uma hibridização do tipo  $sp$ . O ângulo entre estes orbitais é de  $180^\circ$  e os outros dois orbitais 2p que não participaram da hibridização, encontram-se perpendiculares ao plano dos orbitais  $sp$ . Um átomo de carbono se ligando a outros átomos por meio de duas ligações  $\sigma$  e duas ligações  $\pi$  apresenta hibridização  $sp$  [31]. Esta capacidade de se ligar a diferentes átomos ou mesmo a outros átomos de carbono propicia a formação de materiais com propriedades físicas e químicas extremamente variadas. Na natureza este elemento químico é encontrado em diversas formas alotrópicas, seja na forma amorfa, das quais se destacam o negro de fumo, carvão comum e o coque [32] ou na forma de diamante, grafite, grafeno, fibras de carbono, fulerenos e nanotubos de carbono.

O diamante e o grafite são as formas alotrópicas mais importantes e intrigantes do carbono. Comparando-os é possível ter um nítido exemplo de como materiais formados pelo mesmo constituinte químico, podem ser tão distintos quanto às suas propriedades. Esta diferença é unicamente resultante da forma em que se estabelecem as ligações entre os átomos. A grafite é um material reativo, muito usado como lubrificante sólido ou disperso em óleo, enquanto que o diamante é um material extremamente inerte e duro, usado como material de corte. No diamante, cada átomo de carbono está ligado tetraedricamente a quatro átomos de carbono, já a grafite é constituída por camadas planas de átomos de

carbono que são mantidas por interações de van der Waals, que são forças fracas [32]. Na grafite, apenas três dos elétrons de valência de cada átomo de carbono estão envolvidos na formação das ligações  $\sigma$ , utilizando orbitais híbridos  $sp^2$ , enquanto o quarto elétron forma uma ligação  $\pi$ . Estes elétrons  $\pi$  estão delocalizados por toda a camada, dando à grafite a capacidade de poder conduzir eletricidade dentro de uma mesma camada. Na Figura 1, mostramos o diamante, a grafite e outras formas alotrópicas do carbono.

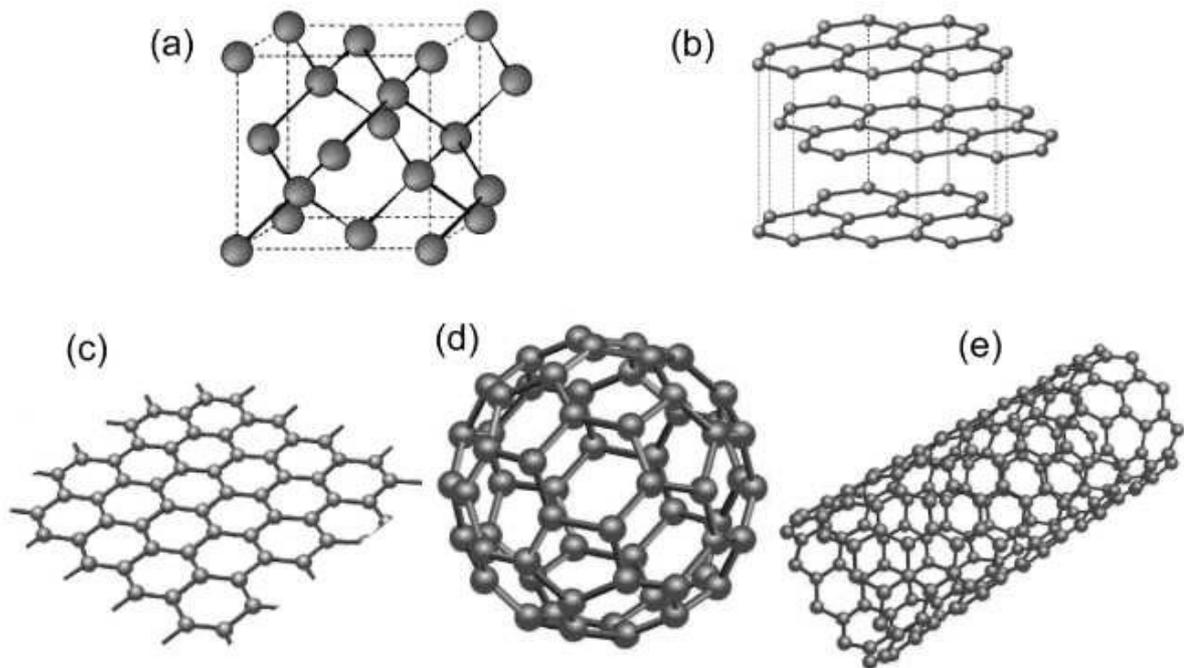


Figura 1: Imagem ilustrando os alótropos do carbono: (a) diamante, (b) grafite, (c) grafeno, (d) fulereno, (e) nanotubo [33].

O grafeno é constituído por uma folha planar de átomos de carbono extremamente fina, cuja espessura é de apenas um átomo de carbono. Cada camada consiste de uma estrutura cristalina hexagonal de átomos de carbono organizados em uma superfície plana com a forma similar à dos favos de mel de uma colméia. A partir das propriedades do grafeno, pode-se obter as propriedades da grafite, sendo a distância entre as folhas de grafeno consideravelmente maior que a menor distância entre dois átomos de carbono na mesma folha. No ano de 2004, um grupo de pesquisa da Universidade de Manchester no Reino Unido, liderado por Andre Geim e Kostya Novoselov, isolou e estudou o grafeno pela primeira vez em detalhes [34].

As fibras de carbono são os análogos mesoscópicos dos nanotubos de carbono. O estímulo para a descoberta desta forma do carbono foi a busca por materiais com propriedades especiais. A primeira fibra de carbono foi utilizada como um filamento para um protótipo inicial da lâmpada elétrica, por Thomas A. Edison. A partir de meados do

século XX, a pesquisa sobre as fibras de carbono seguiu a necessidade da indústria, na busca por fibras mais fortes, leves e com propriedades mecânicas superiores [80]. Nas últimas décadas, observou-se uma corrente comercialização das fibras de carbono para várias aplicações, consequência do grande volume de pesquisas sobre o controle do processo de síntese das fibras de carbono crescidas pelo método de deposição química a partir da fase vapor (CVD).

As outras duas formas alotrópicas cristalinas restantes são mais recentes comparadas às fibras de carbono. Os fulerenos foram descobertos por Kroto e colaboradores em 1985 [1]. Os experimentos que geraram a descoberta dos fulerenos não tinham exatamente esta intenção; estes cientistas estavam interessados em entender o mecanismo pelo qual moléculas constituídas de longas cadeias de carbono eram formadas no espaço interestelar. O procedimento experimental que ocasionou na produção e a detecção da molécula de  $C_{60}$ , consistiu em utilizar um laser pulsado sobre um disco de grafite, estando estes expostos a um fluxo de alta densidade de hélio. Este fluxo era o responsável por vaporizar as espécies de carbono sobre a superfície do sólido de grafite. Os “clusters” de carbono resultantes foram expandidos em um feixe molecular supersônico, fotoionizados e detectados com um espectrômetro de massa. O  $C_{60}$  recebeu o nome de “buckminster fullereno” pelos seus descobridores e foi identificado como uma molécula composta de 60 átomos de carbono, possuindo uma morfologia estrutural semelhante ao de uma bola de futebol.

A síntese dos fulerenos estimulou grande interesse nas estruturas em que folhas de carbono gráficas poderiam formar se estes fossem cortados ou deformados. Em 1990, Mildred S. Dresselhaus conjecturou a possibilidade de se obter estruturas cilíndricas de carbono. Alguns anos após a descoberta dos fulerenos, Sumio Iijima sintetizou (usando um método similar ao usado para a síntese dos fulerenos) e elucidou a estrutura atômica dos nanotubos de carbono. [3]. As estruturas nanométricas obtidas foram crescidas sobre a extremidade negativa de um eletrodo de carbono utilizado no método de descarga por arco. Os diâmetros obtidos variaram de 4 a 30 nm e o comprimento das estruturas obtidas eram maior que 1  $\mu\text{m}$ . A Figura 2 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanotubos de múltiplas camadas obtidos por Iijima em 1991. A nanoestrutura com menor diâmetro obtida consistia de apenas duas folhas de grafeno enroladas, com uma distância de 0,34 nm da parede do tubo externo para a parede do tubo interno e o menor diâmetro interno obtido foi de 2,2 nm. A formação de nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNTs) foi relatada na literatura por dois grupos independentes, um por Iijima e Ichihashi [4] e outro por Bethune e colaboradores [5].

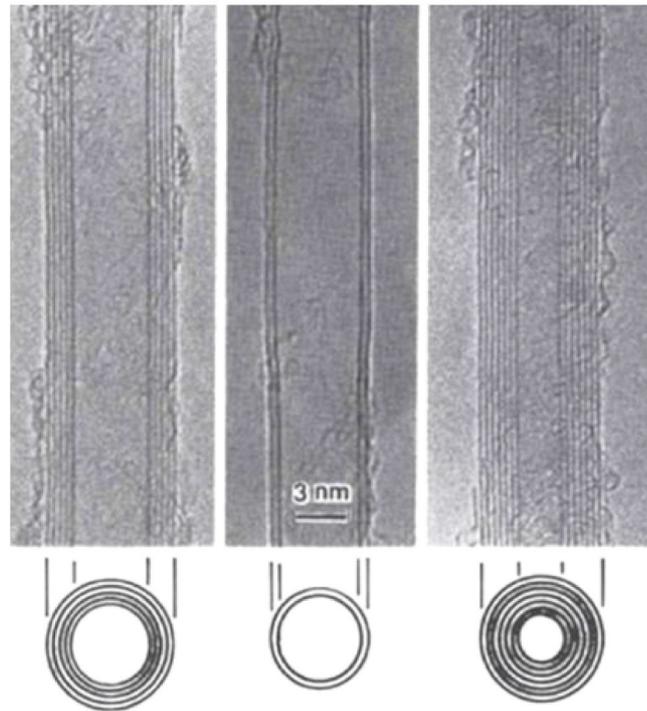


Figura 2: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de carbono mostrando a seção transversal de cada tubo obtido por Iijima. Da esquerda para a direita são identificados nanotubos com cinco, duas e sete paredes, respectivamente [3].

## 2.2 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono de múltiplas camadas são um dos personagens constituintes do sistema em estudo neste trabalho, portanto, faz-se necessário uma breve discussão sobre algumas das principais propriedades de um sistema deste tipo.

### 2.2.1 Estrutura Atômica

As propriedades estruturais dos nanotubos de carbono de paredes simples são determinadas por um vetor  $\vec{C}_h$  que determina o ângulo quiral ( $\theta$ ) e o diâmetro do tubo ( $d_t$ ). O vetor quiral  $\vec{C}_h$  une dois pontos equivalentes da rede cristalina e o ângulo quiral dá a orientação deste em relação à direção “zig-zag” da folha de grafeno. Em primeira aproximação, o diâmetro está relacionado com o comprimento do vetor quiral. Estes parâmetros são definidos sobre uma rede hexagonal bidimensional, conforme mostrado na

Figura 3.

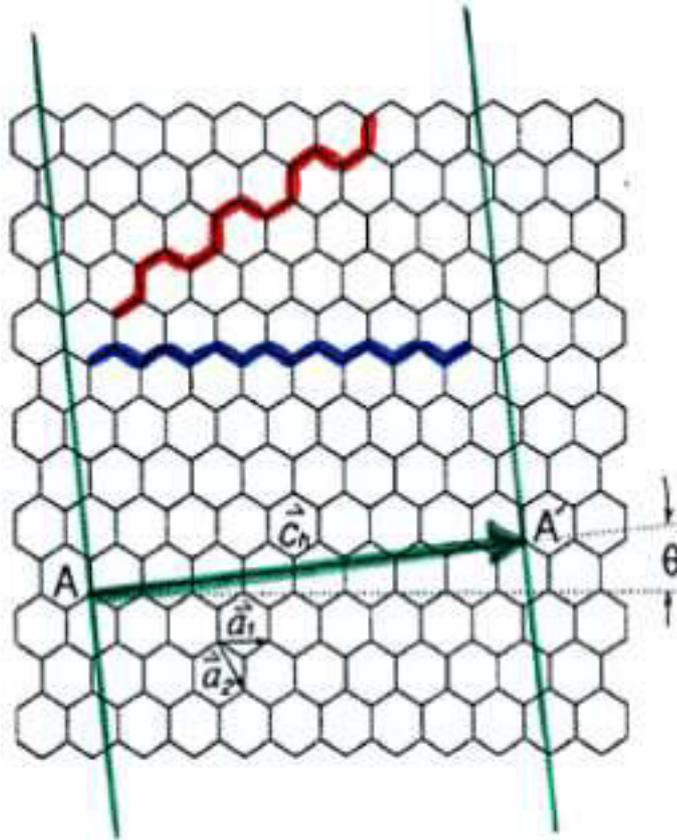


Figura 3: Representação de uma rede de grafeno com os vetores da rede ( $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ ) e o vetor quiral  $\vec{C}_h$  representando um possível enrolamento da fita de grafeno limitada pelas linhas verdes para formar um tubo. [33].

O vetor quiral  $\vec{C}_h$  é escrito como uma combinação linear dos vetores de base da rede do grafeno

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (2.1)$$

onde  $n$  e  $m$  são números inteiros que obedecem à relação  $0 \leq m \leq n$  devido à simetria da rede. Associado a cada par  $(n, m)$  existe uma possibilidade única para a porção do grafeno (limitada pelas linhas verdes na Figura 3) ser enrolada, originando nanotubos com diferentes quiralidades. Os vetores de base  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  possuem mesmo módulo, sendo dado por

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}|a_{C-C}|, \quad (2.2)$$

onde  $a_{C-C}$  é a distância da ligação carbono-carbono entre os primeiros vizinhos no grafeno, de modo que  $a = \sqrt{3}(1,42 \text{ \AA}) = 2,45 \text{ \AA}$ .

Desprezando os efeitos de curvatura sobre os comprimentos das ligações, pode-se considerar, com boa aproximação, o diâmetro do tubo  $d_t$  como sendo o comprimento da

circunferência  $|\vec{C}_h|$  de uma seção reta no tubo, ou seja,

$$|\vec{C}_h| = 2\pi r = \pi(2r) = \pi d_t \quad (2.3)$$

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi}. \quad (2.4)$$

Essa aproximação fornece bons resultados para tubos com diâmetros maiores que 1 nm. Nos casos onde os nanotubos possuem pequeno diâmetro não é possível utilizar esta equação, pois os efeitos devido à curvatura do tubo são bem pronunciados e devem ser levados em conta. O módulo do vetor quiral pode ser facilmente obtido usando álgebra vetorial elementar e é dado por

$$|\vec{C}_h| = a(\sqrt{n^2 + m^2 + mn}). \quad (2.5)$$

Substituindo  $|\vec{C}_h|$  em  $d_t$  é possível reescrever o diâmetro em termos dos índices  $m$  e  $n$ :

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}{\pi}. \quad (2.6)$$

Quanto à quiralidade tem-se que, por definição, o ângulo quiral é o menor ângulo entre o vetor quiral e os vetores de base da rede do grafeno. Para identificar o ângulo quiral ( $\theta$ ), a definição de produto escalar é utilizada. Analisando a projeção do vetor  $\vec{C}_h$  sobre o vetor unitário  $\vec{a}_1$

$$\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 = |\vec{C}_h| |\vec{a}_1| \cos\theta \quad (2.7)$$

$$\cos\theta = \frac{(2n + m)}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}} \quad (2.8)$$

De acordo com a expressão acima para o ângulo quiral  $\theta$ , algumas situações merecem destaque: i) quando  $n$  e  $m$  são iguais e diferentes de zero, tem-se  $\theta = 30^\circ$ , ii) quando  $n$  é diferente de zero e  $m$  assume o valor nulo, daí  $\theta = 0$  e iii) para as demais combinações de  $m$  e  $n$ , tem-se  $0 < \theta < 30^\circ$ . Especialmente para os casos (i) e (ii) os tubos são classificados como “armchair” e “zig-zag”, respectivamente. A seção transversal desses tubos são ilustradas na Figura 3, sendo a linha azul representando os tubos “zigzag” e a linha vermelha representando os tubos “armchair”.

Do ponto de vista de simetria, os nanotubos de carbono são classificados como aquirais (“armchair” e “zigzag”) e quirais. Cada um destes possíveis tipos de nanotubo, bem como aqueles de múltiplas camadas, são ilustrados na Figura 4. Esta nomenclatura por si só já é suficientemente elucidativa, pois um objeto quiral é aquele em que sua imagem difere dele próprio, não podendo esta ser superposta ao objeto original, enquanto que um objeto é classificado como aquiral quando a sua imagem pode ser superposta ao objeto original.

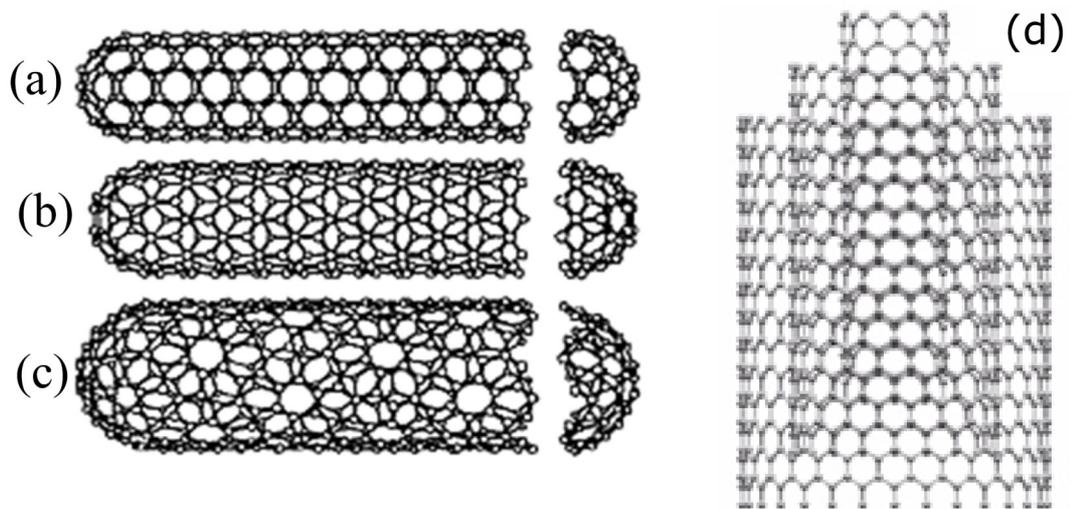


Figura 4: Exemplos de nanotubos de carbono do tipo “armchair” (a), “zig-zag” (b) quiral (c) [80] e de múltiplas paredes (d) [35].

## 2.2.2 Estrutura Eletrônica

Partindo da definição estrutural estabelecida para os nanotubos de carbono na seção anterior, é possível obter a estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono a partir de um cálculo simples usando o método “*tight-binding*” para os elétrons  $\pi$  dos átomos de carbono [80]. A estrutura eletrônica destes materiais é um aspecto importante que deve ser ressaltado. Os cálculos sugerem que, dependendo da maneira como os tubos são formados, as estruturas obtidas podem possuir um comportamento metálico ou semicondutor. Portanto, variações sutis na estrutura acarretam mudanças dramáticas nas propriedades eletrônicas. Essas propriedades foram confirmadas por diversas técnicas experimentais e são bem estabelecidas na literatura [30].

Com boa aproximação, as propriedades eletrônicas dos nanotubos podem ser obtidas a partir das propriedades eletrônicas do grafeno, com as devidas restrições devido às condições de confinamento quântico ao longo da circunferência, pois existe uma quantização

dos comprimentos de onda associados à função de onda dos elétrons, sendo permitido apenas comprimentos de onda com uma relação de número inteiro com o comprimento da circunferência do tubo. A curvatura da folha de grafeno influencia fortemente as propriedades eletrônicas, portanto, para tubos com diâmetro diminuto (menor que um nanômetro) modificações na estrutura eletrônica podem ocorrer em consequência de uma reibridização dos estados  $\sigma$  e  $\pi$  provenientes de efeitos da acentuada curvatura [80].

Os nanotubos são classificados como do tipo metálicos, semicondutores ou semicondutores com “*band gap*” pequeno, sendo esta classificação oriunda das propriedades de simetria do grafeno. Dado o par  $(n, m)$  que determinam a quiralidade do nanotubo, tem-se que quando  $n - m$  for múltiplo de três o nanotubo será semicondutor de “*gap*” quase nulo, caso contrário será semicondutor e quando ocorrer o caso em que  $n = m$  o nanotubo será metálico. Nos tubos metálicos há sempre estados de energia que cruzam o nível de Fermi, nos tubos semicondutores os estados eletrônicos apresentam um “*gap*” de energia diferente de zero, com valor inversamente proporcional ao diâmetro do tubo. Os nanotubos de carbono representam uma ligação única entre o mundo molecular e o estado sólido, pois como consequência da quantização dos estados eletrônicos ao longo da circunferência do nanotubo, a densidade de estados apresenta máximos, fazendo com que o sistema unidimensional possua características quase moleculares, e ao mesmo tempo possui um contínuo de estados ao longo do comprimento [36].

### 2.2.3 Propriedades Vibracionais

As propriedades óticas e vibracionais são determinadas a partir da estrutura atômica dos nanotubos de carbono. No âmbito destas propriedades específicas, a espectroscopia Raman ressonante surge como a técnica mais utilizada no estudo tanto das amostras em feixes de SWCNTs e MWCNTs como isolados ou dispersos.

O espectro Raman dos nanotubos de carbono de parede simples é obtido quando a energia do laser usado na excitação dos espectros é muito próxima à energia das transições eletrônicas entre as singularidades de van Hove nas bandas de valência e de condução [37]. Os modos vibracionais mais estudados e que merecem destaque no espectro Raman dos nanotubos de carbono são o modo radial de respiração RBM, a banda  $G$ , a banda  $D$  e a banda  $2D$  (chamada também de  $G'$ ). O RBM ocorre na faixa de baixa frequência e a partir do valor de frequência deste modo é possível obter o diâmetro do nanotubo. A banda  $G$  ocorre na faixa de 1400 a 1650  $cm^{-1}$  e o perfil dessa banda fornece informações sobre o caráter semicondutor ou metálico do tubo. Associado à quebra de simetria translacional do nanotubo surge a banda  $D$ , que é o modo originado da desordem estrutural. A

análise deste modo permite estudar a presença de defeitos, de possíveis ligações do tubo com moléculas ou a estrutura atômica da borda.

Três fenômenos são amplamente explorados quando se analisa o espectro resultante da interação dos nanotubos de carbono com diferentes espécies químicas: o deslocamento em frequência da banda  $G$ , a intensidade da banda  $D$  e a mudança em frequência da banda  $2D$ . Os dois primeiros fenômenos dizem respeito às mudanças na estrutura eletrônica e o último diz respeito ao processo de transferência de carga entre os tubos e as espécies químicas da vizinhança [36].

## 2.3 Cadeias Lineares

O foco principal deste estudo é sobre as cadeias lineares de carbono encapsuladas pelos nanotubos de carbono de múltiplas camadas, por este motivo, faz-se necessária uma breve discussão sobre alguns dos principais pontos estudados para um sólido unidimensional na forma de cadeias lineares.

### 2.3.1 Cadeias Lineares Monoatômicas

Considera-se primeiramente as vibrações elásticas de uma cadeia linear com um átomo na célula primitiva, com o principal objetivo de determinar a frequência da onda elástica em termos do vetor de onda que descreve a onda e em termos das constantes elásticas [39]. Quando uma onda se propaga ao longo de determinadas direções, planos inteiros de átomos movem-se em fase com deslocamentos ou paralelos ou perpendiculares à direção do vetor de onda. Podemos descrever como uma única coordenada  $u_s$ , o deslocamento dos átomos de sua posição de equilíbrio.

O problema é então unidimensional e a Figura 5 ilustra um modelo de um cristal com estrutura de cadeia linear monoatômica. Devemos então assumir que a resposta elástica é uma função linear das forças e que a força sobre o átomo  $s$  provocada pelo deslocamento do átomo em  $s + p$  é proporcional à diferença  $u_{s+p} - u_s$  entre seus deslocamentos (aproximação harmônica). Em primeira aproximação, consideramos somente interações entre os vizinhos mais próximos, tal que  $p = \pm 1$ , e a força total sobre  $s$  devido aos vizinhos mais próximos é dada por:

$$F_s = \sum_p C_p(u_{s+p} - u_s) = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s) \quad (2.9)$$

Esta equação possui a forma da lei de Hooke, sendo linear nos deslocamentos  $u_s$  e com  $C$  indicando a constante de força entre átomos vizinhos mais próximos e diferindo para ondas longitudinais e transversais. Consideramos aqui  $C$  definido para um átomo, tal que  $F_s$  indicará a força sobre um átomo  $s$  e a equação do movimento será dada por

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s), \quad (2.10)$$

sendo  $M$  a massa de um átomo.

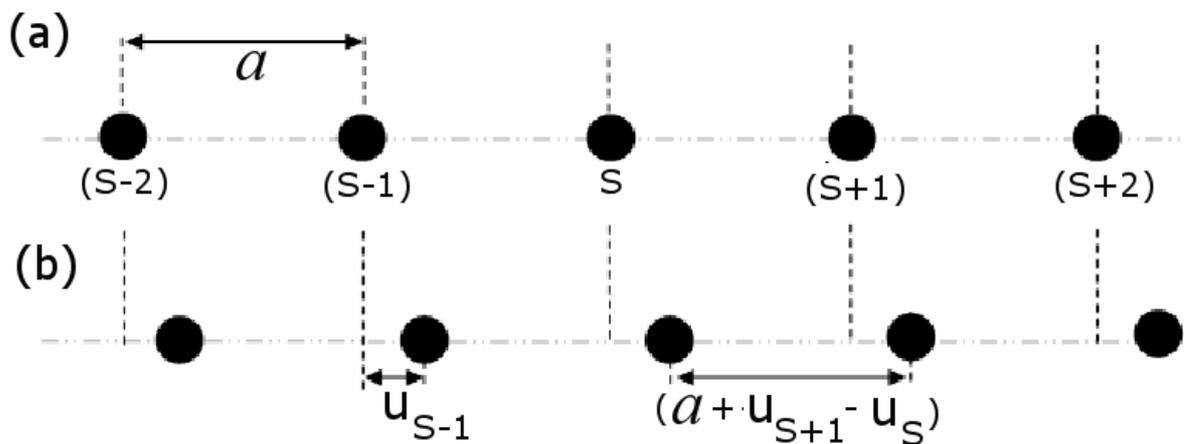


Figura 5: Modelo de um cristal em uma estrutura de cadeia linear monoatômica. (a) Átomos na posição de equilíbrio e (b) átomos deslocados pela passagem de uma onda longitudinal.

Estamos interessados em soluções cujos deslocamentos dependem do tempo da forma  $u_s = e^{-i\omega t}$ . Neste caso, a derivada de segunda ordem com respeito ao tempo é  $\frac{d^2 u_s}{dt^2} = -\omega^2 e^{-i\omega t} = -\omega^2 u_s$ . Substituindo em 2.10, temos

$$-M\omega^2 u_s = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s). \quad (2.11)$$

Esta é uma equação da diferença dos deslocamentos  $u$  e possui soluções como ondas progressivas  $u_{s\pm 1} = u e^{isKa} e^{\pm iKa}$ , com  $a$  representando o espaço entre os planos e  $K$  o vetor de onda. Substituindo  $u_{s\pm 1}$  na equação 2.11 e cancelando  $u e^{isKa}$  de ambos os lados, obtemos

$$M\omega^2 = -C(e^{iKa} + e^{-iKa} - 2) \quad (2.12)$$

Utilizando a identidade trigonométrica  $2 \cos Ka = e^{iKa} + e^{-iKa}$ , podemos escrever a relação de dispersão que conecta  $\omega$  e  $K$  como

$$\omega^2 = \frac{2C}{M}(1 - \cos Ka). \quad (2.13)$$

Os limites da primeira zona de Brillouin estão situados entre  $K = \pm\frac{\pi}{a}$  e a inclinação de  $\omega$  contra  $K$  é zero no limite da zona de Brillouin, pois  $d\omega^2/dK = (2Ca/M) \sin(Ka)$  e nos pontos onde  $K = \pm\frac{\pi}{a}$ , temos  $\sin Ka = \sin(\pm\pi) = 0$ . Utilizando a identidade trigonométrica  $1 - \cos(Ka) = 2 \sin^2(\frac{Ka}{2})$ , a equação 2.13 pode ser reescrita como  $\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} |\sin(\frac{Ka}{2})|$ . Na Figura 6 é mostrado o gráfico de  $\omega$  contra  $K$ .

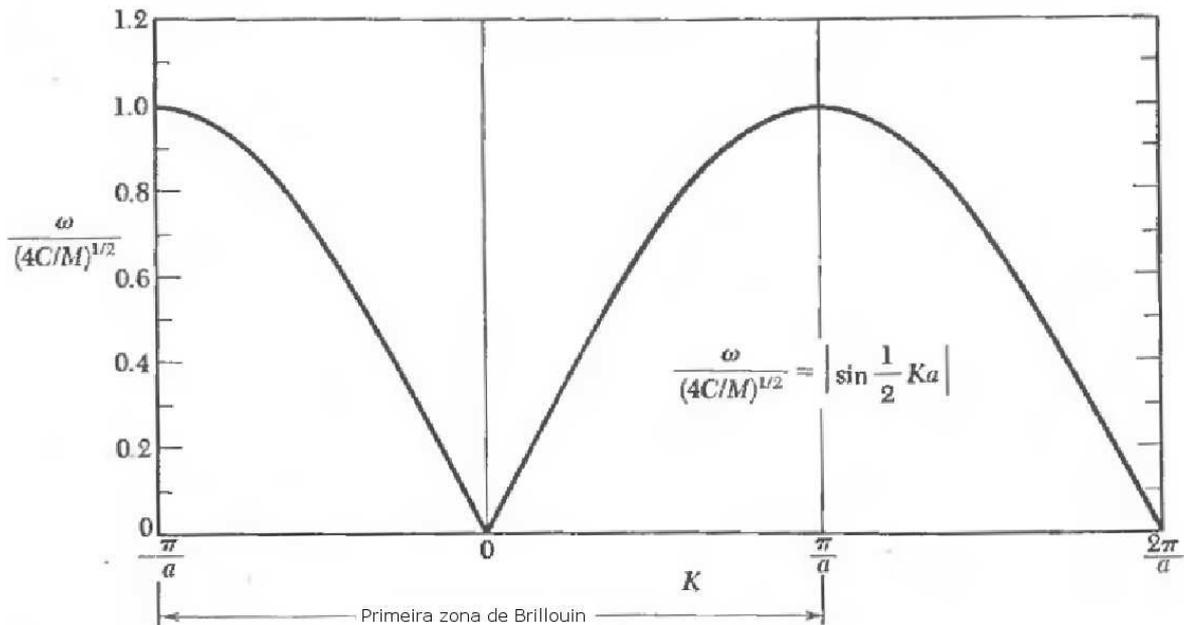


Figura 6: Relação de  $\omega$  contra  $K$  para o caso de uma cadeia linear monoatômica [39].

A faixa de vetor de onda  $K$  fisicamente significativa para ondas elásticas é aquela contida na primeira zona de Brillouin. A razão entre os deslocamentos de dois átomos sucessivos é  $u_{s+1}/u_s = e^{ika}$ . A faixa de  $-\pi$  a  $\pi$  para a fase  $Ka$  abrange todos os valores independente da exponencial. Estamos interessados tanto nos valores positivos quanto negativos de  $K$ , pois as ondas podem se propagar tanto para a direita quanto para a esquerda. A faixa de valores independentes de  $K$  é  $-\frac{\pi}{a} \leq K \leq \frac{\pi}{a}$ . Valores de  $K$  que estejam fora da primeira zona de Brillouin reproduzem movimentos da rede descritos por valores dentro dos limites  $\pm\frac{\pi}{a}$  e devemos tratar um valor de  $K$  fora destes limites subtraindo múltiplos inteiros de  $\frac{2\pi}{a}$ , o que nos dá um vetor de onda dentro destes limites. Nos pontos

limites  $K_{max} = \pm \frac{\pi}{a}$  da zona de Brillouin, a solução  $u_s = ue^{isKa}$  não representa uma onda progressiva, mas uma onda estacionária. No limite da zona de Brillouin  $sK_{max}a = \pm s\pi$ , de forma que  $u_s = ue^{\pm is\pi} = u(-1)^s$  que representa uma onda estacionária cujos átomos oscilam alternando-se em fases opostas de acordo com o valor de  $s$ , que pode ser um número inteiro par ou ímpar.

### 2.3.2 Cadeias Lineares Diatômicas

A relação de dispersão de fônons para o caso de estruturas com dois átomos na célula primitiva apresenta certa peculiaridade, pois para cada modo de polarização em uma dada direção de propagação a relação  $\omega$  contra  $K$  desenvolve dois ramos, conhecidos como ramos acústicos e ópticos. Desta forma temos os modos longitudinal acústico e transversal acústico e os modos longitudinal óptico e transversal óptico. Consideramos aqui um cristal cúbico cujos átomos de massa  $M_1$  pertencem a um conjunto de planos e átomos de massa  $M_2$  pertencem a planos intercalados do primeiro conjunto de planos como mostrado na Figura 7. Para este caso, ou a constante de força ou as massas deverão ser diferentes se os dois átomos da base estiverem em sítios não equivalentes.

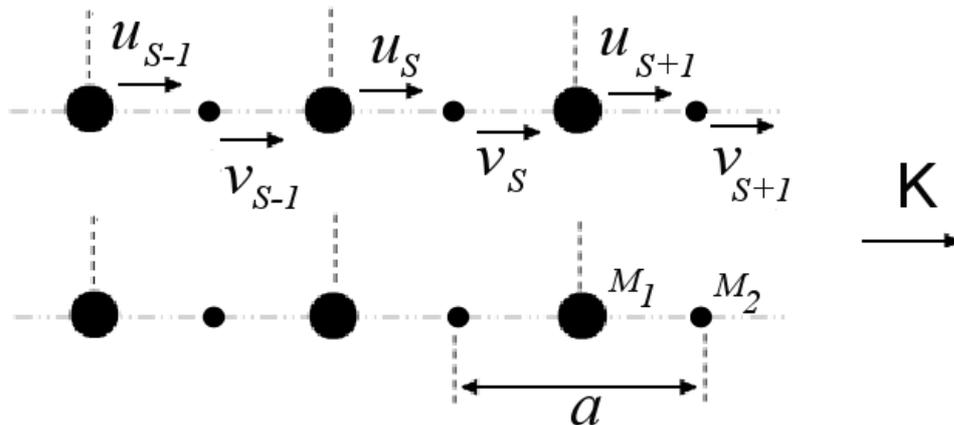


Figura 7: Estrutura de um cristal diatômico com massas  $M_1$  e  $M_2$  conectados por uma constante de força  $C$  entre planos adjacentes. Os deslocamentos dos átomos  $M_1$  e  $M_2$  são mostrados e a distância de repetição é  $a$  na direção do vetor de onda  $K$ . Os átomos são mostrados em suas posições de equilíbrio.

Devemos escrever aqui as equações do movimento sob o pressuposto de que cada plano interage somente com seu plano vizinho mais próximo e as constantes de força são

idênticas entre todos os pares de planos vizinhos mais próximos. Da Figura 7 obtemos

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(v_s + v_{s-1} - 2u_s), \quad (2.14)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_s - 2v_s). \quad (2.15)$$

Estamos interessados em soluções na forma de uma onda progressiva com diferentes amplitudes  $u$ ,  $v$  sobre os planos alternados. Considerando  $a$  como a distância entre planos idênticos mais próximos e não como planos vizinhos mais próximos, temos  $u_s = ue^{isKa}e^{-i\omega t}$  e  $v_s = ve^{isKa}e^{-i\omega t}$ . Substituindo estas expressões em 2.14 e 2.15 chegamos a

$$-\omega^2 M_1 u = Cv[1 + e^{-iKa}] - 2Cu, \quad (2.16)$$

$$-\omega^2 M_2 v = Cu[e^{iKa} + 1] - 2Cv. \quad (2.17)$$

Para encontrar a solução deste conjunto de equações lineares, o determinante dos coeficientes das variáveis  $u$  e  $v$  deve ser necessariamente nulo.

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1\omega^2 & -C[1 + e^{-iKa}] \\ -C[1 + e^{iKa}] & 2C - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

De onde obtemos  $M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos Ka) = 0$ . Esta equação do segundo grau em  $\omega^2$  admite duas soluções dadas pela seguinte expressão

$$\omega^2 = \frac{C}{M_1 M_2} [(M_1 + M_2) \pm (M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos Ka)^{1/2}], \quad (2.18)$$

que corresponde à relação de dispersão para a cadeia diatômica linear. Devemos analisar alguns casos limites para esta relação de dispersão, inicialmente examinando o caso onde  $Ka \ll 1$  e depois onde  $Ka = \pm\pi$  no limite da zona de Brillouin.

Para o primeiro caso limite, onde são considerados pequenos valores de  $Ka$ , podemos escrever a expansão de Taylor  $\cos Ka \cong 1 - \frac{1}{2}(Ka)^2 + \dots$ . Ao substituir esta expansão na relação de dispersão obtida em 2.18, temos

$$\omega^2 = \frac{C}{M_1 M_2} \left[ (M_1 + M_2) \pm (M_1 + M_2) \left( 1 - \frac{M_1 M_2 K^2 a^2}{(M_1 + M_2)^2} \right)^{1/2} \right] \quad (2.19)$$

O termo  $\frac{M_1 M_2 K^2 a^2}{(M_1 + M_2)^2}$  em 2.19 é muito pequeno, por ter o termo quadrático  $(M_1 + M_2)^2$  no denominador. Devido à este fato, podemos usar a expansão em série de Taylor de

$(1 - x)^n \approx 1 - nx + \dots$ . Assim, obtemos

$$\omega^2 = \frac{C}{M_1 M_2} \left[ (M_1 + M_2) \pm (M_1 + M_2) \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{M_1 M_2 K^2 a^2}{(M_1 + M_2)^2} \right) \right]. \quad (2.20)$$

Da relação de dispersão com o sinal negativo, obtemos a relação de dispersão  $\omega^2 = \frac{C/2}{M_1 + M_2} K^2 a^2$  chamada de ramo acústico. Nesta solução, os átomos se movem juntos produzindo as vibrações acústicas de longos comprimentos de onda e  $\omega(K) \propto K$ . Ao analisar a relação de dispersão com sinal positivo, encontramos a expressão

$$\omega^2 = \frac{2C(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \left[ 1 - \frac{1}{4} \frac{M_1 M_2 K^2 a^2}{(M_1 + M_2)^2} \right] \quad (2.21)$$

onde o termo  $\frac{1}{4} \frac{M_1 M_2 K^2 a^2}{(M_1 + M_2)^2}$  pode ser desprezado, pois  $Ka \ll 1$ . Deste modo, obtemos  $\omega^2 = 2C \left[ \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right]$ . Esta relação de dispersão é chamada de ramo óptico. Nesta frequência, os átomos com massas diferentes vibram uns contra os outros e é possível excitar este movimento através do campo elétrico de uma onda luminosa.

Para o segundo caso limite, temos que dentro da primeira zona de Brillouin o vetor de onda  $K$  pode variar dentro do intervalo  $-\frac{\pi}{a} \leq K \leq \frac{\pi}{a}$ , sendo  $a$  a distância de repetição da rede.

Assim, analisando o comportamento da relação de dispersão 2.18 no limite da primeira zona de Brillouin com  $K_{max} = \pm \frac{\pi}{a}$ , temos que

$$\omega^2 = \frac{C}{M_1 M_2} [(M_1 + M_2) \pm (M_1 - M_2)]. \quad (2.22)$$

De forma similar, encontramos uma relação de dispersão para o sinal positivo e para o sinal negativo da eq. 2.22. Para o sinal negativo temos  $\omega^2 = \frac{2C}{M_1}$  correspondendo ao modo acústico de vibração e para o sinal positivo temos  $\omega^2 = \frac{2C}{M_2}$  correspondendo ao modo óptico de vibração.

A partir dos resultados obtidos nos dois casos limites, podemos construir um gráfico da relação de dispersão determinada pela expressão 2.18. A dependência de  $\omega$  contra  $K$  é mostrada na Figura 8 para o caso em que  $M_1 > M_2$ .

A Figura 8 mostra a curva de dispersão da rede diatômica. Entre os dois ramos desta Figura se encontra uma faixa de frequência que não tem solução para  $K$  real. Da Figura 8 verificamos que temos apenas um modo óptico no centro da zona de Brillouin.

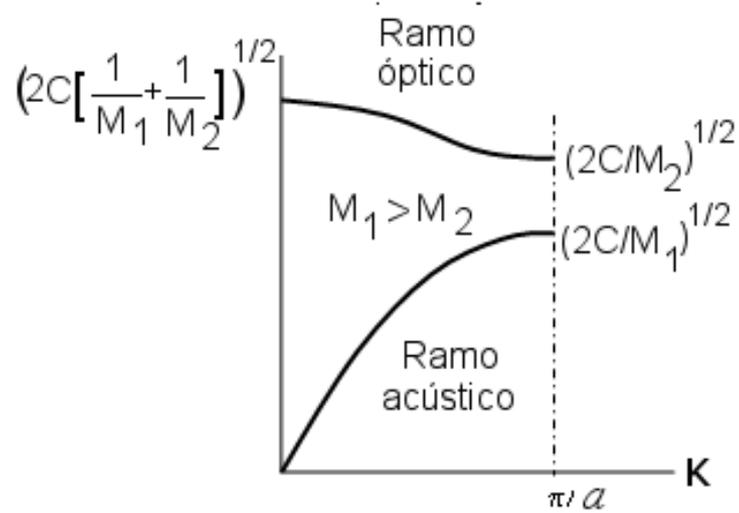


Figura 8: Ramos acústicos e ópticos da relação de dispersão para uma rede linear diatômica com  $M_1 > M_2$  mostrando as frequências nos pontos  $K = 0$  (centro da zona) e  $K = \pi/a$  (contorno da zona). A constante da rede é  $a$ .

O deslocamento dos átomos nos ramos transversal acústico e óptico são mostrados na Figura 9.

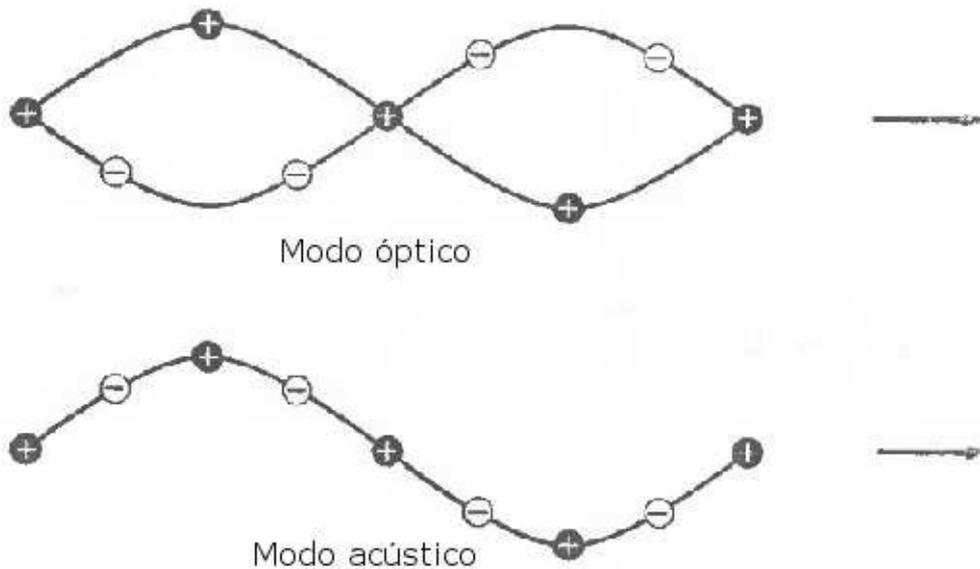


Figura 9: Ondas transversal óptica e transversal acústica em uma rede linear diatômica, ilustrados pelo deslocamento dos átomos para os dois modos no mesmo comprimento de onda [39].

O movimento de vibração dos átomos na Figura 9 acontece numa direção perpendicular ao vetor de onda  $K$  da onda progressiva de fônons. Por este motivo, os dois modos

normais de vibração são chamados transversais; Modo Óptico Transversal (TO) e Modo Acústico Transversal (TA). Além destes modos transversais de vibração, existem também os modos longitudinais de vibração, conhecido como Modo Acústico Longitudinal (LA) e Modo Óptico Longitudinal (LO). Nos modos vibracionais longitudinais, o movimento de vibração dos átomos acontece na mesma direção do vetor de onda  $K$  da onda progressiva de fônons.

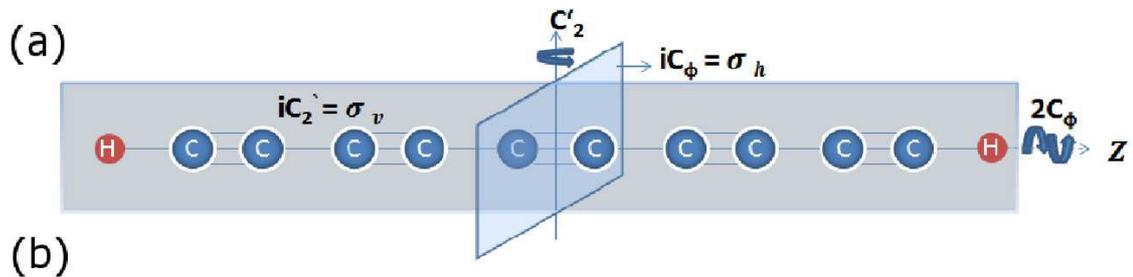
### 2.3.3 Cadeias Lineares de Carbono

As cadeias lineares de carbono mais comumente descritas na literatura podem se apresentar constituídas apenas por átomos de carbono ou por átomos de carbono ao longo de sua extensão com hidrogênios em suas extremidades. No contexto das cadeias lineares de carbono existem dois tipos importantes de estruturas; a denominada cumuleno que consiste de átomos de carbono unidos por ligações duplas e a poliina que possui ligações triplas e simples dispostas alternadamente. Estas cadeias, por sua vez, são chamadas de carbinas. As características mais notáveis das carbinas é sua extrema rigidez e a sua resistência, apontada por pesquisadores da Universidade de Rice nos EUA [38] como quase duas vezes maior do que a do grafeno, que é considerado um dos materiais mais resistentes. No caso da estrutura cumuleno temos um átomo de C na célula primitiva e a estrutura é do tipo  $\cdots C = C = C \cdots$ , no caso das poliinas temos dois átomos de C na célula primitiva e sua estrutura é  $\cdots C - C \equiv C \cdots$ .

Cálculos teóricos têm mostrado que a configuração poliina é energeticamente mais favorável já que os dois orbitais  $\pi$ , neste caso, são semipreenchidos fazendo com que a distorção de Peierls reduza a energia de Fermi [40]. A instabilidade das cadeias poliínicas é um dos grandes entraves para o seu estudo experimental pois pode, inclusive, promover reações entre as cadeias, podendo levar até mesmo à estruturas carbônicas do tipo  $sp^2$ . Estudos de espectroscopia Raman e HRTEM (High-Resolution Transmission Electron Microscopy) têm mostrado que estas cadeias lineares de carbono se estabilizam no interior de nanotubos de carbono e este efeito permite um avanço maior no estudo destas estruturas [9, 25].

As moléculas de poliínas correspondem a cadeias carbônicas poliínicas terminadas nas duas extremidades por outros átomos ou grupos moleculares e podem ser obtidas por diferentes métodos. Poliinas do tipo  $C_{2n}H_2$ , podem ser sintetizadas por ablação a laser de partículas de grafite ou de fulerenos suspensos em solventes orgânicos, ou empregando um arco elétrico entre dois eletrodos de grafite submersos em solventes orgânicos [40]. Em termos de simetria, as cadeias do tipo  $C_{2n}H_2$  são representadas pelo grupo de ponto  $D_{\infty h}$ ,

que possui infinitos elementos e infinitas representações irredutíveis. Na Figura 10 são mostradas as operações de simetria e a tabela de caracteres. A operação de simetria  $2C_\phi$  denota rotações sobre o eixo  $\hat{z}$  em sentido horário e anti-horário por um ângulo arbitrário  $\phi$ . Então  $C_\phi$  é uma classe com um número  $\infty$  de operações de simetria. O plano de simetria  $\sigma_v$  é um plano espelho que é paralelo ao eixo principal e contém o eixo da molécula, podendo ser escrito como  $\sigma_v = iC'_2$  e o espelho  $\sigma_h$  é um plano espelho perpendicular ao eixo principal e pode ser escrito como  $\sigma_h = iC_\phi$ . Os sobrescritos + e - referem-se à paridade com relação à reflexão no plano espelho e os subscritos  $g$  e  $u$  à paridade das representações irredutíveis diante da operação de inversão.



(b)

$D_{\infty h} (\infty/mm)$			$E$	$2C_\phi$	$C'_2$	$i$	$2iC_\phi$	$iC'_2$
$x^2 + y^2, z^2$	$R_z$	$A_{1g}(\Sigma_g^+)$	1	1	1	1	1	1
		$A_{1u}(\Sigma_u^-)$	1	1	1	-1	-1	-1
		$A_{2g}(\Sigma_g^-)$	1	1	-1	1	1	-1
		$A_{2u}(\Sigma_u^+)$	1	1	-1	-1	-1	1
$(xz, yz)$	$(R_x, R_y)$	$E_{1g}(\Pi_g)$	2	$2 \cos \phi$	0	2	$2 \cos \phi$	0
		$E_{1u}(\Pi_u)$	2	$2 \cos \phi$	0	-2	$-2 \cos \phi$	0
$(x^2 - y^2, xy)$	$(x, y)$	$E_{2g}(\Delta_g)$	2	$2 \cos 2\phi$	0	2	$2 \cos 2\phi$	0
		$E_{2u}(\Delta_u)$	2	$2 \cos 2\phi$	0	-2	$-2 \cos 2\phi$	0
		$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

Figura 10: (a) Operações de simetria para o caso  $n=5$  da cadeia  $C_{2n}H_2$  [40]. (b) Tabela de caracteres correspondente [41].

Para o cálculo dos modos vibracionais devemos obter os caracteres do sítio atômico dos sítios da cadeia linear do tipo  $C_{2n}H_2$  através das classes de operações do grupo  $D_{\infty h}$ . O primeiro passo é o cálculo das transformações de equivalência dos átomos da molécula e basicamente é uma contagem dos sítios atômicos que permanecem inalterados após cada operação de simetria. Na tabela abaixo temos a representação de sítio atômico para a cadeia linear do tipo  $C_{2n}H_2$ . Existe apenas uma combinação linear de representações irredutíveis do grupo  $D_{\infty h}$  cuja soma dos caracteres satisfaz a tabela da Figura ?? e é do tipo

$\Gamma^{as} = \frac{(2n+2)}{2}(A_{1g} \oplus A_{2u})$ . As representações irreduzíveis dos modos normais de vibração são obtidas pelo produto direto das representações irreduzíveis de sítio atômico  $\Gamma^{as}$  com as representações irreduzíveis dos vetores  $\Gamma_{vector}$ , ou seja, aquelas cujas funções base associadas são lineares em  $x, y, z$ . Além disso são subtraídas as representações relacionadas às translações  $\Gamma_{trans}$  e rotações  $\Gamma_{rot}$  da cadeia linear  $C_{2n}H_2$ .

Tabela 1: Caracteres para a transformação do sítio atômico para a cadeia linear  $C_{2n}H_2$

	E	$2C_\phi$	$C'_2$	$i$	$2iC_\phi$	$iC'_2$
$\Gamma^{a.s.}$	$2n + 2$	$2n + 2$	0	0	0	$2n + 2$

As representações para as vibrações moleculares  $\Gamma_{vib}$  são então encontradas de acordo com a relação  $\Gamma_{vib} = (\Gamma^{as} \otimes \Gamma_{vector}) - \Gamma_{trans} - \Gamma_{rot}$ . As representações de vetor e de translação são equivalentes e neste grupo  $\Gamma_{vector} = \Gamma_{trans} = A_{2u} \oplus E_{1u}$ . Rotações ao longo do eixo da molécula correspondem à operação identidade, considerando os átomos como bolas homogêneas sem graus internos de liberdade, portanto, contabilizando apenas rotações fora do eixo da molécula temos  $\Gamma_{rot} = E_{1g}$ . Logo obtemos  $\Gamma_{vib} = \frac{(2n+2)}{2}A_{1g} \oplus [\frac{(2n+2)}{2} - 1](A_{2u} \oplus E_{1g} \oplus E_{1u})$ , onde as representações  $E_{1g}$  e  $E_{1u}$  são bidimensionais e representam modos normais duplamente degenerados.

Portanto, a partir desta expressão e da tabela na Figura 10b, dado o valor de  $n$ , podemos determinar quantos modos ativos em Raman ou Infravermelho uma cadeia linear do tipo  $C_{2n}H_2$  pode apresentar. Para o caso mais simples possível de uma cadeia com  $n=1$ , temos  $\Gamma_{vib} = 2A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_{1g} \oplus E_{1u}$  que corresponde à 5 frequências vibracionais diferentes descritas na Figura 11. De acordo com a tabela da Figura 10b, os dois modos  $A_{1g}$  correspondem às funções de base  $(z^2$  e  $x^2+y^2)$  enquanto o modo  $E_{1g}$  corresponde à função de base  $(zx, zy)$  e por transformarem-se como funções quadráticas são modos ativos em Raman [41]. Podemos ainda generalizar a expressão  $\Gamma_{vib}$  para o caso especial de cadeias lineares formadas apenas por átomos de carbono, sem os dois hidrogêneos nas extremidades. Neste caso especial consideramos apenas  $2n$  átomos ao invés de  $2n + 2$ , de forma que podemos reescrever a representação para as vibrações moleculares como  $\Gamma_{vib} = nA_{1g} \oplus (n - 1)[A_{2u} \oplus E_{1g} \oplus E_{1u}]$ . Estas cadeias de carbono sem hidrogêneos nas extremidades podem ser encontradas no interior de alguns nanotubos de carbono formando nanoestruturas do tipo  $C_n@CNT$  [75], podendo ser sintetizados em condições de altas temperaturas pelo método de descarga por arco sob condições otimizadas [60].

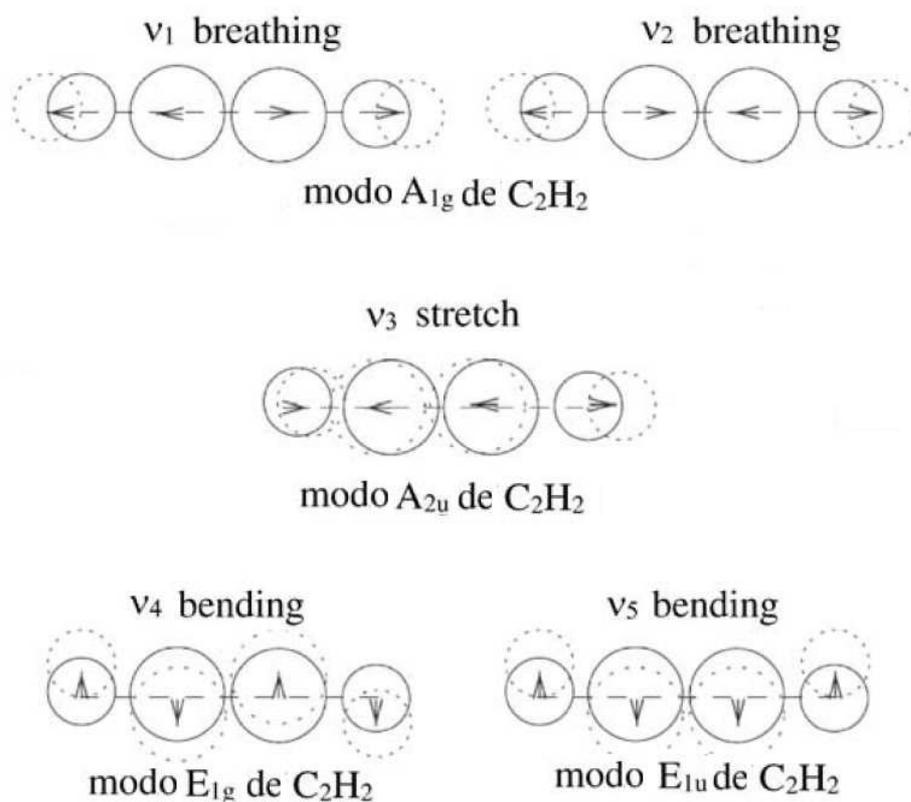


Figura 11: Diagrama esquemático dos modos normais da molécula linear  $C_2H_2$ : (a) dois modos de respiração de simetria  $A_{1g}$ , (b) um modo de estiramento anti-simétrico de simetria  $A_{2u}$  e (c) e (d) dois modos dobramento duplamente degenerados de simetria  $E_{1g}$  e  $E_{1u}$ . [41]

## 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo é apresentada uma breve explanação sobre os conceitos mais relevantes das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman, estabilidade térmica, microscopia eletrônica de transmissão e varredura, bem como um estudo das propriedades estruturais e vibracionais em função do bombardeamento das amostras com íons de  $\text{Ga}^+$ .

### 3.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman, como outras técnicas espectroscópicas, possibilita a obtenção de informações que dizem respeito à estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas. Em geral, um estudo espectroscópico visa a compreensão da interação da radiação eletromagnética com a matéria, objetivando a determinação dos níveis de energia associados aos átomos ou moléculas. Quando luz monocromática incide sobre um meio material, grande parte dessa radiação é transmitida ou refletida sem mudança de energia e uma pequena fração é espalhada em todas as direções. Se a frequência dessa radiação dispersada for analisada, existirão três possibilidades de constatação, ou será observado apenas a frequência associada com a radiação incidente ( $\nu$ ) ou esta acrescida ( $\nu + \nu_\nu$ ) ou reduzida ( $\nu - \nu_\nu$ ) de uma nova frequência ( $\nu_\nu$ ). Existem duas possibilidades de classificação para a luz espalhada, podendo ser do tipo elástica (não há modificação na frequência antes e depois da interação) ou inelástica (há a detecção de diferentes frequências na radiação após a interação).

Ao espalhamento elástico, dá-se o nome de espalhamento Rayleigh e ao espalhamento inelástico, espalhamento Raman. O espalhamento Raman recebeu este nome depois que o cientista indiano Sir Chandrasekar Venkata Raman, juntamente com Krishnan, publicaram um artigo na Nature em 1928 relatando o espalhamento inelástico de luz em líquidos e gases. No experimento, eles usaram um feixe de luz filtrado do sol como fonte de excitação e filtros de luz complementares para detectar a presença da radiação espalhada [42].

Devido a esta descoberta, Sir Raman foi prestigiado com o prêmio Nobel de Física no ano de 1930. Já o espalhamento Rayleigh recebeu este nome depois que Lord Rayleigh explicou as características essenciais deste fenômeno em termos da teoria da radiação clássica ainda no século XVII.

A intensidade destes espalhamentos depende de diferentes fatores, como a composição química das amostras, o estado físico do sistema em estudo e a direção de polarização da luz observada relativa à direção de polarização da iluminação. Portanto, relacionar as intensidades do espalhamento Rayleigh com as do espalhamento Raman não é algo trivial. Os espalhamentos Raman e Rayleigh podem ser compreendidos como processos de transferência de energia entre a radiação eletromagnética incidente e o sistema que atua como centro espalhador. No caso do espalhamento Rayleigh, o sistema aniquila um fóton da radiação incidente enquanto cria um fóton de mesma energia. No caso do espalhamento Raman, em que são constatadas modificações nas frequências espalhadas, este processo de transferência de energia é mais evidente. Quando o sistema interage com a radiação incidente de frequência  $\nu_0$ , ele deve sofrer uma transição, ou indo de um nível de energia mais baixo para um nível de energia mais alto ou indo de um nível de energia mais alto, no caso em que o sistema já está em um estado excitado, para um nível de energia mais baixo. No primeiro caso ocorre a aniquilação de um fóton da radiação incidente de energia  $h\nu$  e a criação de um fóton de energia menor  $h(\nu - \nu_\nu)$ ; a este processo dá-se o nome de espalhamento Raman Stokes. No segundo caso ocorre a aniquilação de um fóton da radiação incidente de energia  $h\nu$  e a criação de um fóton de energia maior  $h(\nu + \nu_\nu)$ , este processo é classificado como espalhamento Raman Anti-Stokes. São exatamente estes deslocamentos no número de onda com respeito ao número de onda incidente que são denominados de números de onda Raman e um gráfico da intensidade da luz espalhada versus a diferença de energia é o que comumente se chama de espectro Raman.

A Figura 12 mostra um diagrama representando as possíveis transições para os espalhamentos Rayleigh e Raman. Do ponto de vista quântico, o espalhamento resultante do bombardeio das moléculas do sistema em estudo pelos fótons da radiação incidente é um processo descrito como uma excitação da molécula para um estado virtual acompanhada de uma sequente desexcitação quase imediata da molécula. Este estado virtual possui um tempo de vida consideravelmente pequeno, sendo estimado através da relação de incerteza de Heisenberg,

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.1)$$

com  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , sendo  $h$  a constante de Planck cujo valor é de  $6,62 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$ . Após este tempo extremamente curto, a molécula volta para o seu estado fundamental vibracional

ou para um determinado estado excitado. A diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado é igual à energia de uma vibração quântica da molécula que espalhou a luz. Um ponto que deve ser ressaltado é que nem todo modo de vibração de uma molécula pode produzir espalhamento Raman. Os modos ativos dependem de regras de seleção que são ditadas pela simetria. Como será discutido na próxima subseção, no efeito Raman a atividade está intimamente ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, sendo que para um modo vibracional ser ativo no Raman é necessário que ocorra variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração.

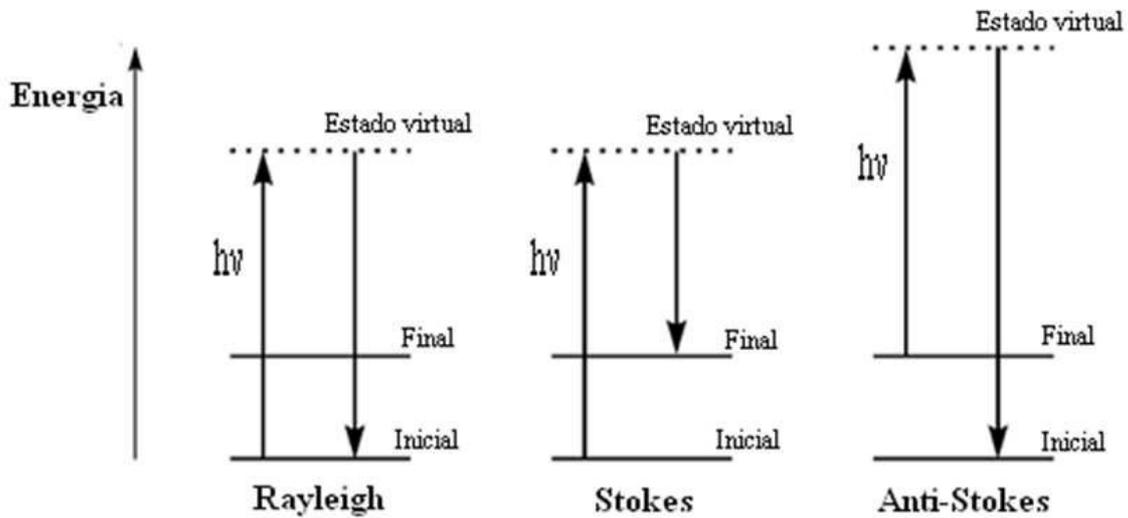


Figura 12: Ilustração em diagrama de níveis mostrando possíveis transições envolvidas nos processos de espalhamento de luz.

O modelo quântico de espalhamento é mais relevante quando há um intenso acoplamento entre o fóton incidente e a estrutura eletrônica do sistema em análise. Dependendo da natureza da transição, a radiação excitante pode possuir um comprimento de onda situado dentro de uma forte banda de absorção do material e neste caso, as funções de onda predominantes serão aquelas cujos autovalores estão próximos aos valores de energia dos estados virtuais [44]. Quando isto ocorre, classifica-se o espalhamento como Raman ressonante. Neste processo, se observa uma considerável intensificação do espectro Raman. A ocorrência do processo Raman ressonante é manifestada quando a energia do fóton de excitação ou do fóton espalhado coincide ou é muito próxima à energia associada a uma transição eletrônica.

### 3.1.1 Tratamento clássico do espalhamento Raman

Quando ocorre a interação de um fóton com uma molécula, o campo elétrico  $\vec{E}$  da radiação induz um momento de dipolo  $\vec{p}$  na molécula, de forma que o vetor momento de dipolo será diretamente proporcional ao vetor campo elétrico. A constante de proporcionalidade representará a medida da facilidade com a qual a nuvem eletrônica em torno da molécula poderá ser deformada; esta quantidade física é o tensor de polarizabilidade  $\bar{\alpha}$  da molécula e é função da distância internuclear na molécula. Classicamente, temos no regime linear a seguinte equação tensorial

$$\vec{p} = \bar{\alpha} \vec{E}. \quad (3.2)$$

A dependência temporal do campo elétrico  $\vec{E}$  é do tipo

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t), \quad (3.3)$$

sendo  $\nu$  a frequência da radiação incidente. Por simplificação, é conveniente considerar como sistema modelo para esta descrição a vibração de uma molécula diatômica isotrópica com um movimento harmônico simples. Neste contexto, pode-se considerar a dependência temporal da distância internuclear na molécula como algo do tipo

$$q_\nu = q_0 \cos(2\pi\nu_\nu t), \quad (3.4)$$

sendo  $\nu_\nu$  a frequência vibracional. Para uma molécula isotrópica, o tensor polarizabilidade se reduz a um escalar ( $\bar{\alpha} = \alpha$ ), pois as mesmas propriedades físicas são mantidas, independente da direção considerada. Expandindo  $\alpha$  em série de Taylor em função da coordenada interna  $q_\nu$ , temos;

$$\alpha = \alpha_0 + (d\alpha/dq_\nu)_0 q_\nu + \dots \quad (3.5)$$

Nesta expansão, os termos de ordem maior que os termos lineares podem ser desprezados para considerações de deslocamentos interatômicos pequenos. Substituindo 3.4 em 3.5, obtem-se

$$\alpha \approx \alpha_0 + (d\alpha/dq_\nu)_0 (q_0 \cos(2\pi\nu_\nu t)). \quad (3.6)$$

Se a molécula está sob a influência de um campo elétrico externo oscilante, é possível escrever 3.2, substituindo 3.3 e 3.6 da seguinte forma:

$$\vec{p} = [\alpha_0 + (d\alpha/dq_\nu)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_\nu t)] [\vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t)] \quad (3.7)$$

$$\vec{p} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t) \alpha_0 + (d\alpha/dq_\nu)_0 q_0 \vec{E}_0 [\cos(2\pi\nu_\nu t) \cos(2\pi\nu t)]. \quad (3.8)$$

Usando trigonometria elementar a expressão para o vetor momento de dipolo  $\vec{p}$  toma a forma;

$$\vec{p} = \vec{E}_0 \alpha_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \vec{E}_0 q_0 (d\alpha/dq_\nu)_0 \cos[2\pi(\nu + \nu_\nu)t] + \frac{1}{2} \vec{E}_0 q_0 (d\alpha/dq_\nu)_0 \cos[2\pi(\nu - \nu_\nu)t] \quad (3.9)$$

Na expressão obtida para o vetor momento de dipolo  $\vec{p}$ , o primeiro termo contém apenas a frequência da radiação incidente, correspondendo ao espalhamento elástico e o segundo e o terceiro termo contém radiações espalhadas com frequências deslocadas de  $+\nu_\nu$  (Anti-Stokes) e  $-\nu_\nu$  (Stokes) com respeito à frequência  $\nu$  da radiação incidente. Note que para que o segundo e terceiro termo tenham contribuição, é necessário que ocorra variação na polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada  $q$  em torno da posição de equilíbrio, ou seja,  $(d\alpha/dq_\nu)_0$  deve necessariamente ser diferente de zero. Na Figura 13 é ilustrado um espectro Raman típico.

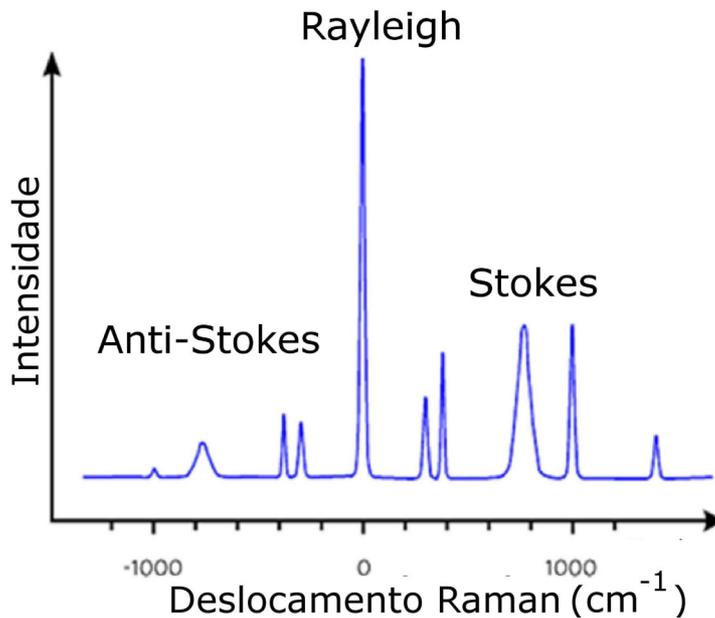


Figura 13: Representação de um espectro Raman típico.

Dois resultados importantes podem ser retirados a partir da inspeção deste espectro; i) os picos associados ao espalhamento inelástico são simétricos com respeito à linha Rayleigh e ii) as linhas deslocadas Anti-Stokes são menos intensas do que as linhas Stokes. A justificativa para o fato de as linhas Stokes possuírem maior intensidade do que as linhas anti-Stokes é dada considerando-se que a população dos estados excitados segue a distribuição de Bose-Einstein, com o nível fundamental sendo o nível mais populado.

Decorrente ainda deste fato, o quociente entre as intensidades anti-Stokes e Stokes pode ser obtido e é dado por:

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{(\nu + \nu_\nu)^4}{(\nu - \nu_\nu)^4} \exp\left(\frac{-h\nu_\nu}{kT}\right). \quad (3.10)$$

De uma maneira geral, as componentes do momento de dipolo induzido e as componentes do vetor campo elétrico estão relacionadas a partir da equação 3.2. Matricialmente, esta equação toma a forma

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

No efeito Raman normal, as componentes  $\alpha_{ij}$  que relacionam os dois vetores  $\vec{P}$  e  $\vec{E}$  formam um tensor simétrico, portanto  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ . Para a polarizabilidade da molécula, a expressão que corresponde ao momento de transição do dipolo se escreve como

$$\alpha_{mn} = \int \Psi_m \alpha \Psi_n d\tau. \quad (3.11)$$

É possível escrever, para cada transição entre os estados vibracionais  $m$  e  $n$  descritos acima, as componentes  $(\alpha_{ij})_{mn}$

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \Psi_m \alpha_{ij} \Psi_n d\tau. \quad (3.12)$$

São seis integrais da forma acima e para haver atividade Raman pelo menos uma das componentes destas seis integrais deve, necessariamente, ser diferente de zero. Substituindo a expressão 3.5 na expressão para  $\alpha_{mn}$

$$\alpha_{mn} = \int \Psi_m \alpha \Psi_n d\tau \quad (3.13)$$

$$\alpha_{mn} = \int \Psi_m (\alpha_0 + (d\alpha/dq_\nu)_0 q_\nu + \dots) \Psi_n d\tau \quad (3.14)$$

$$\alpha_{mn} = \alpha_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + (d\alpha/dq_\nu)_0 \int \Psi_m q_\nu \Psi_n d\tau \quad (3.15)$$

com  $\int \Psi_m \Psi_n d\tau$  sempre nulo, pois no espalhamento Raman Stokes ou anti-Stokes os estados vibracionais  $m$  e  $n$  são diferentes, por conseguinte, pela condição de ortogonalidade entre  $\Psi_m$  e  $\Psi_n$ , a nulidade se estabelece. Já o segundo termo da equação 3.15 é diferente de zero se e somente se as duas condições  $(d\alpha/dq_\nu)_0 \neq 0$  e  $\int \Psi_m q_\nu \Psi_n d\tau \neq 0$  forem simultaneamente satisfeitas.

## 3.2 Estudos de estabilidade térmica

### 3.2.1 Análise Termogravimétrica

Na tentativa de compreender a estabilidade térmica do sistema estudado, realizou-se experimentos de análise termogravimétrica (“Thermo Gravimetric Analysis”-TGA). A técnica da termogravimetria consiste na medida da variação de massa de uma dada substância em função do tempo ou da temperatura, estando esta sujeita a uma programação a “priori” controlada. A partir das reações ocorridas durante o aquecimento no tratamento térmico, as mudanças na massa podem ser identificadas e medidas de forma precisa. Sob uma atmosfera escolhida, a massa da amostra é registrada em função da temperatura  $f(T)$  de forma contínua. A programação de aquecimento é monitorada por sensores de temperatura e os resultados são obtidos a partir de um termograma que registra a variação da massa versus a temperatura real da amostra.

Para a termogravimetria, a instrumentação consiste de uma microbalança analítica sensível com um termopar para o controle da temperatura, um forno para o aquecimento e um sistema de gás de purga que fornecerá uma atmosfera inerte. Os cadinhos podem ser de platina ou de cerâmica dependendo do sistema a ser investigado e da faixa de temperatura.

### 3.2.2 Experimentos Raman “ex-situ” e “in-situ” em função do tratamento térmico

Como uma análise complementar, um tratamento térmico “ex situ” foi realizado a fim de verificar como os modos vibracionais do espectro Raman associado às cadeias se comportavam quando a amostra  $C_n@MWCNT$  sofria um tratamento térmico em diferentes valores de temperatura. Utilizou-se um forno do tipo Mufla da empresa EDG/TECNAL de modelo F-7000/3P. Este forno possui um seletor que proporciona altas velocidades de aquecimento e resfriamento. Estas condições são controladas de acordo com uma programação a “priori” estabelecida. A vantagem de usar este tipo de forno é o fato deste possibilitar um aquecimento muito bem controlado e de maneira programada desde a temperatura ambiente até 1200 °C. O controlador de temperatura deste forno é digital microprocessado de Modelo EDGCON 3P que possibilita até 3 ciclos, sendo 3 rampas e 3 patamares, programáveis de maneira independente [47]. Além da utilização da Mufla para os experimentos “ex situ”, utilizou-se também um forno adaptado com o intuito de avaliar os espectros Raman durante o tratamento térmico em condições “in-situ”.

### 3.3 O sistema Dual Beam

O “Dual beam” é um sistema de feixe duplo (elétrons/íons) que, dentre outras especificações, oferece a peculiar capacidade de esculpir, padronizar e fabricar estruturas em escalas nanométricas e micrométricas. A nanomanipulação pode ser realizada por meio do FIF (feixe de íons focado) e uma análise simultânea pode ser realizada por meio do MEV (microscópio eletrônico de varredura). O que se tem nesta configuração é um instrumento versátil constituído da combinação de um sistema de microscopia de elétrons secundários de alta resolução com um sistema de injeção de gases, nanomanipuladores, e um feixe focado de íons de metal de Gálio.

#### 3.3.1 “Dual Beam” - Modo Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Em geral, um MEV é constituído por uma coluna óptico-eletrônica, uma unidade de varredura, uma câmara de amostra, um sistema de detectores e um sistema de visualização da imagem. A coluna óptico-eletrônica compreende um canhão de elétrons responsável por gerar o feixe de elétrons incidente, lentes condensadoras que colimam o feixe, bobinas que promovem a deflexão do feixe tanto na vertical quanto na horizontal e bobinas que fazem as correções do astigmatismo [49].

Toda a coluna deve ser mantida sob um vácuo inferior a  $10^{-4}$  Torr durante a emissão do feixe de elétrons. Na parte superior da coluna deve ir um canhão de elétrons e abaixo dela as lentes eletromagnéticas utilizadas para a focalização do feixe de elétrons colimado que incidirá no material. A fonte mais usual de emissão de elétrons corresponde a uma emissão termoiônica gerada a partir de um filamento de tungstênio aquecido a  $2700^{\circ}\text{C}$ . Outra alternativa é um filamento de hexaboreto de lantânio ( $\text{LaB}_6$ ) que possui algumas vantagens, como uma maior densidade de corrente a  $1800^{\circ}\text{C}$ , que é uma temperatura inferior à do tungstênio, além de um brilho de 5-10 vezes maior e uma vida útil maior, de cerca de 700-1000 hs contra 20-50 hs para o tungstênio. O  $\text{LaB}_6$  requer condições de vácuo da ordem de  $10^{-7}$  Torr, bem superior àquela requerida pelo filamento de tungstênio que é de  $10^{-4}$  Torr.

Outra opção bem recorrente nos microscópios mais modernos é a fonte de emissão de elétrons baseada na emissão por efeito de campo (“field emission electron gun”-FEG) que

é basicamente voltada para a microscopia de alta resolução. Este sistema FEG requer a necessidade do emprego de um sistema de ultra-vácuo em torno de  $<10^{-9}$  Torr [50]. A resolução do MEV é limitada pela aberração esférica das lentes e pela corrente do feixe de elétrons, de forma que uma substancial melhora da resolução pode ser encontrada melhorando um ou ambos parâmetros. Os microscópios com canhão de emissão por efeito de campo tem resolução espacial de aproximadamente 1 nm e possuem melhor desempenho em baixas voltagens de aceleração [51].

A grande versatilidade do MEV se dá principalmente pela diversidade de interações que podem vir a ocorrer quando determinado material é bombardeado por um feixe de elétrons com determinada energia. Estas interações podem ser captadas por diferentes detectores podendo então fornecer informações, principalmente, no que diz respeito à composição e topografia do material. A Figura 14a mostra esquematicamente alguns dos sinais que podem ser utilizados em estudos de MEV e a Figura 14b mostra o volume de interação e as regiões nas quais os elétrons devem ser detectados.

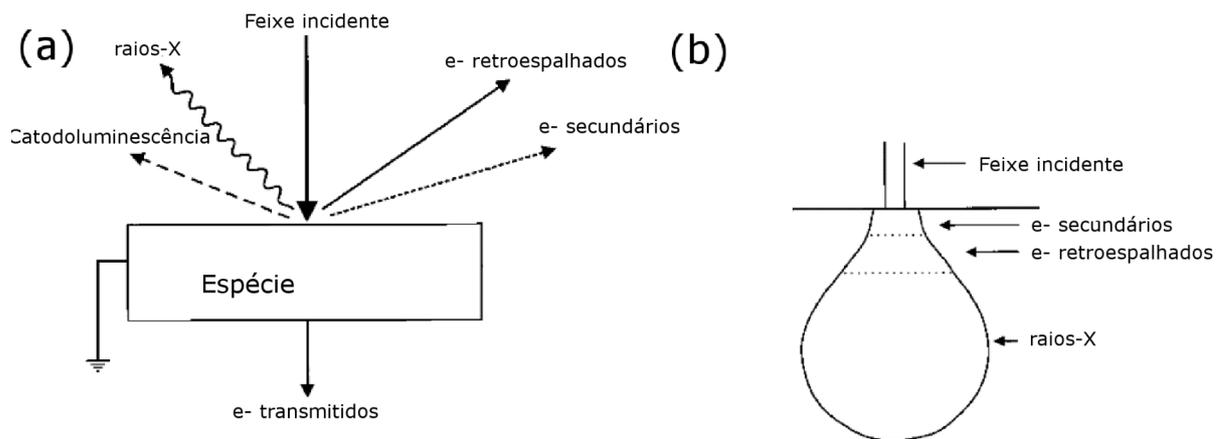


Figura 14: (a) Alguns dos sinais observados com o uso do MEV. (b) O volume de interação e as regiões das quais elétrons secundários, retroespalhados e raios-X devem ser detectados [51].

A Figura 14b ilustra os elétrons incidindo sobre a amostra e as várias interações resultantes e as profundidades nas quais elas são geradas. Tem-se os elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios-X característico, raios-X contínuo e catodoluminescência. Os diferentes tipos de radiação são resultados dos diferentes tipos de espalhamentos. A radiação gerada dentro desse volume de interação só será detectada se escapar da amostra, este escape, por sua vez, depende de características da radiação e da amostra.

Os elétrons retroespalhados compreendem os elétrons espalhados elasticamente cuja trajetória foi desviada em ângulos maiores do que  $90^{\circ}$  com respeito à direção do feixe

incidente. No caso dos elétrons secundários, eles abrangem todos os elétrons com energia inferior a 50 eV e que possibilitam a visualização da topografia da amostra com elevada profundidade de foco. Já os elétrons Auger são característicos dos elementos presentes, visto que são transições eletrônicas que ocorrem em níveis definidos quando um átomo excitado retorna ao seu estado normal perdendo um elétron da sua camada mais externa. O espectro de raios-X resultante da interação do feixe incidente com a amostra é constituído por um componente que permite identificar e quantificar os elementos presentes (raios-X característico) e outro componente responsável pelo “background” em todos os níveis de energia (raios-X contínuo). A catodoluminescência ocorre quando há emissão de fótons com elevados comprimentos de onda em consequência do bombardeamento da amostra pelo feixe de elétrons incidente [50].

Os elétrons retroespalhados são facilmente detectados devido a sua elevada energia, mas difíceis de serem coletados devido a sua alta velocidade, já os elétrons secundários são difíceis de detectar por possuírem energia muito baixa, porém facilmente coletados devido a baixa velocidade. Dentre os possíveis sinais avaliados na MEV o mais considerável é o associado aos elétrons secundários e a maioria dos microscópios eletrônicos de varredura são equipados com detectores apropriados para captá-los, que podem ser detectores cintiladores, detectores de estado sólido ou detectores baseado no uso de lentes [51]. Um detector bastante utilizado é o Everhart-Thornley que consiste em uma fotomultiplicadora com um sistema de cintilação, onde os elétrons atingem o cintilador fazendo com que ocorra a emissão de luz que é transmitida por meio de um tubo e levada para uma fotomultiplicadora que converte os fótons em pulsos de elétrons, que são então amplificados. Vale ressaltar que, elétrons retroespalhados viajando em uma dada direção apropriada, também poderão acertar o cintilador do detector de Everhart-Thornley e portanto também poderão ser detectados, de maneira que o sinal captado pelo detector não é puramente devido aos elétrons secundários, havendo uma pequena porção de componentes retroespalhados.

A microscopia eletrônica de varredura é principalmente utilizada para o estudo de características de superfície ou de topografia dos materiais. Para a obtenção de uma imagem no microscópio eletrônico é necessário que ocorra alguma variação no sinal obtido ao longo de diferentes regiões da amostra e as imagens são obtidas majoritariamente por sinais associados aos elétrons secundários e retroespalhados [49]. Devido a forma do volume de interação e de sua relação com a superfície, a quantidade de elétrons retroespalhados e secundários é menor quando a superfície avaliada está perpendicular ao feixe de elétrons e à medida que a espécie é inclinada, torna-se maior a probabilidade dos elé-

trons serem espalhados para fora do material. A formação da imagem no MEV é obtida de forma sequencial durante o processo de varredura, diferente da imagem obtida de um microscópio óptico ou de transmissão. Além do estudo de topografia, o MEV é bastante utilizado em combinação com a detecção da energia dispersiva por raios-X, de forma que a área de interesse composicional é primeiramente identificada por meio da imagem e por conseguinte a composição da fase é determinada localmente por meio da análise do sinal de raio-X emitido.

As espécies normalmente utilizadas nos experimentos de MEV são do tipo “*bulk*” e o processo de preparação das amostras é bastante simplificado. Em geral, para uma boa visualização, é necessário que a superfície da amostra seja eletricamente condutora [51]. Quando determinado material sofre um bombardeio com elétrons de alta energia, para cada elétron que colide haverá um rendimento associado tanto para os elétrons retroespalhados como para os secundários, de maneira que o rendimento total será a soma das duas quantidades. A maneira como esta quantidade varia com a voltagem de aceleração do microscópio implica que existem somente duas configurações de voltagem de operação do microscópio em que os elétrons deixam a superfície na mesma razão em que colidem com ela. Em diversos materiais estas duas voltagens pertencem a uma faixa de 1-5 keV de energia, o que é muito menor do que a voltagem de operação normal de um microscópio, o que acarreta que durante a operação em condições normais ocorrerá um excedente de elétrons acumulados sobre a superfície do material que ficará carregada negativamente de tal forma que os elétrons incidentes no material passarão a ser repelidos e a imagem formada será distorcida [51].

Em princípio, não há dificuldades em se estudar materiais metálicos com a MEV desde que exista para os elétrons um caminho de condução para o terra, contudo, em materiais que não são condutores como os materiais cerâmicos, polímeros e biológicos, cria-se uma dificuldade, que é contornada revestindo os materiais com uma fina camada condutora que pode ser de carbono, ouro, prata, irídio, etc. Além do fato de não serem condutoras, determinados materiais biológicos e alguns polímeros podem ainda apresentar problemas de degradação devido ao aquecimento do feixe, danos ocasionados pela radiação ou mesmo volatilidade no alto vácuo da câmara do microscópio eletrônico [49]. Nestes casos uma alternativa ao estudo destes sistemas com o MEV, é realizar uma operação do microscópio com uma voltagem adequada utilizando microscópios do tipo FEG, que operam satisfatoriamente na região de 1-5 keV.

### 3.3.2 Análise química no MEV: Energia Dispersiva de raios-X (EDX)

A espectrometria de energia dispersiva de raios-X é uma técnica analítica de análise qualitativa comum e quantitativa complexa, uma vez que as medidas do comprimento de onda ou da energia de cada raio-X característico que é emitido permite identificar quais elementos estão presentes no material (análise qualitativa), e medidas de quantos raios-X de qualquer tipo são emitidos por segundo diz quanto dos elementos estão presentes (análise quantitativa).

Os sistemas de EDX podem ser encontrados isolados ou acoplados a microscópios eletrônicos, sendo este último mais comumente observado. É um método amplamente utilizado quando se procura caracterizar microscopicamente determinado material, do ponto de vista de sua composição química e análise elementar. Os componentes básicos da configuração de um sistema de EDX são; uma fonte, que consiste de um feixe de elétrons, um detector de raios-X, um processador de pulso e um analisador. O fenômeno físico se inicia quando os elétrons do feixe incidente se chocam com um átomo do alvo. Neste impacto, um elétron de uma das camadas internas do átomo é arrancado e ocorre o surgimento de um buraco nesta camada. No intuito de preencher este buraco e fazer com que o átomo retorne ao seu estado fundamental, um elétron de uma das camadas de maior energia salta para a camada interna ocupando a vaga a “priori” criada. Este salto é acompanhado pela emissão de um fóton cuja energia é igual à diferença de energia entre os níveis de origem e destino [52]. Esta energia é liberada sob a forma de radiação eletromagnética na faixa de raios-X. Em linhas gerais, o detector normalmente consiste de um semicondutor (silício ou germânio) que é mantido em uma posição tal que o maior número possível dos raios-X emitidos a partir da amostra cai exatamente em cima dele.

Na Figura 15 é esboçada uma ilustração que mostra a produção de raios-X em nível atômico, desde a interação (I) até o preenchimento da vacância criada (IV). A energia e o comprimento de onda dos raios-X emitidos, no ponto onde o feixe de elétrons incide, são característicos de cada elemento do qual eles são originados. Esta radiação detectada pode ser usada para identificar quais elementos químicos estão presentes na amostra, além de possibilitar a avaliação da concentração de cada elemento identificado. A posição dos picos e a área sobre cada pico estão associadas à energia dos raios-X detectados e à sua concentração, respectivamente. Comparando as energias de pico com as energias de emissão tabeladas para todos os elementos e comparando a área sobre cada pico a um conjunto padrão com concentrações elementares conhecidas, os elementos constituintes da amostra e sua respectiva concentração podem ser determinados.

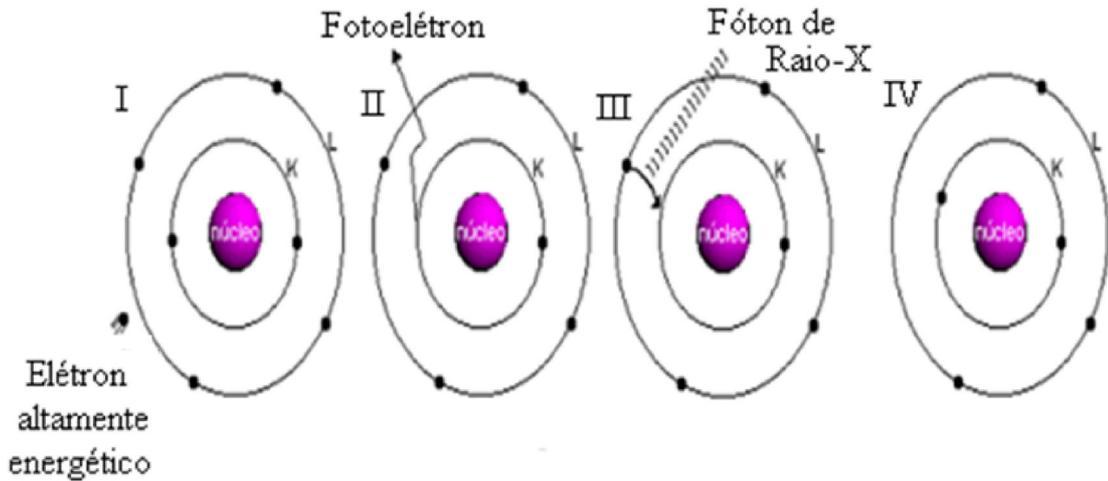


Figura 15: Ilustração mostrando a produção de raios-X em um átomo sendo excitado com elétrons de alta energia [53].

### 3.3.3 “Dual beam” - Modo Feixe de íons focado (FIF)

Outra ferramenta bastante útil e interessante do “Dual beam” é o Feixe de Íons Focado (FIF), do inglês “focused ion beam” (FIB). Este instrumento possui uma multiplicidade de funcionalidades e uma gama de aplicações, não só pelo tipo de seu componente principal, o feixe de íons, como também pela configuração da construção do instrumento. Uma das aplicações do FIF que tem ganhado bastante interesse recentemente é no preparo de amostras para microscopia eletrônica de transmissão e esta foi uma das utilizações desta instrumentação neste trabalho.

Na Figura 16 é ilustrado um diagrama esquemático de um sistema de feixe de íons focado. A montagem de um sistema FIF é em muitos aspectos semelhante aquela já discutida para um sistema MEV, com a principal diferença de que enquanto este último utiliza um feixe de elétrons para a aquisição da imagem, o primeiro utiliza um feixe de íons. A grande maioria destes instrumentos estão equipados com uma fonte de íons de metal líquido (“Liquid metal ion source”-LMIS) em que através da combinação de aquecimento com uma certa tensão de extração, um feixe de íons pode ser obtido. Há ainda neste sistema um conjunto de lentes responsáveis por concentrar e focar os íons de modo a permitir a varredura do feixe sobre uma área delimitada e “*a priori*” selecionada. De uma maneira geral, os principais constituintes do sistema é o detector, uma coluna de íons e uma câmara de amostra. A coluna de íons é montada na parte superior da câmara de amostra e é constituído basicamente por um sistema LMIS, duas lentes eletrostáticas,

um conjunto de placas de supressão do feixe, aberturas, um quadrupolo para controle de direção e um octopolo para controle da deflexão.

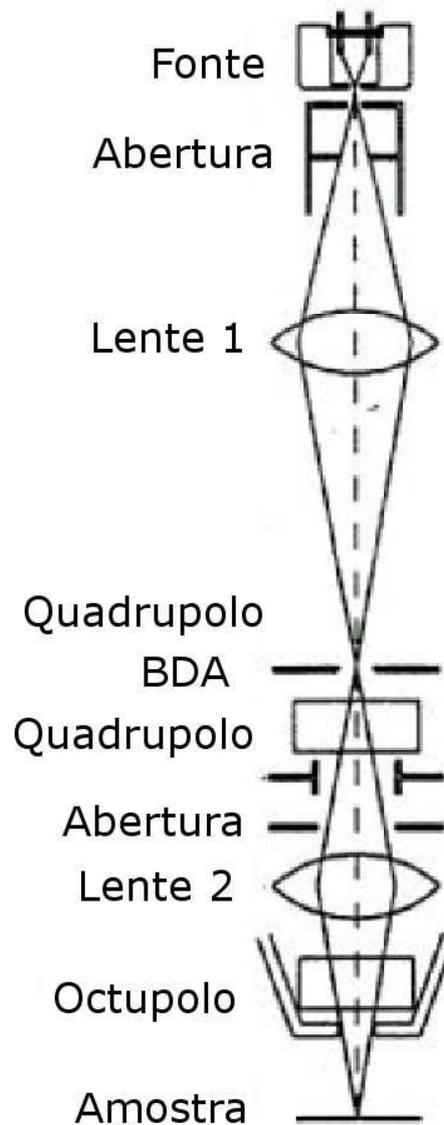


Figura 16: Diagrama esquemático encontrado em muitos sistemas do tipo FIF [54].

Existem vários materiais que podem ser utilizados como fonte de íons, incluindo ouro, cério, índio, bismuto, chumbo, mas em geral, o material mais utilizado é o gálio. As vantagens ao uso comercial dos íons de gálio devem-se ao seu baixo ponto de fusão, baixa pressão de vapor, alto brilho, longa vida útil e alta estabilidade [54]. A aplicação de uma determinada voltagem extrai íons de gálio da fonte e os acelera em direção ao material em análise. O bombardeio dos íons sobre a amostra também gera íons secundários e elétrons secundários, que são detectados de modo a formar uma imagem da área delimitada. Da

Figura 16, o feixe de íons advindo da fonte deve passar primeiramente através de uma abertura e entrar na primeira lente do sistema, ali, um quadrupolo associado a lente 1 deve ir localizado logo abaixo da primeira lente e acima de uma abertura conhecida como BDA (“*Beam Defining Aperture*”) que consiste na abertura de definição do feixe. Este quadrupolo tem o objetivo de ajustar a posição do feixe de modo a fazer passá-lo através do centro da abertura BDA, dali um quadrupolo associado a lente 2 tem a função de alinhar o feixe em relação ao eixo óptico da lente 2 e um octopolo abaixo da lente 2 é o responsável por realizar a varredura e os deslocamentos do feixe na amostra, bem como realizar as correções do astigmatismo [55]. Entre o quadrupolo associado à lente 2 e a segunda lente há um dispositivo descrito como “beam-blanking” constituído por um par de placas que funciona como um simples defletor eletrostático; este dispositivo é muito útil para proteger o material de constante “milling”, termo bastante empregado neste contexto que representa os efeitos abrasivos de íons energéticos que colidem com a superfície e a sequente remoção de átomos do substrato.

A versatilidade deste sistema permite o seu uso em diferentes finalidades, uma delas é a utilização dos íons para realizar a remoção de materiais com elevada precisão espacial, o que abre possibilidades de vastas aplicações como em estudos de seção transversal de locais bem específicos. A remoção de materiais depende de vários parâmetros, principalmente do tempo que o feixe permanece em uma posição particular, conhecido como “*dwell time*” e a área sobreposta quando o feixe se move de uma posição para a seguinte, conhecido como “*overlap*”. Além destes, depende também do fluxo de íons que atingem o alvo, da probabilidade de que o impacto do íon incidente consiga ejetar o átomo do alvo, da re-deposição do material removido e do ângulo de incidência do íon com relação a superfície do material [55].

Outra versatilidade do FIF se dá pela capacidade de utilização de certos gases em conjunto com o feixe de íons. Nesta configuração, é possível realizar deposição de diferentes materiais sobre a amostra em estudo. Basicamente existem dois tipos de deposição, a deposição direta e a química assistida, esta última utiliza reações químicas entre a superfície do substrato e as moléculas adsorvidas sobre a superfície e está baseada na entrega de moléculas de gás para a superfície. Já a deposição direta utiliza íons de baixa energia da fonte. O que acontece é que os íons são bombardeados sobre a superfície da amostra com voltagens de aceleração tão baixas que, em vez de remover o material da superfície estes íons se aderem à ela gerando a deposição [56]. No caso da deposição química assistida é a presença de uma agulha na forma de bico que faz a entrega do gás que transporta o elemento a ser depositado. Vários gases podem ser utilizados para esta finalidade e

vários materiais, como tungstênio, platina, alumínio, carbono, dióxido de silício podem ser depositados [57].

Outra possibilidade ao uso do FIF é com respeito à realização de imagens. Ao longo da varredura o feixe incidente percorre uma posição *a priori* delimitada ao longo de uma série de linhas na horizontal mantendo determinados deslocamentos ao longo da vertical. À medida que este caminho é percorrido na superfície do material, tanto elétrons secundários quanto íons secundários são ejetados e por conseguinte detectados, sendo esta informação armazenada e a imagem é então gerada [54]. O feixe incidente pode penetrar no material apenas algumas dezenas de nanômetros, sendo que esta profundidade de penetração varia de acordo com o material em estudo. Durante o “milling”, o rendimento dos elétrons secundários é muito maior do que o dos íons secundários e por isso o FIF é principalmente usado no modo elétron secundário [55].

### 3.4 Microscopia eletrônica de transmissão convencional (TEM) e de varredura (STEM): Uso do “Titan”

Em geral, um TEM é constituído por um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas que possuem a finalidade de controlar o feixe, ambos localizados no interior de uma coluna mantida sob vácuo. Os instrumentos mais modernos apresentam em torno de cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e algumas aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe. As lentes projetoras têm por finalidade produzir um feixe paralelo e com intensidade de incidência considerável sobre a superfície do material em estudo. Uma vez incidindo o feixe de elétrons sobre o material, estes o atravessam e emergem pela superfície inferior com distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos ali presentes. Neste momento, a lente objetiva forma a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados e as lentes restantes ampliam a imagem ou o padrão de difração obtidos para futura observação na tela de visualização ou mesmo no detector [58]. Alguns microscópios eletrônicos de transmissão possuem detectores de elétrons localizados abaixo da câmera, como por exemplo espectrômetros de perda de energia de elétrons, que dão informações sobre os efeitos que o elétron sofre devido a sua passagem através da amostra. Em alguns casos, permite a obtenção de imagens de energias filtradas e específicas em energia.

Em geral, o canhão de elétrons deve estar localizado no topo do instrumento e a energia do feixe de elétrons que parte dele deve depender da natureza do material em análise e

das informações requeridas. Não é proveitoso utilizar baixas voltagens no caso específico de amostras relativamente grossas ou quando imagens de alta resolução são necessárias. Logo abaixo do canhão de elétrons estão as lentes condensadoras que demagnificam o feixe emitido pelo canhão, de forma a controlar o diâmetro e a posição do feixe no alvo desejado. Além disso, uma abertura deve estar presente entre as lentes condensadoras que serve para controlar o ângulo de convergência do feixe [51]. A câmara que armazena o material em estudo deve ir localizada abaixo da condensadora e a amostra deve ser mantida em uma posição determinada dentro do espaço entre as lentes objetivas, com possibilidades de movimentação de alguns milímetros nas direções transversais e possibilidades de inclinações em alguns ângulos. O que garante esta liberdade de movimento da amostra é o porta-amostras. Normalmente as amostras utilizadas nestes estudos devem ter espessura de 100 a 5000 Å, dependendo do material e da tensão de aceleração utilizada e devem possuir uma superfície polida e limpa dos dois lados [58].

Quando há conveniência a óptica geométrica pode ser utilizada no contexto da microscopia eletrônica, como no caso das discussões sobre magnificações ou condições de foco. No entanto, quando as imagens obtidas pela TEM precisam ser interpretadas, os conceitos de óptica geométrica já não se tornam mais tão praticáveis, pois neste contexto, o que determinará as características associadas às regiões claras e escuras em uma imagem são os possíveis mecanismos de contraste. A abertura da objetiva assume um importante papel na obtenção de muitas imagens de TEM, pois a abertura tem a função de barrar todos os elétrons espalhados, seja elasticamente ou inelasticamente, que não caíam exatamente na região delimitada pela fenda. Considerando uma imagem de TEM obtida de um material suficientemente fino, é natural compreender que se os elétrons incidentes penetram no topo do material e o atravessam surgindo do lado oposto e se uma abertura está centrada sobre o eixo óptico, uma imagem com um “*background*” brilhante poderá ser visto. Este “*background*” é o que dará origem à uma imagem de campo claro e as regiões do material que são mais grossas ou mesmo possuam maior densidade, serão espalhadas mais fortemente e portanto aparecerão mais escuros na imagem, uma vez que serão barradas pela delimitação da abertura. Independente de ser um material amorfo, cristalino ou biológico, este contraste massa-espessura sempre vai estar presente e o que acontece em muitos casos é que outros mecanismos de contraste podem ser sobrepostos à este e muitas vezes devem até ser mais importantes e interessantes para uma análise mais detalhada.

Outras imagens comumente obtidas em microscópios eletrônicos de transmissão são imagens de contraste de fase que surgem sempre que elétrons de fases diferentes atraves-

sam a abertura da objetiva. Um contraste de fase torna-se realmente útil quando dois ou mais feixes difratados passam através da abertura da objetiva e interferem, de modo que cada par de feixes que interfere dará origem a um conjunto de franjas na imagem. As muitas franjas obtidas se interceptam na imagem e dão origem a um padrão de pontos claros e escuros que podem corresponder às colunas de átomos. É importante destacar que em geral não existe uma correspondência direta entre as franjas que aparecem nas imagens e os planos atômicos, pois o contraste nas imagens muda dramaticamente com a espessura do material e com o foco, além também de ser fortemente dependente da resolução do microscópio, o qual está diretamente associado ao coeficiente de aberração esférica das lentes objetivas e com o comprimento de onda dos elétrons. É possível que um material disponibilize imagens de TEM onde um ponto escuro pode corresponder a uma coluna de átomos, a um espaço entre átomos ou mesmo a um par de colunas de átomos [51]. Este fato faz da análise das imagens de TEM muito mais complexa do que as de outras microscopias eletrônicas e por isso muitas imagens não podem ser completamente entendidas, a menos que um estudo comparativo com uma série de imagens calculadas a partir de estruturas prováveis seja realizado.

Vale ressaltar aqui que é possível combinar o princípio de varredura de um sistema MEV com algumas das vantagens de um sistema TEM e esta associação dá surgimento ao STEM (“Scanning Transmission Electron Microscopy”). Neste caso, o feixe deve ser focado em uma região tão pequena quanto possível e este deve varrer o material em estudo à medida que são coletados alguns sinais, como raios-X, elétrons transmitidos, secundários e retroespalhados. Nos microscópios de transmissão mais modernos esta varredura é propiciada pela presença de bobinas de varredura que fazem da instrumentação um sistema TEM/STEM. No caso de uma imagem de TEM com varredura o mesmo efeito já descrito anteriormente pode ser explorado, só que neste caso é utilizado um detector com a forma de um anel que deve fazer a coleta de elétrons espalhados através de ângulos relativamente grandes. Na formação de uma imagem de STEM os átomos com maiores números atômicos aparecerão mais brilhantes e a imagem obtida torna-se uma imagem de contraste Z, que consiste em um modo bastante útil de se obter informações composicionais de estruturas complexas [51]. Vale ressaltar aqui que estas imagens possuem vantagens com relação a imagens de alta resolução de colunas de átomos, pois neste caso a coluna de átomo sempre aparecerá como as regiões mais claras na imagem, e quão mais claro deve aparecer quão maior o número atômico médio dos elementos constituintes. Outra grande vantagem em se utilizar o STEM é pela possibilidade de se ter uma ferramenta potencial para estudos analíticos, pois agora a avaliação se dá de modo pontual sobre a amostra

devido ao feixe no modo varredura.

## 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo é apresentado, inicialmente, o método de preparação das amostras de  $C_n@MWCNT$  e, posteriormente, é realizada uma descrição do aparato instrumental utilizado nas medidas de espectroscopia Raman ambiente e em condições extremas, de estabilidade térmica, de microscopia eletrônica e bombardeamento com íons.

### 4.1 Síntese da amostra $C_n@MWCNT$

No processo de síntese, obteve-se uma pureza de  $\sim 73\%$  de nanotubos de carbono em relação às nanopartículas carbonáceas que também são formadas no processo de síntese do material. Estas nanopartículas carbonáceas são comumente encontradas em amostras de nanotubos de carbono sintetizadas pelo método de descarga por arco [18]. A síntese do  $C_n@MWCNT$  foi realizada pelo método de descarga por arco atmosférico em condições otimizadas. Foi utilizado um anodo de grafite móvel oco de diâmetro externo de 10 mm e diâmetro interno de 4 mm com uma velocidade de 170 mm/min e um catodo de carbono com a forma de uma barra, com diâmetro de 35 mm, possuindo alta resistividade específica (acima de  $4000 \mu\Omega\text{-cm}$ ) com uma taxa de rotação de 155 rpm. O catodo e o anodo foram feitos de grafite puro com uma pureza de 99,99 %. O espaço entre os eletrodos é de cerca de 1 mm. Controlando este espaço, aplicando uma corrente constante de 100 A, voltagem de 20 V e utilizando um gás de argônio a uma taxa de fluxo de 1 l/min ao longo do tubo oco e do catodo de grafite, é possível verificar o depósito de uma fita em espiral sobre a superfície externa do catodo.

Na Figura 17, um diagrama esquemático auxilia na compreensão do processo de síntese da amostra. Por fim, um resfriamento a gás foi utilizado para retirar mais facilmente a fina fita depositada sobre a superfície do catodo, sem modificar a morfologia da mesma. Observou-se que a geometria do sistema de descarga, o tamanho e a forma dos eletrodos e os valores da corrente de descarga influenciam na presença de impurezas carbonáceas e

no tamanho do diâmetro mais interno dos MWCNTs, determinando consideravelmente a qualidade estrutural dos nanotubos [18]. Uma combinação apropriada destes parâmetros permite controlar a síntese do sistema híbrido  $C_n$ @MWCNT aqui estudado. As amostras foram preparadas na Universidade de Shiunshu, Japão pelo professor Y. A. Kim [60].

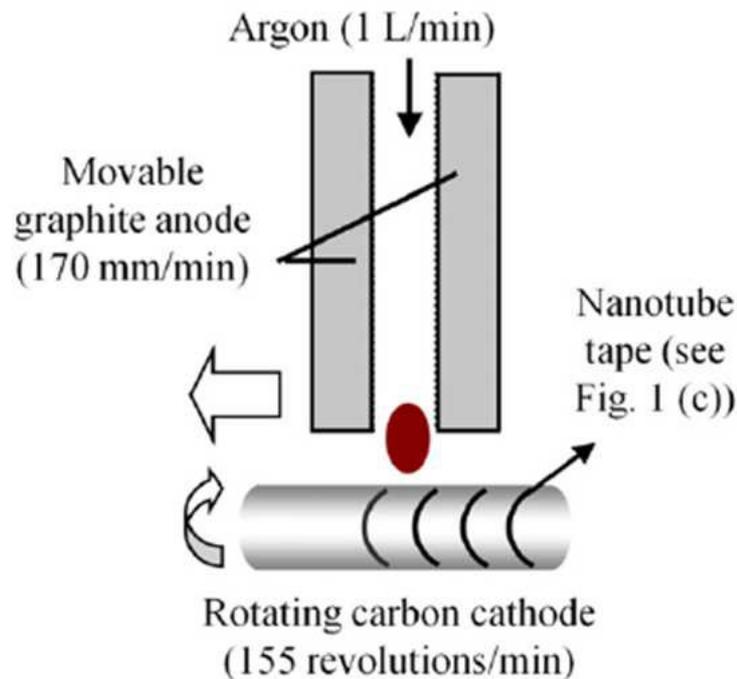


Figura 17: Desenho esquemático do aparato utilizado para produzir os  $C_n$ @MWCNT estudados neste trabalho. Adaptado de [60].

## 4.2 Experimentos de espectroscopia Raman em condições ambiente e extrema

Um dos trabalhos pioneiros nesta área foi o de Venkatesvaran [61] no final dos anos 90 que mostrou que estudos Raman em condições de altas pressões podem fornecer novas informações sobre as propriedades dos nanotubos de carbono, e, desde então, muitos outros trabalhos neste tema foram publicados em diferentes tipos de nanotubos de carbono, tais como: SWCNTs, DWCNTs e MWCNTs [62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74].

Na Figura 18 há uma ilustração do espectrômetro Raman utilizado nos experimentos. É possível explorar o uso desta técnica em condições extremas, tais como em pressões elevadas. Nos estudos realizados neste trabalho, o espectro Raman das amostras foi medido primeiramente a pressão ambiente utilizando diferentes energias de laser 2,54 eV, 2,33 eV,

1,95 eV, 1,57 eV. Para cada comprimento de onda vários espectros foram coletados em diversos pontos aleatórios sobre a amostra, no intuito de verificar a homogeneidade da amostra em relação aos modos associados às cadeias de carbono. Em seguida, para determinada energia, foi realizado um experimento de espectroscopia Raman em função da pressão.

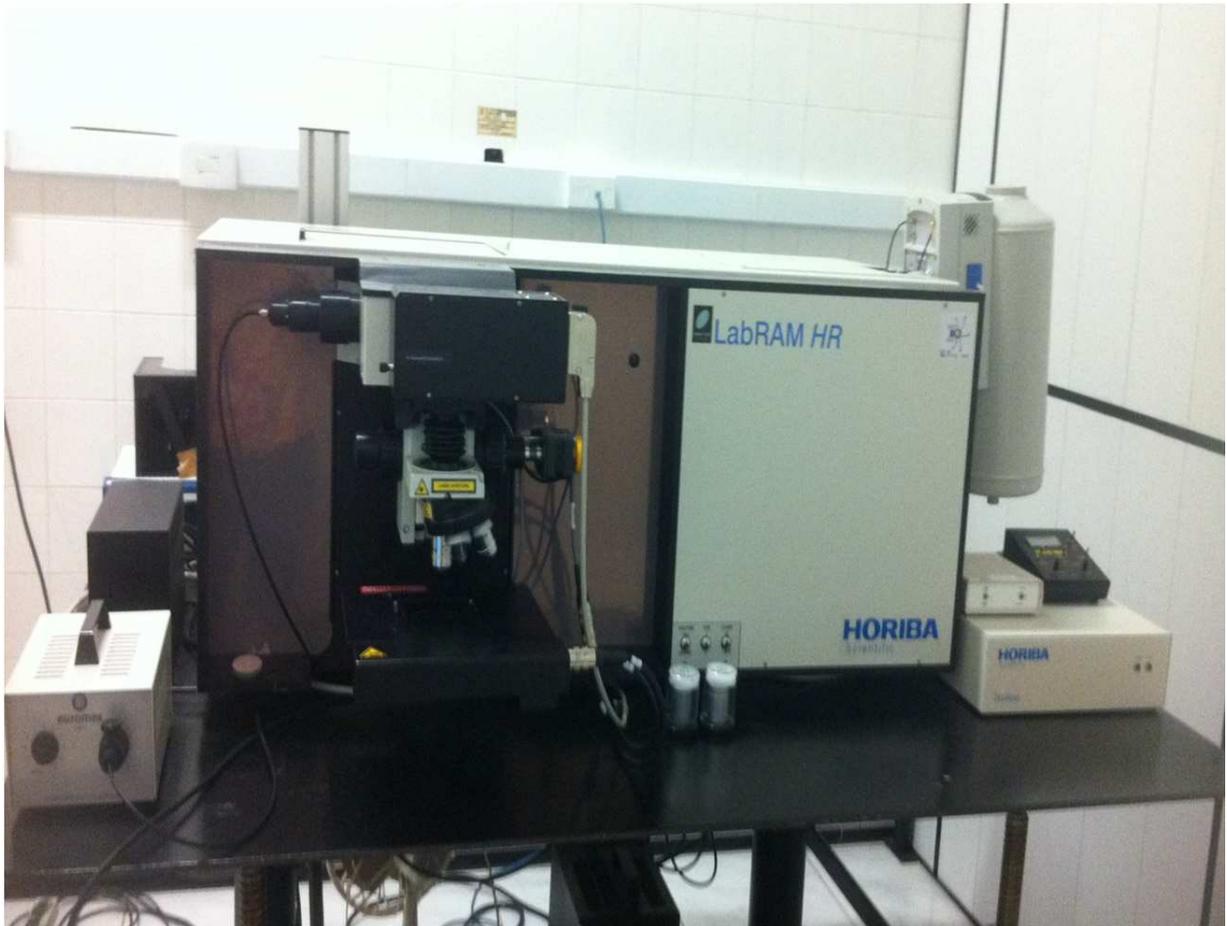


Figura 18: Equipamento utilizado para a aquisição dos espectros Raman.

Para as medidas Raman foi utilizado um espectrômetro modelo LabRAM HR Evolution da Jobin Yvon. As medidas a temperatura e pressão ambiente foram realizadas com a lente de 100x e abertura numérica de  $NA = 0,90$ , potência de 0,5 mW e 3 acumulações de 30s. Para as medidas em altas pressões foi utilizado uma lente de 20x e abertura numérica de  $NA = 0,35$ , potência de 2 mW e 3 acumulações de 90 s. Neste último caso foi utilizada uma bigorna de diamante (DAC) na faixa de pressão de 0-10 GPa como descrito na Figura 19. A junta de vedação utilizada para a montagem da célula é constituída por uma gaxeta com uma espessura de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ . A amostra a ser analisada é depositada em um furo localizado nesta gaxeta.

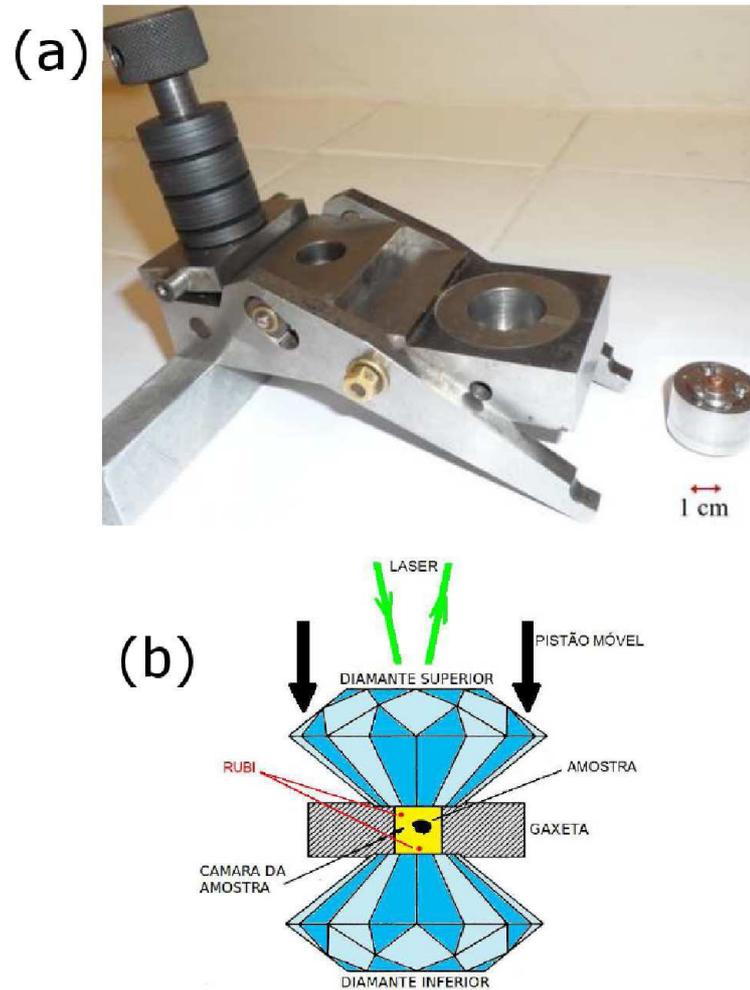


Figura 19: Célula utilizada no experimento de espectroscopia Raman em função da pressão (a) e ilustração das partes que a compõe (b) [62].

O carregamento da célula é feito utilizando um pequeno pedaço de amostra, alguns pedaços de rubi e um fluido transmissor de pressão, neste caso foi utilizado o óleo mineral Nujol. A fim de determinar a pressão no interior da célula, utilizou-se a técnica de luminescência do rubi, que é baseada no fato de que as duas linhas de emissão do rubi se movem linearmente em função da pressão hidrostática. É possível determinar o valor da pressão (em unidades de GPa) dentro da célula, utilizando a expressão

$$P = \frac{\omega_{Ri} - \omega_{Ri}^0}{7,535} \quad (4.1)$$

onde  $\omega_{Ri}$  é o número de onda para qualquer uma das duas linhas do rubi (unidades de  $cm^{-1}$  em relação à linha de laser),  $P$  é a pressão (em unidades de GPa), e  $\omega_{Ri}^0$  é o número de onda da respectiva linha à pressão ambiente.

### 4.3 Experimentos de estabilidade térmica; TGA, “ex-situ” e “in-situ”

Para as medidas de análise termogravimétrica realizadas neste trabalho, utilizou-se o equipamento TGA/DCS 1 da Mettler Toledo, cadinhos de alumina de  $70 \mu\text{L}$  e os experimentos foram realizados em fluxo de ar sintético a  $50 \text{ mL/min}$  de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . As medidas foram realizadas no laboratório de análises térmicas do INMETRO-RJ no campus de Xerém. Na Figura 20 mostramos o tipo de equipamento de análise térmica utilizado neste trabalho.



Figura 20: Ilustração do equipamento utilizado para a realização das medidas de TGA [45].

Utilizou-se um forno do tipo Mufla para a realização de ciclos de aquecimento sobre a amostra de  $C_n@MWCNT$ . Foram utilizadas taxas de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , utilizando um patamar de meia hora e variando a temperatura de modo a obter amostras tratadas a temperaturas de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  -  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estas amostras, tratadas termicamente, tiveram seus espectros Raman avaliados utilizando um laser com energia  $1,96 \text{ eV}$  e o es-

pectrômetro LabRAM HR Evolution da Jobin Yvon, com uma lente de 100x ( $NA=0,90$ ), potência em torno de 0,5 mW, realizando 3 acumulações de 60 s para cada espectro coletado. Na Figura 21 há uma ilustração do forno utilizado nesse experimento “ex-situ”.



Figura 21: Forno Mufla utilizado nos experimentos mostrando a parte de fora (a) e de dentro (b) do forno.

Outro experimento foi realizado avaliando os espectros Raman “in-situ”. Para isso foi utilizado um forno de fabricação própria ilustrado na Figura 22. Neste forno, o aquecimento é gerado por meio de uma resistência e controlado por meio de um visor digital. A temperatura do forno foi ajustada e os espectros Raman foram coletados “in-situ” no exato momento em que o visor identificou a temperatura de equilíbrio desejada. Foi avaliada a faixa de temperatura de 50 °C até 650 °C com uma taxa de aquecimento 50 °C. Não foi possível continuar o aquecimento acima de 650 °C por limitações do forno. A cada temperatura selecionada os espectros Raman foram coletados utilizando uma lente de 20x, uma potência em torno de 2mW, sendo realizadas 3 acumulações de 120 s para cada ponto avaliado.

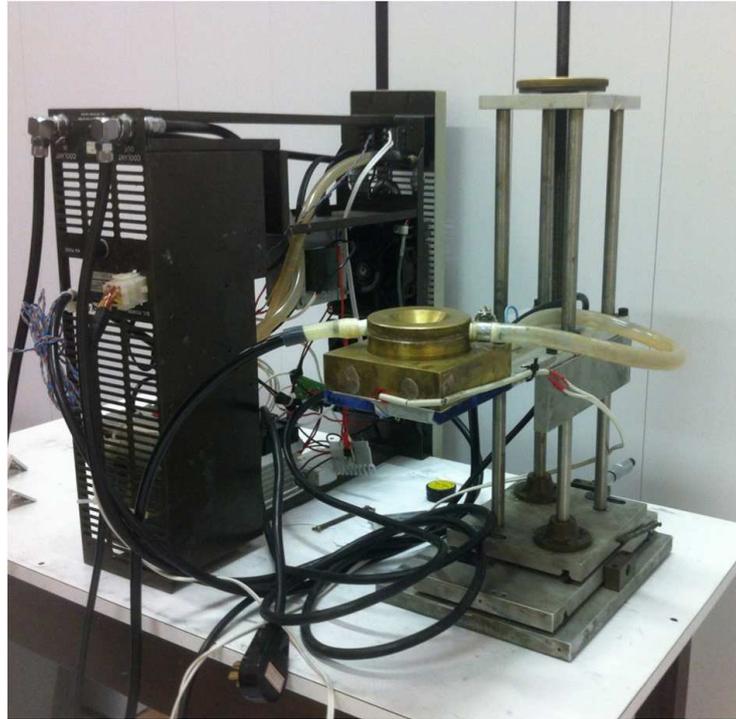


Figura 22: Forno adaptado utilizado nos experimentos de estabilidade térmica “in-situ”.

#### 4.4 Utilização do Dual Beam para a realização das medidas de MEV e para o bombardeio com o FIF

As imagens de MEV foram especialmente importantes para auxiliar a preparação da amostra para o TEM utilizando o FIF e para auxiliar nas delimitações das regiões estudadas pelo bombardeio da amostra com o FIF. A amostra foi dispersa em álcool isopropílico da Merck (99,97%) e uma pequena alíquota foi depositada sobre um pequeno pedaço de Silício limpo, que por sua vez foi levado à câmara do microscópio onde as imagens de MEV puderam ser então realizadas.

Diferentes doses de bombardeamento sobre a amostra de  $C_n@MWCNT$  foram utilizadas:  $10^{10}$ ,  $10^{11}$ ,  $10^{12}$ ,  $5 \times 10^{12}$ ,  $10^{13}$ ,  $5 \times 10^{13}$ ,  $10^{14}$ ,  $5 \times 10^{14}$  e  $10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. Nove regiões distintas com o  $C_n@MWCNT$  disperso foram delimitadas com o auxílio do modo MEV e em seguida foram bombardeadas com o feixe de íons de  $Ga^+$  por “dwell times” de  $3 \times 10^{-7}$ ,  $2 \times 10^{-7}$ ,  $2 \times 10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ ,  $3,5 \times 10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $3,5 \times 10^{-5}$  e  $2 \times 10^{-5}$  s, respectivo às doses descritas acima. A análise do resultado do bombardeio foi realizado por meio da espectroscopia Raman.

Para o trabalho descrito aqui, o equipamento utilizado foi o Dual beam Helios Nanolab 650 da FEI company e as medidas foram realizadas no laboratório de microscopia do INMETRO-RJ em Xerém. Na Figura 23 é esboçada uma ilustração de um modelo de

Dual beam, semelhante ao utilizado neste trabalho.



Figura 23: Equipamento Dual Beam Helios NanoLab da empresa FEI, este equipamento é constituído por um sistema acoplado de MEV e FIF [48].

## 4.5 Utilização do Titan para a realização de medidas de TEM

Para a realização das medidas de TEM/STEM descritas neste trabalho, utilizou-se o microscópio eletrônico de transmissão modelo Titan da FEI company e os experimentos foram realizados no laboratório de microscopia (Labmi) do INMETRO-RJ, em Xerém. As medidas foram realizadas com uma tensão de operação de 80kV e foram obtidas imagens de TEM e STEM. Na Figura 24 é ilustrado o TEM utilizado nos nossos experimentos. Para o TEM convencional, a preparação da amostra consistiu na dispersão de um pequeno pedaço da amostra de  $C_n$ @MWCNT em álcool isopropílico com um ultrassom de banho. Uma pequena alíquota desta dispersão foi depositada sobre a grade de TEM em um “*grid*” do tipo Holey Carbon e então foi possível identificar pelas imagens alguns nanotubos isolados ao longo da grade. Para tentar solucionar problemas que possam ser advindos do contraste

de fase, foi utilizado o modo STEM com o detector HAADF. Nas condições utilizadas, comprimento de câmera de 380mm - Anular Dark Field (ADF), o contraste pode ser originado por diferenças de espessura, massa atômica e difração (direção cristalográfica). Para as medidas de STEM foi preparada uma amostra utilizando o equipamento FIF a partir de um aglomerado de  $C_n@MWCNTs$ .



Figura 24: Ilustração de um dos mais modernos equipamentos TEM que utilizamos para a obtenção das imagens de transmissão descritas nesta tese [59].

## 5 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA $C_N@MWCNT$

Neste capítulo serão descritos os resultados obtidos a partir de experimentos de espectroscopia e microscopia realizados em cadeias lineares de carbono encapsuladas por nanotubos de carbono de paredes múltiplas ( $C_n@MWCNT$ ).

### 5.1 Análise por Espectroscopia Raman em condições ambientes

Estudamos o sistema utilizando diferentes técnicas experimentais sendo que a principal, foi a espectroscopia Raman ressonante. O espectro Raman do sistema  $C_n@MWCNT$  excitado com energia de laser 1,96 eV ( $\lambda = 633\text{nm}$ ) é mostrado na Figura 25. Foram realizadas medidas em diversos pontos da amostra e na maior parte das regiões analisadas, observou-se uma banda intensa em torno de  $1850\text{ cm}^{-1}$ , além dos picos característicos e bem conhecidos dos nanotubos de carbono, que são as bandas D, G e 2D (ou  $G'$ ) e RBM. A banda D é um indicativo da presença de defeitos nos nanotubos de carbono, de impurezas carbonáceas com ligações  $sp^3$  ou ligações quebradas  $sp^2$  sobre as paredes dos tubos. A presença deste modo indica que os nanotubos apresentam desordem cristalina. A banda G indica a natureza gráfitica da amostra e a banda 2D (ou  $G'$ ) é atribuída a um processo de espalhamento inelástico de segunda ordem envolvendo dois fônons e, a intensidade bem definida desse modo indica que os nanotubos apresentam um empilhamento de camadas bem ordenado. A razão entre a intensidade das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) fornece informação sobre a ordem gráfitica dos materiais de carbono  $sp^2$  sintetizados; quanto menor esta razão, melhor a ordem estrutural. Esta banda depende da energia do laser e quando a banda D é muito menos intensa comparada com a banda G, isso revela que a amostra tem alta cristalinidade. Na amostra  $C_n@MWCNT$ , uma banda centrada em torno de  $1850\text{ cm}^{-1}$  é claramente visível e é bem conhecido que os cristais de grafite

usuais não possuem picos Raman nessa região de frequência, portanto, ela não pode estar associada aos nanotubos de carbono ou a qualquer outra forma de carbono com hibridização  $sp^2$  ou  $sp^3$  [18]. Devido a alta intensidade, ela também não pode ser atribuída a uma combinação dos modos RBM e modos tangenciais [75] observados em nanotubos, principalmente naqueles de paredes simples. Portanto, esse pico em  $1850\text{ cm}^{-1}$  não pode ser atribuído aos MWCNTs, mas deve estar relacionado à presença de cadeias lineares de carbono, ou seja, carbono com hibridização  $sp$ , que chamamos nesse trabalho de  $C_n$ .

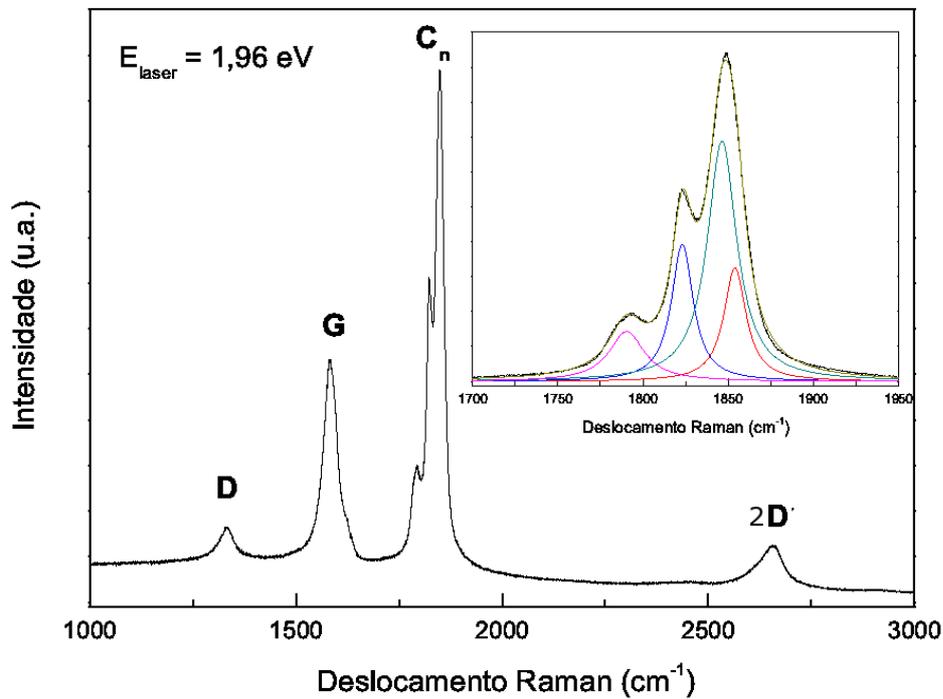


Figura 25: Espectro Raman da amostra  $C_n$ @MWCNT obtido com a energia do laser de excitação de 1,96 eV.

Note que de acordo com a Figura 25 o modo da cadeia é mais intenso que a banda G dos MWCNTs e este comportamento foi observado como uma resposta média do sistema com relação aos espectros coletados. Para o espectro adquirido com a energia específica de 1,96 eV descrito na Figura 25, uma análise de perfil de linha utilizando funções Lorentzianas mostram que a banda é formada pela convolução de 4 picos em torno de  $1790\text{ cm}^{-1}$ ,  $1823\text{ cm}^{-1}$ ,  $1846\text{ cm}^{-1}$ ,  $1854\text{ cm}^{-1}$ . Estas posições não são exatamente fixas e na amostra há uma grande distribuição de perfis de intensidade e posição, mas um fato observado foi que as frequências pertencem sempre a uma faixa espectral em torno de  $1850\text{ cm}^{-1}$ .

Outras energias de excitação foram utilizadas [2,54 eV, 2,33 eV e 1,58 eV] com o intuito de acessar qualitativamente o comportamento ressonante das cadeias  $C_n$ . Como pode ser visto na Figura 26, o perfil da banda e a posição da frequência mudam com a energia de excitação do laser.

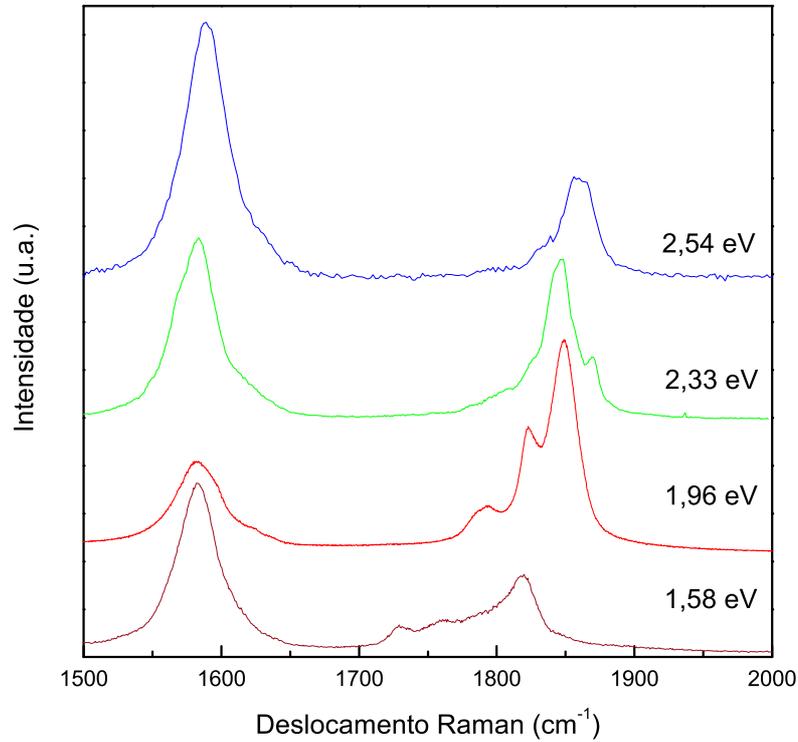


Figura 26: Espectros Raman da amostra  $C_n@MWCNT$  obtidos usando diferentes energias de excitação: 2,54 eV, 2,33 eV, 1,58 eV e 1,96 eV.

É importante ressaltar aqui que estes espectros representam uma resposta média do sistema  $C_n@MWCNT$ , pois uma análise detalhada realizada ao longo da amostra ilustra que existem pontos onde o pico em  $1850\text{ cm}^{-1}$  não se apresenta tão intenso como na Figura 26 e ainda, existem pontos onde este pico simplesmente não é observado. Este resultado mostra que as cadeias não estão presentes em todos os nanotubos da amostra. Além disso, a Figura 26 sugere que o tamanho das cadeias afeta diretamente as vibrações dos átomos de carbono da cadeia linear de carbono e cada energia de laser pode acessar grupos específicos de cadeias que vibram em determinados valores de frequência. A dependência entre o tamanho  $L$  ou o número de átomos de carbono da cadeia e a energia do laser de excitação já é estabelecida na literatura [22], sendo a dependência da forma  $E_{laser} \propto \sim 1/L$  [92]. Tendo em vista este fato e o resultado experimental mostrado na Figura 26 verificamos que cadeias curtas possuem um *gap* maior e a ligação C-C é mais forte (frequência maior), enquanto que cadeias longas possuem um *gap* menor e a ligação C-C é mais fraca (frequência menor). Objetivando explorar a resposta do sistema em uma

faixa de energia maior, foram realizadas medidas utilizando diferentes linhas de laser, no intuito de construir a janela ressonante das cadeias de carbono. Foram feitas medidas utilizando um laser de Ar-Kr com excitações em 1,91 eV, 2,18 eV, 2,33 eV, 2,38 eV, 2,41 eV, 2,47 eV, 2,50 eV, 2,54 eV e 2,60 eV, e um laser de corante com variação contínua na faixa de 2 eV a 2,21 eV. Os resultados permitiram construir o perfil da janela ressonante da banda em  $1850\text{ cm}^{-1}$  associada às cadeias de carbono como mostra a Figura 27(a) e (b). Os espectros foram normalizados pela intensidade da banda G.

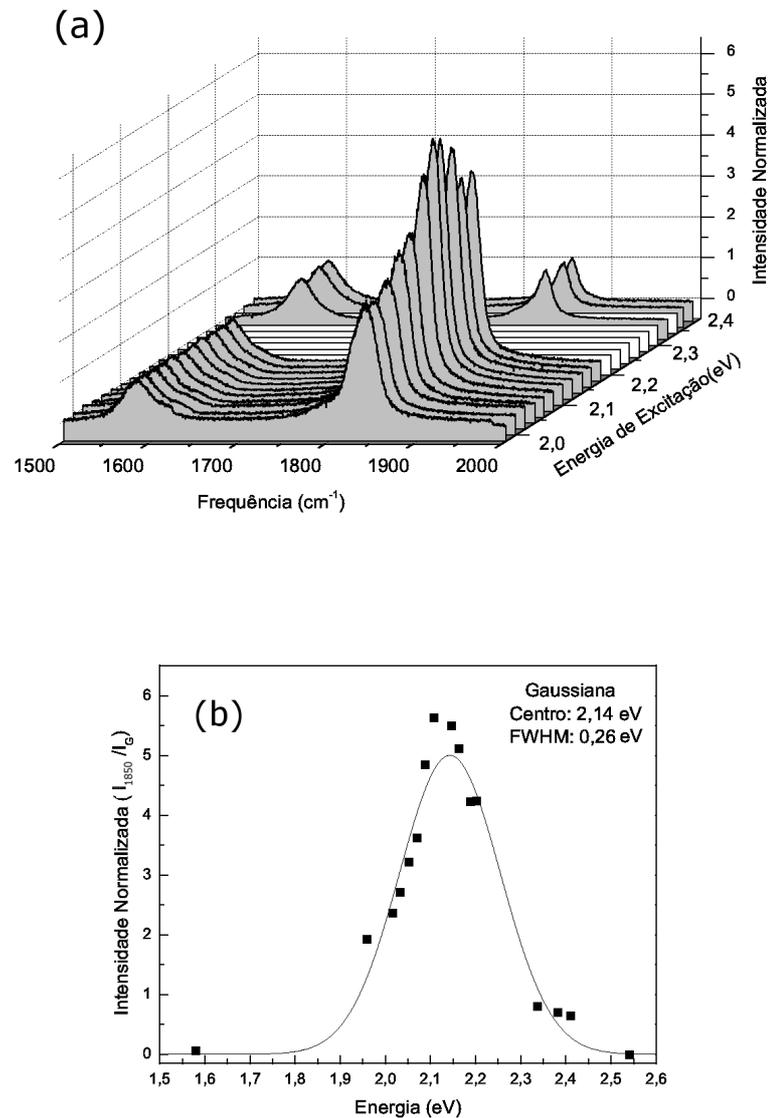


Figura 27: (a) Espectros Raman coletados usando diferentes energias de laser para excitação. (b) Janela de ressonância da banda da cadeia, obtida através da intensidade relativa de pico da banda da cadeia em relação à banda G ( $I_{cadeia}/I_G$ ).

Como vimos na Figura 26 há uma mudança na posição da frequência para uma dada energia de excitação. Sugerimos que este fato está associado à possibilidade de acessar

diferentes grupos de cadeias de tamanhos diferentes, dada a escolha do laser. A partir dos dados mostrados na Figura 27(a) podemos traçar uma curva onde a frequência da banda da cadeia apresenta uma dispersão com o comprimento de onda de excitação como mostra a Figura 28. Entre 2,0 e 2,2 eV, as variações nos valores de frequência não são muito acentuadas, mas quando levamos em conta os valores extremos, constatamos que de fato há uma mudança considerável. Verificamos que para maiores comprimentos de onda (menores energias) menores valores de frequência são detectados no espectro e podemos concluir que as diferentes frequências estão associadas às cadeias com números de átomos diferentes e diferentes tamanhos de cadeias teriam ressonâncias em energias diferentes.

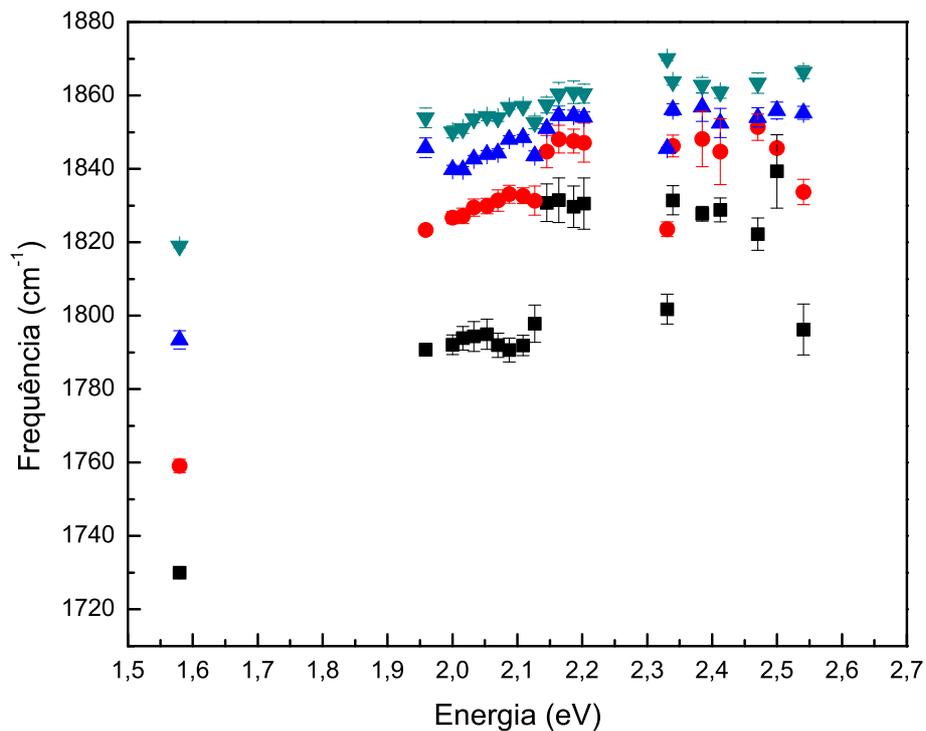


Figura 28: Relação entre as frequências dos quatro modos da cadeia com a energia do laser.

Verificamos outras regiões do espectro para um determinado valor de energia de excitação. O comprimento de onda escolhido para isto foi o 633 nm e a Figura 29 mostra o espectro Raman incluindo a região de baixa frequência (detalhe), onde podemos notar que alguns picos são observados na região de 200-500  $\text{cm}^{-1}$ . Os modos RBM são gerados quando todos os átomos de carbono se movem em fase na direção radial criando

uma vibração semelhante à respiração do tubo por inteiro. Em geral, esta característica é normalmente observada em nanotubos do tipo SWCNTs, DWCNTs e TWCNTs [80] e em MWCNTs purificados [26] com pequenos diâmetros internos. A presença das muitas camadas amortecem as vibrações diminuindo suas intensidades. Na década de 90, muitos experimentos Raman foram realizados em MWCNTs sintetizados pelo método de descarga por arco [76] e por deposição química de vapor (CVD) [77]. Nos espectros Raman relatados neste período nenhum RBM tinha sido encontrado, exceto o relato de Jantoljak [78]. Os MWCNTs obtidos neste período possuíam diâmetro interno muito grande quando comparado ao dos SWCNTs e isso impossibilitava o sucesso em observar o RBM dos MWCNTs.

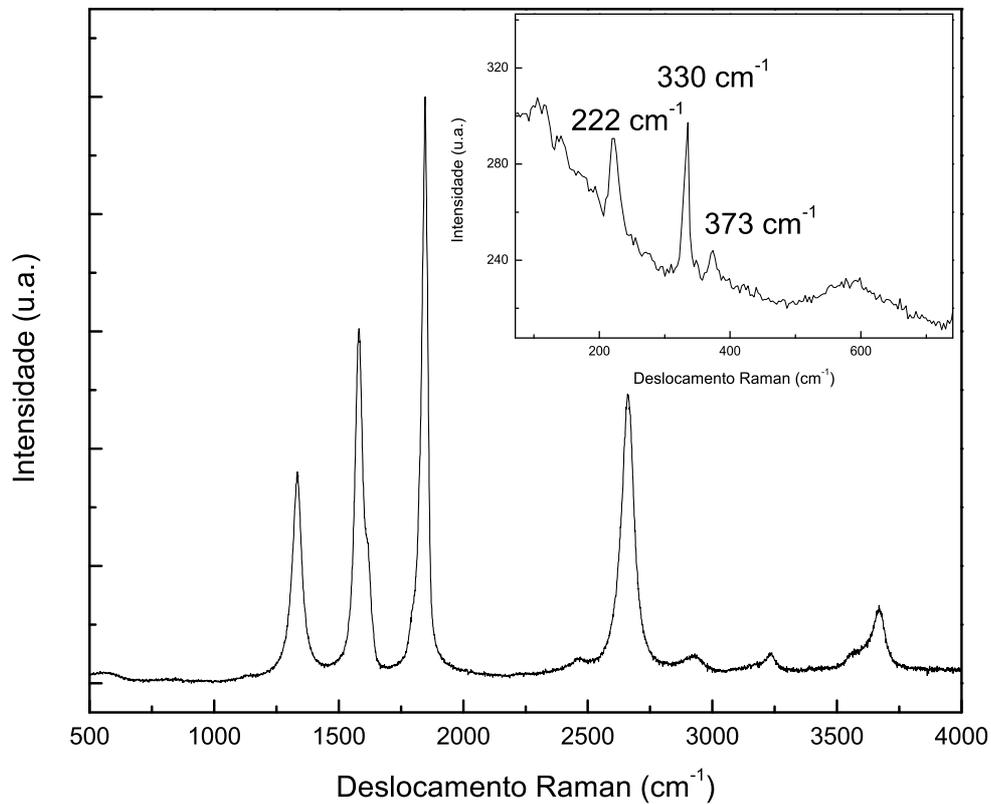


Figura 29: Espectro Raman adquirido com energia 1,96 eV incluindo a região de alta frequência (3000-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) e uma ampliação da região de baixa frequência mostrando os modos RBMs dos MWCNTs.

A descrição de modos RBM para MWCNTs semelhante ao já descrito para SWCNTs é descrita na referência [26] e há neste trabalho uma discussão de que os modos Raman ativos encontrados em baixa frequência são modos RBM originados do tubo mais interno do MWCNT. Estes tubos por sua vez possuem diâmetro mais interno muito pequeno e são os únicos que tem uma intensidade Raman considerável. De acordo com a referên-

cia [79], o número de onda das vibrações RBM para os nanotubos de paredes múltiplas sofrem um deslocamento pra cima (“up-shift”) em torno de  $\sim 5\%$  com relação ao modo RBM associado aos SWCNTs, devido a interação entre as camadas. O menor nanotubo de carbono observado, até agora, para o RBM de MWCNTs corresponde a um número de onda em torno de  $570\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a um tubo com diâmetro em torno de  $0,4\text{ nm}$  [26].

No detalhe da Figura 29 observamos a presença de um pico largo em torno de  $600\text{ cm}^{-1}$  que deve estar relacionado com o pico em  $1850\text{ cm}^{-1}$ , uma vez que este pico foi detectado somente quando a banda em  $1850\text{ cm}^{-1}$  foi observada. Resultado semelhante verificando a presença dos modos em  $600\text{ cm}^{-1}$  e  $1850\text{ cm}^{-1}$  foi descrito na referência [75], mas não foram realizadas ali identificações destes modos observados em  $600\text{ cm}^{-1}$ , foi discutida apenas a presença destes em função da variação de alguns parâmetros experimentais. Observamos também na região de  $3000\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  da Figura 29 a presença de um pico em torno de  $3670\text{ cm}^{-1}$ . Tendo em vista a discussão anterior, acreditamos que este modo pode ser atribuído à vibração do segundo harmônico associado com o pico em  $1850\text{ cm}^{-1}$ . Estes resultados sugerem que de fato a banda Raman que observamos em torno de  $1850\text{ cm}^{-1}$  resulta de vibrações da rede associadas com cadeias de carbono com hibridização *sp* que estão encapsuladas nos MWCNTs.

Estudos descritos na literatura mostram que o diâmetro de nanotubos de carbono SWCNTs isolados é inversamente proporcional à frequência  $\omega_{RBM}$  [81] pela relação  $d = \frac{223,75}{\omega_{RBM}}$ , sendo  $d$  o diâmetro de um SWCNT isolado (em nanômetros) e  $\omega_{RBM}$  a frequência RBM (em  $\text{cm}^{-1}$ ) [26]. Quando SWCNTs estão dispostos em uma estrutura formando agregados, suas frequências RBM aumentam de 5-10% em comparação com os SWCNTs isolados por causa de interações de van der Waals entre os nanotubos nos feixes [82]. Utilizando a relação entre o diâmetro do SWCNT isolado e a frequência RBM e levando em conta o “up-shift” de  $\sim 5\%$ , podemos determinar o diâmetro dos tubos [26] a partir dos valores RBM obtidos e descritos na Figura 29. Portanto, as frequências em torno de  $222\text{ cm}^{-1}$ ,  $330\text{ cm}^{-1}$  e  $373\text{ cm}^{-1}$  estão diretamente relacionados aos tubos com diâmetros em torno de  $1,05\text{ nm}$ ,  $0,71\text{ nm}$  e  $0,63\text{ nm}$ . Como já discutido anteriormente, as cadeias não estão presentes em todas as regiões da amostra e este fato experimental observado é um indicativo da não homogeneidade da amostra, comparando regiões com e sem cadeia temos a Figura 30. A curva em preto (com cadeia) mostra os 3 modos RBM associados, como vimos, aos diâmetros  $1,05\text{ nm}$ ,  $0,71\text{ nm}$  e  $0,63\text{ nm}$ , e a curva vermelha (sem cadeia) apresenta apenas um modo RBM associado com o diâmetro de  $1,05\text{ nm}$ . Este resultado se apresenta como uma resposta média do sistema obtido a partir de 10 medidas realizadas

em regiões com amostra e 10 medidas realizadas em regiões sem amostra. Deste resultado, sugerimos que temos um indicativo de que as cadeias de carbono somente estão presentes quando temos o nanotubo mais interno com um diâmetro pequeno, da ordem de 0,7 nm. Este diâmetro do tubo mais interno seria então o espaço apropriado para a formação da cadeia de carbono.

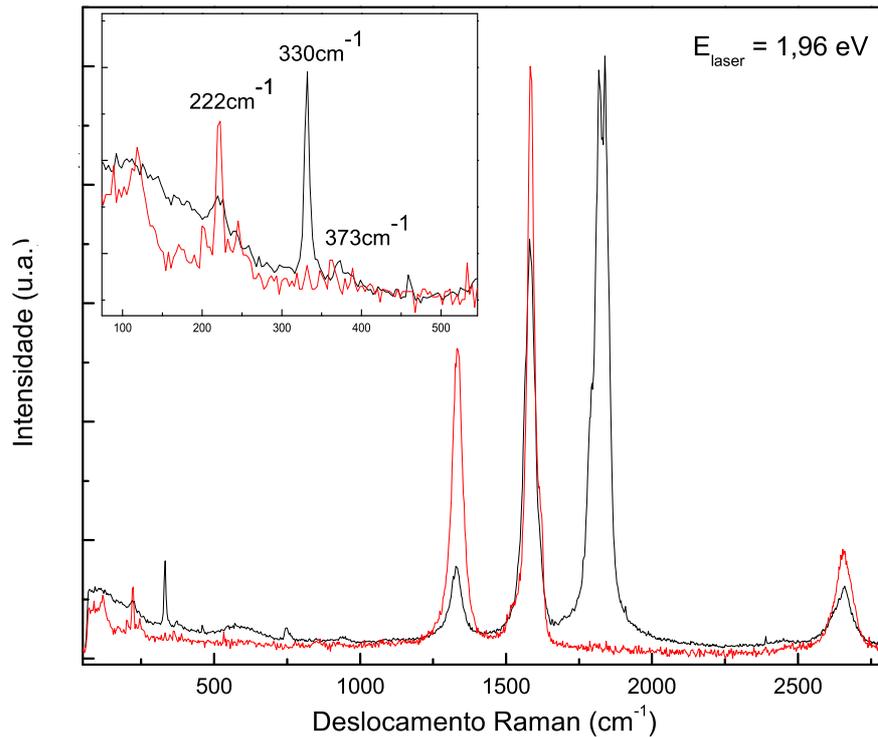


Figura 30: Espectro Raman ressonante à temperatura ambiente da amostra  $C_n@MWCNT$  com energia do laser de 1,96 eV. O espectro foi acumulado em uma região com (preto) e sem (vermelho) cadeia. A inserção mostra a região do RBM.

## 5.2 Estabilidade térmica do sistema $C_n@MWCNT$

Estudamos o comportamento das cadeias em função da temperatura objetivando compreender o quão estável elas podem se apresentar do ponto de vista de estabilidade térmica. Foram avaliados espectros Raman de maneira “ex-situ” e “in-situ”; no primeiro caso realizou-se um aquecimento deste material em diferentes valores de temperatura utilizando um forno do tipo mufla e os espectros das amostras tratadas termicamente foram então coletados, já no segundo caso utilizamos um forno adaptado para o aquecimento e para cada valor de aquecimento os espectros foram diretamente coletados no interior do

aparato utilizado para o aquecimento. Além disso, como um experimento comparativo e com o intuito de obter maior controle sobre a atmosfera do meio reativo, medidas de análise termogravimétrica em fluxo de ar também foram realizadas.

### 5.2.1 Medidas Raman “ex-situ” e “in-situ”

Inicialmente, utilizou-se um forno mufla para tratar termicamente as cadeias de carbono encapsuladas pelos nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Os resultados associados a este experimento podem fornecer evidências se as cadeias de carbono estão inseridas no núcleo mais interno dos nanotubos de carbono ou se estão situadas entre as camadas dos nanotubos de carbono. A Figura 31 ilustra os espectros Raman adquiridos (“ex situ”) das amostras tratadas em diferentes temperaturas.

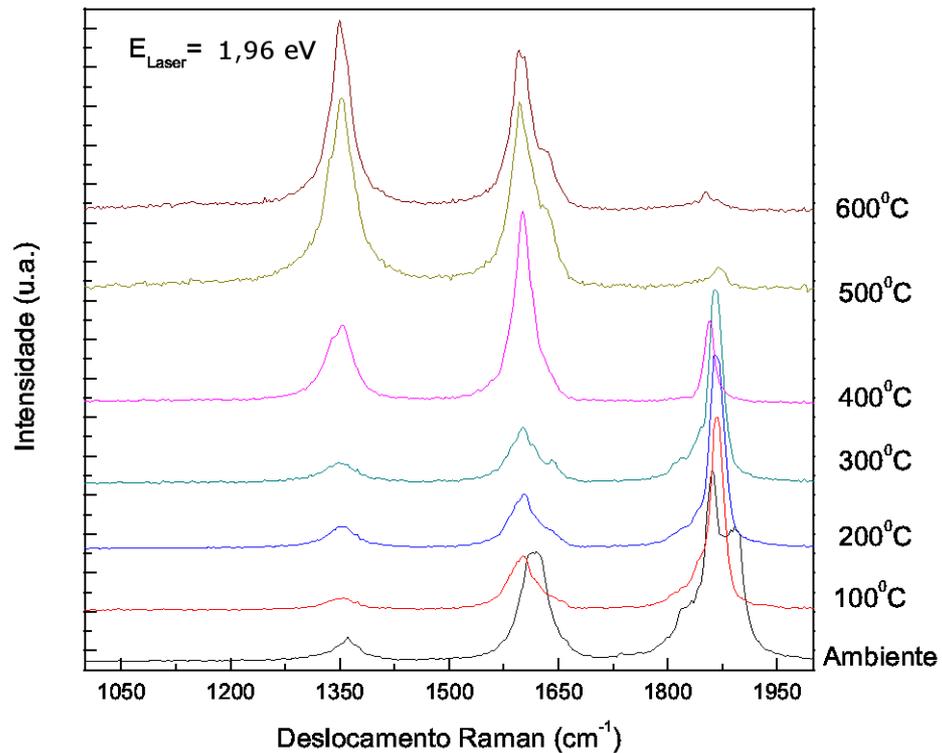


Figura 31: Espectros Raman “ex situ” obtidos em diferentes valores de temperatura.

Neste experimento foi possível observar que o sinal das cadeias (vibração em torno de  $1850\text{ cm}^{-1}$ ) permanece sendo observado mesmo quando o nível de degradação dos nanotubos se apresenta muito alto. Na temperatura de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  a intensidade da banda D é bem maior do que a da banda G, indicando que o MWCNT sofreu um considerável aumento do grau de defeitos devido à elevada temperatura do processo de aquecimento. Mesmo para o maior valor de temperatura do experimento é possível observar o pico em torno de  $1850\text{ cm}^{-1}$  associado às cadeias, de forma que este resultado é um indicativo de

que as cadeias lineares de carbono estão mesmo no interior dos nanotubos, blindadas em relação ao meio externo. Se as cadeias estivessem entre as camadas dos nanotubos, em uma temperatura bem menor do que  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  já não seria mais possível detectar o sinal destas. Este experimento aponta para a boa estabilidade térmica do sistema  $C_n\text{@MWCNT}$ , no entanto, os resultados advindos deste experimento não podem ser conclusivos pois durante as medidas foi observado um alto grau de inhomogeneidade nas amostras que passaram pelo tratamento térmico a temperaturas superiores a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Desta maneira, este resultado pode ser considerado apenas como um indicativo e não como uma resposta global do sistema. Como um estudo complementar ao anterior, utilizamos um forno de aquecimento adaptado à instrumentação utilizada para a aquisição dos espectros Raman e realizamos a coleta dos espectros de maneira “in situ”. A Figura 32 ilustra as aquisições coletadas e os resultados apresentados neste caso apresentam total correspondência com os anteriormente descritos para o tratamento “ex situ”. Neste experimento o ponto de onde os espectros foram coletados foi mantido fixo na tentativa de diminuir o efeito da inhomogeneidade detectada e discutida acima.

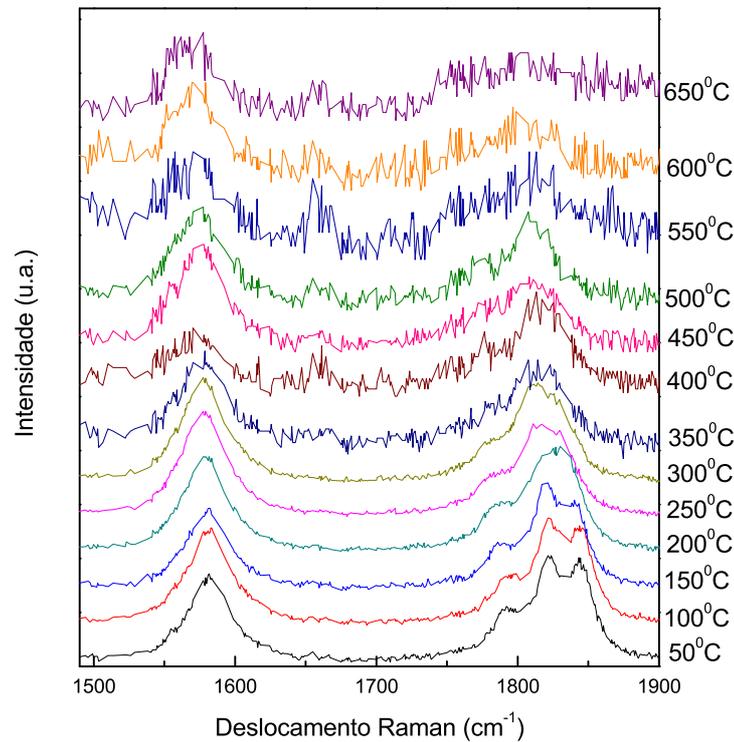


Figura 32: Espectros Raman obtidos “in situ” em diferentes valores de temperatura.

O sinal associado a este experimento é muito ruidoso, tanto por influência do fato da amostra estar sendo mantida aquecida quanto pelo fato de utilizarmos uma lente de 20x nesta configuração. Observamos deste espectro que as cadeias e os nanotubos de carbono coexistem em todos os pontos de temperatura avaliados, sendo acompanhados de uma

perda de sinal gradual à medida que a temperatura aumenta. Com a Figura 33(a) e (b) obtida da Figura 32 é possível verificar que à medida que a temperatura aumenta, tanto o pico da cadeia quanto da banda G se deslocam linearmente para regiões de mais baixa frequência.

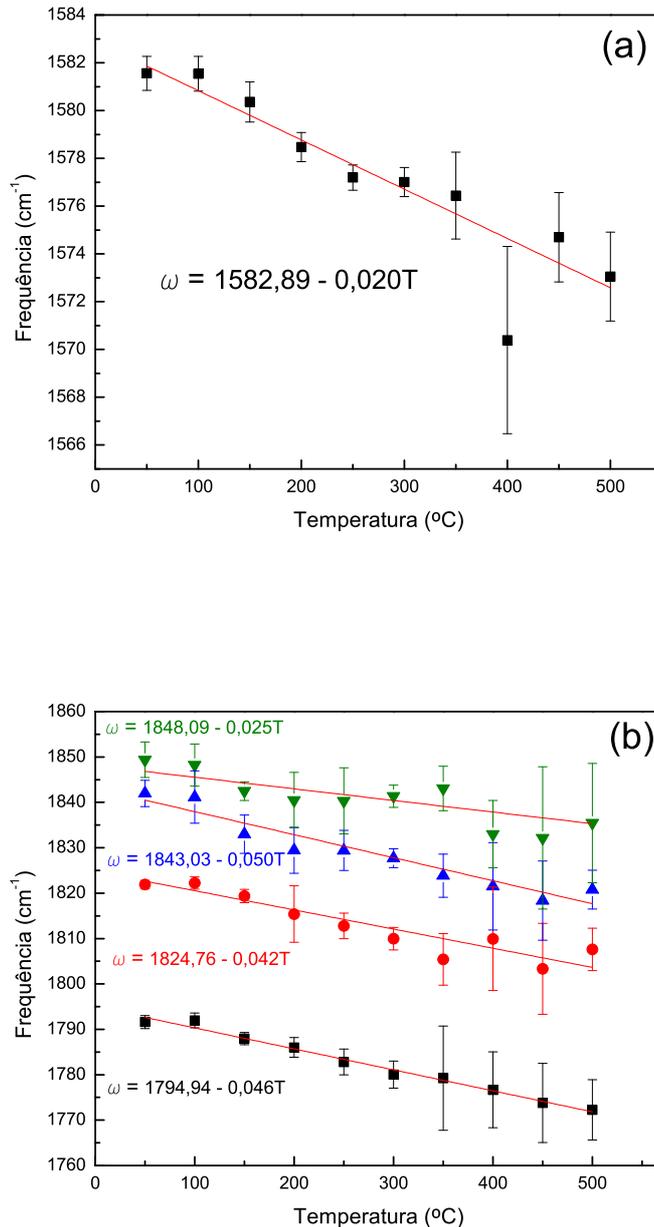


Figura 33: Dependência da frequência com a temperatura de aquecimento para a banda G (a) e para os modos constituintes da banda da cadeia (b) medida com  $E_{laser} = 1,96$  eV.

Os ajustes foram realizados apenas até 500°C, pois a partir deste valor de temperatura a intensidade se apresentou muito baixa e os erros nos ajustes são muito altos. As Figuras 33(a) e (b) têm como objetivo ilustrar o que acontece com as vibrações à medida

que aumentamos a temperatura de aquecimento do sistema. Características específicas como efeitos induzidos pela radiação do laser em amostras de nanotubos de carbono é algo conhecido para quem lida diretamente com os experimentos em laboratório; dependendo do valor de potência do laser utilizado podemos ter um superaquecimento na região sob o “spot” do laser e este fato influencia diretamente no valor de frequência observado da banda G dos nanotubos de carbono. Do ponto de vista experimental verificamos uma diminuição da frequência do modo em torno de  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , por consequência de efeitos de aquecimento. O coeficiente  $\frac{d\omega_G}{dT}$  ( $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ ) portanto tem um comportamento a “priori” conhecido [83] associado a um aumento do comprimento da ligação C-C do tubo por influência da temperatura. Da Figura 33(b) o comportamento observado para o modo associado às cadeias de carbono se apresenta, no geral, semelhante ao da banda G. A resposta espectroscópica dos nanotubos de carbono e das cadeias de carbono mostram um aumento das ligações carbono-carbono resultante da expansão térmica que o sistema como um todo sofre devido aos efeitos de temperatura. A partir da Figura 33(a) e (b), verificamos que a inclinação da curva para os modos associados à cadeia é maior do que a inclinação da curva para o modo da banda G, este fato é um indicativo de que o efeito da temperatura é mais proeminente sobre as cadeias do que sobre os nanotubos. Podemos estimar o valor do coeficiente angular de cada curva por meio do ajuste linear de onde verificamos que o efeito da temperatura é menor sobre as cadeias mais curtas (maior frequência) do que para as cadeias mais longas (menores frequências).

### 5.2.2 Análise Termogravimétrica

Como um complemento do estudo realizado na seção anterior, foram realizadas medidas de termogravimetria (TGA). As medidas permitiram determinar a perda de massa percentual, as etapas de decomposição, a temperatura inicial e final de decomposição e a temperatura de pico na curva da derivada do termograma.

As curvas que ilustram a variação de massa percentual em função da temperatura é mostrada na Figura 34. Nesta figura também estão apresentados os comportamentos de amostras comerciais de SWCNT e Grafite apenas para efeitos de comparação. É possível observar que a amostra  $C_n$ @MWCNT possui maior estabilidade térmica do que a amostra de SWCNT comercial, esta amostra de SWCNT comercial é do fabricante HeJi e possui diâmetro entre 1-2 nm, comprimento de  $50 \mu\text{m}$  e pureza  $> 90\%$ , já a amostra de grafite comercial é de grafite em flocos da sigma aldrich (código-332461). Não foi possível fazer um comparativo com amostras de MWCNTs comerciais pois, em geral, há grande dificuldade em se comparar diferentes amostras de MWCNTs devido às inomogeneidades

inerentes aos nanotubos de carbono de paredes múltiplas decorrentes principalmente de diferentes processos de síntese. Por este motivo não foram inseridos na Figura 34 dados relativos a outras amostras de MWCNTs, pois precisaríamos de amostras com diâmetros e comprimentos da mesma ordem de grandeza da nossa amostra  $C_n$ @MWCNT para que um estudo comparativo pudesse ser estabelecido de maneira coerente.

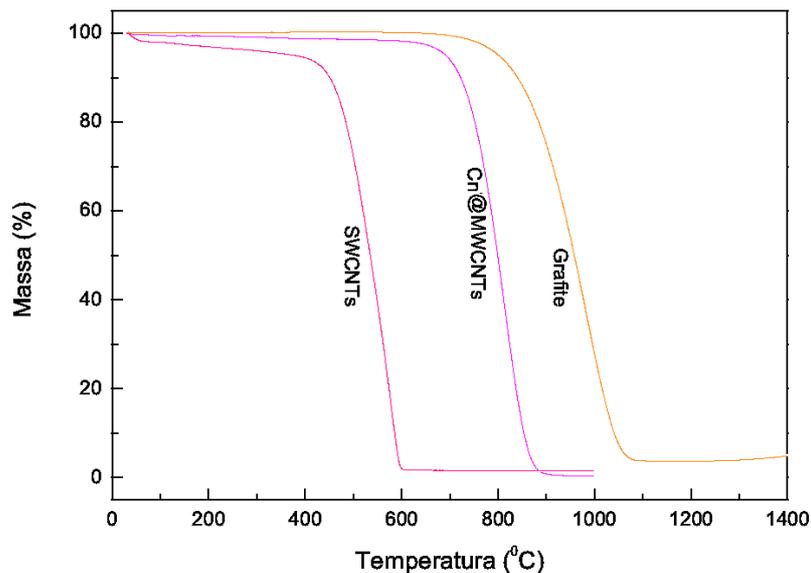


Figura 34: Análise termogravimétrica das amostras comerciais SWCNT, Grafite e a amostra em estudo  $C_n$ @MWCNT.

Tendo em vista os resultados da Figura 34, conclui-se que a amostra  $C_n$ @MWCNT é termicamente mais estável do que a de SWCNT e menos estável do que a de grafite. Note que em torno de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  a amostra ainda não está em um estado de degradação, este por sua vez só vindo a ocorrer em torno de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este ponto corrobora com os dados obtidos dos experimentos “ex-situ” e “in-situ” realizados, de onde verificou-se que ainda temos a presença de alguns nanotubos de carbono encapsulando algumas cadeias, de forma que o sinal em torno de  $1850\text{ cm}^{-1}$  ainda pode ser detectado. Para obter uma melhor análise da perda de massa das amostras induzida pelas altas temperaturas, faz-se necessário esboçar as curvas calculadas a partir da derivada da perda de massa mostrada na Figura 34. A curva de DTG está mostrada a seguir na Figura 35. A obtenção da temperatura do pico na derivada da curva termogravimétrica é um parâmetro importante na etapa de caracterização térmica, pois a temperatura  $T_0$  do pico observado na DTG é atribuída à temperatura correspondente ao estágio de maior taxa de perda de massa. Para a amos-

tra  $C_n@MWCNT$  a temperatura de decomposição total está em torno de  $810,2\text{ }^\circ\text{C}$ . Ao final das corridas de TGA, o resíduo metálico foi pesado e este se apresentou em pequena quantidade. A partir dos valores da triplicata do experimento obteve-se uma média dos valores da massa residual que foi de  $1,17\%$  representando um percentual muito baixo, servindo como um indicativo do grau de pureza da amostra  $C_n@MWCNT$ . As medidas de análise termogravimétrica foram realizadas em triplicata para manter concordância com o protocolo estabelecido pelo NIST [84].

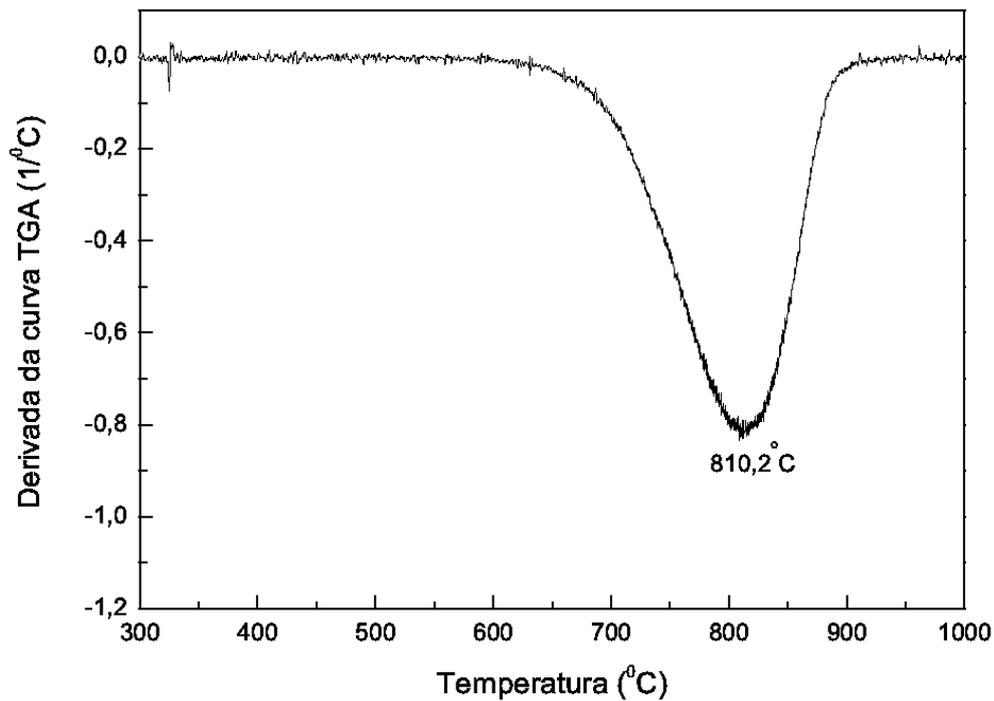


Figura 35: Derivada da curva de TGA obtida para a amostra  $C_n@MWCNT$ .

### 5.3 Bombardeamento com íons de $Ga^+$

Dos resultados descritos na seção anterior chegamos à conclusão de que as cadeias de carbono devem estar blindadas do meio externo pelas paredes dos nanotubos de carbono. Na tentativa de mensurar o quão protegidas as cadeias devem estar pelos nanotubos, um estudo utilizando bombardeamento com íons de Gálio (em diferentes doses) sobre a amostra  $C_n@MWCNT$  foi realizado.

Na Figura 36 mostramos os espectros Raman adquiridos para cada dose de íons utilizada no experimento. Mesmo para valores de doses muito altas, como  $5 \times 10^{14}$  íons/ $\text{cm}^2$ ,

ainda é possível observar no espectro a presença das cadeias lineares de carbono. Para este valor de dose, os picos característicos dos nanotubos de carbono, banda D em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$  e banda G em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , já começam a apresentar perfil característico de um elevado grau de amorfização. Ao longo do processo de bombardeamento, o pico em torno de  $1850\text{ cm}^{-1}$  não sofre mudanças significativas em termos de posição da frequência, mas sofre uma considerável diminuição de intensidade e mudanças no seu perfil de linha.

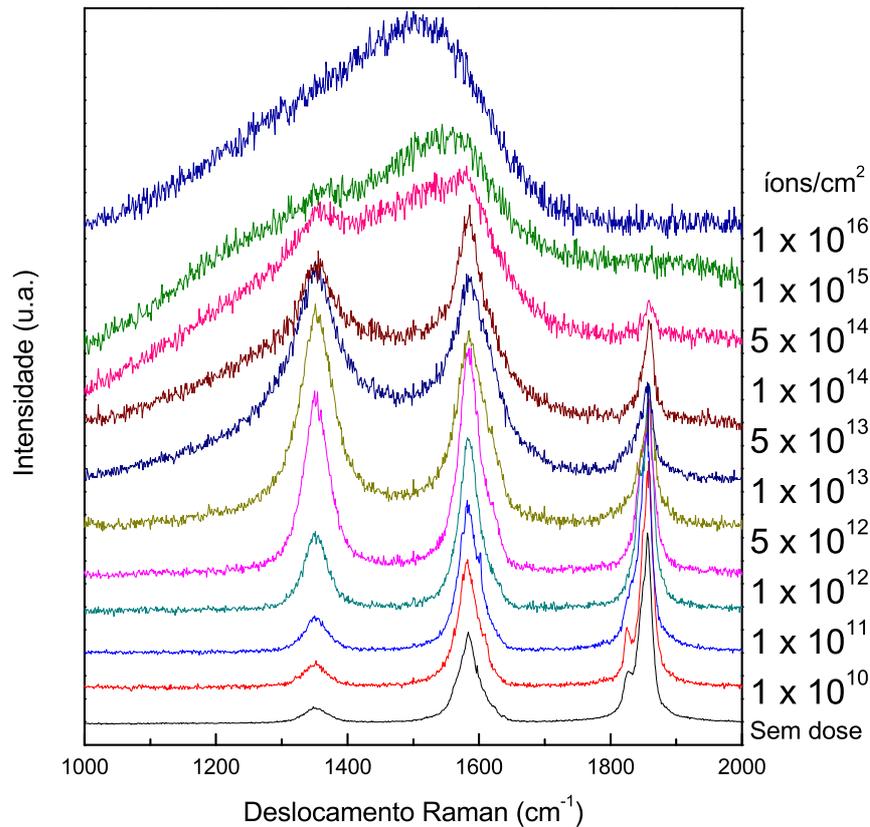


Figura 36: Espectros Raman da amostra  $C_n@MWCNT$  após bombardeamento (íons de Gálio) com diferentes doses.

O aumento do grau de defeitos pode ser avaliado utilizando os dados de  $I_D/I_G$  dos nanotubos de carbono em função do aumento da dose de íons de  $Ga^+$  utilizada no bombardeamento, como mostra a Figura 37. O comportamento  $I_D/I_G$  para o  $C_n@MWCNT$  é semelhante ao do grafeno bombardeado, cujo resultado está mostrado no encarte da Figura 37 [86]. Nota-se que o grau de desordem aumenta consideravelmente até determinado valor, o qual corresponde a um valor máximo de intensidade da banda D. A partir deste valor máximo, o quociente  $I_D/I_G$  volta a diminuir. Esta diminuição do quociente acontece quando um alto grau de amorfização é atingido no material. Os valores de  $\frac{I_{cadeia}}{I_D}$  versus *Dose* é exibido na Figura 38. Vale ressaltar aqui que os valores de  $I_D/I_G$  calcula-

dos ao longo das discussões são obtidos a partir dos valores de máxima intensidade dos espectros que é a metodologia mais recomendada de acordo com a referência [87]. Nesta referência foi realizado um estudo sistemático sobre o nível de defeitos e ali se concluiu que a abordagem do cálculo a partir dos valores de intensidade é mais coerente do que a partir das áreas integradas dos espectros.

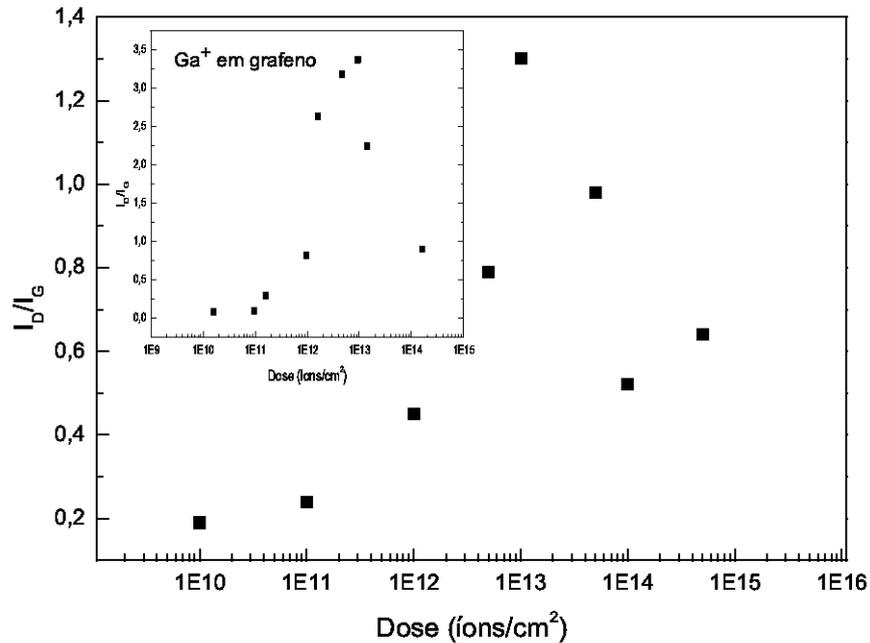


Figura 37: Relação entre  $I_D/I_G$  e as doses utilizadas no bombardeamento dos  $C_n$ @MWCNT. No encarte, mostramos os resultados de  $I_D/I_G$  para o grafeno bombardeado [86].

As intensidades dos picos são informações que podem ser extraídas diretamente dos dados, enquanto que as áreas dependem sensivelmente do FWHM (largura à meia altura) dos picos os quais por sua vez dependem dos procedimentos de ajuste dos espectros [87]. Da Figura 38 podemos inferir que até em torno da dose de  $10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> o feixe de íons de Gálio destrói apenas os tubos mais externos e o efeito é esta linearidade observada, onde aumentando-se a dose de bombardeio há uma diminuição na intensidade  $I_{1850}/I_D$ . Para valores de doses acima de  $10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> acreditamos que o feixe de íons começa a destruir os tubos mais internos e nesse momento as cadeias passam a ser destruídas pelo feixe e o sinal destas não é mais detectado.

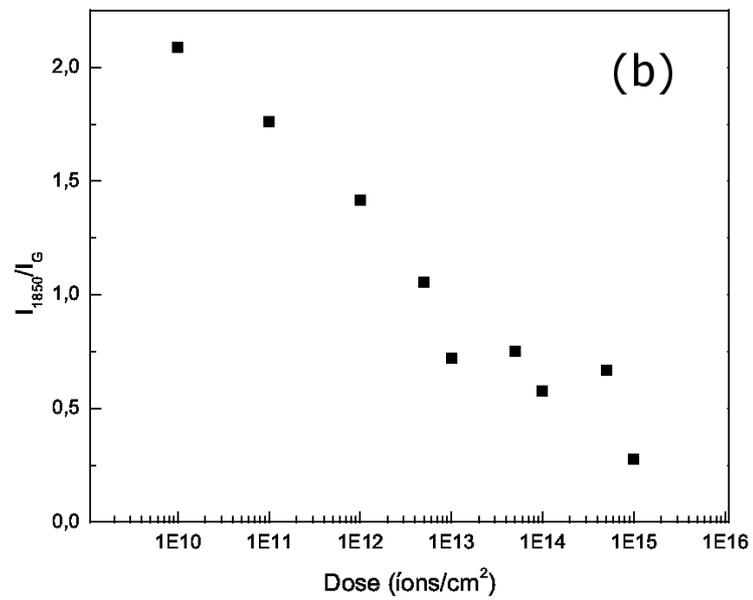
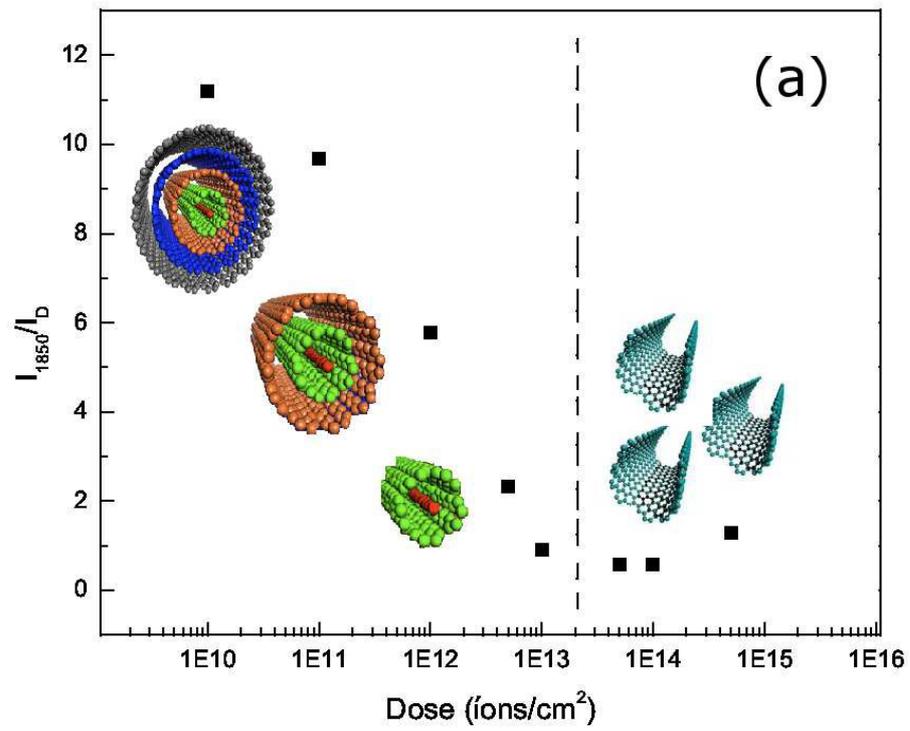


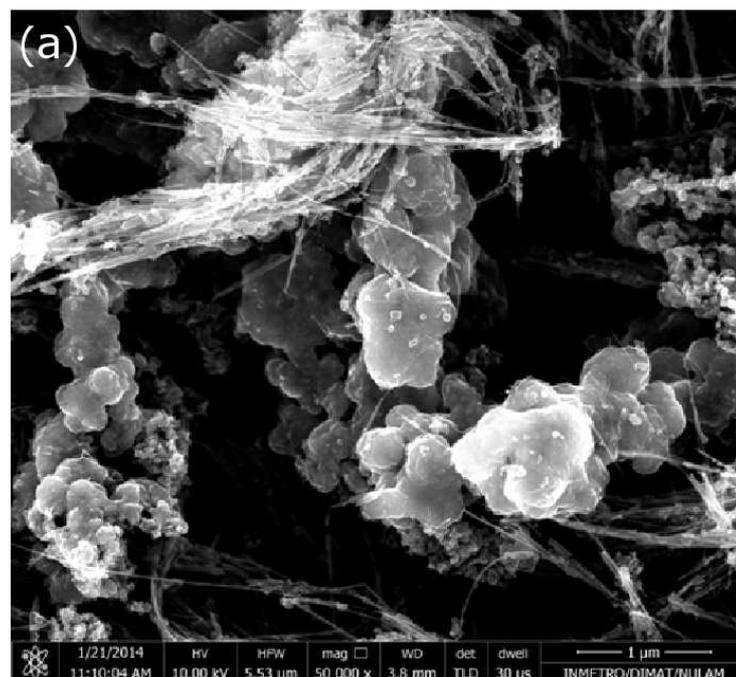
Figura 38: Relação entre a intensidade  $I_{1850}/I_D$  (a) e  $I_{1850}/I_G$  (b) com a dose de bombardeamento.

## 5.4 Estudos de Microscopia Eletrônica

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão auxiliaram na identificação de que as cadeias lineares de carbono estão de fato no núcleo mais interno das múltiplas camadas dos nanotubos de carbono. A amostra preparada para a medida de TEM foi obtida utilizando-se o equipamento “Dual-Beam” no modo feixe de íons focado (FIF). Imagens de microscopia eletrônica de varredura com o “Dual-Beam” no modo MEV foram realizadas durante os estudos de bombardeamento e juntamente com o FIF, auxiliando na preparação da amostra para as medidas de TEM.

### 5.4.1 Utilização do Dual-Beam (MEV-FIF)

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram adquiridas durante o experimento de bombardeamento com íons de  $\text{Ga}^+$ , uma vez que as regiões delimitadas para serem bombardeadas foram escolhidas a partir das imagens de MEV. Além disso, dois detectores distintos acoplados ao microscópio eletrônico foram utilizados, o “Compton Back-Scattering” (CBS) e o “Energy Dispersive X-ray” (EDS). Na Figura 39 é apresentada uma imagem utilizando este detector CBS, que fornece uma imagem de contraste onde a presença de diferentes elementos químicos proporciona uma imagem de contraste de brilho.



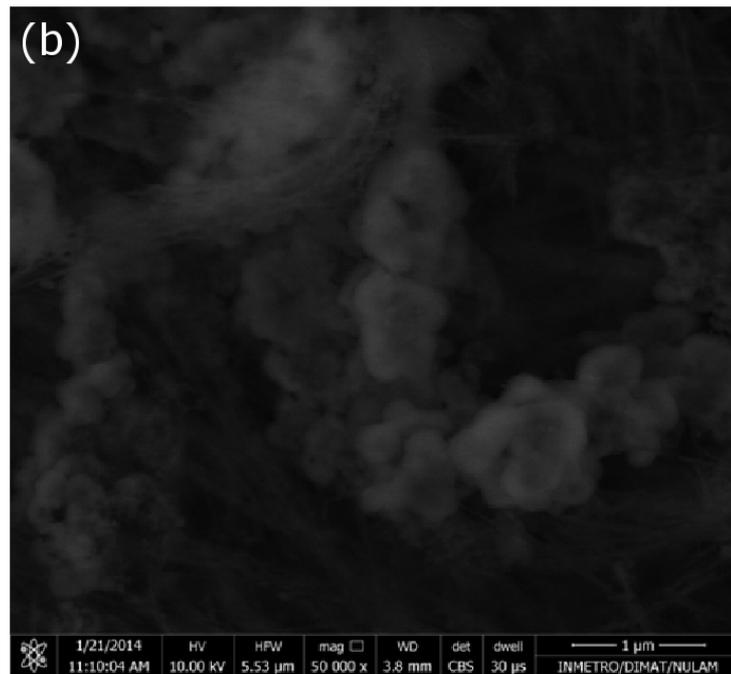


Figura 39: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (a) e de contraste adquirida com o detector CBS (b). Se existissem diferentes elementos presentes na amostra haveria um contraste de brilho na imagem adquirida em (b).

Na Figura 39a é destacada a região delimitada da amostra a ser analisada e na Figura 39b a imagem adquirida com o detector CBS. Note que na Figura 39b não há alterações de brilho, um indicativo de que só há presença de um elemento químico. Esta medida foi realizada ao longo de diferentes regiões da amostra na tentativa de obter uma resposta média do sistema e o mesmo resultado foi sempre observado, independente da região delimitada escolhida sobre a amostra. Note que este resultado corrobora com o obtido a partir dos valores de resíduo metálico remanescente do experimento de TGA, onde não foram verificados valores de resíduos consideráveis e com isso um alto grau de pureza da amostra  $C_n@MWCNT$  foi considerado.

Com o detector EDS também foram realizadas diferentes medidas ao longo da amostra e o mesmo resultado foi sempre verificado em todas as regiões de análise como mostra a Figura 40.

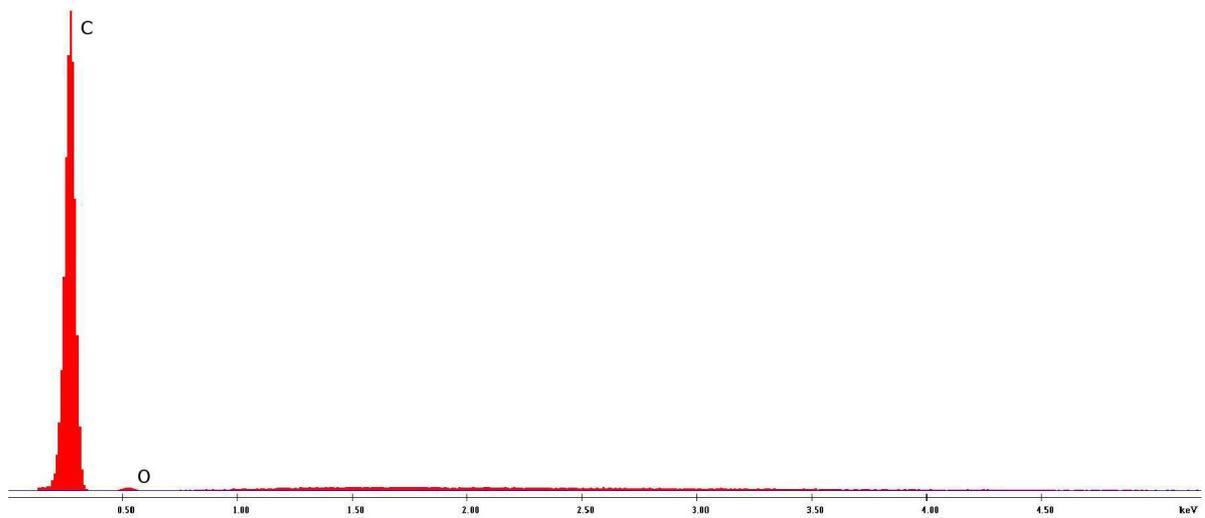


Figura 40: Espectro de EDS obtido da amostra de  $C_n@MWCNT$ .

A Figura 41 ilustra a região da amostra de  $C_n@MWCNT$  onde se analisou o espectro de energia dispersiva de raios-X mostrado acima.

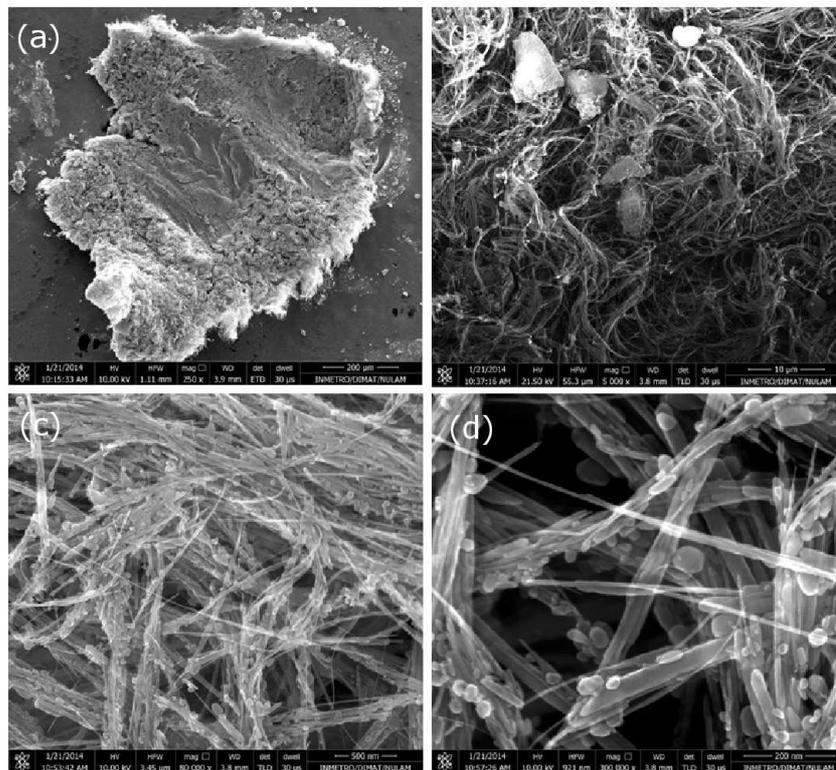


Figura 41: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de uma das regiões onde o espectro de EDS foi obtido. Diferentes ampliações são mostradas: 250X(a), 5000X(b), 80000X(c) e 300000X(d).

Outras regiões foram avaliadas e a mesma resposta da Figura 40 foi verificada. Na Figura 41 é possível observar alguns feixes de nanotubos de carbono, além de alguns frag-

mentos que pelo EDS constatou-se ser apenas carbono. A presença destas partículas de carbono são provenientes do processo de síntese do material. O espectro de EDS ilustra a presença significativa apenas de carbono. Este resultado corrobora tanto com o resultado obtido do experimento de análise termogravimétrica (como discutido anteriormente) como com o resultado obtido com o uso do detector CBS exposto na Figura 39b, onde apenas um elemento químico deve estar presente. Além de explorar as funcionalidades do “Dual-Beam” com as medidas de MEV, utilizou-se também o FIF para a preparação da amostra para as medidas de microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM). A sequência com as etapas principais da preparação da amostra de STEM por FIF é ilustrada na Figura 42.

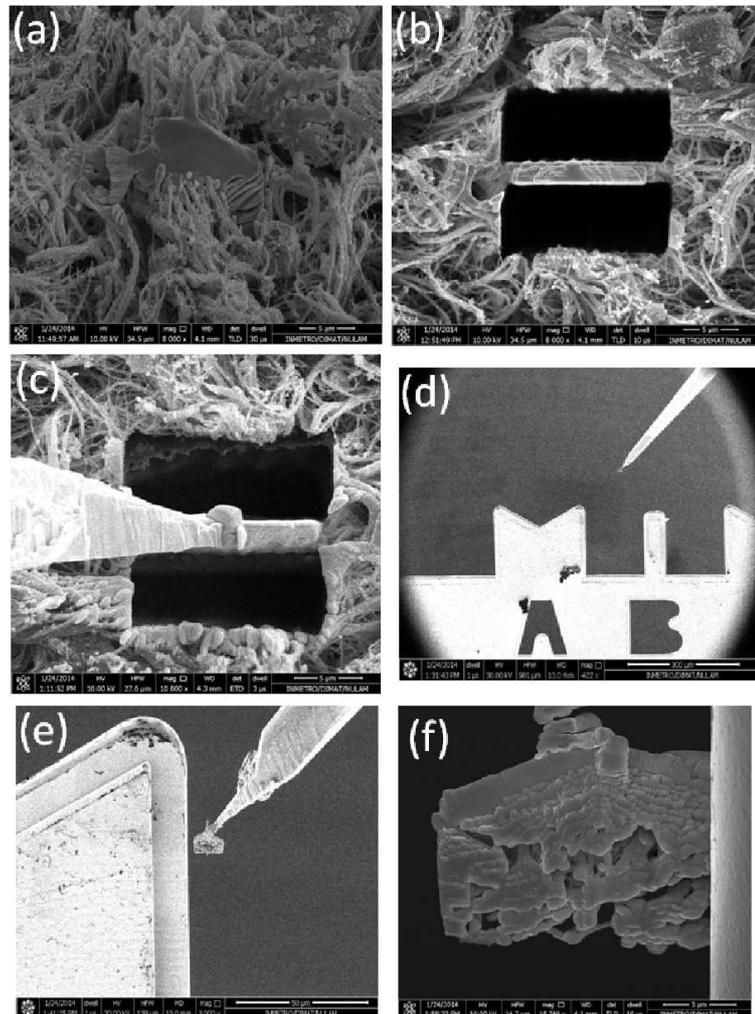


Figura 42: Imagens mostrando as etapas de preparação de uma amostra para medidas de STEM, desde a deposição de platina (a), destruição do entorno da região selecionada com os íons de Gálio (b), manipulação com o manipulador (c), (d), (e) até o afilamento da amostra no intuito de atingir a espessura necessária (f).

A preparação da amostra descrita nas imagens da Figura 42 foi feita com o intuito

de observar por meio de imagens de microscopia eletrônica, a seção transversal de alguns nanotubos de carbono. Esperou-se encontrar no meio do aglomerado algum nanotubo de carbono que estivesse paralelo ao feixe de elétrons, com o objetivo de desta maneira obter uma imagem da seção transversal de alguns nanotubos, um dos quais englobando uma cadeia linear de carbono. Primeiramente foi escolhido um feixe de nanotubos e em seguida depositou-se platina sobre o mesmo (Figura 42a). Fazendo uso do feixe de íons de Gálio, as regiões circunvizinhas à região delimitada foram completamente destruídas (Figura 42b). Logo após esta etapa, uma solda foi realizada entre a ponta manipuladora da instrumentação e a região de interesse (Figura 42c). Com a ponta manipuladora a amostra soldada foi levada para a grade de TEM (Figura 42d,e) e uma nova soldagem foi realizada. Finalmente, várias camadas laterais de ambos os lados da amostra foram removidas com o feixe de íons de Gálio no intuito de deixar a amostra o mais fina possível (Figura 42f), com menos de 100 nm de espessura. Seguindo todos estes passos a amostra então foi utilizada no experimento STEM.

#### 5.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM/STEM)

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão convencional tiveram como intuito identificar a presença e localização das cadeias de carbono no interior dos MWCNTs. Foram aplicadas aqui duas abordagens, uma utilizando TEM convencional e outra TEM com varredura. De acordo com a Figura 43 foi possível observar pelas medidas de TEM convencional uma certa quantidade de estruturas cristalinas misturadas aos nanotubos, como visto na Figura 43(a),(b), e também a presença de MWCNTs contendo MWCNTs mais curtos no seu interior de acordo com a Figura 43(c),(d). A presença destas estruturas cristalinas na Figura 43(a),(b) possivelmente são responsáveis por uma significativa contribuição na intensidade da banda D observada na Figura 25. Note que estamos aqui interessados em visualizar as cadeias de carbono e por meio dos experimentos descritos anteriormente chegamos à conclusão de que a cadeia linear de carbono estava possivelmente inserida no núcleo mais interno dos nanotubos, no entanto, nenhuma das análises a “priori” descritas foram capazes de confirmar de forma direta esta assertiva. As medidas de espectroscopia Raman realizadas sobre a amostra sujeita a ciclos de aquecimentos, assim como as medidas de espectroscopia Raman realizadas sobre a amostra submetida a diferentes doses de bombardeamento de íons de gálio nos deram apenas indicativos neste sentido, mas estas técnicas não possuem acurácia suficiente para determinar a localização das cadeias, apenas imagens de microscopia eletrônica de alta resolução podem dar esta resposta. Das muitas imagens de TEM adquiridas com o intuito de identificar a presença

das cadeias de carbono foi possível observar que grande parte dos MWCNTs eram densos, com muitas camadas internas e grande parte das amostras analisadas por transmissão apresentaram um diâmetro variando em torno de 15 nm.

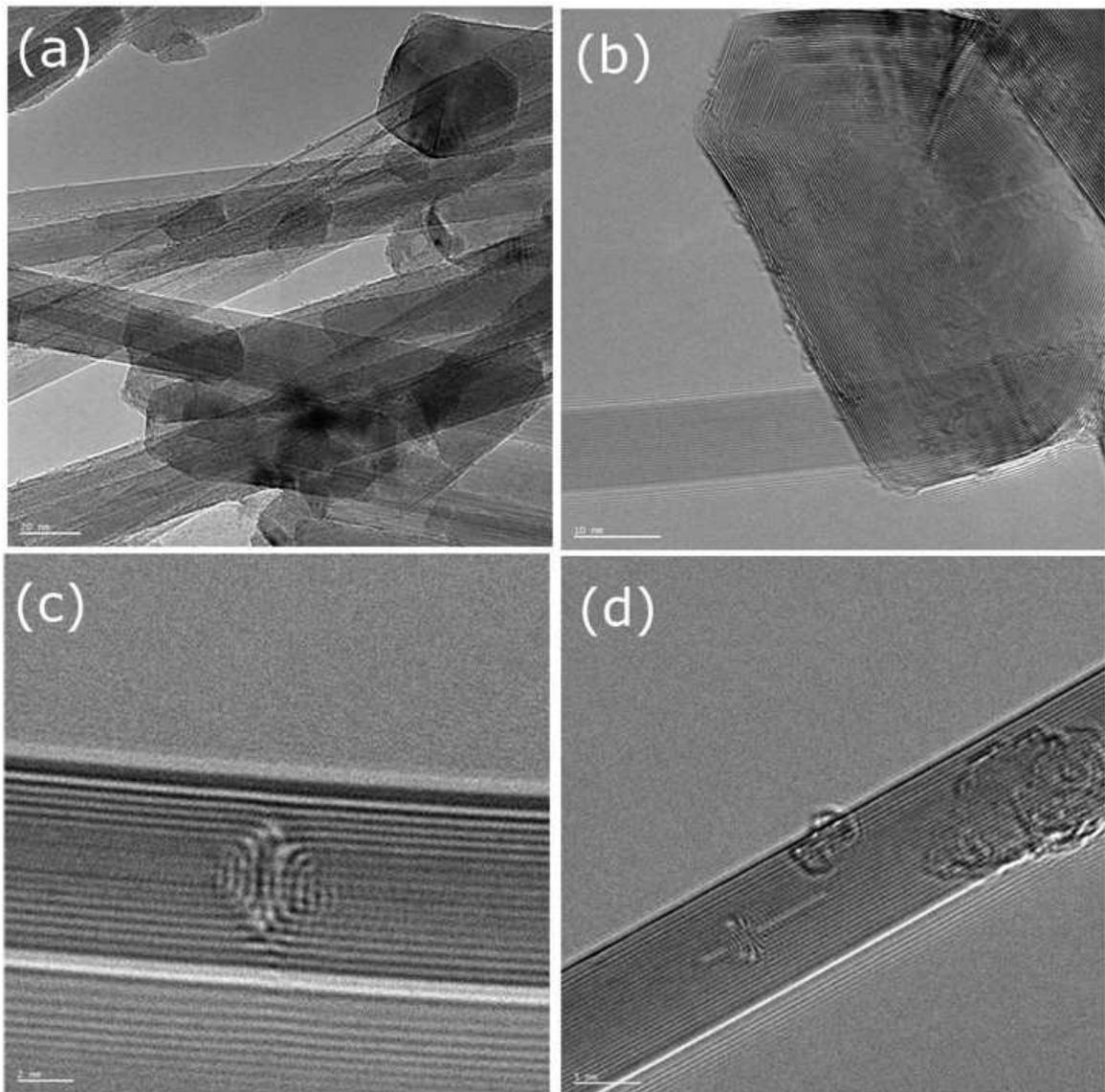


Figura 43: Imagens das amostras  $C_n$ @MWCNT obtidas usando FIF [54]

Em alguns nanotubos de carbono com diâmetros menores do que 15 nm, onde era possível identificar melhor a borda, foi observado um número ímpar de padrões, o que pode indicar a presença de uma estrutura unidimensional no centro. Na Figura 44 é possível observar um nanotubo MWCNT com um certo padrão no seu interior que possivelmente indica a presença da cadeia linear de carbono no seu núcleo mais interno.

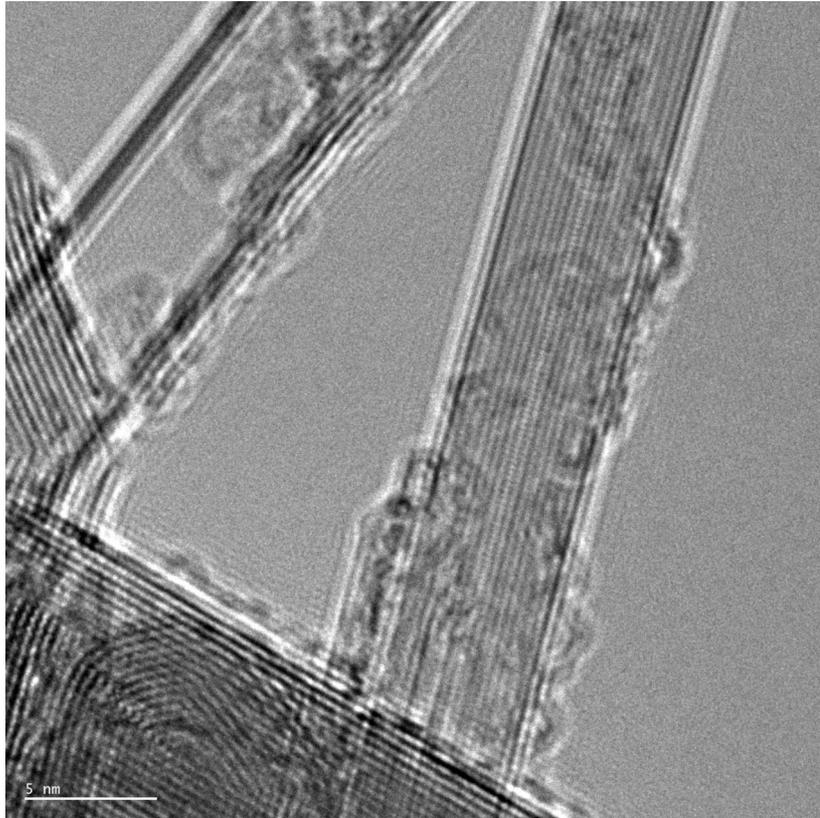


Figura 44: (a) Imagem de TEM convencional de um MWCNT apresentando um padrão em seu interior.

No entanto é importante destacar aqui que trata-se de uma imagem de contraste de fase, onde artefatos podem atrapalhar a análise, mesmo assim, foi possível medir a distância entre os tubos, estando em torno de  $(0,35 \text{ nm} \pm 0,02 \text{ nm})$  como pode ser verificado na Figura 45. Note da Figura 45b que o perfil de linha da região delimitada em vermelho mostra a presença de um número ímpar de padrões. Este pico central do perfil deve estar associado então à presença da cadeia no interior do nanotubo e os outros picos que se apresentam aos pares associados às paredes dos nanotubos. Resultados semelhantes já foram descritos na literatura [9, 15, 16, 18], portanto, do ponto de vista de referências bibliográficas estamos bem fundamentados nestes artigos para garantir a justificativa de que a Figura 44 indica a presença de uma cadeia linear de carbono no núcleo mais interno dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas. O primeiro autor a ilustrar por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução uma estrutura como esta foi Zhenxia Wang [16] no ano de 2000. Antes deste trabalho não existiam relatos na literatura de imagens de HRTEM deste tipo sobre um sistema  $C_n@MWCNT$ . Zhenxia Wang classificou a estrutura no interior dos tubos como estruturas de carbono “needlelike”. Consideramos aqui que este padrão observado no interior dos nanotubos de carbono mais internos é

portanto a cadeia de carbono linear e as interações de van der Waals entre as cadeias de carbono e as paredes do nanotubo mais interno devem atuar como um adesivo, mantendo a cadeia de carbono estável neste espaço cilíndrico. O que contribui mais fortemente em uma imagem de HRTEM é o contraste de fase. O feixe incidente pode ser considerado coerente e ao passar pela amostra observa-se um contraste gerado pela interferência de feixes de diferentes fases e artefatos podem ser criados como efeitos dessa interferência. Por este motivo, uma imagem de HRTEM não pode ser diretamente interpretada.

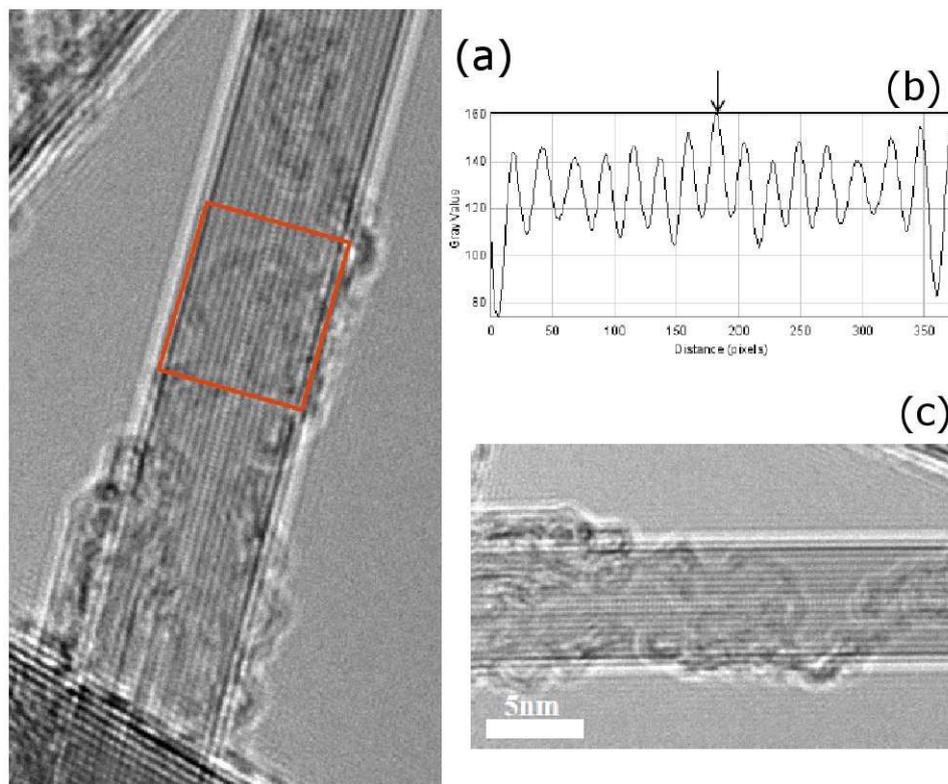


Figura 45: (a) Imagem TEM de um MWCNT apresentando um padrão no seu interior, com destaque em vermelho para a região analisada na avaliação do perfil de linha. (b) Perfil de linha obtido ao longo da região delimitada em (a). (c) Ampliação da região de interesse que parece apresentar uma cadeia no seu núcleo.

Como vimos, o TEM convencional tem a desvantagem de, em alguns casos, poder proporcionar resultados inverídicos devido às interferências dos elétrons. Por este motivo, apesar do embasamento firmado pelos artigos descritos anteriormente, os resultados obtidos podem ser considerados apenas como indicativos e não como conclusivos. Para evitar a possibilidade de uma interpretação equivocada, resolveu-se realizar uma medida de microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (STEM). Imagens de microscopia eletrônica de transmissão por varredura em um sistema deste tipo ainda não tinham sido descritas na literatura até o presente trabalho. As imagens de transmissão observadas na literatura são em geral imagens de HRTEM como a da Figura 44 e são as descritas nas

referências [9, 15, 16, 18].

O objetivo inicial proposto para a realização das medidas de STEM era o de obter uma amostra preparada de tal forma a conseguir observar uma seção transversal de algum nanotubo de carbono o qual por sua vez deveria conter a cadeia linear de carbono no interior do seu núcleo mais interno. Note que esta no entanto não é uma tarefa simples do ponto de vista experimental e são muitas tentativas fracassadas até obter um resultado positivo. Para o intento foram preparadas algumas amostras utilizando o FIF (como descrito na Figura 42) de modo a obter um pedaço de amostra bem fino contendo dezenas de nanotubos de carbono. Neste pedaço de amostra preparada por FIF existiam diversos nanotubos de carbono nas mais variadas posições e os cortes laterais realizados com o feixe de íons de gálio foi o que determinou a possibilidade de dar surgimento a pelo menos um nanotubo de carbono na direção axial. Para que o experimento pudesse ser realizado de maneira eficiente, pelo menos um nanotubo deveria estar alinhado com o feixe de elétrons. Na Figura 46 é ilustrada uma imagem da região de estudo onde um nanotubo de carbono estava com seu eixo paralelo ao feixe de elétrons do microscópio de transmissão.

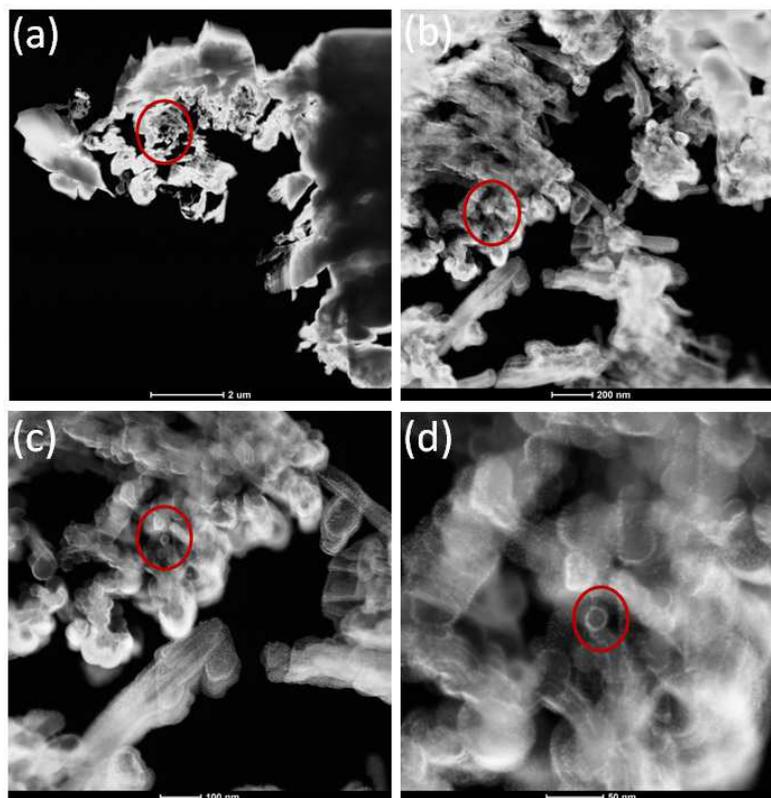


Figura 46: Imagem de microscopia eletrônica da amostra preparada por FIB para as medidas de STEM em diferentes escalas: (a)  $2 \mu\text{m}$ , (b)  $200 \text{ nm}$ , (c)  $100 \text{ nm}$  e (d)  $50 \text{ nm}$ .

As imagens (a), (b), (c) e (d) representam uma região observada em diferentes ampliações, o círculo vermelho identifica o nanotubo analisado por STEM. O resultado de STEM é obtido por meio de um processo de varredura e os resultados advindos de uma imagem de STEM são mais conclusivos do que o de TEM convencional. O detector utilizado nesta configuração é diferente do convencional e os efeitos de interferência como consequência de aberrações são descartados. Como seria de se esperar, da Figura 46 é possível verificar que a maioria dos nanotubos de carbono foram danificados pelo feixe de íons, e poucos nanotubos puderam ser encontrados mantendo a estrutura de tubos concêntricos. Em um deles a direção de simetria do CNT estava perfeitamente alinhada com o feixe, sendo possível observar com clareza as distâncias entre os tubos até o centro, como observado na imagem de STEM da Figura 47.

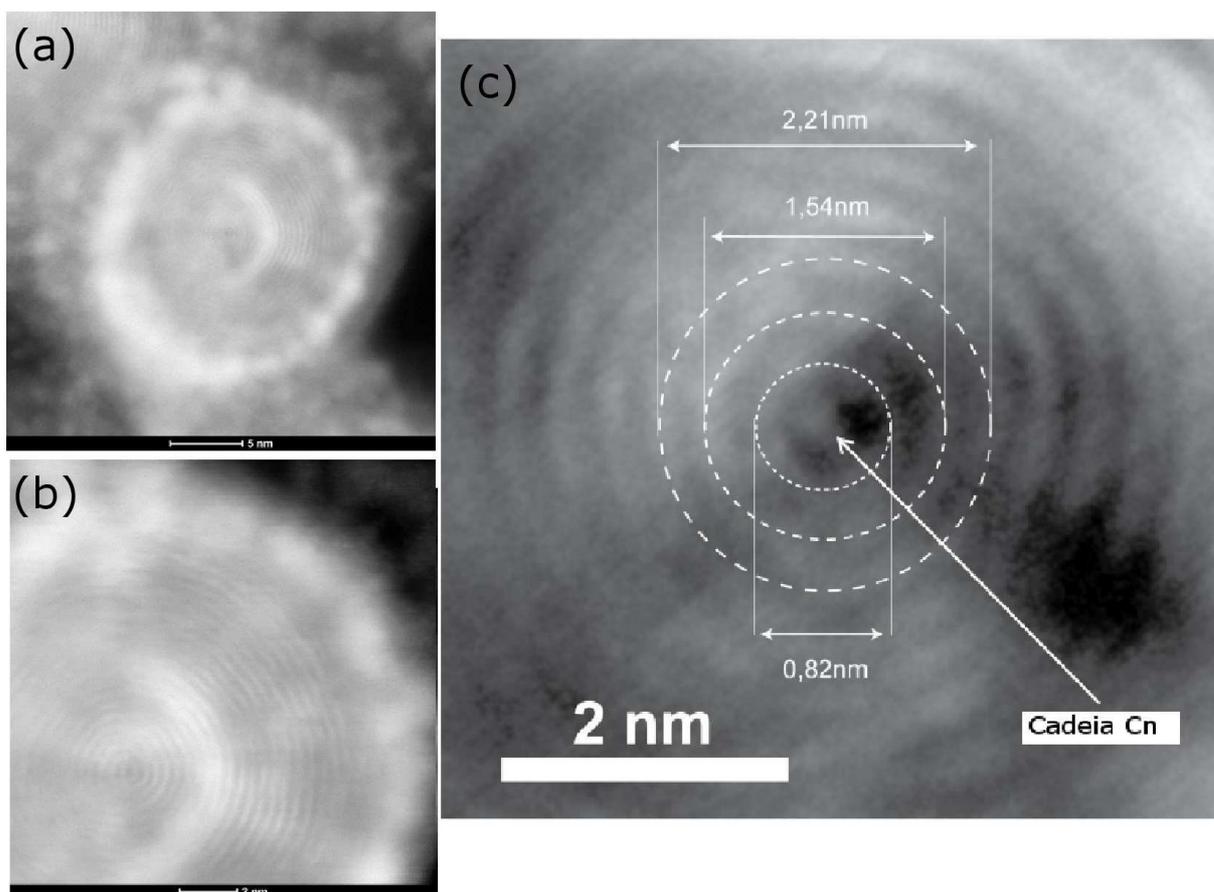


Figura 47: Imagem de STEM da amostra de  $C_n@MWCNT$  em uma escala de 5 nm (a), 2 nm (b) e ilustrando o diâmetro dos nanotubos mais internos (c).

Realmente é possível verificar a existência de algo no núcleo mais interno do nanotubo de carbono. O diâmetro do menor nanotubo deste MWCNT é de  $(0,82 \text{ nm} \pm 0,04 \text{ nm})$ . Ainda dos dados de STEM, a medida da distância entre as camadas do CNT observado

foi de  $(0,37 \text{ nm} \pm 0,02 \text{ nm})$ . O que se observa na Figura 47 é uma seção transversal de um nanotubo de carbono e este resultado comprova a existência da cadeia linear de carbono no tubo mais interno dos MWCNTs. Este resultado traz completeza aos já obtidos dos experimentos espectroscópicos realizados até o momento sobre a amostra  $C_n@MWCNT$ .

## 6 ESTUDO RAMAN DOS $C_n$ @MWCNT SOB CONDIÇÕES EXTREMAS DE PRESSÕES

Após a caracterização do sistema descrita no capítulo anterior, realizou-se uma investigação mais direcionada visando compreender o comportamento da cadeia quando esta é submetida a altas pressões. Tendo em vista a dificuldade em acessar diretamente a cadeia no interior do tubo, a técnica de altas pressões é apropriada para perturbar a cadeia e assim, acessar via espectroscopia algumas de suas propriedades. Os resultados experimentais foram interpretados tendo como base alguns modelos teóricos cujos cálculos foram realizados em colaboração.

### 6.1 Estudo Raman sob condições de altas pressões

A espectroscopia Raman, como ferramenta de caracterização, permite acesso indireto às propriedades da geometria das cadeias de carbono confinadas nos nanotubos de carbono. De acordo com os resultados expostos no capítulo de caracterização, observamos que para a energia de excitação de 1,96 eV, o modo vibracional em  $1850\text{ cm}^{-1}$  foi observado na maior parte dos pontos avaliados sobre a amostra e a intensidade deste pico sempre se apresentou considerável em todos os pontos medidos. Por essa razão, esta energia de excitação foi escolhida para estudar as cadeias lineares em condições de altas pressões. É necessário destacar aqui que os experimentos de espectroscopia Raman em condições extremas de pressão utiliza um pequeno volume da amostra, o que conduz a um sinal Raman de baixa intensidade, daí a importância de acompanhar o comportamento da cadeia dada uma compressão com a energia de excitação do laser  $E_{laser} = 1,96\text{ eV}$  que apresentou um valor adequado de intensidade para a realização de um experimento nessas condições.

Utilizando-se apenas experimentos de espectroscopia Raman não é possível acessar

diretamente a geometria das cadeias de carbono confinadas nos nanotubos de carbono ou mesmo determinar qual o comprimento exato destas cadeias. Contudo, alguns estudos descritos na literatura tentaram caracterizar sistemas similares através da espectroscopia Raman. Kurti *et al.* [23] realizaram cálculos teóricos de espectros Raman de moléculas contendo segmentos de carbono linear para modelar estruturas do tipo cumuleno ( $\cdots C = C = C \cdots$ ) e poliinas ( $\cdots C - C \equiv C \cdots$ ). Como resultado, foi predita a presença de um pico intenso em aproximadamente  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde ao modo “*stretching*” das triplas ligações da cadeia de carbono linear. Este resultado foi confirmado por dados experimentais em filmes de carbono nanoestruturados [89], que mostraram a presença de modos nesta faixa de frequência usando uma energia de excitação de  $E_{laser} = 2,33 \text{ eV}$ , concluindo que esta característica era consequência de contribuições de diferentes espécies de cumuleno e poliinas. No entanto, quando estas estruturas são encapsuladas no núcleo de nanotubos de carbono, por exemplo, estas tornam-se consideravelmente estáveis mesmo quando sujeitas a altas temperaturas [24]. Esta estabilidade é devido ao confinamento em nanoescala fornecido pelos nanotubos de carbono [91]. A observação do modo intenso em torno de  $1850 \text{ cm}^{-1}$  tem sido reportada na literatura para cadeias de carbono lineares encapsuladas em nanotubos de carbono [9, 24, 92] e estes novos modos que surgem nos espectros de amostras de nanotubos de carbono nessa região são atribuídos às vibrações das cadeias de carbono unidimensionais. É difícil distinguir qual tipo de estrutura está presente apenas baseando-se nos espectros Raman pois as frequências identificadas devem depender do comprimento das cadeias [23].

Fazendo uma breve revisão de alguns artigos que exploram a característica Raman espectral em torno de  $1850 \text{ cm}^{-1}$  verificamos algumas discussões isoladas, com ausência de correlação com outros trabalhos de grande importância no assunto. Esta ausência de correlação indica que estudos mais abrangentes no sentido de unificar as informações expostas na literatura são necessários na tentativa de trazer completeza e unidade aos resultados já existentes. Este trabalho contribui nessa direção, levantando alguns pontos principais já expostos na literatura, e adicionando novas informações do ponto de vista de caracterização do sistema.

Na tentativa de entender o comportamento das cadeias lineares de carbono no interior dos MWCNTs quando elas são submetidas a variações de pressão, mostramos na Figura 48, o espectro Raman obtido para diferentes valores de pressão. Verificamos da Figura 48 que à medida que a pressão aumenta, a frequência da banda G também aumenta, indicando um endurecimento da ligação C-C do tubo, já a frequência da banda da cadeia em  $1850 \text{ cm}^{-1}$  sofre um “*downshift*”, indicando um amolecimento da ligação C-C

da cadeia. Esta dependência da frequência associada à banda G com a pressão é bem conhecida na literatura para diferentes tipos de carbono  $sp^2$  [71, 95, 96]. De fato, diversos materiais apresentam o comportamento de aumento da frequência com o aumento da pressão. Imaginando um modelo mais simples possível de ligação como o de um sistema massa-mola o que temos aqui é um aumento da constante de força com o aumento da pressão, ocasionando um endurecimento da ligação C-C do tubo. Já o comportamento da vibração associada à cadeia é o oposto ao observado para o nanotubo, ou seja, as ligações neste caso parecem sofrer um alongamento durante a compressão, ou ainda, a força de ligação vai ficando cada vez mais fraca à medida que comprimimos o sistema. Resultados teóricos são necessários neste ponto para auxiliar na compreensão do que de fato acontece com as cadeias de carbono.

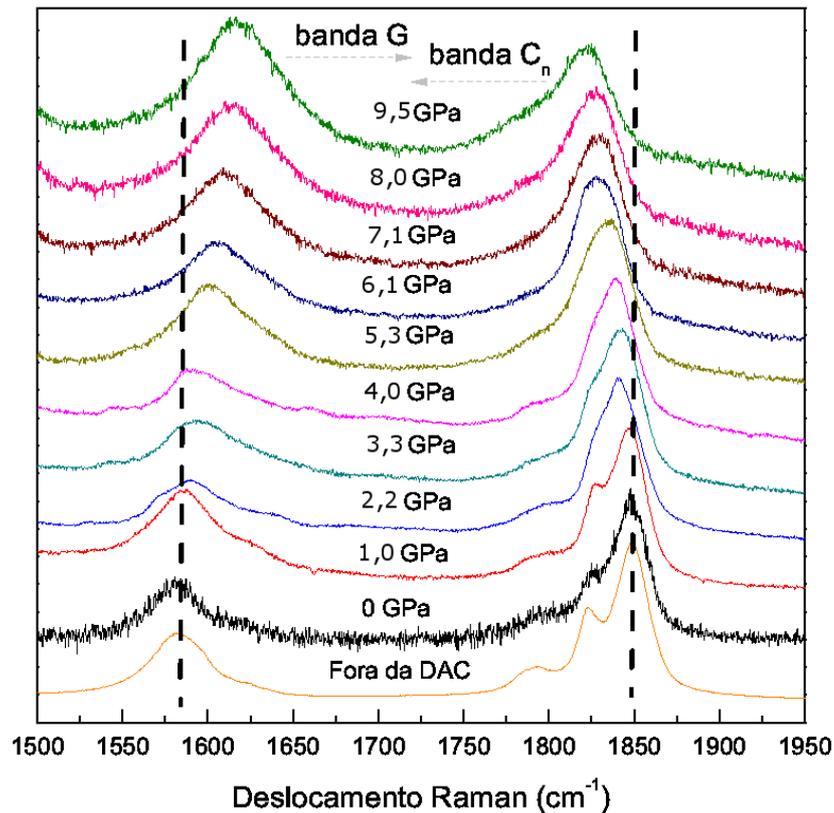


Figura 48: Evolução dos espectros Raman em função da pressão aplicada às cadeias lineares de carbono encapsuladas nos MWCNTs.

Os coeficientes de pressão  $\frac{\partial\omega_G}{\partial P}$  para  $C_n$ @MWCNT é levemente maior do que aquele obtido para o grafite, como pode ser visto na Figura 49. Temos aqui um comparativo entre os coeficientes de pressão para  $C_n$ @MWCNT e uma amostra de grafite apenas para ilustrar que temos de fato uma amostra de MWCNT constituída por muitas camadas

superimpostas. O comportamento observado para o sistema  $C_n$ @MWCNT sob pressão, olhando especificamente para a contribuição dos MWCNTs, é semelhante ao do grafite sob pressão.

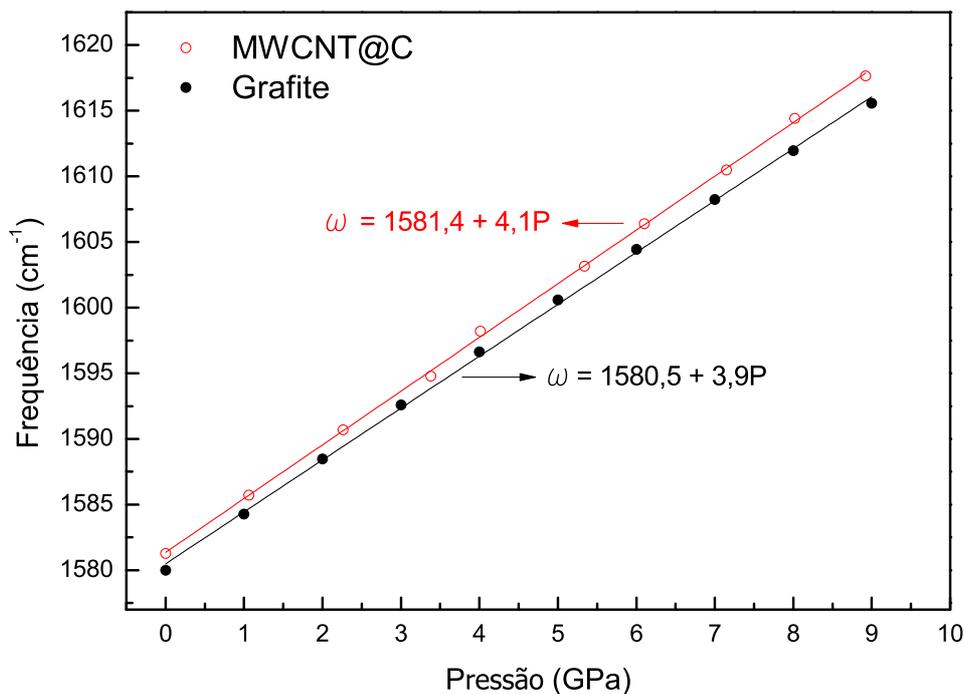


Figura 49: Comparação entre o comportamento da banda G da amostra  $C_n$ @MWCNT e de uma amostra de grafite em função da pressão.

Após a análise do perfil de linha da banda em torno de  $1850\text{ cm}^{-1}$  é possível construir um gráfico da frequência em função da pressão para os picos atribuídos à cadeia como exposto na Figura 50. A mudança de frequência observada pode estar associada à mudança nas energias de transição das cadeias, selecionando cadeias maiores com o aumento da pressão. O pico de menor frequência associado às cadeias mais longas e representado pelos símbolos em preto é o que apresenta menor modificação, tanto com relação ao aumento da pressão quanto com relação à descompressão. O pico de maior frequência associado às cadeias mais curtas e representado pelo símbolo em verde não pôde mais ser identificado pelos ajustes a partir de 4 GPa. Este fato pode estar associado à uma possível ligação envolvendo as cadeias que vibram nesta frequência, fazendo-as vibrar agora em uma frequência menor, possivelmente dentro das outras faixas de frequência identificadas no espectro e por isso não mais sendo possível diferenciá-las pelos ajustes. Da Figura 50,

temos que o efeito da pressão parece ser mais proeminente para cadeias curtas; este fato pode ser constatado analisando-se a grande diferença entre os valores das frequências em torno de 0 GPa antes e depois do experimento (símbolos preenchidos e vazios).

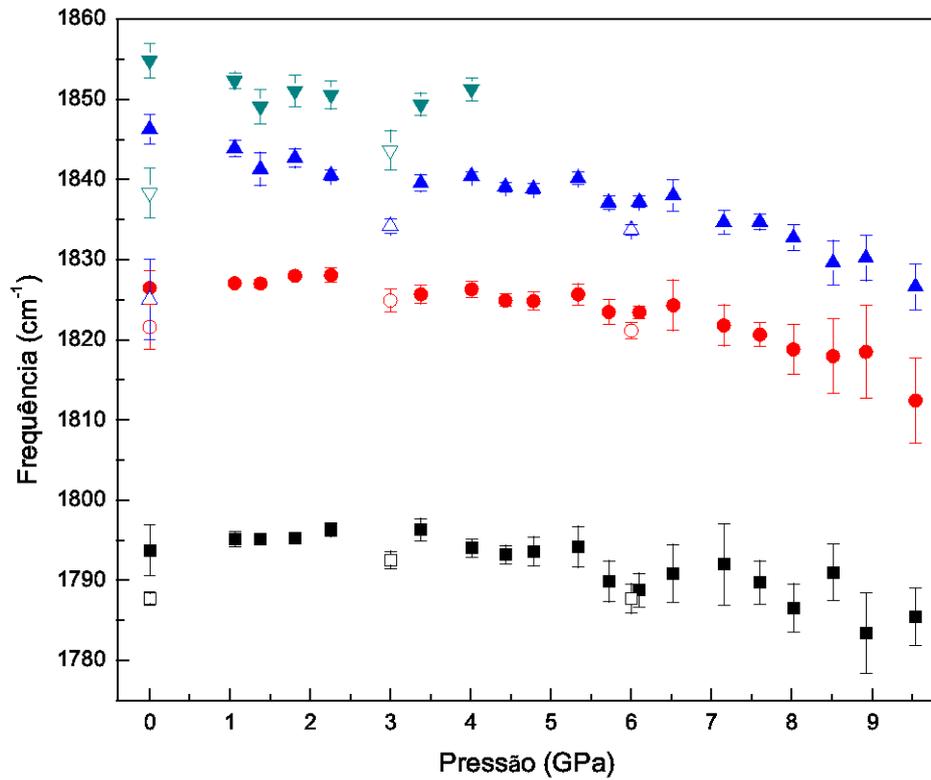


Figura 50: Dependência da frequência dos picos das cadeias com respeito à pressão aplicada. Os símbolos sólidos e vazados significam dados tomados durante a compressão e descompressão, respectivamente.

Ainda avaliando os espectros para cada ponto de pressão podemos analisar qualitativamente o perfil ressonante da banda associada à cadeia em função da pressão. A Figura 51 mostra o perfil de intensidade dos espectros normalizados pela intensidade da banda G. O máximo de intensidade se apresenta em torno 2,2 GPa, mas note que não verificamos certa linearidade para os valores de intensidade com a pressão, uma vez que ao longo da compressão temos alternâncias entre intensidades maiores e menores, mas no geral a intensidade relativa diminui com o aumento da pressão. Este resultado pode apresentar um indicativo de que a pressão aplicada pode de fato modificar o tamanho das cadeias e para cada valor de pressão, mantendo a energia do laser constante, podemos acessar um grupo de cadeias com tamanho diferente, de maneira que o máximo de intensidade pode ser diferente para cada grupo de cadeia de tamanho distinto.

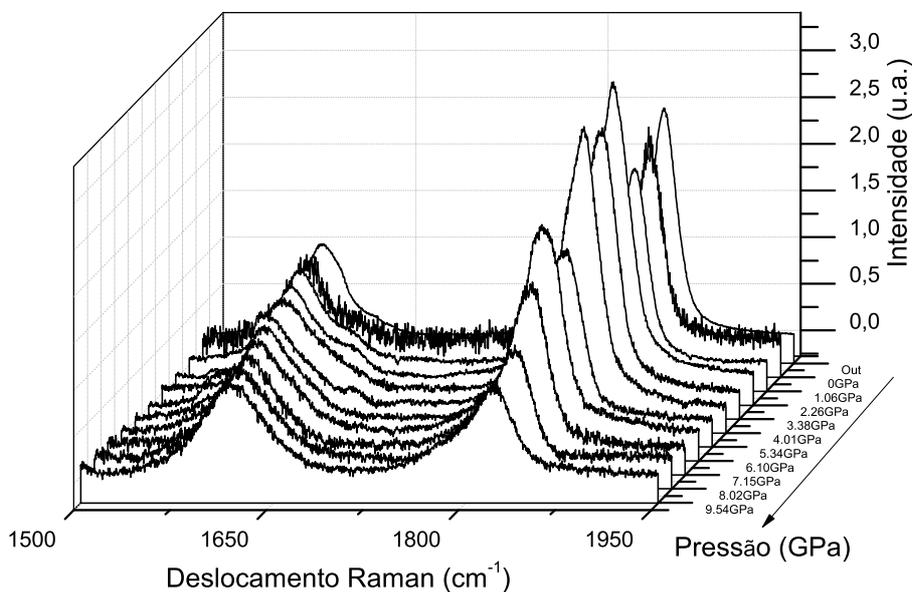


Figura 51: Espectros normalizados da banda da cadeia com a pressão aplicada no experimento.

Na Figura 52 mostramos o comportamento da amostra durante a descompressão em 9 GPa, 6 GPa, 3 GPa, 0 GPa e fora da célula. Claramente vemos que a amostra tem uma tendência a retornar à sua conformação original, então aumentando a intensidade da banda G e recuperando o perfil de linha da banda em aproximadamente  $1850\text{ cm}^{-1}$ . Contudo, avaliando apenas os espectros Raman da amostra antes e depois do experimento em altas pressões, observamos que o espectro como um todo não é completamente recuperado. Este fato sugere que os efeitos do ciclo de pressão não são reversíveis para as cadeias e as cadeias lineares de carbono possivelmente sofreram alguma modificação em sua estrutura em altas pressões. Esta suposição é baseada no “*downshift*” da banda da cadeia após o experimento, comparando com a sua posição inicial. Deduzimos que este deslocamento na posição do pico possivelmente está associado a uma ligação entre os átomos de carbono da cadeia linear e os átomos de carbono da parede do nanotubo que a envolve, ou entre cadeias de carbono distintas presentes no interior do MWCNT. Para que a confirmação destas suposições sejam estabelecidas é necessário um estudo teórico que lance previsões sobre que fenômeno pode de fato estar acontecendo com as cadeias lineares de carbono em altas pressões. Apesar dos resultados experimentais apresentarem indícios do que pode estar ocorrendo um estudo teórico do sistema traz completeza aos

resultados.

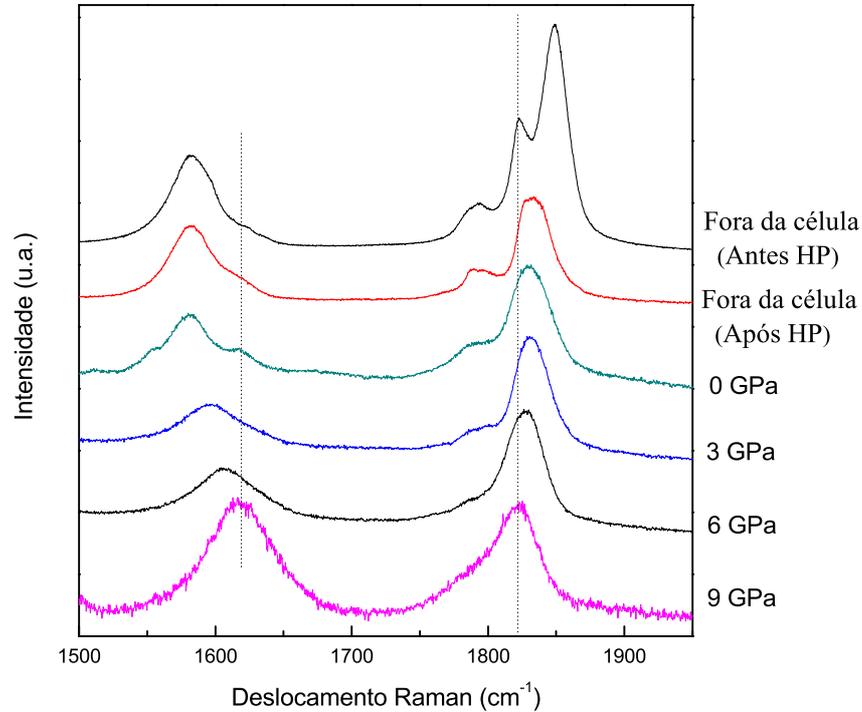


Figura 52: Pontos avaliados em 9 GPa, 6 GPa, 3 GPa, 0 GPa e fora da célula após a descompressão e antes da compressão.

Deste resultado temos que, após o experimento em altas pressões, obtemos um sistema híbrido possuindo ligações não existentes no sistema inicial  $C_n@MWCNT$ . Além do deslocamento, o perfil da banda em torno de  $1850\text{ cm}^{-1}$  é levemente modificado para amostras submetidas a altos ciclos de pressão, fato que auxilia na confirmação do surgimento de um possível processo de transferência de carga entre os nanotubos de carbono e as cadeias de carbono ou mesmo entre diferentes cadeias de carbono localizadas no interior de um determinado nanotubo.

## 6.2 Cálculos teóricos

### 6.2.1 Dinâmica Molecular (DM)

Foram realizados estudos de dinâmica molecular em um sistema do tipo  $C_n@NTC$  em colaboração com o professor Douglas Soares Galvão da UNICAMP, juntamente com o seu então aluno de doutorado Gustavo Brunetto.

Considerou-se estruturas finitas e infinitas de CNT e cadeias de diferentes tamanhos;

9 e 40 átomos para os CNTs finitos e infinitos, respectivamente. Para o caso finito foi utilizado um CNT (5,5) com ambas extremidades fechadas e com valores de diâmetro e comprimento de  $d = 6,8 \text{ \AA}$  e  $l = 30,8 \text{ \AA}$ , respectivamente. Para o caso infinito, foi utilizado o mesmo tubo, mas com comprimento de célula unitária de  $73,6 \text{ \AA}$ . Para o caso finito, uma caixa de simulação com dimensões de  $29 \times 29 \times 54 \text{ \AA}^3$  foi utilizada. As bordas da caixa eram compostas por paredes rígidas refletivas, que defletiam os átomos quando eles atingiam as bordas da caixa (elasticamente espalhados). O espaço entre o CNT e as bordas das caixas foi então preenchido com moléculas de água, como mostrado na Figura 53(a).

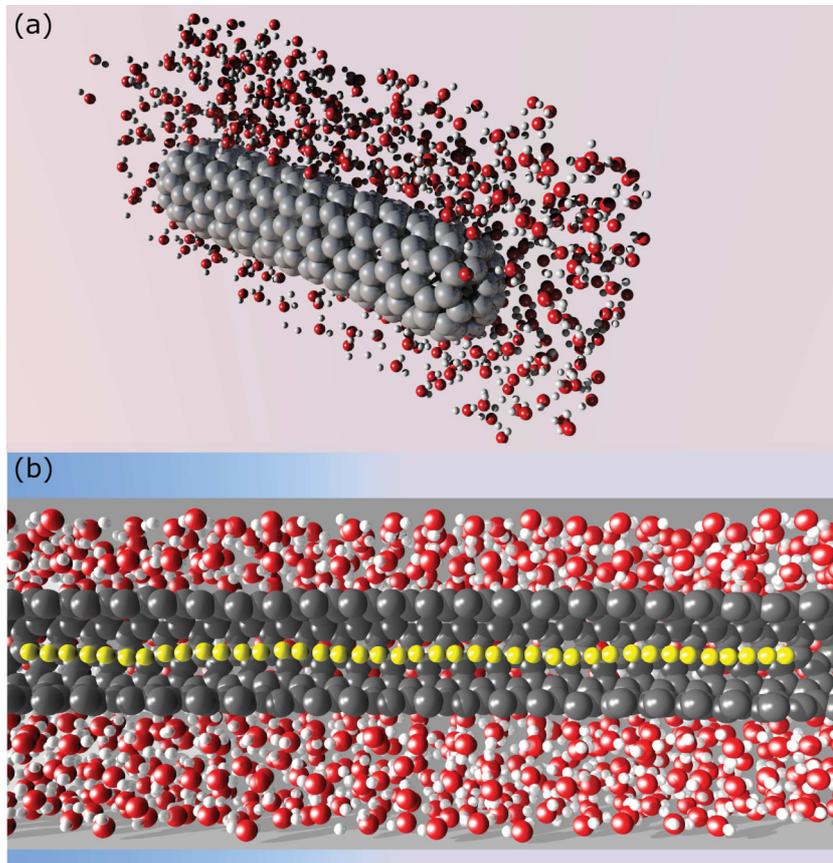


Figura 53: (a) Nanotubo de carbono de extremidade fechada imerso em um ambiente com água. Uma cadeia (não visível na imagem) composta de 9 átomos de carbono é colocada dentro do tubo. (b) Uma visão do “cross-section” da caixa de simulação. Uma cadeia linear de 40 átomos de carbono (indicada em amarelo) é colocada dentro de um CNT imerso em água.

As moléculas de água simulam o efeito do ambiente em torno do nanotubo. Devido ao grande número de átomos, não é computacionalmente viável simular o sistema considerando todos os nanotubos que constituem a parede do tubo. Para o caso infinito,

as dimensões da caixa foram de  $32 \times 32 \times 73.6 \text{ \AA}^3$ . Na Figura 53(b) apresentamos uma típica visão de seção transversal do sistema. Para aumentar a pressão experimentada pelo CNT, as dimensões da caixa  $x$  e  $y$  foram diminuídas com uma razão constante de  $v_{\text{wall}} = 2 \times 10^{-5} \text{ \AA/ps}$ . As dimensões da caixa ao longo da direção axial do tubo (eixo  $z$ ) foi mantida constante. Os valores de evolução da pressão para a cadeia finita é mostrado na Figura 54 (a). O ponto vermelho em destaque indica o instante em que uma ligação química entre a cadeia e o CNT é formada. À medida que a pressão aumenta, as paredes do tubo começam a se deformar e são puxadas contra os átomos da cadeia. A parte da parede do tubo que está em contato indireto com as cadeias, tornam-se menos flexíveis, como se os átomos da cadeia manifestassem oposição à compressão mecânica. As outras regiões ao longo do NTC são mais flexíveis e mais facilmente deformadas sob pressão, como ilustrado na Figura 54 (b).

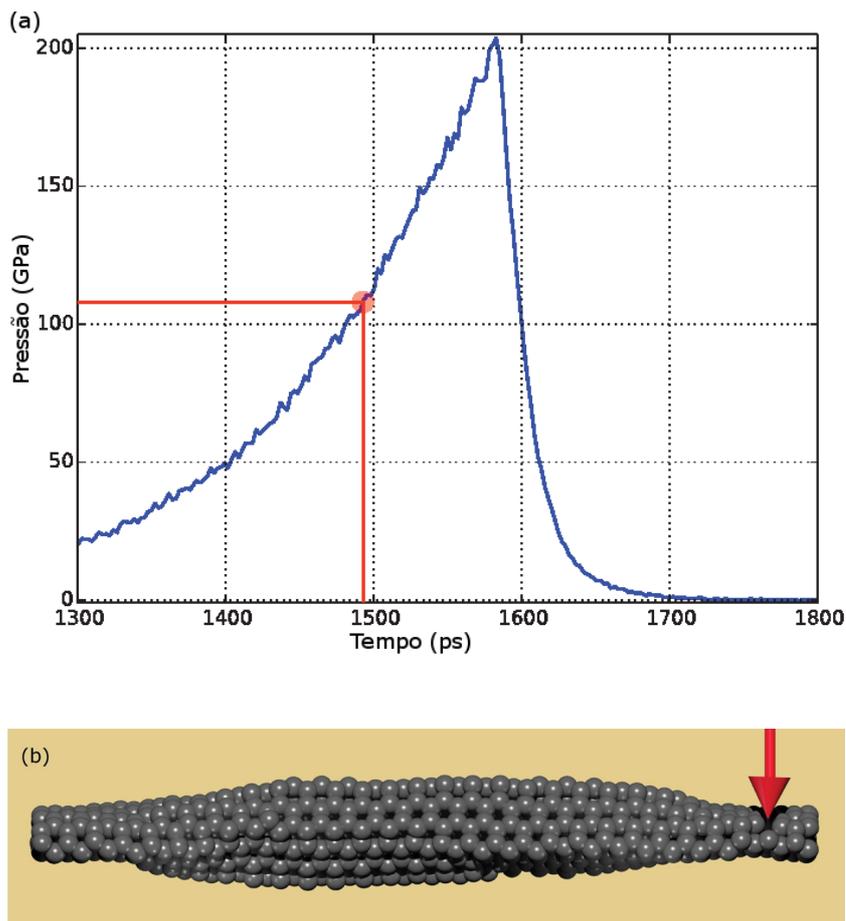


Figura 54: (a) Valores evolutivos de pressão temporal durante a compressão hidrostática para o caso de um nanotubo de carbono finito. O ponto vermelho realçado indica o exato instante em que a cadeia é covalentemente ligada ao CNT. (b) Ilustração mostrando a parte mais deformada (parte central), onde a cadeia está localizada e onde uma resistência contra a deformação é criada. As regiões do tubo que não estão em contato direto com os átomos da cadeia (indicado pela seta vermelha) são mais flexíveis/deformáveis.

À medida que a compressão aumenta, e a cadeia e as paredes do tubo se aproximam, a energia potencial começa a aumentar como pode ser visto na Figura 55. A energia aumenta continuamente, quase linearmente até o instante  $t = 1492$  ps que está indicado na cor vermelha e corresponde a um valor de pressão de aproximadamente 109 GPa. A análise de DM mostrou que esta energia caiu por  $\Delta E = 37 \text{ Kcal/mol}$ , correspondendo ao instante onde uma ligação covalente entre a cadeia e o tubo foi formada, levando a uma estrutura mais estável. Note que este valor de pressão em que ocorre a ligação da cadeia com o tubo é muito alto do ponto de vista experimental, o resultado mostra que de fato este efeito pode ocorrer, mas em uma condição muito extrema de pressão.

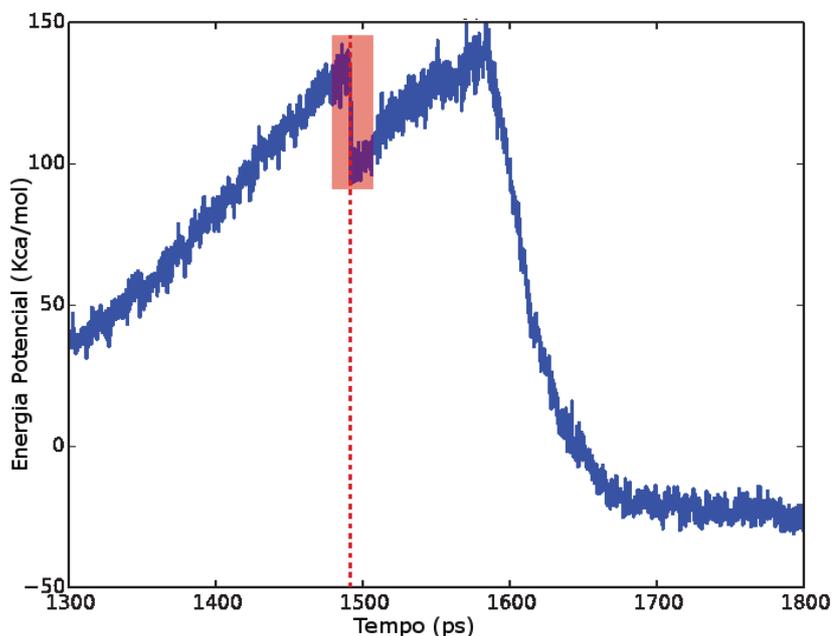


Figura 55: Valores da evolução da energia potencial durante os processos de compressão e descompressão. A linha vermelha ( $t = 1492$  ps,  $P = 109$  GPa) indica o instante onde a ligação covalente entre a cadeia e o tubo é formada.

Na Figura 56, apresentamos uma imagem mostrando a configuração onde a cadeia está ligada ao tubo e o valor de comprimento da ligação associado em função do tempo. Esta ligação cria uma configuração muito estável, que continua a existir mesmo aumentando a pressão (correspondendo a um aumento na energia entre 1492 and 1610 ps). Além disso, a ligação continua a existir quando a pressão é continuamente diminuída até o valor zero, indicando que o processo é irreversível. Da simulação MD, é possível observar que esta ligação covalente envolve um átomo da extremidade da cadeia e um átomo da parede do tubo. Este padrão é o mesmo para o caso finito e infinito, indicando que a região do tubo fechada (tampa) não é a região preferencial para a formação das ligações. Na Figura

56 (b) estão mostradas as distâncias e/ou os valores de comprimento de ligação, como uma função do tempo, para o átomo de carbono envolvido na ligação entre a cadeia e o CNT. A distância entre os carbonos C1 e C2 muda de 2,3 Å (estado não ligado) para 1,6 Å no instante  $t = 1492$  ps indicando a formação de uma ligação simples entre a cadeia e o CNT. Isso tem um efeito imediato sobre as ligações vizinhas, por exemplo, o valor do comprimento da ligação C2-C3 muda de 1,25 para 1,40 Å, enquanto o C3-C4 muda de 1,37 para 1,27 Å. Esta mudança no comprimento da ligação pode ser entendida como uma rehibridização da cadeia, de  $sp \rightarrow sp^2$ , e de  $sp^2 \rightarrow sp$ , respectivamente. Os outros comprimentos de ligação da cadeia não apresentam variações significativas.

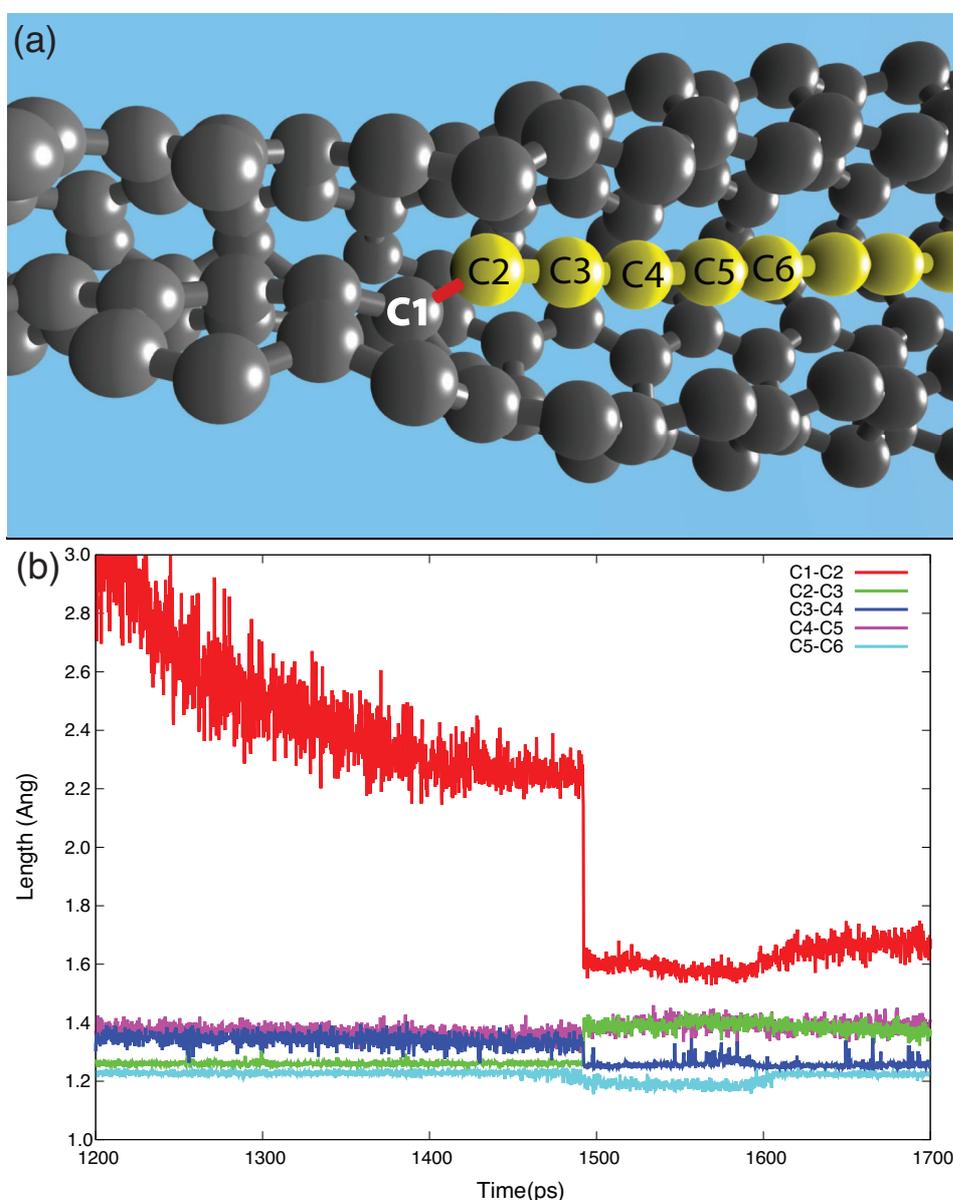


Figura 56: (a) Imagem da simulação de DM da cadeia (em amarelo) covalentemente ligada ao CNT (em cinza) durante a compressão hidrostática. (b) Valores do comprimento de ligação como uma função do tempo da simulação para os átomos indexados em (a).

Uma análise geométrica do instante em que a ligação é formada permite-nos entender o motivo pelo qual a formação da ligação ocorre. Os átomos pertencentes às extremidades da cadeia estão em um estado do tipo “dangling bond-like”. A compressão do CNT cria regiões com diferentes níveis de deformação com a região de interface cadeia/CNT tendo maior curvatura, como ilustrado na Figura 57. Em geral, maior curvatura significa maior reatividade química [97, 98, 99] e a ligação covalente entre a cadeia e a parede do CNT é formada exatamente nesta região de interface (ver átomo vermelho na Figura 57).

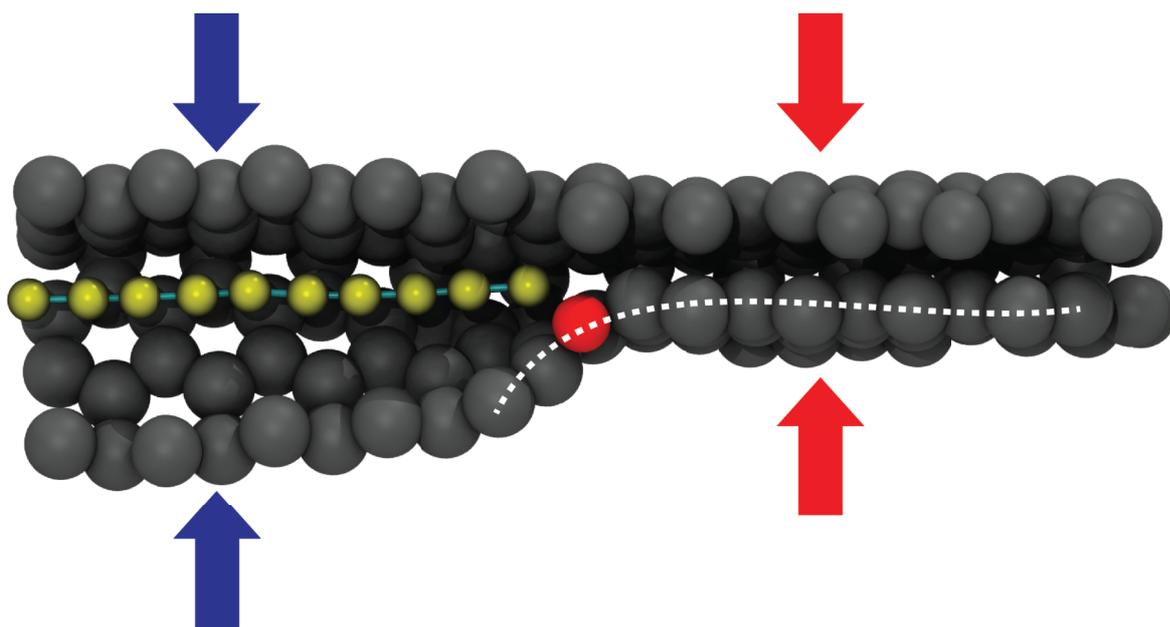


Figura 57: Seção transversal de uma imagem da simulação de MD no instante imediatamente antes da formação da ligação covalente entre a cadeia e a parede do tubo. O átomo em vermelho indica o sítio da cadeia que se ligará ao tubo. As setas vermelha e azul indicam as diferentes regiões deformadas.

Como mencionado antes, uma vez formada, a estrutura ligada é muito estável e permanece ligada, mesmo quando a pressão externa aplicada é removida, o que caracteriza um processo irreversível. Na Figura 58 apresentamos o espectro vibracional simulado para o caso finito. O pico característico em  $1850\text{ cm}^{-1}$  para a configuração não ligada é “red-shifted” para  $1750\text{ cm}^{-1}$  e um novo pico forte em  $1500\text{ cm}^{-1}$  aparece, característico de ligações C-C do tipo  $sp^2$ . Resultados muito similares foram obtidos para o caso infinito com cadeias mais longas. Dessas discussões acima, temos uma investigação por meio de simulações de dinâmica molecular dos aspectos estruturais de cadeias lineares de carbono confinadas em nanotubos de carbono imersos em uma atmosfera aquosa e sujeitos à pressões aplicadas externamente. Consideramos os casos de CNTs finitos e infinitos com cadeias de diferentes comprimentos (9 e 40 átomos). Resultados muito semelhantes foram obtidos para todos os outros casos estudados. Os resultados mostram que durante

a compressão, o CNT se deforma de forma não homogênea, devido à presença ou ausência da cadeia.

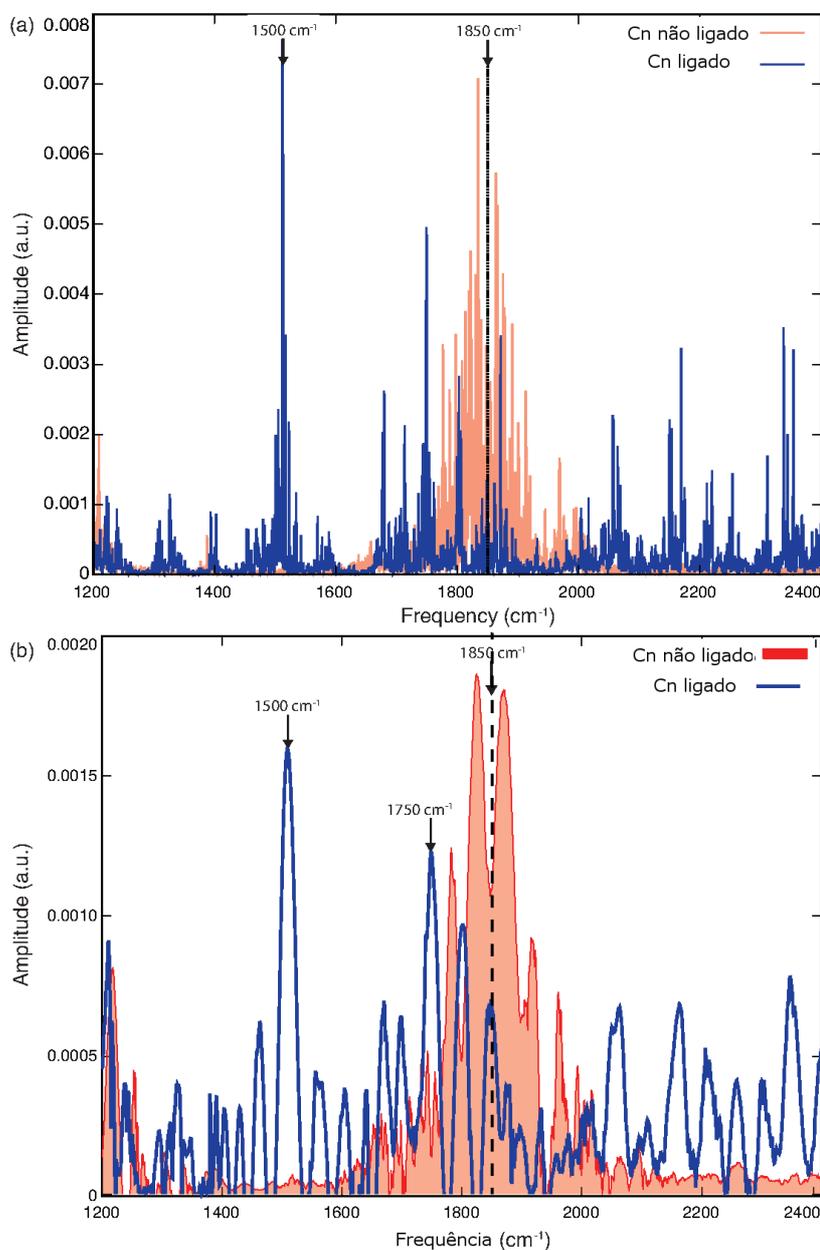


Figura 58: Frequência vibracional para o sistema composto por um SWCNT fechado com uma cadeia de 9 átomos em seu interior mostrando espectros diferentes antes (em vermelho) e depois (em azul) da compressão. (a) Sinal original e (b) Sinal suavizado.

As regiões de interface apresentam curvaturas convexas, refletindo em um ambiente quimicamente reativo que favorece a formação da ligação covalente cadeia/CNT. Este processo é irreversível; a ligação covalente continua a existir, mesmo quando a pressão externa é removida. Um “red-shift” de 1850-1750  $\text{cm}^{-1}$  e um novo pico em 1500  $\text{cm}^{-1}$  foram observados quando esta nova ligação química é formada. As pressões (em torno de

100 GPa) em que ocorre essa ligação são muito superiores (10 x) às pressões usadas no experimento. Portanto, o resultado do modelo sugere que experimentos em pressões mais elevadas irão revelar no espectro Raman modos vibracionais em torno de  $1500\text{ cm}^{-1}$  como uma assinatura da ligação cadeia-tubo.

Esta situação nos levou a simular uma configuração diferente de confinamento, considerando duas cadeias no interior do nanotubo ao invés de uma apenas. Um procedimento similar ao descrito anteriormente foi utilizado para aumentar a pressão hidrostática em torno do nanotubo. Consideramos cadeias com número par (20-20 átomos), ímpar (19-19 átomos) e mistos (19-20 átomos) de átomos de carbono confinados no interior de um nanotubo infinito. A dinâmica molecular usando potenciais reativos mostrou que a diminuição abrupta na energia potencial da cadeia (mostrada na Figura 59) é identificada como sendo a reação entre as duas cadeias, formando uma cadeia com tamanho maior.

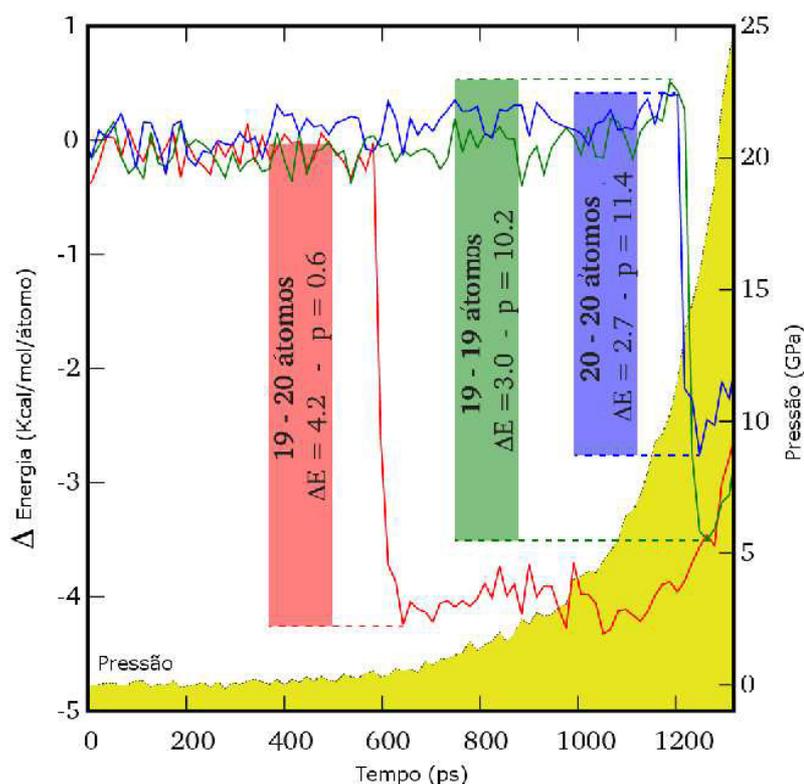


Figura 59: Evolução da energia potencial da cadeia durante a compressão hidrostática. As curvas vermelha, verde e azul mostram a energia potencial da cadeia durante o processo de coalescência para cadeias compostas por 19-20, 19-19 e 20-20 átomos. A curva amarela representa a evolução da pressão do sistema.

Observamos que a coalescência de duas cadeias compostas por 19-20 átomos ocorre em valores de pressão muito menores (0,6 GPa), em comparação com 19-19 e 20-20 cadeias de átomos (10,2 e 11,4 GPa, respectivamente). Além disso, a variação de energia para a

cadeia de 19-20 átomos é cerca de 1,4 vezes maior que para as outras cadeias, levando a uma configuração mais estável. Para a faixa de pressão considerada, não observamos nenhuma reação entre a cadeia e as paredes do tubo. Além da queda de energia, a coalescência entre duas cadeias adjacentes pode ser identificada medindo a distância entre as duas cadeias. A Figura 60(a) mostra as duas cadeias (em amarelo) confinadas dentro de um nanotubo de carbono (5,5). A seta vermelha indica a distância na qual as duas cadeias estão separadas antes de se iniciar o processo de compressão.

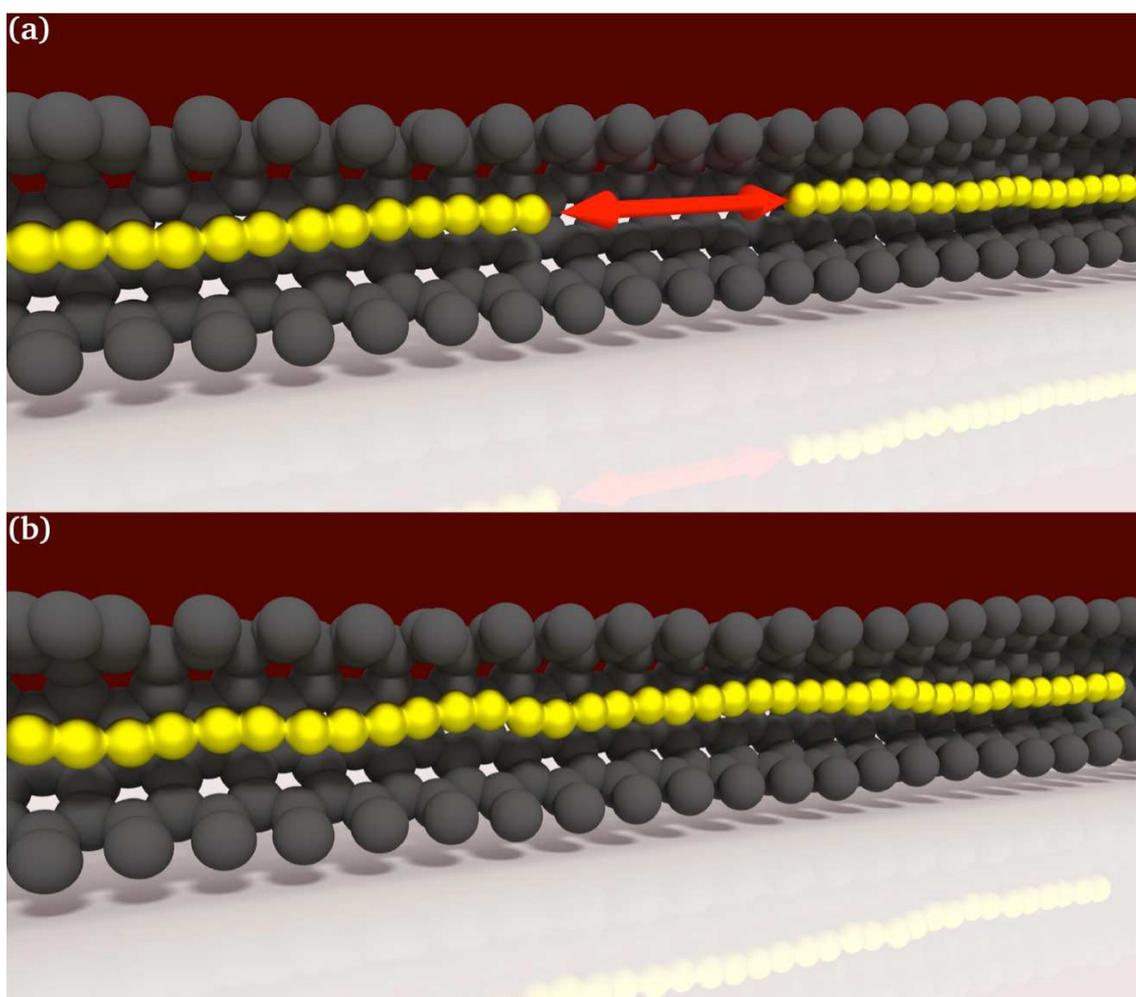


Figura 60: Representação das cadeias (em amarelo) confinadas no interior dos nanotubos de carbono. (a) A seta vermelha indica que as duas cadeias são separadas antes do aumento da pressão externa. (b) Uma nova cadeia é formada pela junção das duas cadeias induzidas por uma pressão externa.

Medindo a distância entre as duas cadeias enquanto a pressão hidrostática externa é aumentada, identificamos que as duas cadeias se movem para trás e para a frente, como mostra na Figura 61. Este movimento para trás e para a frente é repetido até que ocorre a reação e então um valor constante de 1,2 Å é exibido, valor este que é característico de uma ligação tripla entre carbonos.

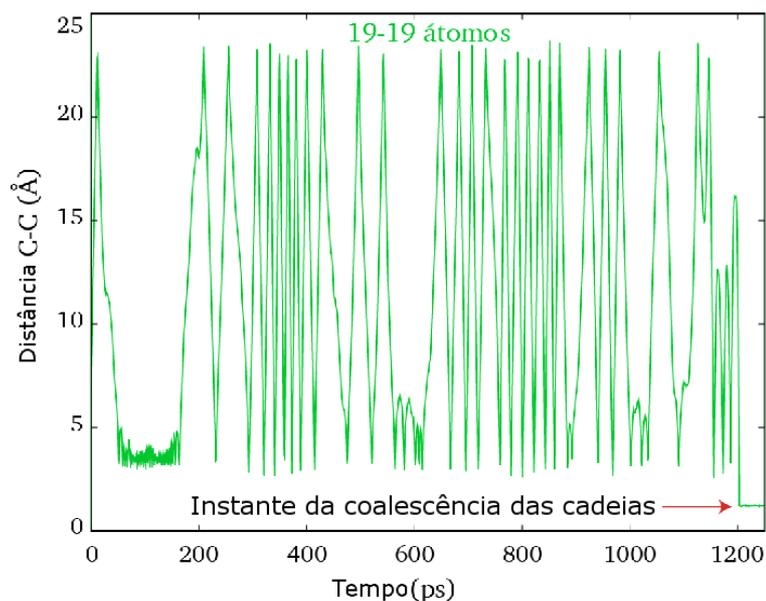


Figura 61: Distância entre dois átomos de carbono que participam diretamente do processo de coalescência. Cadeias com 19-19 átomos.

Foi calculada a frequência vibracional das cadeias com diferentes tamanhos confinadas no interior de um nanotubo. Identificamos picos com frequências mais baixas quando o tamanho da cadeia aumenta como ilustrado na Figura 62 e quando o tamanho da cadeia aumenta de 9 para 40 átomos, observamos um “red-shift” da frequência de 1850 para 1650  $\text{cm}^{-1}$ .

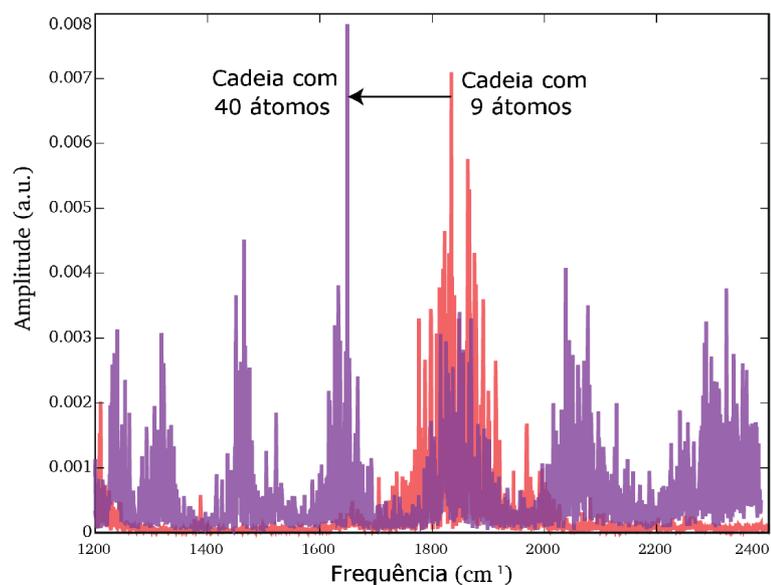


Figura 62: Espectro vibracional para cadeias compostas por 9 e por 40 átomos.

Tendo em vista que os experimentos foram realizados em pressões abaixo de 10 GPa,

temos evidências de que o fenômeno estrutural experimentado pelas cadeias e revelados nos espectros Raman após o ciclo de pressão pelo “downshift” de aproximadamente  $6\text{ cm}^{-1}$ ,  $5\text{ cm}^{-1}$ ,  $21\text{ cm}^{-1}$ ,  $16\text{ cm}^{-1}$  para as frequências (da menor para a maior) consiste na ligação entre diferentes cadeias de carbono no interior do nanotubo.

### 6.2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Foram realizados cálculos teóricos utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT), com o intuito de compreender um pouco mais das características observadas para o sistema  $C_n@MWCNT$  durante o experimento de altas pressões. Dos resultados obtidos, observamos que a estrutura  $C_nH_2$  pode ser estável na conformação poliina, quando  $n$  é um número par. No interior dos nanotubos de carbono, os parâmetros estruturais das poliinas podem ser ajustados quando os nanotubos são submetidos a uma deformação uniaxial. Com os resultados advindos dos cálculos de DFT, observamos que o comprimento C-C das ligações simples são reduzidas enquanto o comprimento C-C das ligações triplas é aumentado depois que o nanotubo que encapsula a cadeia experimenta uma forte compressão uniaxial.

Foi utilizado o código SIESTA que é baseado em DFT para descrever as propriedades estruturais e eletrônicas dos  $C_nH_2@SWNTs$  sob stress uniaxial. Um nanotubo (9,0) foi utilizado para o confinamento da cadeia de carbono linear e este foi escolhido porque seu diâmetro é próximo do diâmetro do tubo mais interno dos  $C_n@MWCNTs$ , como já observado dos experimentos de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HRTEM) (ver capítulo de caracterização do sistema  $C_n@MWCNT$ ). Para cada nível de deformação, fixou-se as posições atômicas de uma linha de átomos de carbono ao longo da direção axial do tubo e os átomos restantes foram relaxados. O comprimento de cada nanotubo foi mantido constante, pois os SWCNTs são mais sensíveis à deformações radiais do que axiais. Definimos a razão de compressão  $\epsilon$  como  $(d_0-d)/d_0$ , onde  $d_0$  é o diâmetro do tubo com nenhuma restrição radial e  $d$  é a menor distância entre as paredes opostas do tubo depois de aplicar a pressão induzida por “*strain*” radial. Paralelamente, foram simuladas cadeias isoladas de carbono  $C_nH_2$ , onde  $n = 4, 5, 6, \dots, 60$ , com e sem átomos de hidrogênio nas extremidades. Observamos que cadeias com número par de átomos de carbono são otimizadas na conformação poliina, com alternâncias de triplas e simples ligações, enquanto cadeias com número ímpar de átomos de carbono relaxou com uma conformação não padrão de alternâncias de triplas e simples ligações. Na verdade, observou-se que cadeias com número ímpar de átomos de carbono têm um comportamento de uma estrutura cumuleno, onde todos os comprimentos C-C são iguais, apenas na parte central

da molécula como ilustrado na Figura 63. Para cadeias de carbono  $C_n$  sem os hidrogênios nas extremidades e com  $n = 4, 5, 6, \dots, 60$ , não observamos presença de conformação poliina, mesmo para  $n$  par como ilustrado na Figura 63(b).

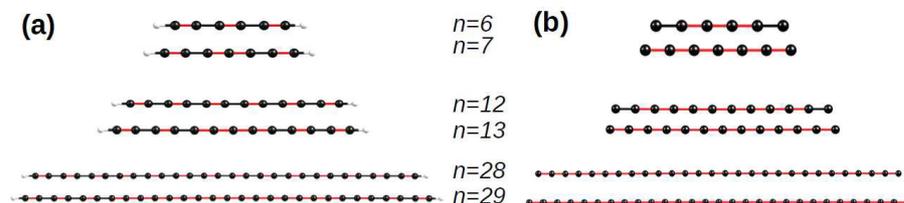


Figura 63: (a) Cadeias de carbono isoladas  $C_nH_2$ . A conformação poliina é observada para cadeias com um número par de átomos de carbono enquanto que cadeias com um número ímpar de átomos de carbono não são observadas com alternâncias de ligações triplas e simples. (b) Cadeia de carbono isolada  $C_n$ . Formação do tipo cumuleno de cadeias de carbono onde todos os comprimentos de ligação são iguais.

Dos resultados teóricos obtidos por DFT, verificamos que o gap HOMO-LUMO calculado para as cadeias de carbono isoladas  $C_nH_2$  é menor para cadeias de carbono mais longas, como ilustrado na Figura 64.

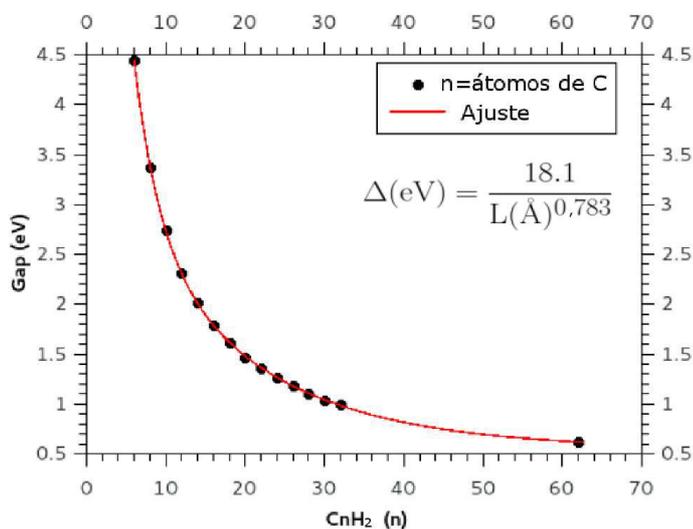


Figura 64: Gap HOMO-LUMO como função do comprimento da cadeia de carbono.

Foi verificado que este “gap” eletrônico tem uma dependência do tipo  $L^{-\delta}$  com  $\delta = 0,78$ . Foi inspecionada a distância média entre os átomos de carbono que formam as ligações simples e triplas para cadeias longas e curtas. Da Figura 65, verificamos o comportamento do comprimento médio da ligação (C-C) e (C≡C) (em Å) em função do número de átomos de carbono presente nas cadeias. Cadeias de carbono curtas possuem (C≡C) médio menor do que cadeias de carbono longas, e ainda, cadeias de carbono curtas apresentam

(C-C) médio maior do que o de cadeias de carbono longas. Para o caso de cadeias de carbono muito longas, como por exemplo uma cadeia com 60 átomos de carbono ( $C_{60}H_2$ ), foi verificado que as distâncias C-C das ligações triplas e simples são da ordem de 1,28 Å e 1,34 Å, respectivamente, conforme mostra a Figura 65.

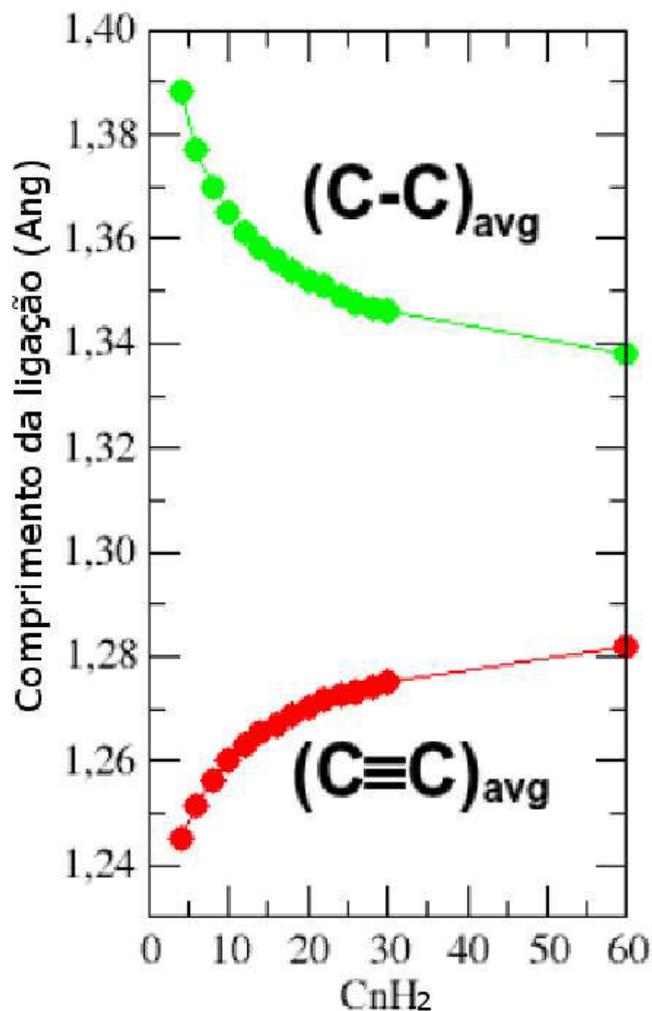


Figura 65: Comprimento médio das ligações simples e triplas para o  $C_nH_2$ .

Além disso, foi investigado o efeito da deformação da seção transversal no nanotubo (9,0) sobre o comprimento das cadeias de carbono e seguimos o efeito sobre as ligações C-C simples e triplas. Para todos os sistemas simulados, observamos uma significativa transferência de carga da superfície do nanotubo para a cadeia de carbono. Esta transferência de carga é responsável pelas mudanças observadas no comprimento das ligações simples e triplas à medida que a compressão radial é aumentada. Na Figura 66, observamos os comprimentos calculados das ligações simples e triplas como uma função da deformação radial da seção transversal do nanotubo. Verificou-se que ligações triplas em conformações do tipo poliina para todas as cadeias  $C_nH_2$  no interior dos nanotubos são da

ordem de 1,25-1,27 Å, sendo portanto menor do que ligações simples que são da ordem de 1,35-1,38 Å. Para  $\epsilon$  menor que 0,30, observamos um aumento do comprimento das ligações triplas e uma diminuição do comprimento das ligações simples à medida que a deformação do nanotubo é aumentada. No entanto, depois de  $\epsilon=0,30$ , uma modificação abrupta da estrutura “zigzag” aumenta todos os comprimentos de ligação C-C para valores próximos a 1,40 Å, comportamento que é similar ao observado em nanoestruturas de carbono do tipo  $sp^2$ .

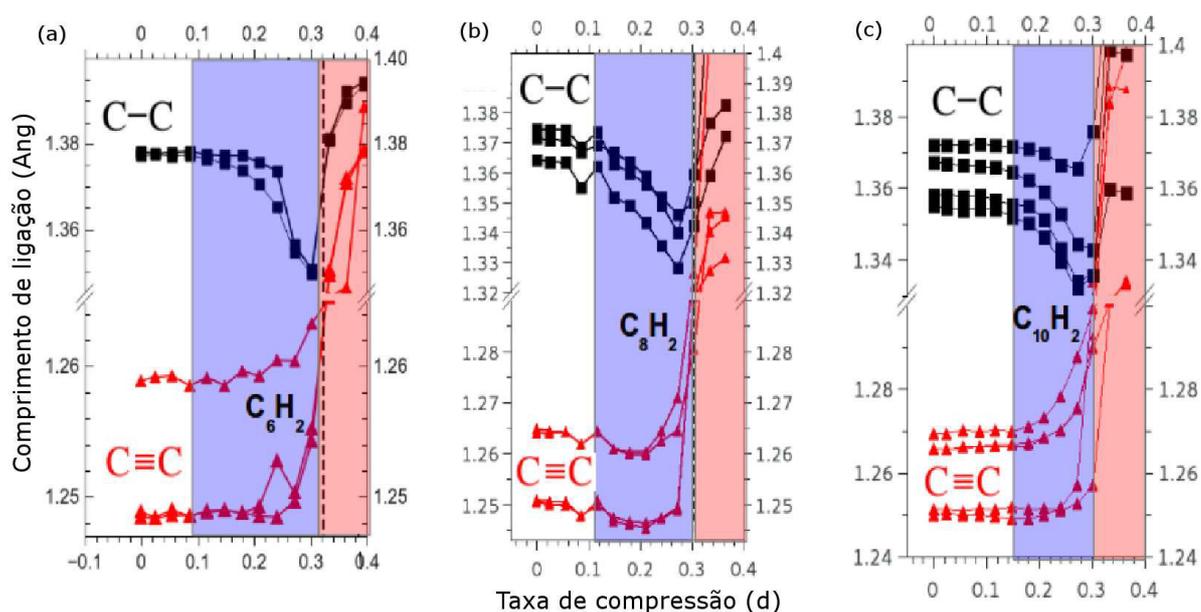


Figura 66: Evolução das ligações C-C simples e triplas em cadeias de carbono  $C_6H_2$  (a),  $C_8H_2$  (b),  $C_{10}H_2$  (c) à medida que a compressão radial é aumentada. Regiões coloridas em azul e vermelho indicam os valores de deformação onde as cadeias de carbono então em conformações ligadas do tipo linear e “zigzag”, respectivamente.

Na Figura 67, podemos visualizar a vista lateral e da seção transversal de nanotubos sob deformação. Foi verificado que depois de  $\epsilon=0,30$ , existe uma transição da cadeia de carbono linear para estruturas do tipo poliacetileno ( $sp^2$ ). Contudo, pode ser observado que existe uma rehibridização de orbitais para formar uma ligação química com a parede mais interna do nanotubo. Foi calculada a força residual sobre cada átomo fixado e observamos que, os átomos de carbono do nanotubo próximos dos átomos da cadeia de carbono tem maior força residual do que os átomos que não estão próximo às cadeias de carbono. Como um exemplo, é mostrado na Figura 67(c) que a região vazia do nanotubo deformado é 0,7 eV/Å enquanto que na superfície da região preenchida do nanotubo, a força residual é de 2,8eV/Å.

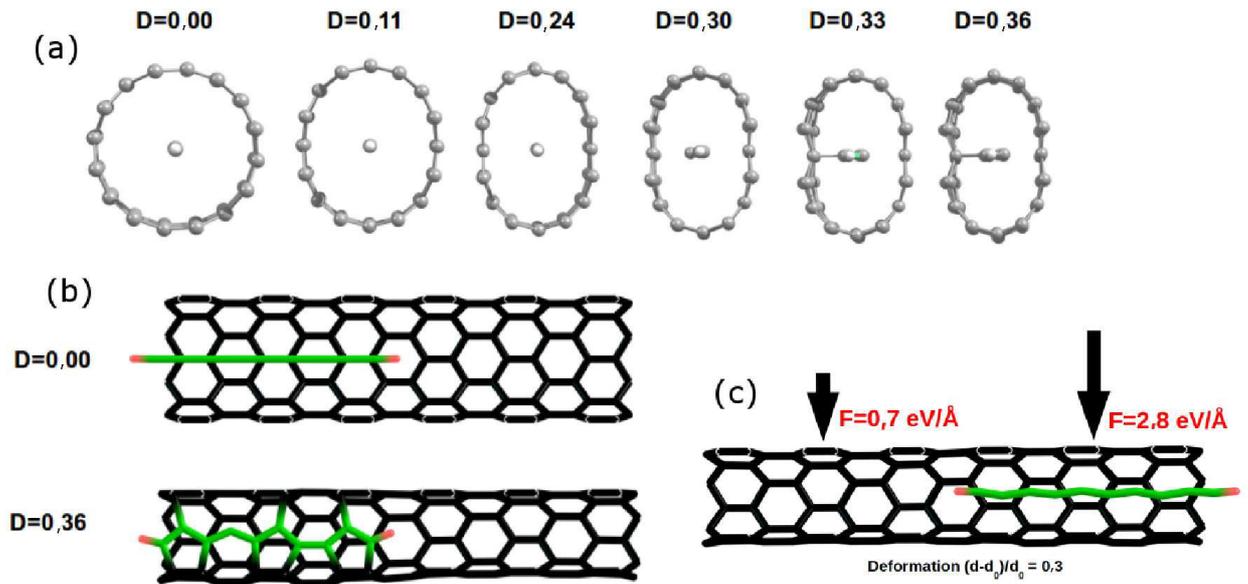


Figura 67: (a) Fotografias da seção transversal das cadeias de carbono dentro dos nanotubos de carbono onde é mostrado que existe uma transição para conformação zigzag no valor de 0,30 da deformação da seção transversal. (b) Cadeia ligada em zigzag com a parede interior do nanotubo que pode ser visualizado para  $\epsilon=0,36$ . (c) Valor calculado da força residual sobre a faixa de átomos fixados depois da relaxação do sistema. Existe uma forte variação da força como uma função do comprimento do tubo.

Utilizando a equação  $p(\text{GPa}) = 160,217 \frac{F}{\text{Area}}$ , com  $F$  em unidades de  $\text{eV/\AA}$  e a área dada por  $2\pi r^2$  em  $(\text{\AA})^2$ , podemos escrever  $p(\text{GPa}) = 160,217 \frac{F}{2\pi(0,49)} = 52,041F$ . Sendo  $r$  o “raio” estimado de um átomo de carbono na superfície do nanotubo ( $0,7 \text{ \AA}$ ), podemos obter para  $\epsilon=0,30$ , uma pressão em torno de 36 GPa atuando na região vazia e uma pressão em torno de 145 GPa na região preenchida, onde a interação com a cadeia de carbono linear é mais forte. Quando comparamos o comportamento médio das ligações C-C simples e triplas para os três casos de sistemas estudados  $C_n\text{H}_2@(9,0)$  com  $n = 6, 8$  e  $10$ , podemos visualizar que existe um aumento das ligações triplas e uma diminuição das ligações simples como ilustrado na Figura 68(a). Isto pode ser associado com a transferência de carga do sistema à medida que a compressão radial é aumentada como observado na Figura 68(b) exatamente antes da transição de fase da cadeia de carbono linear para a conformação zigzag. Desta forma, com os resultados de DFT, concluímos que o confinamento das cadeias lineares de carbono do tipo poliinas no interior de nanotubos de carbono pode induzir um amolecimento das ligações triplas e um endurecimento das ligações simples. Comportamento semelhante ao observado através do aumento do número de átomos de carbono em cadeias isoladas (ver Fig. 6.19). Isso sugere que os modos associados às cadeias no espectro Raman de fato possuem  $\frac{d\omega}{dp}$  negativo. Depois de uma forte compressão, com  $\epsilon = 0,30$ , que representa uma pressão em torno de 36 GPa (região

vazia) e 145 GPa (região preenchida), existe uma transição de fase conformacional das cadeias lineares de carbono para a conformação  $sp^2$  e este fato pode propiciar a formação de ligações covalentes entre as cadeias de carbono e a parede mais interna dos nanotubos de carbono.

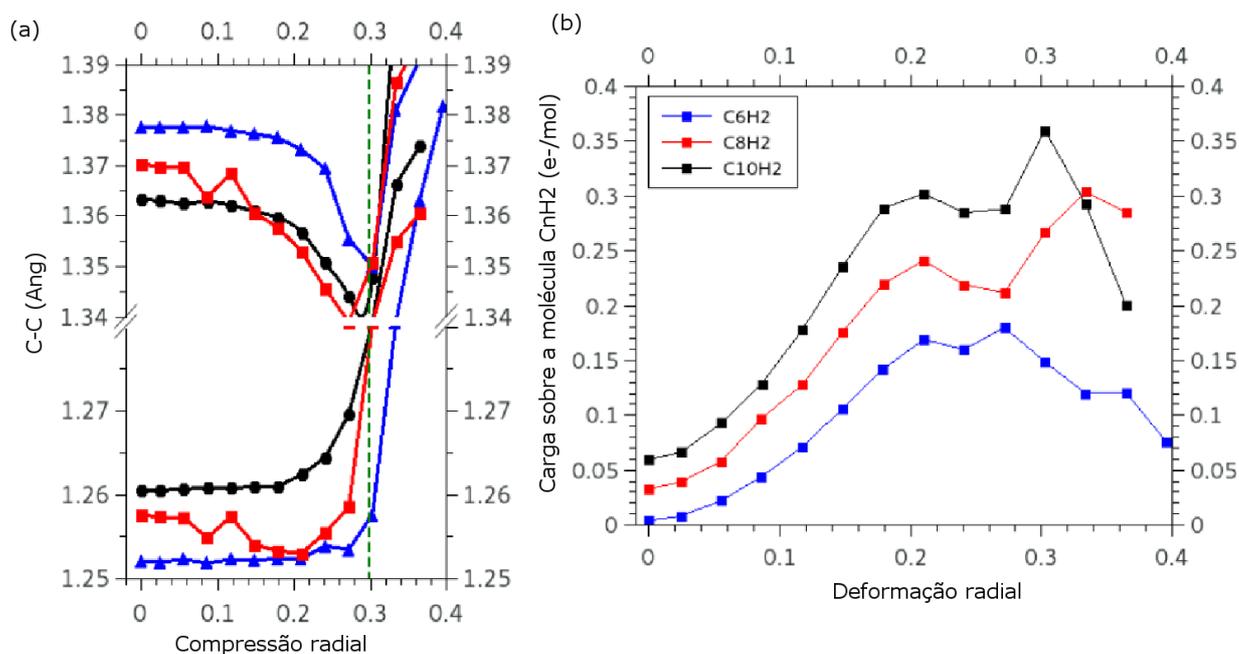


Figura 68: (a) Comprimento médio das ligações simples e triplas das cadeias de carbono  $C_nH_2$  com  $n = 6, 8$  e  $10$  átomos em função da deformação radial da seção transversal do nanotubo. (b) Carga eletrônica adicional sobre a cadeia de carbono. A transferência de carga calculada é observada do nanotubo para a molécula.

### 6.2.3 Considerações sobre teoria vs experimentos

Os resultados teóricos de dinâmica molecular mostram que altíssimas pressões podem induzir ligações entre a parede mais interna do nanotubo de carbono e a cadeia linear de carbono. Por limitações inerentes ao experimento realizado não foi possível atingir pressões em torno de 100 GPa, portanto, estas ligações induzidas cadeia-tubo poderiam ocorrer se existisse um aparato experimental propício para atingir estes valores de pressão. Outra possibilidade obtida a partir dos cálculos de dinâmica molecular foi a possibilidade de ligação entre duas cadeias lineares de carbono existentes no interior de um nanotubo de carbono. Os valores de pressão obtidos a partir da simulação são valores factíveis de se atingir durante o experimento e que favorecem a possibilidade de formação de ligações

do tipo cadeia-cadeia. Portanto, acreditamos que a irreversibilidade observada no experimento Raman com pressão está associada à formação de ligações entre diferentes cadeias lineares de carbono com diferentes tamanhos, formação essa induzida pela pressão. Estas ligações induzidas ocasionam a coalescência de cadeias de diferentes tamanhos no interior do nanotubo de carbono.

Os resultados teóricos obtidos a partir da teoria do funcional da densidade mostraram como as ligações triplas e simples da cadeia linear de carbono se comportam com o aumento da pressão, quando estas cadeias são inseridas no interior de nanotubos de carbono. Dos resultados teóricos de DFT verificamos que o comprimento das ligações triplas aumentam com o aumento da pressão e este aumento na distância C-C induz uma diminuição na frequência de vibração. Destes resultados concluímos que o que avaliamos portanto nos espectros Raman são contribuições mais proeminentes das ligações triplas existentes nas cadeias lineares de carbono e o amolecimento observado nas frequências é decorrente do efeito da pressão sobre as ligações triplas das cadeias lineares de carbono.

## 7 CONCLUSÕES

Este trabalho de tese esteve direcionado ao estudo do sistema híbrido composto por cadeias lineares de carbono encapsuladas por nanotubos de carbono de múltiplas camadas. Este sistema híbrido é atraente no sentido de desenvolver, compreender e estudar sistemas nanoestruturados na concepção de sistemas de baixa dimensionalidade bem como de potenciais aplicações. Este estudo de caracterização da amostra  $C_n@MWCNT$  descreveu sistematicamente as características espectrais do sistema, bem como sua estabilidade térmica e mecânica. Alguns aspectos puderam ser identificados e compreendidos dada a aplicação de agentes externos, tais como: temperatura, pressão ou bombardeamento com íons de  $Ga^+$ . Novos conceitos foram introduzidos sobre o sistema e as propriedades descritas neste trabalho podem ser úteis do ponto de vista de aplicações, pois agora que um maior entendimento foi alcançado novas possibilidades se abrem para o estudo dos  $C_n@MWCNT$  no universo da nanociência.

Foi realizado um estudo detalhado das cadeias de carbono utilizando espectroscopia Raman em altas pressões. Além disso, estudos teóricos feitos em colaboração com outras instituições foram executados e um modelo então proposto para explicar os resultados experimentais obtidos. Medidas de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas para confirmar a presença das cadeias no núcleo mais interno dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas. Os estudos teóricos e experimentais foram desenvolvidos com base no fato de que a cadeia estava inserida no núcleo mais interno dos nanotubos, mas a verificação direta só foi possível por meio de imagens de TEM. Estudos de estabilidade térmica das cadeias de carbono também foram realizados e medidas de análise termogravimétrica e um estudo sistemático em função da temperatura mostraram a estabilidade térmica das cadeias mesmo em elevados valores de temperatura, por meio de medidas de espectroscopia Raman “in-situ” e “ex-situ”. Além disso, estudos com bombardeamento por íons de Gálio também foram realizados em função da dose do feixe, no intuito de compreender até que ponto as cadeias de carbono estão blindadas no interior dos nanotubos.

A abordagem utilizada nesta tese foi desenvolvida de modo a, em um primeiro mo-

mento, acessar indiretamente as propriedades das cadeias lineares de carbono. Em um segundo momento, foi possível acessar mais diretamente as particularidades dos  $C_n$ @MWCNTs utilizando como sonda a pressão hidrostática. Como continuidade deste estudo de caracterização, nota-se a necessidade de utilização de uma ferramenta que acesse as características fornecidas pela espectroscopia Raman e faça uso de uma “probing” conveniente que alcance informações antes não alcançadas. Neste contexto se insere o desenvolvimento de uma instrumentação para a realização de experimentos TERS “Tip Enhancement Raman Spectroscopy” que descrevemos no apêndice desta tese. Com uma ferramenta deste tipo em funcionamento, as cadeias lineares de carbono podem ser estudadas e sondadas por meio de uma fina ponta de ouro, com diâmetro da ordem de poucas dezenas de nm, que pode ser utilizada como um nanomanipulador. Com isso, informações espectroscópicas, topográficas e de nanomanipulação podem ser facilmente alcançadas fazendo-se uso desta instrumentação. Portanto, este sistema além de representar um modelo físico interessante para estudo, se apresenta como promitente para futuras aplicações no sistema TERS que já se encontra em processo de finalização.

## APÊNDICE A – Instrumentação para experimentos TERS

Nas últimas décadas houve um considerável avanço no estudo de diferentes sistemas nanoestruturados, mas para conseguir informações intrínsecas destes nanosistemas se faz necessário lançar mão de instrumentos capazes de extrair respostas em um nível de escala muito pequena. Para conseguir manipular e compreender o que acontece nesta escala, a utilização de equipamentos apropriados se faz necessária e o aprimoramento destes instrumentos é de suma importância para o desenvolvimento da ciência como um todo. O desejo de ampliar o entendimento das informações obtidas em escala nanoscópica, bem como a capacidade de manipular nanoestruturas são anseios que persistem e impulsionam cada vez mais as pesquisas na nanociência.

Em geral, quando o termo “nano” é abordado, muitas discussões sobre as suas peculiaridades e vantagens ao seu uso são colocadas em pauta. Para o estudo da nanotecnologia não somente a escala na qual se enxerga o mundo deve ser modificada, mas a forma como a compreensão do mundo se dá deve ser remodelada. Um exemplo prático de como estes novos conceitos estão fora do nosso senso comum é quando se compara, por exemplo, o tamanho “nano” com o diâmetro de um dos fios de uma teia de aranha, este último é algo em torno de 30 mil vezes maior do que qualquer ente com a dimensão “nano” [100].

Há um sentimento de que a ficção científica está cada vez mais perto da realidade; poder obter tecidos que sejam à prova de balas, mas com a leveza do algodão, remédios inteligentes que tenham a capacidade de viajar pelo organismo e alcançar apenas as células doentes, materiais plásticos mais resistentes do que o aço, dentre outras coisas, são algumas das promessas advindas da ciência e que começam a ser cumpridas. Além disso, instrumentos fabricados com componentes genuinamente nanométricos tais como celulares, computadores e outros produtos como chips, sensores, fibras de tecidos, cosméticos, materiais esportivos e medicamentos já são produzidos hoje com o auxílio da nanotecnologia, que é uma plataforma científica e tecnológica focada em engenheirar coisas diminutas que estão mudando os conceitos do mundo atual.

Um dos pontos de destaque nas aplicações científicas dos nanomateriais é o fato de que nesta dimensão muitas propriedades fundamentais dos materiais mudam radicalmente, tudo por uma questão de tamanho [100]. O plano de fundo da nanotecnologia pode ser visto como a capacidade de manipular a natureza para poder obter dispositivos ou estruturas com múltiplas funções. Esta ciência aborda um mundo muito pequeno onde a luz visível possui comprimento de onda muito grande e as estruturas adquirem diferentes funcionalidades. Qualquer material programado nesta escala pode ser considerado como um novo material, pois quando se tem dispositivos com poucos átomos, as propriedades daquele sistema são agora diferentes das propriedades do macro [101]. O motivo pelo qual há tanto interesse em explorar o nanomundo é exatamente a possibilidade de encontrar o “novo”, tanto em termos de forma quanto de fenômenos e funcionalidade e que se manifestam apenas naquela escala.

A nanotecnologia abrange todas as áreas do conhecimento e da atividade humana, com algumas áreas se destacando de forma proeminente, como a área de materiais, Biologia, Química, Física, dispositivos e eletrônica, sendo que é exatamente na interface dessas áreas correlatas que se encontra uma grande variedade de intrigantes problemas científicos consideravelmente relevantes, além também de existir ali um campo fértil em oportunidades para a geração de tecnologias inovadoras [100]. A multidisciplinaridade é fundamental neste contexto e especificamente a Física tem um papel de relevante importância.

Quem introduziu o conceito de que ainda existia muito a ser explorado no mundo atômico foi o Físico americano Richard P. Feynman em 1959, em uma famosa palestra intitulada “There is plenty of room at the bottom”, sendo considerada hoje como um dos marcos iniciais da nanociência. Feynman acreditava que existia um novo mundo a ser explorado em um universo de dimensões diminutas. No entanto, em 1959 não existiam microscópios poderosos como os existentes na atualidade, sendo possível enxergar na época não mais do que um micrômetro de tamanho. A visão de Feynman antecipou que tendo em mãos “óculos” adequados, seria possível enxergar e manipular a matéria numa escala nanométrica [101].

De acordo com Feynman, a mecânica quântica representaria a teoria necessária para conseguir explorar estes fenômenos, e não existiria problema nenhum com a matéria nesta escala. Desta maneira, a mecânica quântica vem a ser o laço da nanociência e marca o papel fundamental da Física neste novo mundo [101]. Atualmente os “óculos” adequados para conseguir enxergar e manipular os átomos já são de fácil acesso e hoje tanto o ferramental teórico; a mecânica quântica, quanto o experimental; os equipamentos robustos,

são bem fundamentados e desenvolvidos.

A princípio foram inventados dois tipos robustos de microscópios de varredura por sonda; o microscópio de tunelamento com varredura (STM) e o microscópio de força atômica (AFM), o primeiro foi inventado por Binnig e Rohrer no início da década de 80, já o segundo veio alguns anos depois, baseado nos princípios do primeiro, mas chegando a resolver estruturas de superfícies de materiais condutores e não condutores [102]. O surgimento destes microscópios revolucionaram o campo da microscopia e com isso, a microscopia de varredura por sonda surgiu no meio científico para agregar conhecimento e sofisticação. A partir destes instrumentos muitas outras técnicas similares foram desenvolvidas e outras passaram por um processo de aprimoramento e evolução, de maneira que enxergar e manipular átomos hoje em dia é completamente possível e uma prática comum nos laboratórios de pesquisa.

Para complementar estas técnicas de microscopia, outras técnicas experimentais podem ser utilizadas, como a espectroscopia Raman, que é uma técnica de destaque para o estudo de diferentes nanoestruturas, pois permite explorar informações sobre a estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas [44]. A espectroscopia Raman fornece informações sobre as propriedades dos materiais por meio da utilização do espalhamento da luz. O fóton é uma entidade sem massa e sem carga, por conta disso, possui a vantagem de ser não-destrutiva e não interferir de maneira significativa nas propriedades dos objetos em estudo. A desvantagem desta técnica está no fato de que a luz não pode ser focalizada em uma região menor do que metade do seu comprimento de onda, pois a partir deste limite, a difração passa a ser um inconveniente e por isso a óptica usual não consegue distinguir informações na escala de poucas dezenas de nanômetros.

Em 2003 Hartschuh e colaboradores demonstraram uma técnica com resolução espacial de poucas dezenas de nanômetros e alta eficiência na coleta do sinal Raman [103]. Nesta contribuição seminal, a microscopia de campo próximo por efeito TERS (“Tip Enhanced Raman Spectroscopy”) foi realizada e os problemas que antes eram limitadores, puderam ser então minimizados, abrindo espaço para novas possibilidades.

O sistema desenvolvido com o intuito de explorar o efeito TERS é baseado em uma configuração confocal de um microscópio óptico invertido, com a luz sendo coletada em uma região muito pequena através da ressonância com os plasmons de uma sonda metálica. O nome TERS foi dado para manter a conformidade ao já descrito e conhecido efeito SERS (“Surface Enhanced Raman Spectroscopy”). O efeito SERS está associado ao aumento do sinal Raman devido à presença de partículas metálicas em uma superfície e a amplificação do sinal vem principalmente da interação eletromagnética da luz com o

metal, produzindo grandes amplificações do campo do laser através de excitações, geralmente conhecidas como ressonâncias plasmônicas [104].

A principal diferença entre os efeitos TERS e SERS é que no primeiro a partícula metálica pode ser controlada, pois uma ponta metálica dirigida por um controlador se aproxima da amostra, enquanto esta é iluminada pela parte de baixo por um microscópio invertido. A informação espectroscópica do material em estudo é agora localizada, pois advém exatamente da região onde a ponta está localizada. Com isso, imagens espectroscópicas atingindo resolução espacial de poucos nanômetros podem ser obtidas [105].

As pesquisas envolvendo o efeito TERS ainda é de posse exclusiva de poucos institutos, se destacando neste contexto os pesquisadores Lukas Novotny do Instituto Federal de Tecnologia de Zurique, na Suíça e Achim Hartschuh da Universidade de Tuebingen, na Alemanha. Eles foram os responsáveis pelo desenvolvimento desta técnica que só funciona eficientemente em três lugares no mundo; nestes dois institutos internacionais descritos acima e no Brasil, mais recentemente implementado no Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, sob a liderança dos professores Ado Jorio de Vasconcelos e Luiz Gustavo Cançado. Estas instituições se destacaram mundialmente no desenvolvimento e na implementação da técnica de espectroscopia com resolução nanométrica.

A necessidade da criação de sistemas com este potencial em outras instituições fez com que diferentes institutos do Brasil se juntassem em prol de um mesmo objetivo; expandir e alcançar novas conquistas nesta área de pesquisa. O primeiro encontro entre os interessados se deu no dia 26 de junho de 2012 no Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais e este encontro mostrou o quanto a comunidade científica nacional ainda tem a avançar neste campo e o quão importante estudos nesta área podem se mostrar tanto pelas possibilidades de colaborações e contribuições científicas como pela formação e capacitação de recursos humanos.

Esta parte da tese tem como foco estimular o uso e o desenvolvimento da técnica de espectroscopia de campo próximo na Universidade Federal do Ceará, de maneira que num intervalo de tempo não muito grande este conhecimento adquirido possa ser levado a um nível de utilização habitual em outros centros e institutos. Vale ressaltar que este conhecimento adquirido tem potencial para ultrapassar as fronteiras da Universidade, gerando interação com a sociedade, então representada pela indústria, além também de desenvolver o conhecimento necessário para a possibilidade de geração de patentes.

Portanto, em meio a este contexto histórico e científico surge esta parte da tese que está dividida em alguns apêndices. No apêndice B os conceitos de campo próximo e campo

distante são apresentados e uma visão geral sobre a fundamentação teórica do efeito TERS é descrita. No apêndice C uma narração detalhada da instrumentação necessária para a construção de um equipamento TERS pode ser encontrada, com as descrições dos dispositivos ópticos, eletrônicos e mecânicos expostos de maneira didática e simplificada. Esta parte em especial dá ênfase à este trabalho, transformando-o em uma possível referência para estudantes e pesquisadores que queiram aprimorar ou construir instrumentos que explorem informações espectroscópicas em escala nanométrica. Por fim, os resultados preliminares advindos desta instrumentação são expostos no apêndice D.

## APÊNDICE B – Os campos próximo e distante

Neste apêndice mostraremos de forma simplificada a descrição utilizada para representar o estudo da propagação dos campos ópticos, expondo as principais diferenças entre os regimes de campo próximo e distante.

### B.1 O conceito de campo distante e campo próximo

Um empecilho que surge quando se trabalha com a microscopia óptica de campo distante será destacada na próxima seção onde será visto que devido à propagação das ondas, as altas frequências espaciais são perdidas. Do ponto de vista da abordagem de campo distante, não se pode distinguir qual sinal vem de qual fonte, pois a informação associada à distinguibilidade é perdida durante a propagação.

Existem técnicas que trabalham no regime de campo distante e que tentam distinguir os sinais destas duas fontes, mas para isso a emissão destas entidades não pode ser capturada simultaneamente. Nestes casos específicos, é possível até transpor o obstáculo da resolução espacial, mas outro problema surge associado à precisão da localização de um único emissor [131]. Além disso, muitas das técnicas de campo distante utilizadas e descritas na literatura não contribuem com a intensificação do sinal e isso acarreta a necessidade de reduzir cada vez mais o volume de detecção.

No caso da microscopia óptica de campo próximo, as informações associadas às altas frequências espaciais são capturadas através da interação entre o campo eletromagnético nas imediações da amostra e a sonda utilizada no experimento. Neste caso específico, a imagem se forma a partir da detecção do sinal associado à varredura da amostra pela sonda. Nesta configuração, quanto menor as dimensões da sonda, seja do ápice de uma ponta metálica ou mesmo uma pequena abertura em um fibra ótica, maior será a resolução espacial obtida [132].

Uma peculiaridade no uso desta técnica é o fato de que para se obter uma imagem de alta resolução espacial, a sonda utilizada no experimento deve estar localizada nas

imediações da superfície da amostra e como ônus, a microscopia de campo próximo só permite o estudo de fenômenos advindas da superfície [131], o que do ponto de vista da nanociência não é nenhum empecilho por que os materiais nessa escala são basicamente superfície.

A realização de experimentos de microscopia de campo próximo só se deu quando se introduziu a utilização da sonda e, a partir daí a obtenção de imagens ópticas com uma resolução que vai além do limite imposto pela natureza abriu caminho para a pesquisa em diferentes áreas. A obtenção de imagens de campo próximo com a utilização de pontas metálicas iluminadas por um laser foi sugerido por Wessel em 1985 [133]. O aumento local do sinal além de possibilitar o alcance de altas resoluções espaciais, aumenta a sensibilidade de detecção, fazendo desta técnica uma boa possibilidade de utilização para captação de sinais intrinsecamente de baixa intensidade, tal como espalhamento Raman [131]. Uma descrição teórica do processo de espalhamento Raman em regime de campo próximo em sistemas unidimensionais [134] e bidimensionais [135] foi só recentemente desenvolvida e isto é um indício do quanto ainda se tem a explorar quanto aos fundamentos e aplicações desta técnica.

## B.2 Equação de onda de Helmholtz

Antes de introduzir e descrever a representação utilizada para o estudo da propagação dos campos ópticos, é instrutivo relembrar alguns conceitos que envolvem as equações de Maxwell do eletromagnetismo clássico e a equação de onda de Helmholtz. Uma seção especialmente voltada para a descrição da equação de onda de Helmholtz se faz necessária pela importância dela no contexto envolvendo a propagação de campos ópticos.

A equação de onda de Helmholtz, obtida a partir das equações de Maxwell, pode ser considerada como o ponto chave para a descrição da representação da propagação dos campos ópticos, pois com um pouco de manipulação matemática é possível retirar muitas informações físicas de uma expressão advinda desta equação [132, 136].

As quatro equações do eletromagnetismo podem ser escritas no sistema internacional de unidades, na forma diferencial como;

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho/\epsilon_0 \quad (\text{B.1})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{B.2})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{B.3})$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (\text{B.4})$$

onde  $\mathbf{E}=\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega, t)$  é o campo elétrico,  $\rho = \rho(\mathbf{r})$  a densidade de carga,  $\mathbf{B}=\mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega, t)$  a indução magnética,  $\omega$  a frequência de oscilação dos campos,  $\mathbf{r}$  a posição no espaço e  $\mathbf{j}=\mathbf{j}(\mathbf{r})$  a densidade de corrente. Tem-se também as constantes fundamentais  $\epsilon_0$  representando a permissividade elétrica do vácuo e  $\mu_0$  a permeabilidade magnética do vácuo. Do ponto de vista macroscópico, para meios materiais quaisquer, as equações acima tomam a forma;

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (\text{B.5})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{B.6})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (\text{B.7})$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (\text{B.8})$$

sendo  $\mathbf{D}=\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega, t)$  o deslocamento elétrico,  $\mathbf{H}=\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega, t)$  o campo magnético,  $\epsilon$  representa a permissividade elétrica e  $\mu$  a permeabilidade magnética do material. Para meios macroscópicos, as equações (B.5)- (B.8) precisam de relações constitutivas entre  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{D}$  e entre  $\mathbf{B}$  e  $\mathbf{H}$  [132].

Sabe-se que em um meio caracterizado por uma permeabilidade magnética  $\mu$ , a relação  $\mathbf{H}=\mathbf{B}/\mu$  pode ser utilizada. É interessante introduzir o conceito de permeabilidade relativa  $\mu_r$ , onde  $\mu_r=\mu/\mu_0$ , com  $\mu_0$  igual a  $4\pi \times 10^{-7} \text{H/m}$ . Analogamente, tem-se a outra relação para o caso do meio caracterizado por uma permissividade elétrica  $\epsilon$ , onde  $\mathbf{D}=\epsilon\mathbf{E}$ , com a permissividade do ar  $\epsilon_0$  valendo  $8,854 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{N.m}^2$  e a permissividade relativa  $\epsilon_r$  definida como  $\epsilon_r=\epsilon/\epsilon_0$ . Com isso, as relações constitutivas, no regime linear, utilizadas ao longo do texto são descritas por  $\mathbf{D}=\epsilon_0\epsilon_r\mathbf{E}$  e  $\mathbf{H}=\mathbf{B}/\mu_0\mu_r$ .

As equações de Maxwell estabelecem a forma como cargas e correntes produzem campos, de forma que reunindo estas equações com a equação da continuidade, que agrega complemento às anteriores, e considerando a equação da força de Lorentz,  $\mathbf{F}=\text{q}(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$  que dá conta dos efeitos produzidos sobre as cargas pelos campos elétricos e magnéticos, é possível descrever toda a vastidão de fenômenos observados no eletromagnetismo [136]. Isso é possível por que todas as informações físicas necessárias que devem ser exportadas de um sistema físico estão contidas nesse pequeno e elegante conjunto de equações, cuja validade vai muito além do eletromagnetismo clássico.

As equações de Maxwell (B.7) e (B.8) podem ser simplificadas, uma vez que a dependência temporal dos campos  $\mathbf{E}=\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega, t)$  e  $\mathbf{B}=\mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega, t)$  é conhecida e da forma  $e^{-i\omega t}$ . Portanto, a equação (B.7) pode ser reescrita como;

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{B.9})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega, t) \quad (\text{B.10})$$

Analogamente, a equação (B.8) também pode ser reescrita como;

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j}(\mathbf{r}) + \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega, t)}{\partial t} \quad (\text{B.11})$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j}(\mathbf{r}) - i\omega \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega, t) \quad (\text{B.12})$$

Os campos ópticos correspondem aos campos elétrico e magnético, no entanto, por simplificação, trataremos aqui apenas do campo elétrico [132], uma vez que analisando apenas  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$  já se tem ferramentas suficientes para a descrição do comportamento da luz como onda propagante. Aplicando o operador  $\nabla \times$  na equação (B.10), substituindo no lado esquerdo as relações constitutivas discutidas nos parágrafos anteriores e fazendo uso da equação (B.12), temos;

$$\begin{aligned} \nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) &= i\omega \nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) \\ \nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) &= i\omega \nabla \times (\mu_r \mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega)) \\ \nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) &= i\omega \mu_r \mu_0 (\mathbf{j}(\mathbf{r}) - i\omega \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega)) \\ \nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) &= i\omega \mu_r \mu_0 (\mathbf{j}(\mathbf{r}) - i\omega \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)) \\ \nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) &= i\omega \mu_r \mu_0 \mathbf{j}(\mathbf{r}) + \omega^2 \mu_r \mu_0 \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \\ i\omega \mu_r \mu_0 \mathbf{j}(\mathbf{r}) &= \nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) - \omega^2 \mu_r \mu_0 \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \end{aligned}$$

Por conveniência, vamos reescrever a equação acima utilizando a identidade vetorial  $\nabla \times \nabla \times \mathbf{u} = -\nabla^2 \mathbf{u} + \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u})$  e a definição  $k^2 = \omega^2 \mu \epsilon = \omega^2 \mu_r \mu_0 \epsilon_r \epsilon_0$ . Com isso, a equação assume a forma;

$$-\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + \nabla[\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)] - k^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega \mu_r \mu_0 \mathbf{j}(\mathbf{r}) \quad (\text{B.13})$$

Como normalmente se faz quando um problema físico é abordado, o problema acima deve ser agora restringido a um caso particular em que as condições de contorno sejam

apropriadamente consideradas. Faz-se aqui a consideração de uma configuração tal que se tenha um meio homogêneo, isotrópico e eletricamente neutro, de forma que  $\mathbf{j} = 0$ ;  $\rho = 0$  e  $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ . Essas condições simplificam sobremaneira a equação B.13, tendo em vista que os termos  $[\nabla [\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)]]$  e  $[i \omega \mu_r \mu_0 \mathbf{j}(\mathbf{r})]$  são nulos, obtemos a equação;

$$(\nabla^2 + k^2)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = 0, \quad (\text{B.14})$$

que é a equação de onda de Helmholtz para o campo elétrico. Esta equação descreve a evolução de  $\mathbf{E}$  como ondas que se propagam no espaço [132] e a partir desta expressão é possível descrever a existência de componentes propagantes e evanescentes da luz emitida por um objeto, como descrito na próxima seção, onde será visto que os campos óticos são descritos como uma superposição de ondas planas e ondas evanescentes que são fisicamente soluções naturais das equações de Maxwell [137].

### B.3 A representação do espectro angular

Tendo em mãos a equação de Helmholtz para o campo elétrico, pode-se partir para a descrição da representação do espectro angular, que é uma ferramenta matemática bastante poderosa para descrever a propagação de campos ópticos em meios homogêneos [137]. Nesta representação, o campo elétrico pode ser decomposto em componentes de Fourier que formarão o espectro de Fourier do campo. Para usar a representação do espectro angular, considere uma configuração tal qual de um campo elétrico que pode ser univocamente determinado em qualquer ponto no espaço. Consideremos um eixo  $z$  arbitrário como na Figura 69 e o plano  $z = \text{constante}$ , onde neste plano é possível calcular a transformada de Fourier bidimensional do campo  $\mathbf{E}$  como sendo [137].

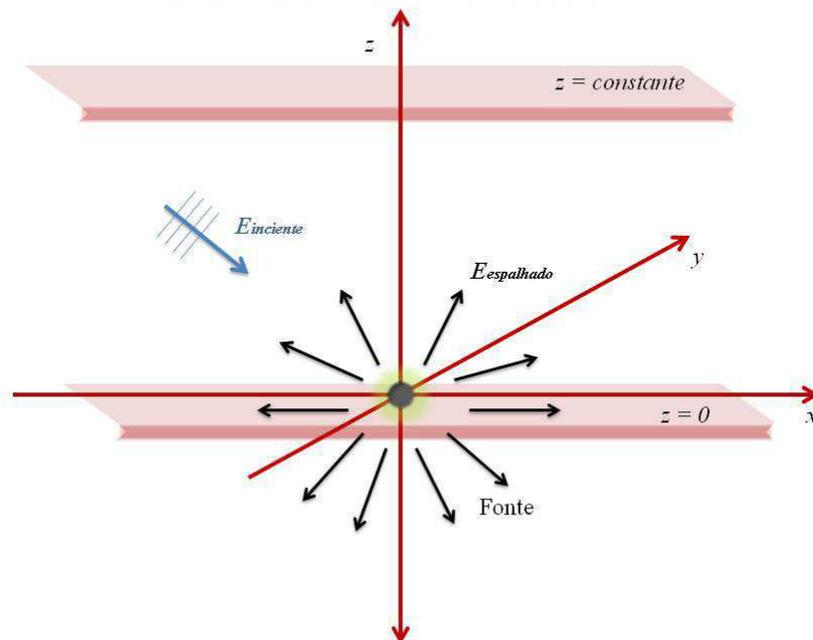


Figura 69: Na representação do espectro angular os campos devem ser calculados em planos perpendiculares ao eixo arbitrariamente escolhido.

De forma que;

$$\tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{E}(x, y, z) e^{-i[k_x x + k_y y]} dx dy \quad (\text{B.15})$$

Nesta expressão  $k_x$  e  $k_y$  são as coordenadas recíprocas associadas às coordenadas cartesianas  $x$  e  $y$ , respectivamente. Como consequência da equação B.15, o campo elétrico  $\mathbf{E}$

no plano detector  $z = \text{constante}$  pode ser expresso em termos das componentes espectrais pela transformada inversa de Fourier;

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y \quad (\text{B.16})$$

O vetor de onda  $\mathbf{k}$ , que descreve a direção de propagação da onda, é representado por seus componentes  $(k_x, k_y, k_z)$ , enquanto seu comprimento é fixado pelo comprimento de onda da luz  $\lambda$  e do índice de refração do meio  $n$  através da seguinte relação:

$$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = 2\pi n/\lambda \quad (\text{B.17})$$

Note que o campo  $\mathbf{E} = \mathbf{E}(E_x, E_y, E_z)$  e sua transformada  $\tilde{\mathbf{E}} = \tilde{\mathbf{E}}(\tilde{E}_x, \tilde{E}_y, \tilde{E}_z)$  representam vetores, desta forma as integrais de Fourier devem ser calculadas separadamente para cada componente do vetor [137]. Além disso, note que na equação para  $\mathbf{E}(x, y, z)$  a dependência temporal dos campos foi omitida apenas para que a notação ficasse mais condensada.

Para poder avançar mais em manipulações matemáticas e conseguir retirar informações físicas deste sistema pictórico, é necessário introduzir agora a equação de onda de Helmholtz para o campo elétrico descrita na seção anterior e substituir o  $\mathbf{E}(x, y, z)$  descrito em termos das componentes espectrais pela equação (B.16)

$$(\nabla^2 + k^2)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad (\text{B.18})$$

$$(\nabla^2 + k^2) \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y = 0 \quad (\text{B.19})$$

$$\nabla^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y + k^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y = 0$$

A integral se processa sobre o espectro de  $k_x$  e  $k_y$  e o operador  $\nabla^2$  atua apenas na função exponencial que depende de  $x$  e  $y$  explicitamente, ou seja:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) \nabla^2 e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y + k^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y = 0$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ -k_x^2 - k_y^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} k^2 \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \left( -k_x^2 - k_y^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + k^2 \right] \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y = 0 \quad (\text{B.20})$$

Podemos obter  $k_z$  a partir da relação  $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ , de forma que  $k_z^2 = k^2 - k_x^2 - k_y^2$ . A igualdade na equação (B.20) se verifica se o integrando assumir o valor nulo, ou seja, a única forma desta nulidade ser verificada é se e somente se;

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial z^2} + k_z^2 \right] \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) = 0 \quad (\text{B.21})$$

A equação diferencial parcial de segunda ordem acima possui solução bem conhecida e pode ser escrita como;

$$\tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) = \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) e^{\pm i k_z z} \quad (\text{B.22})$$

Substituindo a equação (B.22) na equação (B.16), obtem-se uma relação completamente determinada para  $\mathbf{E}(x, y, z)$  no plano  $z=\text{constante}$ ;

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (\tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z)) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y \quad (\text{B.23})$$

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) e^{i[k_x x + k_y y \pm k_z z]} dk_x dk_y \quad (\text{B.24})$$

A equação (B.24) representará uma onda se propagando na direção positiva do eixo  $z$ , quando o sinal positivo do expoente for considerado e representará uma onda se propagando na direção negativa do eixo  $z$  quando o sinal negativo for levado em conta.

Novamente, por questões de simplificação, mais uma restrição deve ser considerada; apenas a propagação no sentido positivo do eixo  $z$  será assumida como solução a partir deste ponto e para as suposições assumidas a partir daqui, a solução da equação diferencial

(B.21) assumirá portanto a forma;

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) e^{i[k_x x + k_y y + k_z z]} dk_x dk_y \quad (\text{B.25})$$

Note que pela definição de  $k_z$  dada em (B.17), verifica-se que este pode assumir tanto valores reais quanto valores imaginários dependendo da magnitude de  $k_x$  e de  $k_y$ .

Pela forma como foi descrita, cada componente de Fourier  $\tilde{\mathbf{E}}$  do campo  $\mathbf{E}$  satisfaz as equações de Maxwell, portanto, a equação (B.24) deve obedecer à equação (B.1) [132]. Considerando um meio onde não há cargas livres tem-se que  $\rho = 0$  e conseqüentemente,  $\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0$ , logo;

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{\partial}{\partial x} \hat{x} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{y} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{z} \right] \cdot \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) e^{i[k_x x + k_y y + k_z z]} dk_x dk_y = 0$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} [i k_x \hat{x} + i k_y \hat{y} + i k_z \hat{z}] \cdot \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) e^{i[k_x x + k_y y + k_z z]} dk_x dk_y = 0$$

$$i \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) e^{i[k_x x + k_y y + k_z z]} dk_x dk_y = 0$$

Novamente verifica-se aqui que a validade da igualdade acima só se processa se o integrando assumir a nulidade, ou seja;

$$\tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) \cdot \mathbf{k} = 0 \quad (\text{B.26})$$

Deste resultado é possível concluir que o vetor de propagação da luz  $\mathbf{k}$  é sempre perpendicular às componentes de Fourier do campo elétrico [132]. Este resultado serve de complemento ao resultado obtido anteriormente em que  $k_z$  pode assumir tanto valores reais quanto imaginários e permite ainda compreender de forma mais clara como se dá o comportamento da propagação das componentes  $\tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z)$ .

O termo  $e^{\pm i k_z z}$  da equação (B.22) controla a propagação da onda associada [131], portanto, lançando mão da equação  $k_z = \sqrt{k^2 - (k_x^2 + k_y^2)}$  e considerando o índice de refração do meio igual a unidade, algumas discussões interessantes a respeito da equação

(B.24) podem ser feitas. Note que para  $k^2 \geq k_x^2 + k_y^2$ , necessariamente  $k_z \in Re$  e  $\tilde{\mathbf{E}}$  é proporcional a  $e^{i|k_z|z}$  representando uma onda plana que se propaga na direção  $z$  com uma oscilação de  $e^{i|k_z||z|}$  e amplitude  $\tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0)$ . No caso de  $k^2 < k_x^2 + k_y^2$ , tem-se necessariamente  $k_z \in Im$ , com  $\tilde{\mathbf{E}}$  agora proporcional a  $e^{-|k_z||z|}$  que descreve o decaimento exponencial da onda associada com amplitude  $\tilde{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0)$  e portanto é uma onda evanescente.

Dos resultados discutidos até aqui, pode-se concluir que uma onda eletromagnética num dado ponto do espaço, em um meio que satisfaça a todas as condições a priori estabelecidas na descrição acima, pode ser vista como uma superposição de infinitas componentes espectrais, componentes estas que satisfazem as equações de Maxwell naquele ponto. Algumas ondas se comportam como ondas propagantes e outras como ondas evanescentes, estas por sua vez decaem exponencialmente com o aumento da distância da fonte. Desta forma, cada componente espectral carrega parte da informação de um sinal emitido pela fonte e quanto mais longe da fonte, mais informação na forma de componentes evanescentes são perdidas. A Figura 70 ilustra este comportamento. Ela traz de maneira esquemática a propagação e a perda de informação espacial durante este processo.

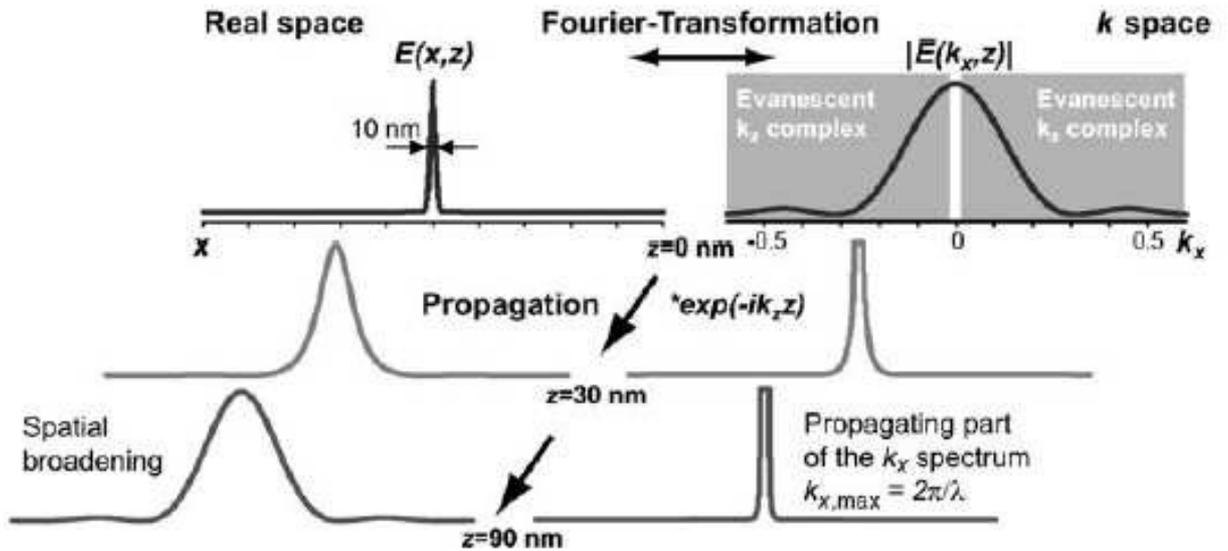


Figura 70: Representação esquemática ilustrando a propagação de ondas e a perda de informação espacial [131].

À esquerda, tem-se uma representação do campo elétrico proveniente de uma fonte estreita e do lado direito seu espectro angular calculado pela aplicação da transformada de Fourier de  $\mathbf{E}$ , como visto em (B.15). Um pulso óptico curto requer um espectro de

frequências amplo, assim uma distribuição de campo bem fina requer um espectro de frequências espaciais amplo. Como apenas ondas com frequências espaciais limitadas a  $k_x \leq 2\pi/\lambda$  (sendo  $n = 1$ ) podem se propagar, a largura espectral diminui exponencialmente com o aumento da distância da fonte, acarretando em um rápido aumento da distribuição do campo elétrico no espaço real [131]. Desta forma, a propagação pode ser vista como sendo um filtro passa-baixa, sendo a frequência limite de  $k_{(x,max)} = 2\pi/\lambda$ , de maneira que no campo distante o que se tem são frequências espaciais limitadas, dando como resultado informação espacial limitada.

## APÊNDICE C - O efeito TERS

Apesar da técnica de espectroscopia Raman convencional ser uma técnica de grande eficiência no estudo de materiais nanoestruturados, sua baixa resolução espacial se manifesta como um grande entrave ao seu uso. A não possibilidade de obter respostas em escalas com resolução nano é consequência do fenômeno de difração. Por conta desta limitação, os espectroscopistas Raman não podem investigar informações obtidas a poucos nanômetros de distância da superfície de um material, pois do modo convencional, este regime de trabalho não pode ser alcançado.

Para transpor a barreira imposta pela natureza e tornar possível a obtenção de informações espectrais de nanoestruturas com uma resolução ótica adequada, é necessário modificar o experimento usual, introduzindo uma configuração em que uma ponta metálica de diâmetro da ordem de poucas dezenas de nanômetros seja posicionada a uma distância consideravelmente pequena da superfície do objeto que se pretende estudar.

Nesta nova configuração há uma relação íntima entre a luz espalhada proveniente da interação do objeto e do laser incidente e a ponta metálica, pois a ponta tem a função de detectar o sinal associado às ondas evanescentes que representam as componentes de campo próximo e fazer com que estas se comportem como ondas que se propagam na região do campo distante. Agora, o que irá determinar a resolução espacial é apenas o diâmetro do ápice da ponta metálica.

Com o conhecimento do efeito TERS foi possível desenvolver uma ferramenta alternativa que permite realizar imagens espectroscópicas com elevada resolução espacial. Esta ponta metálica torna possível identificar variações espectrais associadas com defeitos em escala nanométrica, devido à resolução espacial alcançada neste regime de trabalho [131]. Este efeito possibilita a exploração do sinal Raman por meio da ponta que acessa informações das ondas evanescentes da luz espalhada pela amostra, no regime de campo próximo. Além da ponta funcionar como uma antena, ela amplifica o laser incidente gerando espalhamentos mais intensos. O termo "tip enhanced" está associado ao campo amplificado no ápice da ponta metálica, que por sua vez deve ter um diâmetro da ordem de poucas

dezenas de nanômetros.

Sabe-se que um máximo de aproveitamento do efeito TERS se dá quando ocorre um aumento tanto do campo elétrico incidente do laser de excitação quanto do campo elétrico espalhado, ou seja, ambos campos ópticos devem ser intensificados [132]. Define-se o fator de aumento do campo para a luz incidente como sendo igual a razão entre a amplitude do campo elétrico secundário no ápice da ponta e a amplitude deste campo elétrico secundário na ausência da ponta, assim como o fator de aumento do campo para a luz espalhada no processo Raman Stokes é definido como a razão da amplitude do campo elétrico espalhado no ápice da ponta e a amplitude do campo elétrico espalhado na ausência da ponta, de forma que o aprimoramento total da intensidade da luz espalhada inelasticamente no experimento TERS é proporcional à quarta potência do aumento do campo elétrico [138].

Como já pontuado acima, a ponta metálica não só guia as ondas evanescentes, como também intensifica o campo óptico gerado na região do campo próximo, consequência do fato de que o campo elétrico próximo à ponta interage de forma localizada com o objeto em estudo. Este aumento do campo óptico se processa no ápice da ponta e este fenômeno se inicia quando um campo óptico incidente excita os elétrons da ponta metálica e fazendo com que os elétrons livres da ponta se movam ao longo do eixo da mesma, subindo e descendo com a mesma frequência do campo óptico utilizado como fonte de excitação. Este deslocamento uniforme do mar de elétrons na direção do vértice faz com que ocorra um enorme acúmulo de carga superficial no ápice da ponta, isto devido à pequena área superficial do ápice da ponta, e são estas cargas que fazem com que um campo secundário seja detectado, o que é interpretado como um aumento do campo na extremidade da ponta [132]. No caso da intensificação da luz espalhada inelasticamente o que se tem é que a configuração utilizada induz um dipolo Raman que gera um campo espalhado com uma frequência diferente da incidente e este campo espalhado gera um dipolo induzido no ápice da ponta.

A espectroscopia Raman de campo próximo é reconhecida como uma ferramenta bastante poderosa para o estudo e análise química de moléculas orgânicas do ponto de vista de escala nanométrica. Ela explora o efeito da amplificação do campo elétrico devido à utilização da ponta metálica no aparato experimental, este efeito de realce pode ser considerado como um tipo de efeito SERS. Uma grande vantagem na utilização desta ferramenta é o fato de que ela permite a absorção direta das vibrações moleculares do material em estudo sem modificar ou mesmo macular o sistema durante o ato da medida [139].

## APÊNDICE D – Instrumentação para experimentos TERS

Este apêndice foi desenvolvido com o intuito de descrever de forma objetiva e sequencial todos os dispositivos que constituem um equipamento capaz de realizar medidas de espectroscopia Raman e de topografia concomitantemente, além também, da capacidade de disponibilizar medidas de espectroscopia Raman e Fluorescência de campo próximo. As descrições nas seções a seguir podem ser consideradas como guias para aqueles que estejam interessados e desejam construir um sistema com essa especificação em seus laboratórios. De uma maneira geral, a parte física do sistema é constituída pela mesa óptica, um microscópio invertido confocal, um estágio xy, um caminho óptico construído com lentes e espelhos, uma APD, uma CCD, um espectrômetro, um controlador RHK, uma cabeça de AFM que deve ser montada, um sensor do tipo diapasão e uma ponta metálica que funciona como sonda. Nas seções que se seguem cada parte do “setup” que montamos é descrito de forma detalhada.

### D.1 A mesa óptica

Para suportar toda a parte óptica do sistema se faz necessária uma plataforma bastante estável e para isso se utiliza uma mesa óptica com placas de precisão usinadas onde se conectam as hastes de montagem de aço inoxidável. O sistema de medida utilizado na descrição deste trabalho é o sistema métrico e a mesa óptica utilizada para essa configuração foi a de modelo 780 Series CleanTop®, desenvolvida pela empresa TMC<sup>TM</sup> Vibration Control. Esta mesa vem suportada sobre um sistema com quatro pistões isolantes [140].

Na Figura 71, uma imagem da mesa óptica utilizada é ilustrada. Para o funcionamento da mesa óptica é necessário que ela esteja acoplada a um sistema de gás, no caso um fluxo controlado de ar comprimido seco que deve ser mantido a uma pressão constante. Este

sistema descrito aqui conta com válvulas de nivelamento que controlam a altura da mesa, de forma que cada instante que a carga da mesa varia esta altura é reajustada automaticamente. O sistema descrito nas seções que se seguem precisa estar totalmente isolado de influências externas e esta mesa é uma das responsáveis pelo isolamento mecânico do sistema como um todo.



Figura 71: Mesa óptica que suporta toda a configuração do sistema utilizado nesta tese [140].

## D.2 O microscópio óptico

O microscópio óptico é um dos dispositivos mais importantes para esta configuração, pois nele, a amostra em estudo é mantida suspensa sobre uma lâmina e o processo de varredura da amostra se inicia quando esta é depositada sobre um estágio xy, que será descrito em mais detalhes na próxima seção. Este estágio xy deve ser depositado dentro de um suporte de aço inoxidável manufaturado nas dimensões convenientes de acordo com as especificações do microscópio utilizado.

No sistema descrito aqui utilizamos um microscópio óptico invertido manufaturado pela Nikon, cujo modelo é ECLIPSE-Ti-U. As especificações das objetivas são escolhidas de acordo com a necessidade e podem ser de imersão no ar ou óleo. Em nosso “setup” utilizamos objetivas com aumento de 60x. Na Figura 72a é possível observar o microscópio e na Figura 72b há uma ilustração da peça que serve como adaptação para o estágio xy com

todas as suas dimensões especificadas. Esta peça deve ser constituída de ferro fundido cromado. Note que estas dimensões são específicas para esta configuração do microscópio e foi manufacturada especificamente para o modelo descrito acima.

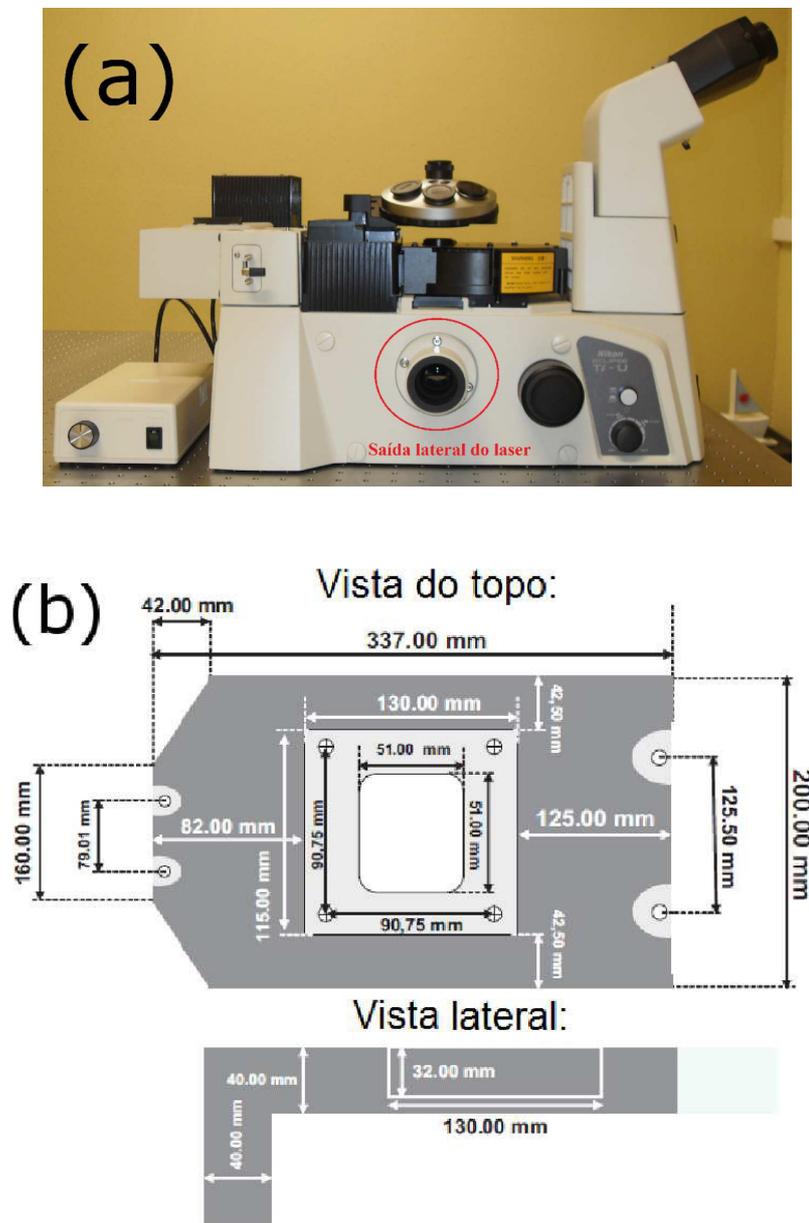


Figura 72: (a) Microscópio óptico invertido utilizado e (b) diagrama ilustrando a plataforma utilizada junto ao microscópio (Adaptado de [114]).

A fonte de iluminação utilizada não é a convencional que já vem de fábrica acoplada ao microscópio, deve-se utilizar aqui uma luminária adequada, de forma que a fonte de luz seja focada sobre a amostra. A objetiva está localizada abaixo da amostra, pois utiliza-se aqui um microscópio óptico invertido.

No sistema descrito neste trabalho será utilizada uma fonte de laser que entrará pela

parte traseira do microscópio, onde originalmente seria a posição da lâmpada do microscópio. Este laser entra por uma abertura, passa pela amostra, interage com a mesma e retorna pela objetiva, saindo pela lateral do microscópio que aparece destacado na Figura 72a. As informações consequentes do resultado da interação física entre o laser e os detalhes do objeto irradiado é medido pontualmente, de forma que para a análise do objeto como um todo é necessário guiar o objeto através da luz por meio de um estágio que caminhe nas direções transversais  $x$  e  $y$  e o responsável por esta função é o estágio  $xy$ .

### D.3 O estágio $xy$

O sistema de estágio utilizado aqui foi manufaturado pela empresa Mad City Labs, Inc. O sistema é constituído basicamente por um estágio que controla os deslocamentos nas direções  $x$  e  $y$ , e por um sistema controlador que manda os sinais de nanoposicionamento para o estágio. O Nano H50 é o estágio capaz de realizar as variações nas posições lineares  $x$  e  $y$ , com um passo muito pequeno, na faixa de nanômetros.

Além disso ele possui alta resolução e é um sistema bastante seguro quanto à estabilidade. O responsável pelos movimentos precisos nas direções transversais é um material piezoelétrico que existe dentro do NanoH50, sendo este elemento que fornece a força necessária para realizar o movimento do estágio. O Nano-Drive™ é o constituinte do sistema controlador capaz de operar o estágio, dado alguns comandos inseridos pelo usuário por meio de um software.

Na Figura 73a tem-se a ilustração do controlador Nano-Drive e na Figura 73b, a representação do NanoH50. Nessa imagem é possível observar que o Nano-H50 é formado basicamente por duas bases empilhadas, onde cada base por sua vez está associada a um eixo; a placa de cima movimenta ao longo do eixo  $x$  e a de baixo movimenta ao longo do eixo  $y$ . Na lateral de cada base há uma indexação representando a direção do movimento do estágio quando uma voltagem positiva é aplicada. Note que na parte frontal do controlador existem alguns conectores do tipo BNC e dois conectores do tipo DB-9, separados pela indexação eixo  $x$  e eixo  $y$ . Nos conectores BNCs chegarão sinais de entrada que vem diretamente do sistema RHK, o qual será discutido em mais detalhes nas seções que se seguem. Este sinal é o comando utilizado para controlar o deslocamento do dispositivo de nanoposicionamento. No caso dos conectores DB-9, existem cabos associados a cada uma das direções transversais que devem partir deles e seguir diretamente para os respectivos eixos do estágio.

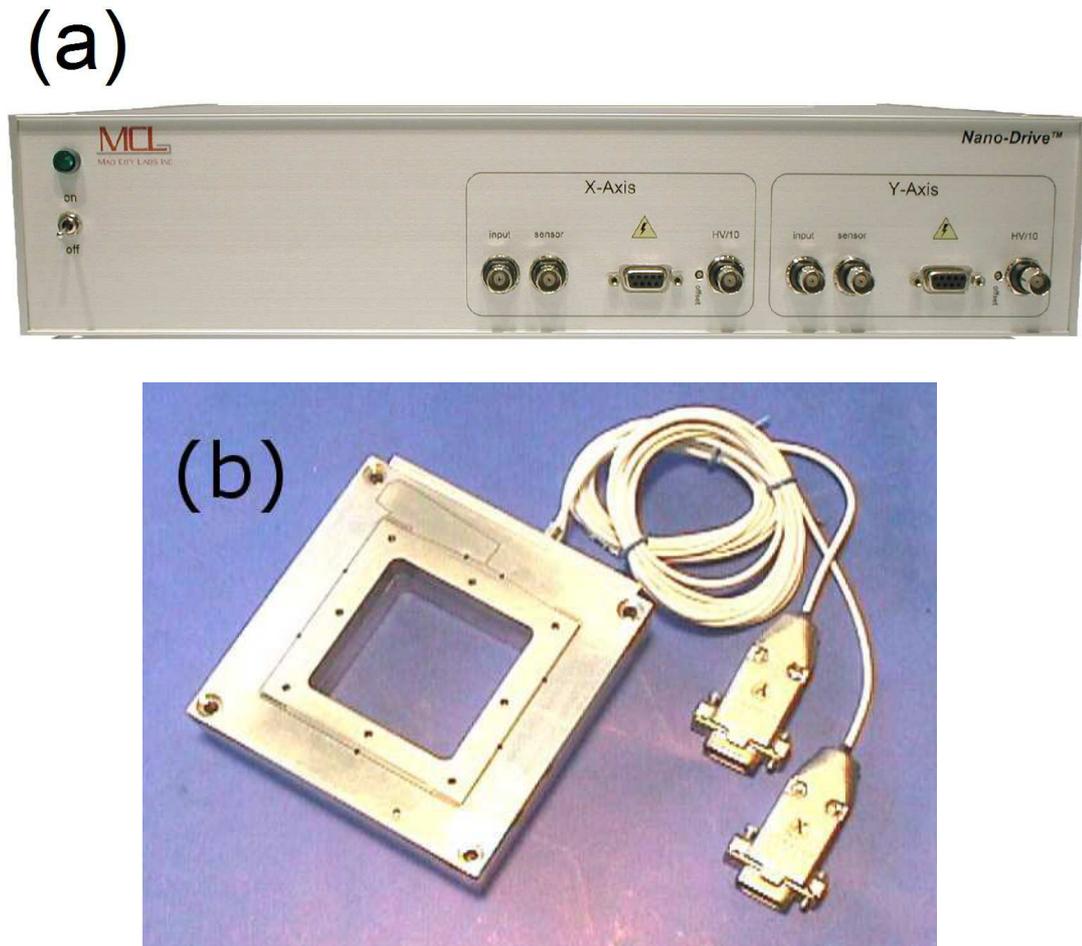


Figura 73: Conjunto representativo do estágio xy responsável pela varredura em x e y do objeto em estudo, sendo (a) o controlador e (b) o estágio propriamente dito.

## D.4 O caminho óptico

O caminho óptico para a configuração deste sistema deve ser projetado sobre a mesa óptica descrita na seção 5.1 e na Figura 74 há um diagrama mostrando como os dispositivos devem estar arranjados. Para a construção deste caminho é necessário lançar mão de uma fonte de laser, algumas lentes que colimam o feixe e alguns espelhos que mudam o sentido do feixe de modo a fazer com que o laser entre pela parte traseira do microscópio, ilumine a amostra e saia pela parte lateral do microscópio, seguindo para a APD que permite a visualização das imagens ou para o espectrômetro que permite a captação dos espectros. A fonte de laser utilizada é de He-Ne que emite em 632,8 nm, fabricado pela empresa JDSU Uniphase. A potência de saída desse laser é de 4 mW. Como descrito na Figura 74, é necessário inserir na saída do caminho do laser, um filtro de interferência apropriado para o comprimento de onda do laser em uso. Este filtro tem a finalidade de filtrar as linhas geradas por plasmons.

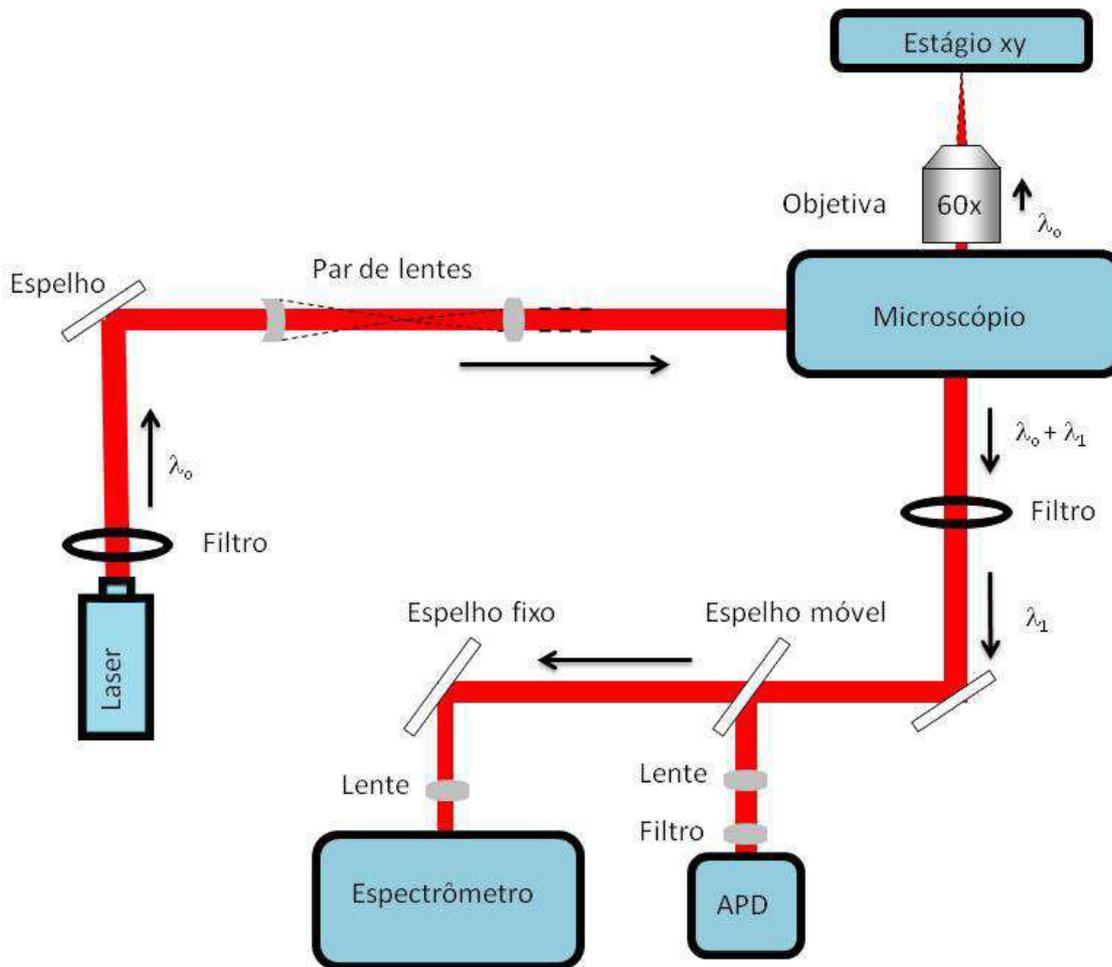


Figura 74: Descrição do caminho óptico montado para o sistema descrito neste trabalho.

O feixe do laser deve ser expandido antes mesmo de entrar no microscópio, de forma a atingir completamente a parte localizada por trás da objetiva, alcançando um diâmetro de feixe compatível com a abertura numérica dela. Isto é necessário para que se tenha um máximo aproveitamento do laser que incide no objeto em estudo, pois estando o feixe muito estreito pode ocorrer de ter pontos da amostra que poderiam ser iluminados, mas não são e ainda estando o feixe muito largo parte do laser se perde no momento em que ele incide na objetiva. Para esta configuração, a expansão do feixe é alcançada utilizando duas lentes com distâncias focais diferentes, sendo a primeira lente do caminho óptico com distância focal menor do que a segunda. Estas duas lentes devem ser colocadas no caminho do laser, antes de atingir o microscópio.

Na saída do laser pela lateral do microscópio, é necessário inserir um filtro que bloqueie a passagem do comprimento de onda do laser incidente e deixe passar todos os outros comprimentos de onda. Isso remove a contribuição associada ao espalhamento elástico

que não é de interesse nesse caso. Além disso, tanto na frente da APD quanto na frente do espectrômetro deve-se colocar lentes que focalizem o laser exatamente na abertura respectiva de cada um destes dispositivos. No caso da APD, além da lente é necessário inserir um filtro que determinará a coleta de determinada faixa de comprimento de onda, de maneira que possibilite então a varredura de mapas Raman dada a escolha do filtro. De acordo com a escolha do filtro é possível selecionar a banda característica do material em estudo, como por exemplo a banda D ou G de nanotubos de carbono ou uma banda característica de luminescência de algum material.

## D.5 A APD

A APD é o dispositivo responsável pelas imagens confocais obtidas do experimento. O termo APD vem do inglês “Avalanche Photodiode” e designa um fotodiodo que possui a capacidade de amplificar uma corrente gerada por fotodetecção. Este dispositivo é de fácil manuseio, mas é muito sensível com relação à fontes de iluminação externas que atingem a abertura de captação dele. Para garantir que a APD vai estar livre destes problemas decorrentes da iluminação externa é necessário construir uma caixa de proteção que isole a mesma, existindo apenas uma pequena abertura na caixa por onde passa apenas a luz do laser que excitou a amostra. Na Figura 75 há uma imagem ilustrativa da APD utilizada no sistema aqui descrito.



Figura 75: Ilustração da APD utilizada.

O funcionamento da APD pode ser descrito como um fotocatodo que captura um fóton e emite um fóton-elétron dentro de sua cavidade. Basicamente o que se tem é um fotodiodo de silício que funciona como um fotocatodo que captura fótons e emite fotoelétrons resultantes do efeito fotoelétrico e sua eficiência está intimamente relacionada à função trabalho do silício. O fotoelétron proveniente do fotocatodo atinge um conjunto de eletrodos constituídos de um metal polido, onde por sequentes efeitos de ionização por impacto, muitos outros fotoelétrons são gerados e desta forma o sinal é amplificado [114].

A APD utilizada aqui é manufaturada pela PerkinElmer® e possui modelo SPCM-AQRH-14. Ela detecta fótons na faixa de comprimentos de onda de 400 a 1060 nm e possui um sistema de resfriamento por efeito termoelétrico. O processo de resfriamento termoelétrico, mais especificamente o efeito Peltier consiste na produção de um gradiente de temperatura em duas junções de dois condutores ou semicondutores de materiais diferentes quando submetidos a uma tensão elétrica em um circuito fechado. No decorrer das medidas de varredura, os fótons vão sendo detectados e pulsos vão sendo enviados para o RHK por meio de um cabo BNC. Este BNC liga a APD ao controlador RHK. O RHK processa este sinal recebido e por meio de um software, as imagens confocais são então formadas na tela do computador.

## D.6 A CCD e o espectrômetro

O espectrômetro utilizado foi manufaturado pela Andor TM Technology, de modelo Shamrock sr-303i e vem com um dispositivo de carga acoplada (CCD) conectado à ele, que também é manufaturado pela Andor™ Technology, de modelo iDus DU401A-BR-DD. Uma ilustração do espectrômetro e da CCD utilizados são mostrados na Figura 76. A função do espectrômetro é dispersar a luz proveniente da amostra permitindo medir os espectros Raman da espécie que se pretende estudar. O processo físico se inicia quando a luz resultante da interação do laser com a amostra entra por uma pequena cavidade na parte da frente do espectrômetro e sofre reflexão por um espelho plano e em seguida por um espelho esférico. Após as reflexões este feixe incide então sobre uma grade de difração. A luz que parte da grade de difração é dispersa em seus comprimentos de onda associados e por uma conveniente escolha da posição da grade no software de controle é possível escolher uma faixa de comprimento de onda da luz dispersada que por sua vez será refletida em outro espelho esférico, para em seguida, ser focalizada dentro da CCD [114].



Figura 76: Espectrômetro e CCD que constituem o sistema.

Este sistema trabalha de forma bastante eficiente e seu manuseio é consideravelmente simples, pois existe um software que auxilia na sua utilização e é disponibilizado pelo fabricante. Outra característica deste sistema é que ele tem um dispositivo de resfriamento termoelétrico instalado dentro da caixa da CCD. Este sistema de resfriamento é semelhante ao já descrito da APD. O sinal proveniente da CCD é convertido em um sinal digital e depois interpretado pelo computador, por meio de um software que converte os sinais em espectros obtidos na tela do computador.

## D.7 O RHK

Pode-se considerar que a parte principal do sistema físico descrito neste trabalho é o RHK. Seu lugar de destaque neste contexto é devido ao fato de que ele é o responsável por coordenar e controlar todo os outros dispositivos. Tudo se liga à ele ou parte dele, de maneira que ele rege todo o funcionamento das outras partes independentes. O controlador utilizado aqui é o RHK de modelo R9, um dos mais modernos da atualidade disponibilizado no mercado.

Uma ilustração mostrando este controlador está na Figura 77. Dentre suas principais funcionalidades, o RHK é o responsável por enviar voltagens para o controlador do estágio xy, controla a cabeça de AFM (que será descrita em detalhes na próxima seção) e

é o responsável por interpretar sinais vindos da APD. Ele gera e processa as voltagens que controlam as direções x, y do estágio e x,y,z da cabeça de AFM, tudo através de um software.



Figura 77: Ilustração do controlador RHK-R9 utilizado neste sistema.

É por meio do software do RHK que a conversão de voltagens para nanômetros é realizada. No caso das direções transversais associadas ao estágio, os fatores de conversão devem ser inseridos a partir das especificações do estágio. No caso da direção z utilizada quando se trabalha com uma ponta na cabeça de AFM, este fator de conversão deve ser inserido depois de se realizar uma varredura em uma grade padrão de AFM que dá a altura de calibração do sistema. A faixa de máxima voltagem é a máxima área de varredura possível, sendo que por meio do software é possível definir áreas de varredura bem pequenas. Dependendo da escolha introduzida pelo usuário no software, é possível ter as direções x e y igualmente dimensionadas, sendo apenas áreas quadradas varridas, ou dimensionadas de forma diferente, resultando em áreas de varredura retangulares de diferentes tamanhos.

Como já descrito anteriormente, os pulsos digitais da APD são interpretados pelo sistema RHK por meio de um conector BNC e existe uma opção no hardware do RHK que possibilita sincronizar a varredura com outro equipamento externo, no caso específico do trabalho desenvolvido aqui, utilizamos um espectrômetro. Este espectrômetro se sincroniza com a APD de tal forma que é possível realizar uma varredura de uma imagem e,

mantendo o objeto na mesma posição inicial do experimento, realizar espectros pontuais ao longo de todo o mapa traçado pela APD. Desta forma, tem-se um conjunto completo de dados, pois a imagem da superfície do objeto é conhecida e a resposta Raman ao longo do mapa pode ser obtida por meio dos espectros exportados.

## D.8 A configuração “scan-head”

A maneira como se deu a construção da cabeça de AFM utilizada nesta configuração abre um leque de possibilidades, podendo ser desenvolvida e aprimorada por qualquer pessoa que reproduza os passos descritos no decorrer das subseções contidas aqui. Note que o fato de que todas as peças que constituem a cabeça de AFM terem sido montadas individualmente abre muitas possibilidades de aperfeiçoamento, pois este sistema não é uma caixa fechada adquirida de um distribuidor que possui o domínio daquele conhecimento; este é um sistema aberto, passível de modificações que apontem no sentido de melhorar cada vez mais a eficiência do sistema como um todo. Uma vez realizada a manufatura de todos os dispositivos necessários para a montagem da cabeça de AFM, basta acoplar todas as peças individuais, conectando-as adequadamente seguindo a sequência descrita a seguir.

### D.8.1 Estrutura de aço inoxidável

A cabeça de AFM pode ser considerada como o grande diferencial do equipamento aqui montado, pois ela tem a capacidade de associar um sistema com características topológicas de um microscópio de força atômica com um sistema capaz de realizar medidas de espectroscopia Raman e imagens Raman confocais. É a união de dois campos de pesquisa muito importantes no meio científico e o domínio de um sistema com essas especificações desperta a curiosidade e o interesse de pesquisadores das mais diversas áreas do conhecimento.

O ponto de partida para a montagem da cabeça é inicialmente providenciar a manufatura de uma estrutura em aço inoxidável que funcionará como um esqueleto que dará a sustentação à pequenos dispositivos. É interessante destacar que ela foi construída de forma a se adequar perfeitamente ao sistema aqui descrito e a importância de manter

a consistência na sua construção, baseada naquela descrita por Paulo T. Araújo e colaboradores [114], se dá pela necessidade de todas obedecerem aos mesmos padrões e isso auxilia bastante a solução de problemas inerentes à configuração que possam vir a surgir no decorrer dos processos de medida.

A parte da sustentação da cabeça (denominada de "esqueleto" como descrito anteriormente) deve ser todo manufaturado em aço inoxidável. Ele é constituído basicamente por uma base, uma coluna de apoio, uma parte de encaixe na coluna de apoio formada por um suporte e uma peça na forma de um tubo. Esta peça na forma de tubo tem a função de sustentar e proteger os piezos x, y e z, que são elementos discutidos em detalhes mais adiante.

Para compreender melhor esta descrição, é possível verificar na Figura 78a uma ilustração com o conjunto completo de aço inoxidável, com todos os componentes já descritos. Na Figura 78b a peça com o tubo oco que dá a sustentação aos piezos e na Figura 78c a base de sustentação com a coluna de apoio.

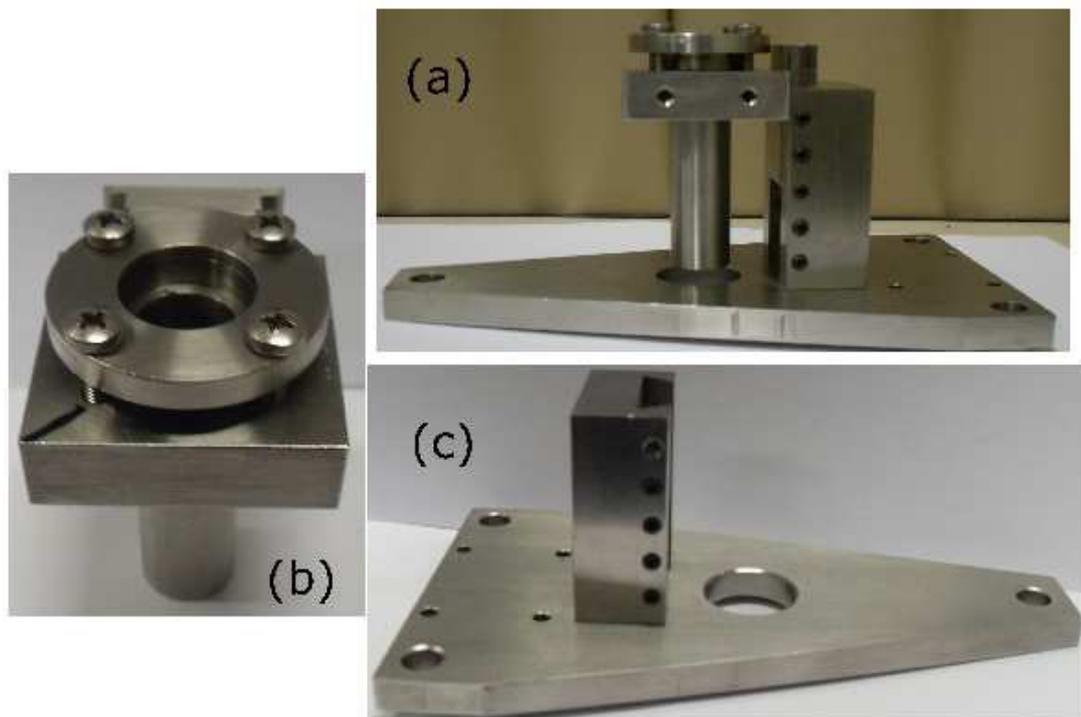


Figura 78: (a) O conjunto completo de aço inoxidável que constitui o esqueleto da cabeça de AFM. (b) Ampliação da peça de aço inoxidável na forma de tubo e (c) da base de sustentação .

Esta peça deve ser cuidadosamente manufaturada para garantir a suavidade e a precisão nos cortes, garantindo alinhamento e simetria em cada corte lateral das peças de

aço inox. Na Figura 78c é mostrada a base isoladamente. Note que nela existem três buracos maiores nas extremidades da peça, onde dois buracos estão em uma extremidade e o outro está situado na extremidade diametralmente oposta. Nestes buracos serão inseridos um picomotor e dois parafusos de altura ajustável, sendo eles os responsáveis pelo alinhamento da cabeça tão próximo quanto possível da base do microscópio. Os parafusos menores são usados para fixar uma caixinha metálica que serve como um “bypass” e será descrita em detalhes na seção 1.8.4.

O movimento do picomotor deve ser suficientemente macio para garantir a precisão no posicionamento, pois ele é o responsável por uma das principais etapas no mecanismo de aproximação da ponta com relação à amostra. Existe um “driver” associado ao picomotor que controla os passos que ele deve efetuar para aproximar ou afastar a ponta da amostra. É necessário que ele responda bem aos comandos inseridos pelo usuário, de maneira que ele pode partir de uma posição inicial e passar a outras posições intermediárias por consideráveis períodos de tempo, no entanto, a um simples comando do “driver”, ele pode voltar exatamente para a posição inicial. Esta rápida e precisa resposta do picomotor é fundamental para este sistema, pois em muitas ocasiões a sonda fica muito próximo da superfície da amostra e a precisão do subir e descer, previne que a ponta colida com a superfície da amostra. Foi utilizado um picomotor de modelo #8302 da New Focus™, com movimento incremental mínimo  $< 30$  nm e alcance total de 50,8 mm e dois parafusos de altura ajustável modelo #930 da New Focus™, com a forma da ponta esférica e alcance total também de 50,8 mm. Na Figura 79 o modelo do picomotor e dos parafusos de altura ajustável são ilustrados.

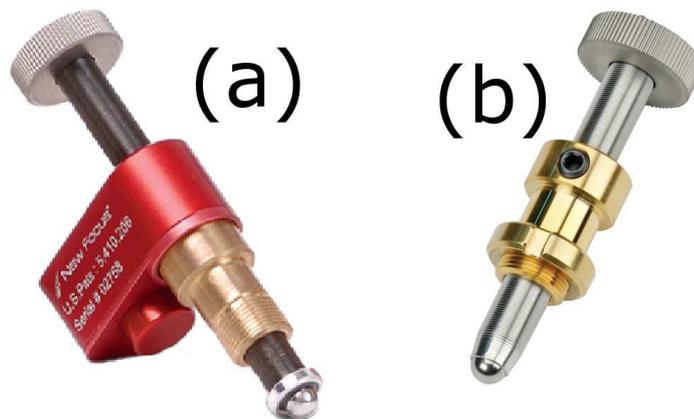


Figura 79: Representação do (a) picomotor e (b) dos parafusos de altura ajustável.

A peça de aço inoxidável na forma de tubo que suporta os piezos deve ser anexada à base de sustentação por meio de um encaixe na própria peça que se firma por meio de parafusos laterais; parafusos com rosca. Estes parafusos de encaixe são os responsáveis por manter suspensa a coluna onde irão os piezos. A suavidade do movimento desta peça no encaixe é de extrema importância, pois isso permite o ajuste da altura da coluna com relação à amostra (Ver Figura 78a). Note ainda que há dois buracos laterais na horizontal nesta figura; nele irão parafusos que darão sustentação aos circuitos eletrônicos do sistema que serão discutidos em mais detalhes nas seções seguintes. Estes dois parafusos existem em ambos os lados da peça, neles irão acoplados dois circuitos, um de cada lado.

Ainda na parte frontal dessa peça é necessário colar um pedaço de piezo quebrado que se chama “dither” (na Figura 80 uma imagem dele colado na peça e individualmente é ilustrada). A aderência dele na peça deve ser realizada por meio de uma cola epóxi com secagem rápida. O “dither” é o responsável por fazer toda a cabeça vibrar, consequentemente ele faz com que o diapasão que vai preso à cabeça vibre também, o diapasão será descrito em mais detalhes nas seções que se seguem. Um ponto importante de se destacar aqui é que a vibração da cabeça se dá de tal forma que o “dither” vibra em ressonância com o diapasão.

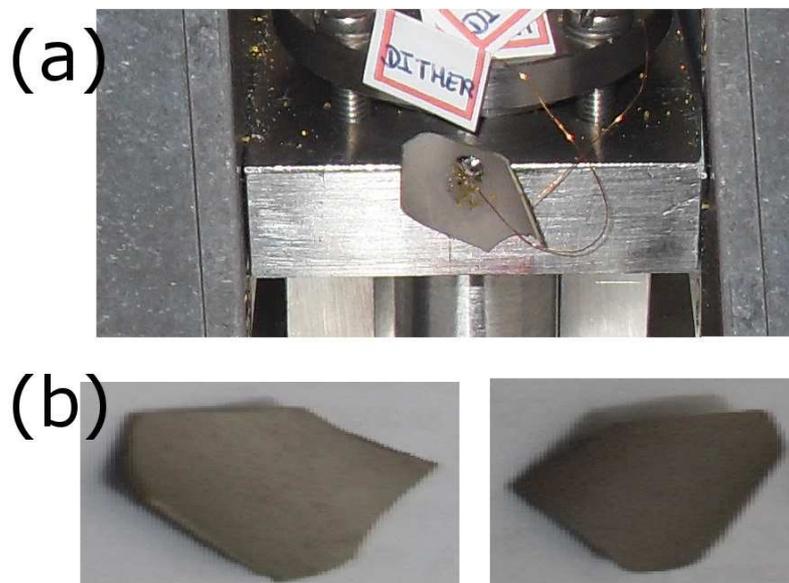


Figura 80: Ilustração mostrando o “dither” colado à estrutura de aço inox (a) e mostrando o dither isoladamente (b), deixando claro que este consiste apenas em um pequeno pedaço de cerâmica de piezo quebrado.

## D.8.2 Os Piezos; x,y-piezo e z-piezo

O piezo z e o piezo x,y são duas estruturas independentes uma da outra constituídos na sua totalidade por uma cerâmica piezoelétrica. Os piezos utilizados foram manufaturados pela empresa “EBL precisión” e os modelos utilizados foram o EBL#3 para o x,y-piezo e o EBL#4 para o z-piezo. Estes por sua vez, respondem de forma bastante eficiente e são ótimas opções para o sistema com as especificações descrita aqui.

Estes dois piezos devem ir colados um sobre o outro, mas não diretamente colados, é necessário que entre eles seja inserido um anel isolante para separar as duas cerâmicas. Os dois piezos possuem um formato cilíndrico e há uma pequena diferença entre o diâmetro deles. Este fato precisa ser levado em consideração no momento da manufatura do anel cerâmico que vai entre os piezos. Além do diâmetro, outra diferença entre eles é com respeito às ranhuras existentes no corpo das cerâmicas. O piezo x,y possui quatro ranhuras em sua extensão, uma para cada direção  $+x$ ,  $-x$ ,  $+y$ ,  $-y$ . Já o piezo z possui apenas duas ranhuras, uma para a direção  $+z$  e outra para a direção  $-z$ .

Ao colar o piezo xy sobre o piezo z, separados pelo anel isolante, tem-se uma coluna de piezos com capacidade de movimentação ao longo das direções  $\pm x$ ,  $\pm y$  e  $\pm z$ , bastando para isso a aplicação de tensões. Foi utilizado como isolante entre os dois piezos um anel de celeron. O celeron é um tipo de produto obtido da combinação de tecidos de algodão com resinas sintéticas do grupo fenol-formaldeído, laminado a alta pressão e temperatura [141]. O celeron foi uma opção eficiente, de baixo custo e de fácil obtenção em empresas de usinagem, pontos que foram determinantes para a escolha deste material. Outro ponto importante para o uso do celeron foi o fato dele ser rígido e possuir baixo coeficiente de dilatação.

De forma esquemática, a sequência utilizada no processo da construção da coluna de piezos é tal que primeiro deve vir o piezo x,y, depois um anel de celeron de pequeno diâmetro deve ir encaixado dentro da abertura dos piezos, e abaixo dele o piezo z. Acima do piezo x,y deve ser inserido outro anel de celeron, agora com um diâmetro maior e na outra extremidade do piezo z, deve ir um anel metálico com pequenos buracos onde serão encaixados parafusos de precisão. Nos parágrafos que se seguem, um relato mais detalhado de como efetuar a colagem é descrita. Esta etapa parece ser simples, mas é importante ter em mente que este processo deve ser efetuado de forma sistemática e cuidadosa, pois cada piezo é extremamente frágil, além de consideravelmente caro, de forma que qualquer fissura que possa vir a ocorrer sobre sua superfície se torna crucial e afeta diretamente seu bom funcionamento. Na Figura 81 uma ilustração dos anéis isolantes, dos piezos x,y, do piezo z e do anel metálico é exposta.

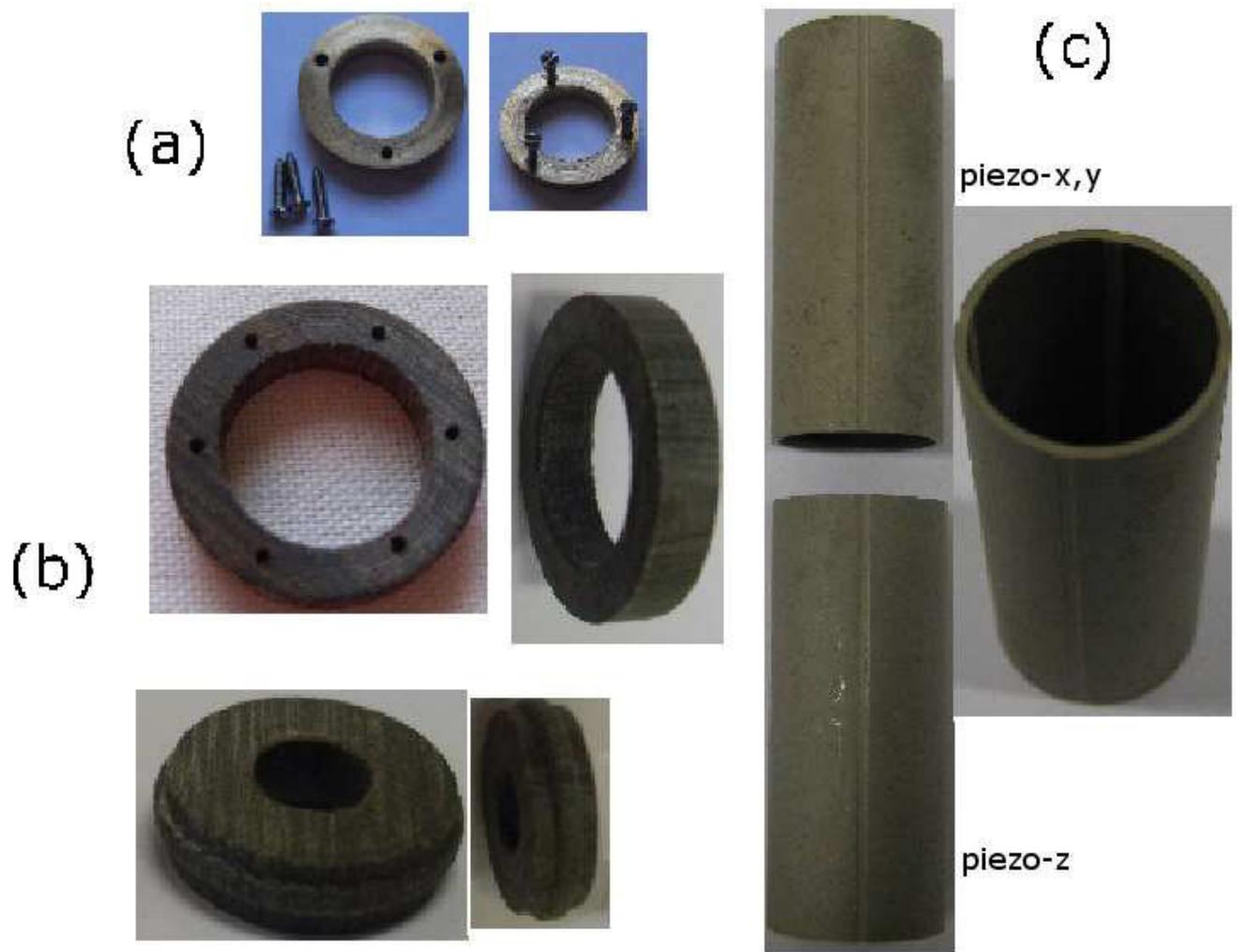


Figura 81: Representação do anel metálico (a), dos anéis de celeron maior (acima) e menor (abaixo) (b) e do piezo x,y e piezo z (c).

Uma vez que os anéis de celeron, os piezos e o anel metálico estão encaixando perfeitamente um sobre o outro, pode-se partir para a etapa da colagem da estrutura. Inicialmente é necessário garantir que o piezo se encaixe perfeitamente na peça de aço inox cilíndrica oca, como exposta na Figura 78b. Como o diâmetro do piezo é bem menor do que o do tubo oco de aço inoxidável, é necessário envolver os piezos com uma fita até que o diâmetro do piezo se torne tal que o conjunto piezo/fita se encaixe perfeitamente no tubo oco. Este é um dos pontos que evita que a estrutura seja colada torta, fora do eixo, e evita também que o piezo tombe dentro do cilindro, podendo acarretar fissuras e conseqüentes inutilizações. Após a secagem da cola, esta fita deverá ser cuidadosamente removida. A fita utilizada aqui foi a “magic tape” da “Scotch”. Ela é adequada para este fim, pois ela não tem muita aderência, o que evita que fiquem resíduos de cola sobre a superfície dos

piezos após a remoção da fita.

A cola utilizada para este processo é uma cola epoxi, além de ser uma cola de boa aderência, ela é uma cola óptica e não luminescente. Inicialmente, deve-se passar a cola em todos os lados das bordas dos piezos e dos anéis de celeron, utilizando um palito para este fim, seguindo a ordem de primeiro passar cola na borda interna da parte inferior do piezo x,y, e nas bordas do anel de celeron que encaixa nesse piezo. Em seguida, deve-se passar cola na borda interna da parte superior do piezo z e encaixar na extremidade livre do anel de celeron, já que a outra extremidade deve estar encaixada no piezo xy. O outro anel de celeron utilizado é bem maior do que o que vai entre os piezos xy e z, e deve ir acima do piezo xy. O corpo do piezo xy deve ultrapassar um pouco este anel e agora a aderência é feita pela borda externa do piezo xy, diferentemente do caso anterior, onde as colagens foram realizadas através das bordas internas, tanto do piezo x,y quanto do piezo z. Este anel de celeron maior tem a função de suporte. Ele faz a coluna do piezo ainda mais estável e isolada de um possível contato com o tubo de aço inoxidável, onde este conjunto de piezos vai inserido.

Estando a estrutura acima já colada, deve-se passar um pouco da cola na lateral externa do anel de celeron maior e inserir este anel no disco metálico da estrutura da Figura 78b, lembrando também de passar cola na lateral interna deste disco metálico que pertence à estrutura do tubo oco inoxidável. Ao encaixar o anel de celeron maior nesse disco metálico da estrutura, é importante lembrar de deixar passar um pouco da borda do piezo x,y com relação ao anel de celeron, pois nessa borda que ultrapassa algumas ligações com solda serão efetuadas, este ponto será descrito na seção 1.8.4.

Na extremidade inferior do piezo z, deverá ir colado um anel metálico. Este anel deve ser manufaturado por uma empresa especializada que trabalhe com usinagem de grande precisão, pois esta peça precisa ser bem simétrica, sem falhas, com encaixe perfeito, não pode tensionar o piezo e deve possuir pequenos buracos com rosca, onde serão rosqueados parafusos de precisão. Estes parafusos devem ter rosca também e por serem muito pequenos e frágeis é necessário muito cuidado ao manuseá-los, pois se o parafuso for rosqueado entrando levemente inclinado, a rosca do anel metálico pode estragar e isso inutiliza totalmente a peça. Este anel metálico encaixa na extremidade inferior do piezo z e para fixá-lo é necessário passar um pouco de cola na borda que vai diretamente no piezo, além também de passar cola na parede interna da borda inferior do piezo z. Este anel metálico fixará uma placa de circuito, conhecido como o primeiro estágio de amplificação, que será descrito em mais detalhes nas seções subsequentes. Após toda a estrutura montada, este conjunto de piezos deve ir dentro do tubo oco de aço inoxidável, descrito na Figura 78b.

Após a colagem, deve-se passar fita envolvendo toda a estrutura para firmar e evitar que o conjunto de piezos caiam ou se descolem. É importante sempre conferir o alinhamento da estrutura, para evitar que alguma peça cole desalinhada, pois isso pode influenciar na eficiência do sistema. Para melhorar a visualização de como o conjunto de piezos deve ser formado, na Figura 82 é mostrado um esboço de como a estrutura do piezo deve ser montada com a indicação da posição exata de cada anel de celeron, anel metálico e piezo xy e z.

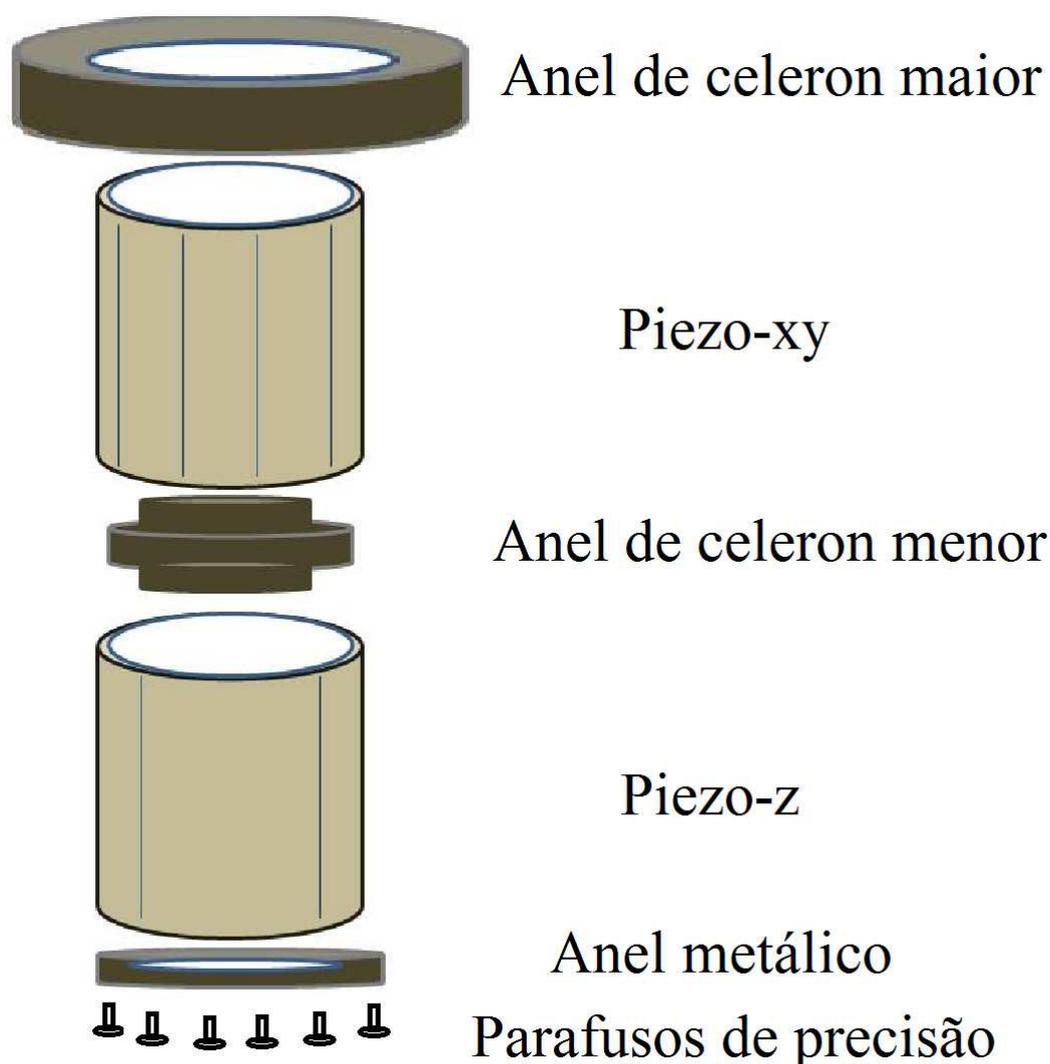


Figura 82: Ilustração mostrando como a estrutura dos piezos deve ser construída.

Para que a estrutura fique bem firme, é aconselhável deixar um tempo total de secagem de pouco mais de 24 horas. O ideal é utilizar uma cola de secagem rápida, mas mesmo sendo de secagem rápida, é recomendável que algumas horas sejam aguardadas antes de manusear o sistema para garantir que o sistema de piezos esteja pronto para ser

utilizado. Após seca toda a estrutura, deve-se retirar os piezos da estrutura cilíndrica de aço inox e remover a fita aderida ao corpo dos piezos. Após esta etapa, o piezo volta para a estrutura do tubo inoxidável e este conjunto por sua vez para a base da cabeça.

### **D.8.3 Primeiro e segundo estágio de amplificação e o circuito “notch-filter”**

Dois estágios de amplificação e um filtro “notch” são os principais personagens da eletrônica da configuração da cabeça. Estes três circuitos precisam ser construídos pelo responsável pela montagem da cabeça de AFM. O primeiro estágio de amplificação é um circuito constituído por componentes SMD (dispositivos de montagem superficial) numa placa de circuito impressa e funciona como um amplificador da corrente gerada pela oscilação do diapasão. O segundo estágio de amplificação possui um amplificador baseado em um sistema operacional cuja finalidade é converter a corrente em voltagem e amplificar consideravelmente o sinal. Já o circuito “notch” funciona como um filtro com frequência centrada em torno de 30,50 kHz, frequência esta que pertence à faixa de frequência da ressonância natural do diapasão utilizado neste sistema.

#### **Primeiro estágio de amplificação**

É no primeiro estágio de amplificação que se deve soldar um diapasão com a sonda utilizada no experimento. Este circuito deve ir conectado à base do piezo z, portanto, este circuito deve ter exatamente as dimensões do anel metálico localizado ali. Este circuito deve ir preso ao anel metálico por meio de pequenos parafusos de precisão, como já discutido na seção anterior. Vale ressaltar que entre o anel metálico e o circuito, deve-se colocar um pequeno pedaço de borracha para isolar bem o anel metálico do circuito. No caso da configuração descrita aqui foi utilizado um pedaço de câmara de ar, um pedaço muito pequeno, do tamanho do circuito “SMD”. Este pedaço de borracha deve ter a forma anelar com furos nas extremidades por onde devem passar os parafusos de precisão e no centro do anel de borracha devem passar fios de cobre que se ligarão nas conexões associadas aos terminais OUT, Vc e Gnd. Estas conexões serão melhor compreendidas nas seções seguintes. Um desenho esquemático deste circuito que representa o primeiro estágio de amplificação pode ser visto na Figura 83. Foi por meio deste protótipo que as placas de circuito impressas foram manufaturadas.

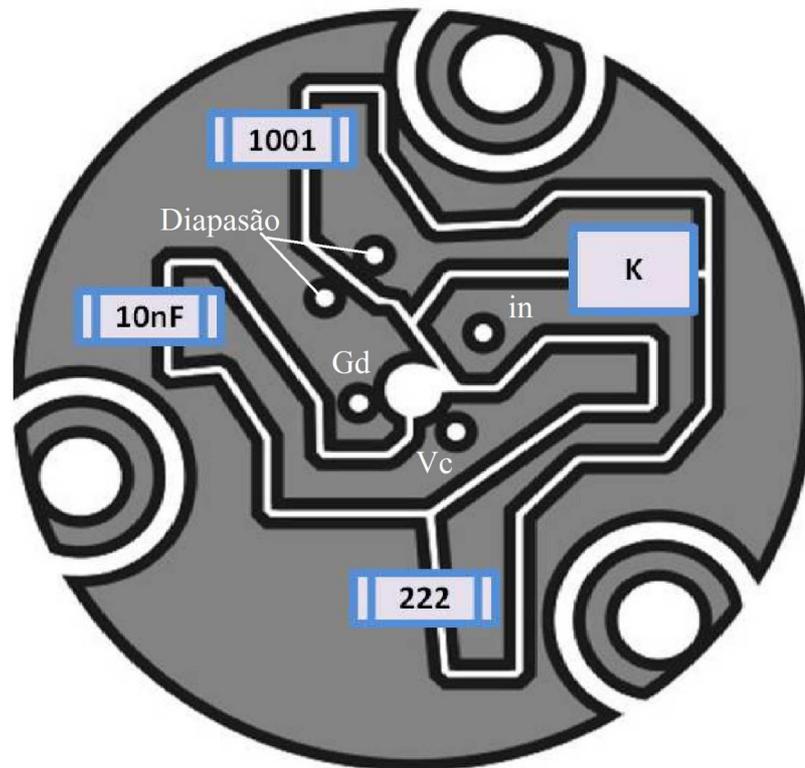


Figura 83: Desenho esquemático do primeiro estágio de amplificação.

Este circuito é constituído a partir de componentes de dispositivos de montagem superficial, conhecidos como “SMD”. Estes devem ser manualmente soldados em uma placa de circuito impressa. A melhor forma de soldar estes componentes é colocar um pouco de solda em um contato e depois inserir em cima da solda depositada o dispositivo que se deseja soldar. Aproximando um ferro de solda quente, a solda do contato inicialmente colocada derrete e o contato está feito.

Os componentes eletrônicos utilizados neste circuito são um resistor “SMD” de 10 MOhms, um resistor SMD de 2,2 kOhms, um capacitor “SMD” de 10 nF, um transistor “SMD” JFET modelo 3SK166A. É importante ter bastante cuidado com a polaridade do transistor no momento de soldar este componente, pois na placa de circuito, só há uma posição que corresponde à configuração correta da polaridade em que este deve ser soldado. Feita a solda dos componentes, insere-se o diapasão na posição indicada na Figura 83.

O diapasão (tuning-fork) utilizado neste trabalho é constituído de duas garras de quartzo que oscilam  $180^\circ$  fora de fase, as garras realizam movimentos de forma que um prolongamento oscila na direção contrária ao outro. A Figura 84 mostra a placa de circuito impressa utilizada e o primeiro estágio de amplificação com os componentes SMD

soldados.

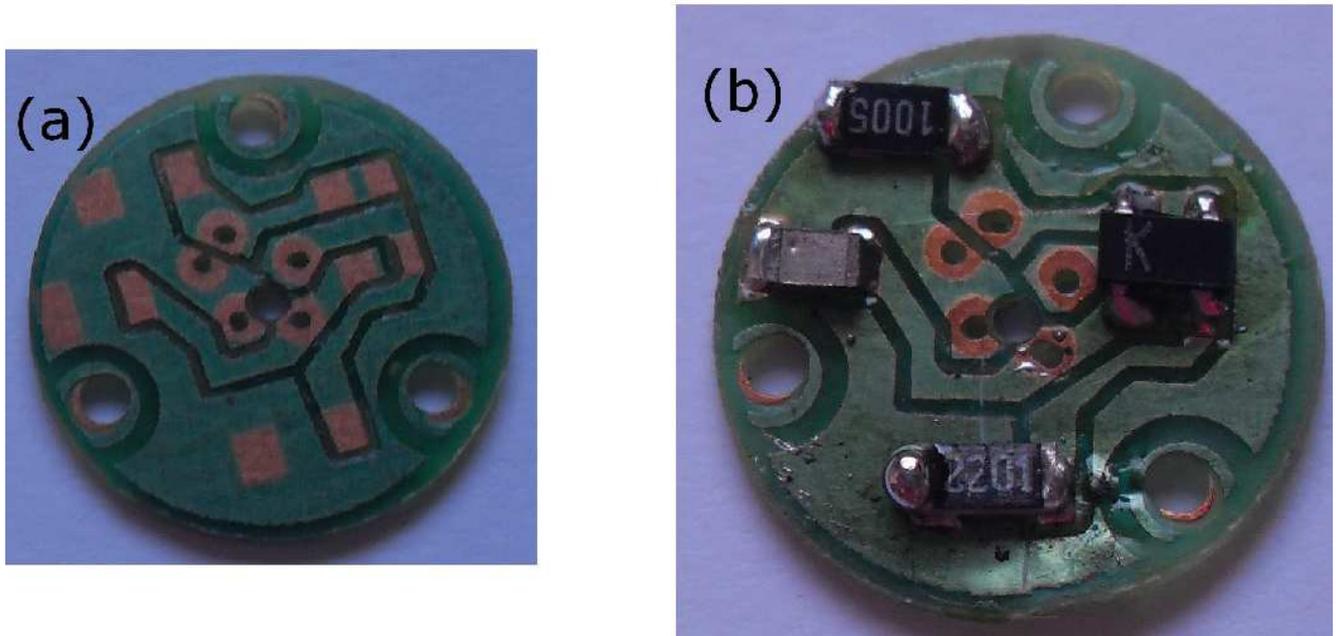


Figura 84: Representação da placa de circuito impressa para o primeiro estágio de amplificação (a) e a placa com os componentes “SMD” soldados (b).

### Segundo estágio de amplificação

O segundo estágio de amplificação é também conhecido como circuito OPamp por possuir dois operacionais em seu esquemático. É um circuito mais elaborado do que o anterior e com uma quantidade maior de componentes, que são mais robustos do que os descritos anteriormente. Para a montagem do segundo estágio de amplificação se faz necessária a utilização de dois resistores de 2 kOhms, um resistor de 200 kOhm, um resistor de 20 kOhm, um resistor de 50 Ohm, quatro capacitores eletrolíticos de 30uF, cinco capacitores de 100nF, um capacitor de 3,3 nF, um capacitor de 47 pF, um capacitor de 5 pF, um amplificador operacional OP627 e um amplificador operacional OP27.

O operacional OP627 pode vir a ser trocado pelo operacional AD743 sem grandes perdas e com a vantagem do baixo custo deste último. O custo do operacional OP627 chega a ser 10x maior do que o operacional OP27, é o componente mais caro do circuito. Outro ponto importante que tende a aumentar a eficiência dos circuitos é optar pela utilização de um capacitor de tântalo em substituição ao capacitor eletrolítico comum e de um capacitor de poliéster no lugar do cerâmico, além disso, é importante utilizar resistores de máxima precisão. Estes fatores, juntamente com o fato de soldar estes componentes sobre

uma placa de circuito impressa, garantem o bom funcionamento do circuito. A Figura 85 mostra o segundo estágio de amplificação utilizado neste sistema.

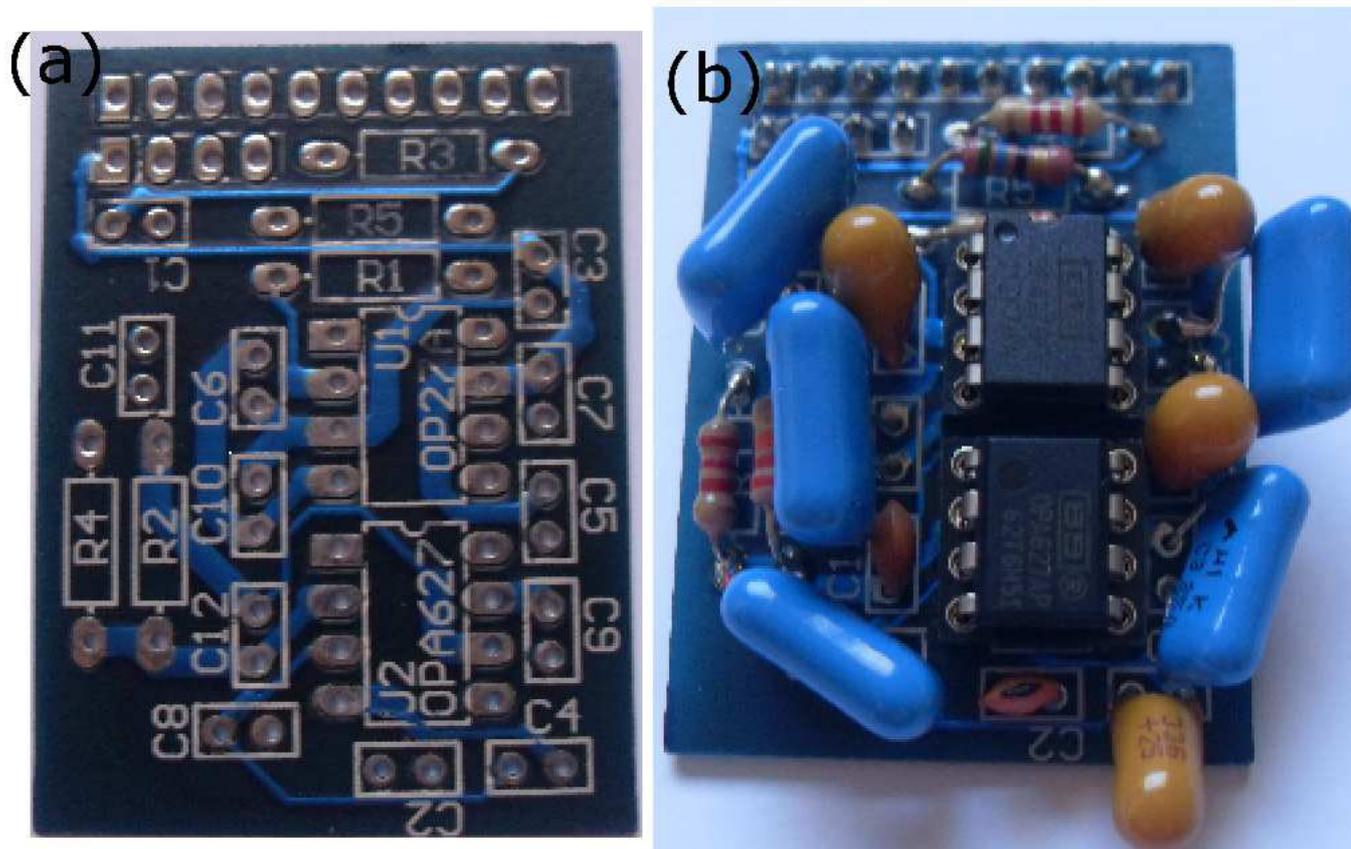


Figura 85: Circuito operacional que representa o segundo estágio de amplificação.

Este circuito tem a função exclusiva de amplificar o sinal que vem do primeiro estágio de amplificação e converter a corrente em tensão. A sua eficiência é muito alta de maneira que ele amplifica não só o sinal como também ruídos, como perturbações do ar e do meio. Para evitar que sinais indesejados também sejam amplificados é necessário realizar o isolamento deste circuito. Este circuito deve ficar protegido dentro de uma caixa metálica. Esta caixa metálica deve ir fixada na lateral da peça de aço inoxidável que tem a forma de tubo oco, indo presa por meio de dois parafusos que devem ir rosqueados nos buracos laterais desta peça, como esboçado na Figura 78b.

Note que na Figura 85 há duas linhas de pinos no canto superior da placa. Estes pinos são de extrema importância pois estão associados às futuras conexões, que serão melhor discutidas nas seções que se seguem. Um desenho esquemático do segundo estágio de amplificação é esboçado na Figura 86.

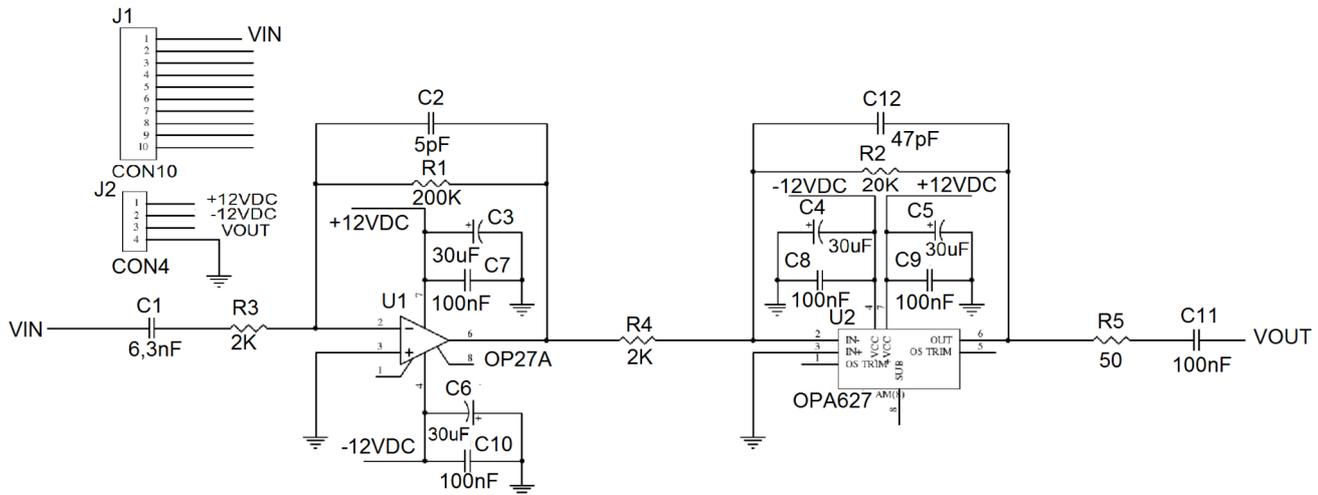


Figura 86: Desenho esquemático do segundo estágio de amplificação.

Antes de fixar este circuito na caixinha metálica e prender no esqueleto de aço inox, é necessário realizar alguns testes neste circuito. Um dos testes tem a função de confirmar se todos os contatos estão sendo feitos de forma eficiente, sendo importante que seja efetuado ao fim de cada soldagem dos componentes no circuito, objetivando excluir a possibilidade da presença de curto-circuito entre os terminais.

Por um simples teste de continuidade com um multímetro é possível identificar se os contatos estão respondendo de forma eficiente e se há ou não algum curto-circuito. Com um teste um pouco mais elaborado é possível identificar o ganho fornecido por este circuito; inserindo no circuito uma tensão de entrada e verificando a tensão de saída. Se a função deste circuito é amplificar o sinal, espera-se que o sinal seja máximo na faixa de frequência específica em torno de 30kHz, que é a região de frequência importante no contexto deste trabalho.

O aumento teórico para os operacionais utilizados neste circuito deve ser de 1000, e no teste deste circuito, inseriu-se uma tensão de entrada de 1 mV, para 30 kHz, e na saída obteve-se um sinal oscilando em torno de 900 mV, o que indica que o circuito descrito com estes componentes está funcionando com ótima eficiência.

### Circuito “notch-filter”

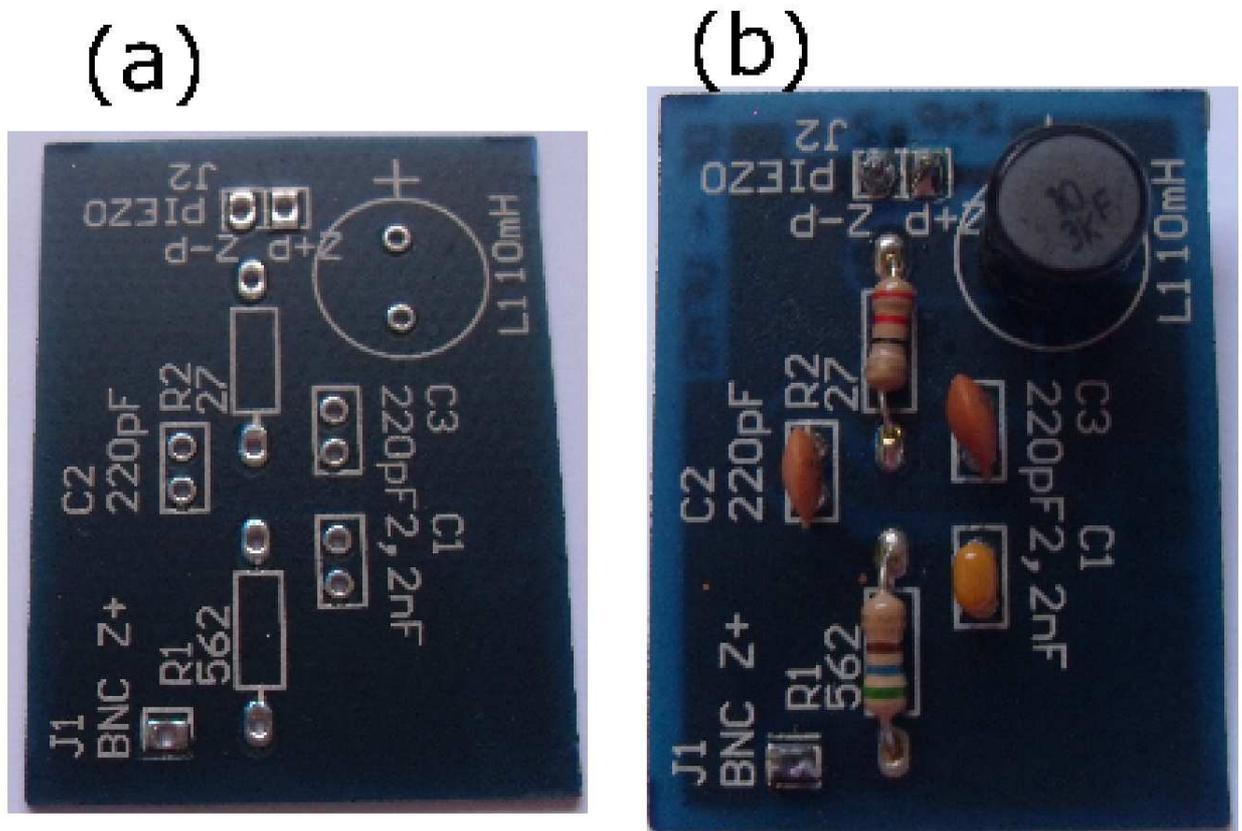
Outro circuito que deve ser construído e que é de suma importância para o funcionamento eficiente da cabeça de AFM, é o circuito “notch”. Ele tem a função de filtrar frequências de ruídos e permite que apenas a frequência de ressonância do diapasão alcance a cabeça de AFM. Este circuito deve estar diretamente associado ao piezo  $z$ . Ele é bem simples de ser montado, possui poucos componentes e é um típico circuito RLC.

Este circuito é constituído por um resistor de 560 Ohms, um indutor de 10 mH, dois

capacitores de 220 pF, um resistor de 27 Ohms e um capacitor de 2,2 nF. Um dos parâmetros fundamentais que descrevem o comportamento dos circuitos RLC é a frequência de ressonância. A frequência natural ou de ressonância em radianos por segundo é da forma  $\omega_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$  e para os elementos utilizados temos que  $\omega_0 = 30,97\text{kHz}$ . Este valor pertence à faixa de frequência utilizada no contexto deste trabalho. Para o circuito “notch”, também é necessário fazer um teste inicial para garantir a sua eficiência, com o auxílio apenas de uma fonte de tensão e de um osciloscópio.

Observando a Figura 87 fica fácil compreender que o sinal da função geradora chega ao ramo Z+ do circuito por meio de um cabo BNC; o sinal passa pelo circuito e sai no ramo Z+P; onde P aqui representa piezo. Em seguida o sinal segue, por meio de um outro cabo BNC, em direção ao osciloscópio. Aumentando o valor da frequência na fonte de tensão, observa-se no osciloscópio um aumento da amplitude da onda associada ao sinal exatamente no valor em torno de 30 kHz, que corresponde ao valor calculado acima e está de acordo com a faixa de frequência de ressonância do diapasão.

Na Figura 87(a),(b) é mostrado este circuito montado e em pleno funcionamento e em (c) é mostrado um diagrama esquemático deste circuito desenhado no software Protel. Foi lançando mão deste esquemático que a placa de circuito impressa foi então manufaturada.



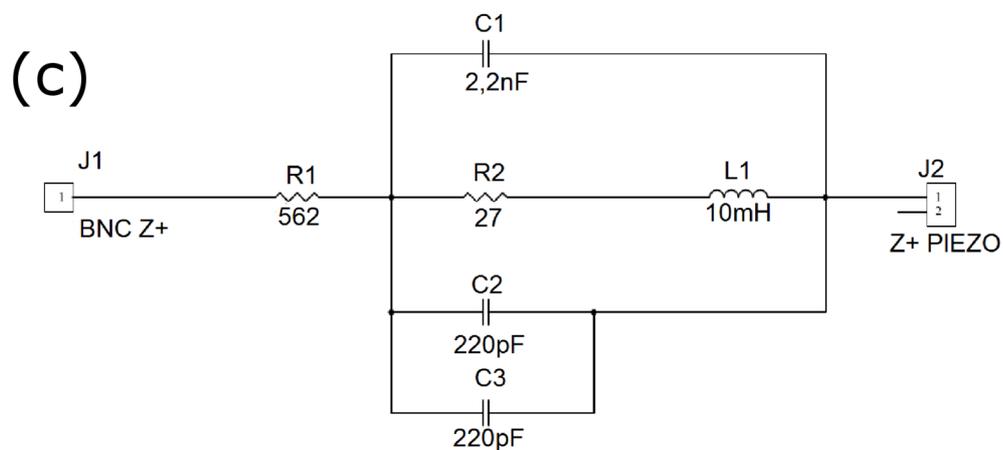


Figura 87: Ilustração que mostra como o circuito “notch” deve ser construído. (a) Imagem da placa de circuito impressa, (b) componentes eletrônicos soldados sobre a placa e (c) desenho esquemático do circuito “notch”.

#### D.8.4 A comunicação da cabeça com os dispositivos externos

Já foi discutido anteriormente que os sinais que partem do RHK e atingem a cabeça devem ser guiados por meio de cabos do tipo BNC. A Figura 88 ilustra o caminho que os cabos BNCs devem percorrer antes de atingir a cabeça de AFM.

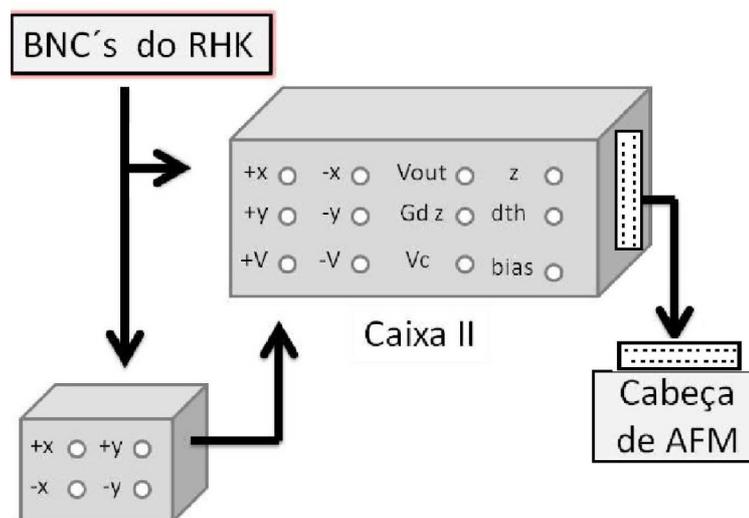


Figura 88: Caminho percorrido pelo sinal que vem do RHK até atingir a cabeça de AFM.

Note dessa representação que alguns cabos BNC passam diretamente para uma caixa II e outros passam primeiro por uma caixa I antes de atingir a caixa II. Para atingir o objetivo de realizar experimentos numa escala com boa resolução, a estrutura da cabeça deve estar bem isolada de qualquer influência externa, pois qualquer ruído ou vibração existente nas vizinhanças da cabeça de AFM devem ser bloqueados. Desta forma é recomendável que todos os dispositivos que forem acoplados à cabeça sejam envolvidos de alguma forma por caixas metálicas, pois servem como blindagem e garante que o isolamento seja efetivo.

A caixa I representa uma interface por onde passam os sinais de  $+x, -x, +y, -y$ . Dentro desta caixa há um filtro passa banda, constituído por um resistor de 3,3 kOhms e um capacitor de 10 nF. Estes dois componentes devem ir soldados, juntamente com pedaços de fios decapados, em cada um dos eixos  $x$  e  $y$ , conectando um BNC ao seu respectivo diametralmente oposto. A Figura 89 ilustra esta descrição.



Figura 89: Ilustração mostrando como a caixa metálica I deve ser construída.

A caixa II também funciona como uma interface, mas bem mais simples do que a primeira, pois nela não há filtros e sua função é apenas converter um tipo de conector em outro. Por ela entram cabos BNCs vindos diretamente do RHK ou vindos da caixa metálica I e o sinal trazido por eles são convertidos para um plugue macho de 25 pinos,

como pode ser visto na Figura 90. Note que as soldas devem ser feitas com pequenos pedaços de fios que devem ir soldados nos conectores BNCs e daí seguem diretamente para o plugue macho de 25 pinos localizado na lateral da caixa metálica. É interessante notar aqui que o que chega diretamente na cabeça de AFM não são cabos do tipo BNC, o sinal é enviado por meio de fios soldados nos conectores de 25 pinos (que é o modelo de conector utilizado nesta configuração).

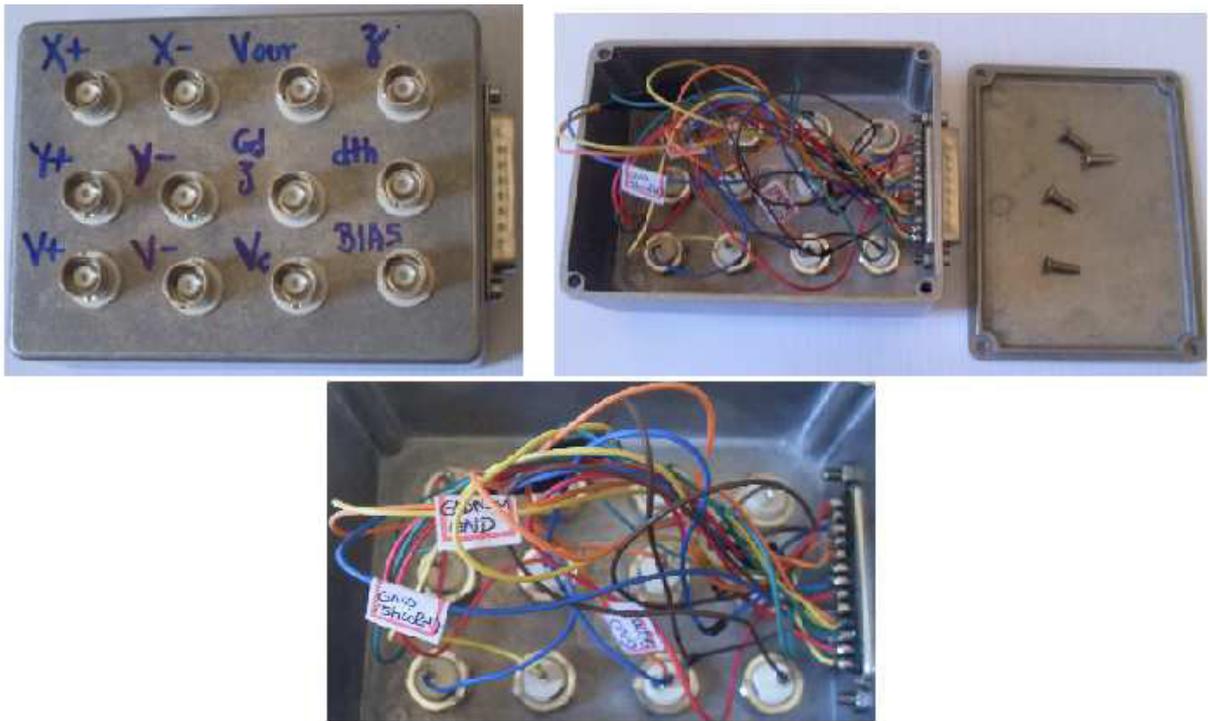


Figura 90: Ilustração mostrando como a caixa metálica II deve ser construída.

### Os fios que levam o sinal até a cabeça: Uma simples extensão

O plugue macho que parte da lateral da caixa II (Ver Figura 88) deve ser conectado a um plugue fêmea que está associado a uma extensão formada por três cabos (Ver Figura 91b) com comprimento tal que ligue a caixa II à cabeça de AFM. Este cabo deve possuir em suas extremidades dois plugues fêmeas, um em cada lateral. Ele funciona como uma extensão, ele terá a função de levar o sinal vindo diretamente do RHK até a cabeça de AFM. Não se pode utilizar qualquer cabo para fazer as conexões, é necessário utilizar cinco cabos coloridos envolvidos por um “shield”. As cores são importantes como indexadoras de cada sinal. As cores utilizadas aqui foram azul, marrom, vermelho, verde e amarelo.

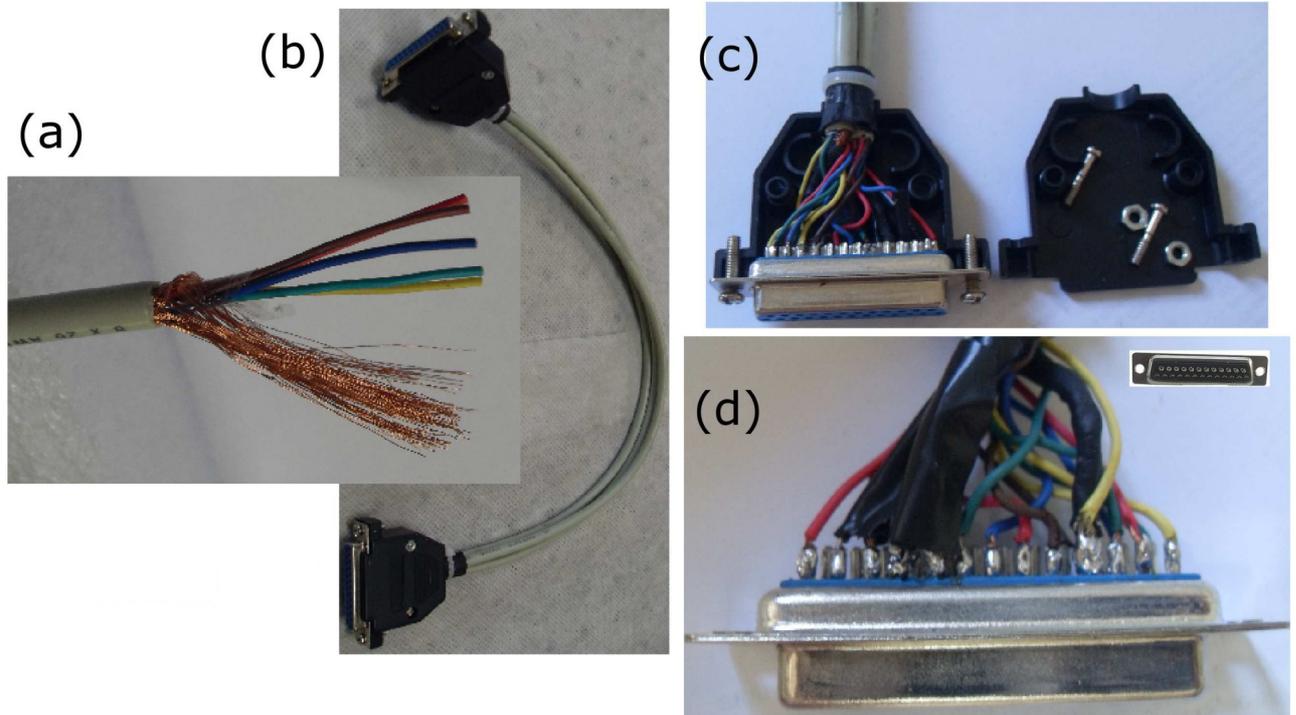


Figura 91: Imagem mostrando como construir o conector que liga a caixa II à cabeça de AFM. (a) Modelo do cabo utilizado para a construção do conector, (b) O cabo após sua construção e (c),(d) Como as soldas devem ser realizadas nos conectores.

Este conjunto de cores auxilia o processo de montagem, pois é possível associar um código de cores que facilita no momento de fazer as soldas. Para a construção do cabo, basta decapar a extremidade de cada fio e soldar no pino do plugue fêmea em cada uma das duas extremidades. Uma imagem com ilustrações de cada ponto destacado acima é dado na Figura 91. Este cabo funciona como uma extensão da caixa metálica II até a cabeça e deve se ligar à ela por meio de uma passagem secundária, ou simplesmente, um “bypass” que consiste numa peça metálica ilustrada na Figura 92. Esta peça deve ir fixada na base da estrutura de aço inoxidável descrita na Figura 78a por meio de parafusos.

Note da Figura 92 que esta configuração é construída simplesmente soldando pedaços de fios aos pinos de dois conectores distintos (plugue macho). Um pedaço de fio soldado a um desses pinos (pino 15 do conector) deve estar aterrado na cabeça, faz-se isso parafusando este pedaço de fio decapado juntamente com o “bypass”, quando este for fixado na cabeça de AFM. Este aterramento está associado ao Gnd(Shield) e será melhor compreendido na próxima seção onde introduzimos o código de cores utilizado neste trabalho.

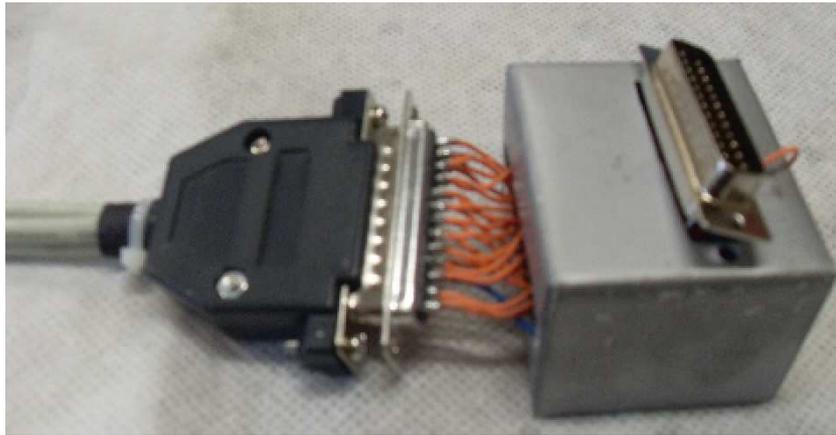


Figura 92: Ilustração mostrando o "bypass".

### Os fios coloridos que levam o sinal até a cabeça: circuito "opamp"

O circuito "opamp" também faz conexões com os fios finos seguindo um código de cores. Para estas conexões é necessário utilizar um fio bem mais fino e maleável do que o descrito anteriormente. Este cabo utilizado também é constituído por um "shield" envolvendo todos os cinco fios coloridos dentro do cabo, a única diferença com relação ao descrito anteriormente é que agora estes fios coloridos são consideravelmente mais finos e maleáveis do que os anteriores. A necessidade de um fio com essas especificações é para evitar que as soldas fiquem tensionadas e para deixar distância suficiente entre uma solda e outra para evitar curto-circuito.

Para o código de cores os fios coloridos utilizados são branco, amarelo, verde, vermelho e preto. Cada cabo colorido agora estará associado a um sinal do RHK e a compreensão de como os sinais se processam e alcançam o circuito é auxiliada por esse código. Como pode ser visto na Figura 85, no corpo do circuito operacional existem duas linhas de pinos; uma linha acima com 10 pinos e uma linha abaixo com 4 pinos, estes pinos servirão de ponte para realizar todas as ligações necessárias.

Se ligarão ao circuito "opamp" três pedaços de cabos, incluindo o próprio "shield" dos cabos. Cada cabo possui seis fios internos e dessa forma os três cabos disponibilizam portanto 18 fios que podem vir a ser utilizados para se conectar ao circuito opamp. Apesar de existir 18 possibilidades de ligação, como só existem 14 pinos no circuito (Ver Figura 93c), apenas serão feitas 14 ligações no circuito. Cada fio colorido por sua vez está associado a uma entrada do conector de 25 pinos descrito na seção anterior. Note que este conector possui indexado em seu corpo uma numeração (Ver Figura 93b) e esta indexação auxilia

no momento de efetuar as soldas. Cada pino do conector está associado a um sinal da seguinte forma: -x (pino 1), dither (pino 2), +y (pino 3), Gnd (pino 4), GndNIM (pino 4), z (pino 5), -y (pino 6), out (pino 7), Gnddither (pino 8), GndSignal (pino 9), Gndz (pino 10), +x (pino 11), bias (pino 12), V+ (pino 13), V- (pino 14), GndShield (pino 15), Vc (pino 16), GndVc (pino 17). No momento da solda dos fios que partem do conector para o circuito operacional, os associados ao GndVc, GndSignal, GndShield e GndNIM devem ir soldados juntos na posição GND do circuito operacional (Ver Figura 93c). Apesar de presentes nesta configuração, não são utilizados o bias e o GndNIM. Na Figura 93a é exposto um esquema descritivo do código de cores utilizado e na Figura 93b é ilustrada como se distribui a numeração do conector.

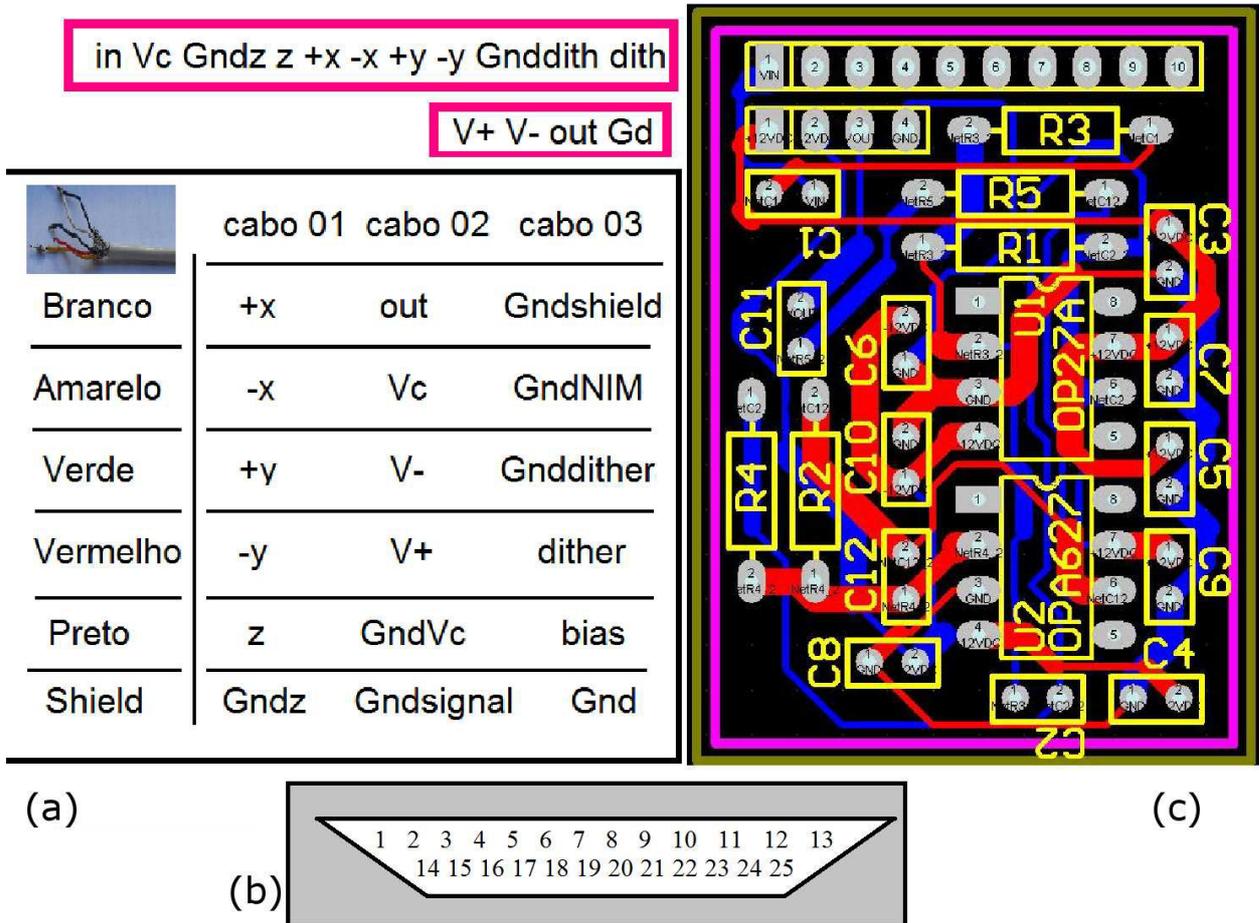


Figura 93: (a) Descrição do código de cores que deve ser utilizado para auxiliar o processo de soldagem. (b) Circuito Opamp destacando as duas linhas de pinos utilizadas nas conexões. (c) Sequência de números indexados no conector que são utilizados como guia para realizar os contatos.

A Figura 93a serve para guiar a maneira como as soldas dos fios coloridos devem estar dispostas no circuito opamp. Note da Figura 93 que o fio branco do cabo 1 deve ser soldado ao quinto pino da linha de pinos de cima do circuito e este está associado à posição 11 do conector de 25 pinos, já o fio verde do cabo 2 deve ser soldado ao segundo pino da linha de pinos de baixo do circuito e este está associado à posição 14 do conector e assim sucessivamente. Vale destacar aqui que o sinal que sai desse circuito através dos fios soldados, seguem para a base de aço da cabeça por meio de um conector fêmea de 25 pinos que se conecta ao conector macho do “bypass” presente ali. Veja que na Figura 92 o “bypass” possui dois conectores machos, um em cima e um na lateral; sendo o da lateral para encaixar a extensão descrita anteriormente, e o de cima para receber exatamente o conector fêmea do OPamp. Da extensão o sinal segue primeiro pela caixa metálica e só então vai para o controlador RHK. A Figura 94 mostra como deve ser feita a ligação entre o circuito operacional e o conector.

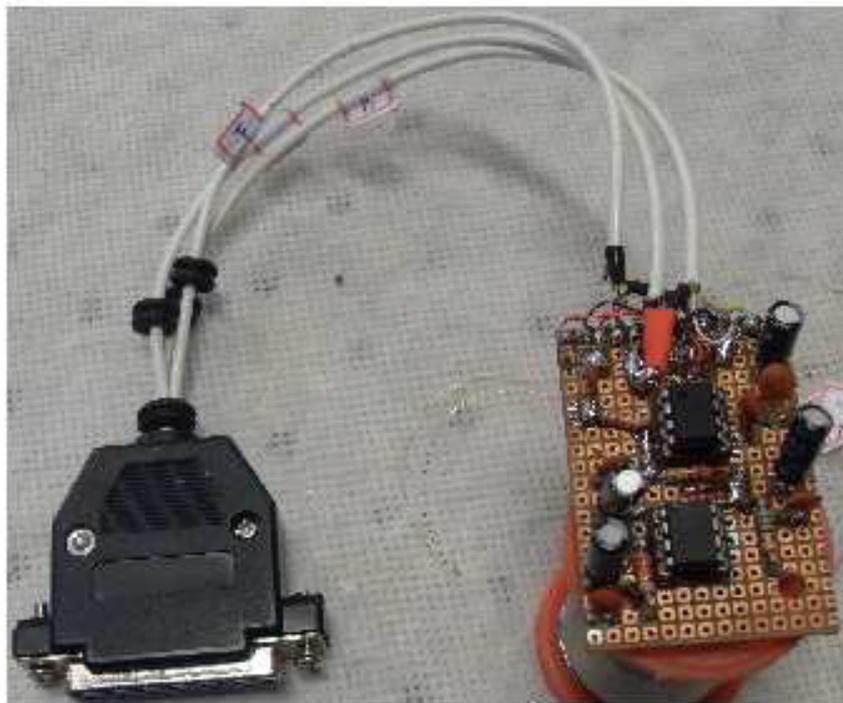


Figura 94: Esquema de como o circuito opamp deve ficar após todas as conexões realizadas.

A imagem da Figura 94 ilustra como deve ficar o circuito opamp após feitas todas as ligações requeridas. Este circuito deve ir dentro de uma caixinha metálica para blindar o circuito de qualquer perturbação externa. Esta caixinha metálica deve ir fixada na lateral da base de aço inoxidável que constitui o esqueleto da cabeça de AFM. Vale ressaltar que o circuito que aparece nesta Figura não é o utilizado na cabeça montada para esta

tese, é apenas um protótipo. Note que nesta foto nem utilizou-se componentes eletrônicos de precisão, nem a placa é uma placa de circuito impressa, é uma placa de circuito convencional. Este é um circuito para testes que foi preparado com o intuito de ver se na metodologia descrita aqui, um circuito com essa disposição responderia bem. Uma vez feito o teste com este protótipo, só depois utilizou-se o circuito robusto descrito na Figura 85b, com uma placa de circuito impressa e com componentes eletrônicos robustos e de precisão.

### Conexões do circuito “notch filter”

Assim como o operacional, o circuito “notch filter” também deve ir dentro de uma caixinha metálica que previne que ruídos eletromagnéticos atinjam os circuitos e interfiram nos sinais enviados pelos circuitos. Além de isolado, este circuito deve ir fixado por meio de parafusos na estrutura da base de aço inoxidável. No corpo do circuito “notch” existem três pinos, onde dois deles devem ser soldados a fios BNCs. A solda deve ser feita de forma a soldar o núcleo do BNC neste pino. Na Figura 95 há a indicação de qual pino corresponde ao +Z e qual corresponde ao -Z. Vale lembrar aqui que este circuito recebe os cabos BNCs que vem diretamente do RHK, e ele tem a função de filtrar frequências de ruídos, para que estas não atinjam a cabeça.

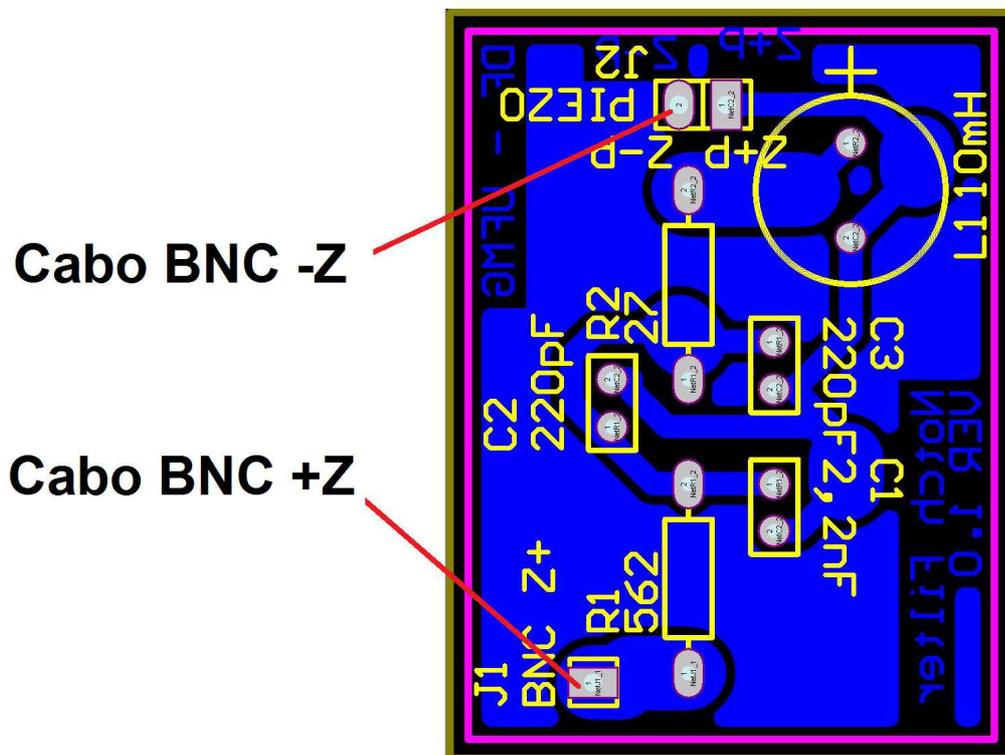


Figura 95: Esquema das conexões para o circuito “notch filter”

Para a construção do circuito “notch” este cabo BNC deve ser inicialmente decapado, como descrito na Figura 96a. O “shield” do cabo BNC associado ao pino +Z e o associado a Z-P devem ambos ser isolados com fita isolante dentro da caixinha metálica. Juntamente com o núcleo do BNC que vai soldado no pino Z-P é necessário soldar também um pequeno pedaço de fio decapado, de forma que uma extremidade desse fio vai soldado junto com o núcleo do BNC e a outra extremidade vai presa na caixinha metálica. Uma possibilidade de prender este fio decapado é envolvê-lo no próprio parafuso que fecha a caixinha metálica que blindo o circuito.

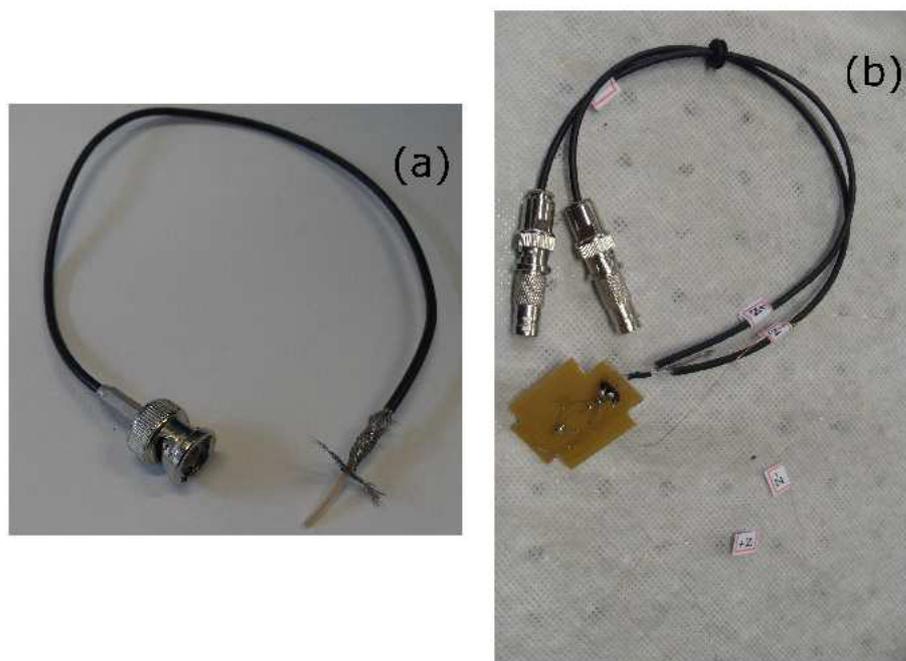


Figura 96: (a) Modelo do cabo BNC utilizado para as conexões deste circuito. (b) Ilustração mostrando o cabo BNC já soldado nos respectivos pinos.

### **Algumas conexões dos circuitos que são realizadas por meio de fios de Cobre**

Na seção anterior foi visto que as conexões do circuito opamp é realizada por meio de fios coloridos nas duas linhas de pinos da placa de circuito impressa. No caso do circuito “notch” as conexões foram realizadas por meio de cabos BNC nos dois pinos da placa de circuito impressa. Estes pinos podem ser vistos como pontes utilizadas entre as comunicações externas e os circuitos. De um lado desses pinos se ligam os cabos coloridos (ou os cabos BNC) e do outro lado dos pinos se ligam fios de cobre. Os fios de cobre utilizados

aqui são de diâmetro de 0,113 mm, e possuem uma resina isolante que recobre todo o corpo do fio.

Como feito anteriormente, as conexões com os fios de cobre devem ser feitas com solda. No entanto, antes de soldar é importante remover das extremidades do pedaço de fio de cobre a resina que impede o contato. Esta remoção deve ser feita apenas nas extremidades e se dá por meio da leve queima da ponta do fio ou raspando a resina com uma espátula. Sem a resina, o fio deve ser diretamente soldado sobre o pino do circuito correspondente. Estas conexões com os fios de cobre devem ser feitas na parte do prolongamento maior dos pinos, ou seja, na parte de trás dos circuitos. Estes fios de cobre devem ir soldados nos dois circuitos “notch” e “Opamp”, nos piezos xy e z, e no primeiro estágio de amplificação que fica na base da coluna de piezos. A Figura 97 ilustra as soldas dos fios de cobre descrita aqui.



Figura 97: Esquema representativo de como os fios de cobre devem ser ligados aos pinos dos circuitos.

Na Figura 83, que representa o primeiro estágio de amplificação, temos 3 contatos de onde devem partir três fios de cobre soldados que estão associados a  $in$ ,  $V_c$  e  $Gnd$ . Estes fios partem fixos por meio da solda desse primeiro estágio de amplificação e seguem diretamente (por dentro do núcleo do piezo) até o segundo estágio de amplificação onde são soldados nos prolongamentos dos respectivos pinos associados a  $in$ ,  $V_c$  e  $Gnd$ .

No circuito opamp devem ser soldados 4 fios de cobre que seguem diretamente para o piezo  $xy$ . Os pinos do circuito opamp que recebem estes fios de cobre são os associados aos sinais  $+x$ ,  $-x$ ,  $+y$  e  $-y$ . A solda no piezo deve ser feita na borda superior dele, na parte que foi deixada para fora do anel de “celeron” no momento da colagem. No piezo  $xy$ , além destes quatro fios de cobre soldados, é necessário inserir com solda dois pedaços de fios de cobre cruzando as direções  $x$  e  $y$ , estes estão associados à diferença de potencial necessária que o piezo deve estar sujeito para para que seu funcionamento seja eficiente. Este fato é ilustrado na Figura 98a.

Do filtro “notch” partem dois fios de cobre, associados aos ramos  $+Z$  e  $-Z$  que devem seguir diretamente para a cerâmica do piezo- $z$ , como indicado na Figura 98b. Note que nesta representação há uma indicação mostrando a solda sendo feita na parte interna e externa do piezo. Os pontos escuros representam as soldas realizadas na parte externa à parede do piezo e os pontos mais claros, os internos às paredes.

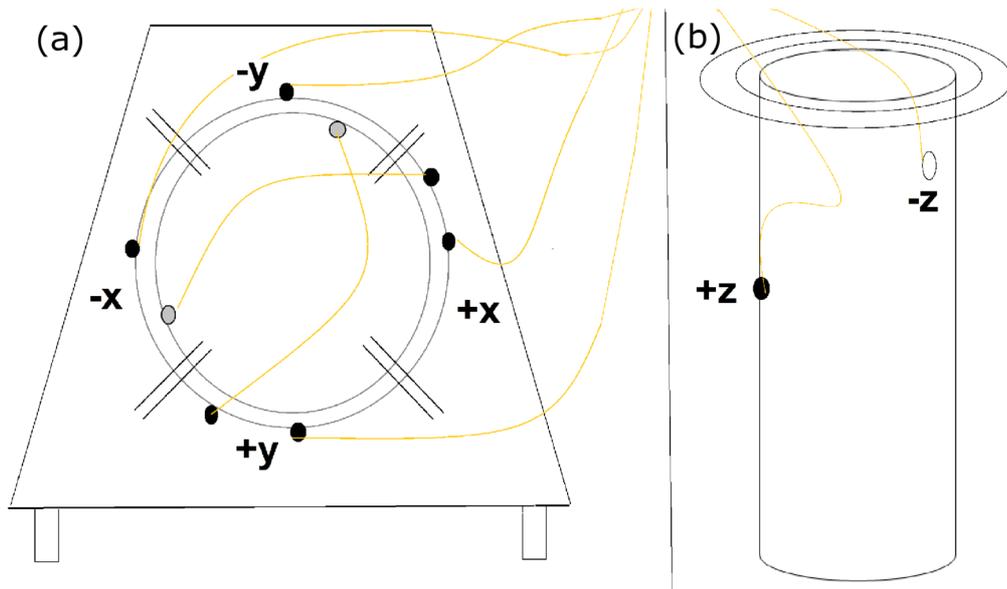


Figura 98: Ilustração destacando como os fios de cobre devem ser soldados sobre os piezos  $x,y$  (a) e piezo  $z$  (b).

Do dither, que consiste num pedaço de piezo quebrado que vai colado na frente da estrutura de aço inox, devem partir dois fios de cobre, indexados por dither e ground

dither. O indexado por dither deve ser soldado na parte da frente do pedaço de piezo quebrado e o Gnddither deve ser soldado na parte de trás dele. Partindo desta posição, estes dois fios de cobre seguem diretamente para o circuito opamp e ali se ligam aos seus respectivos pinos, por meio de solda. Da Figura 93 é possível identificar a posição destes pinos, são os dois últimos pinos da primeira linha.

### D.8.5 Organizando todos os dispositivos descritos na estrutura de aço inoxidável: A cabeça de AFM montada

A princípio, se todas as ações descritas detalhadamente nas seções anteriores forem seguidas, a cabeça de AFM necessária para esta configuração estará completamente construída e funcionando de forma eficiente. A Figura 99 mostra como fica a estrutura de aço inoxidável após todas as etapas terem sido efetuadas. Note que neste ponto tanto as conexões dos circuitos, como as dos piezos e as dos fios de cobre já estão inseridos na estrutura responsável pela sustentação da cabeça.

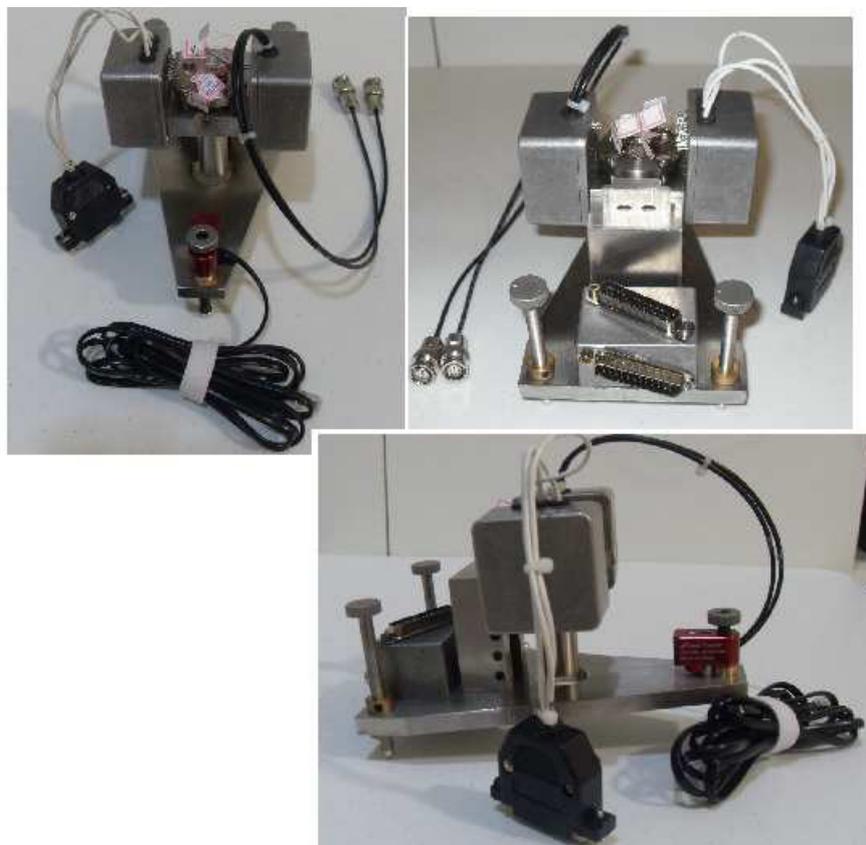


Figura 99: Cabeça de AFM construída com toda a parte eletrônica montada.

Na Figura 100 é possível ter uma idéia de como se processam todas as conexões e

como todos os dispositivos já descritos se mantêm juntos. O GndZ segue diretamente para o piezo, já o Z passa antes por um filtro “notch” e só depois segue em direção ao piezo. Um sinal enviado pelo RHK segue para o conector BNC indexado por “dither” na caixa metálica e depois vai em direção à cabeça. Já o sinal amplificado do diapasão deixa a cabeça, passa pela caixa metálica e só depois chega ao RHK.

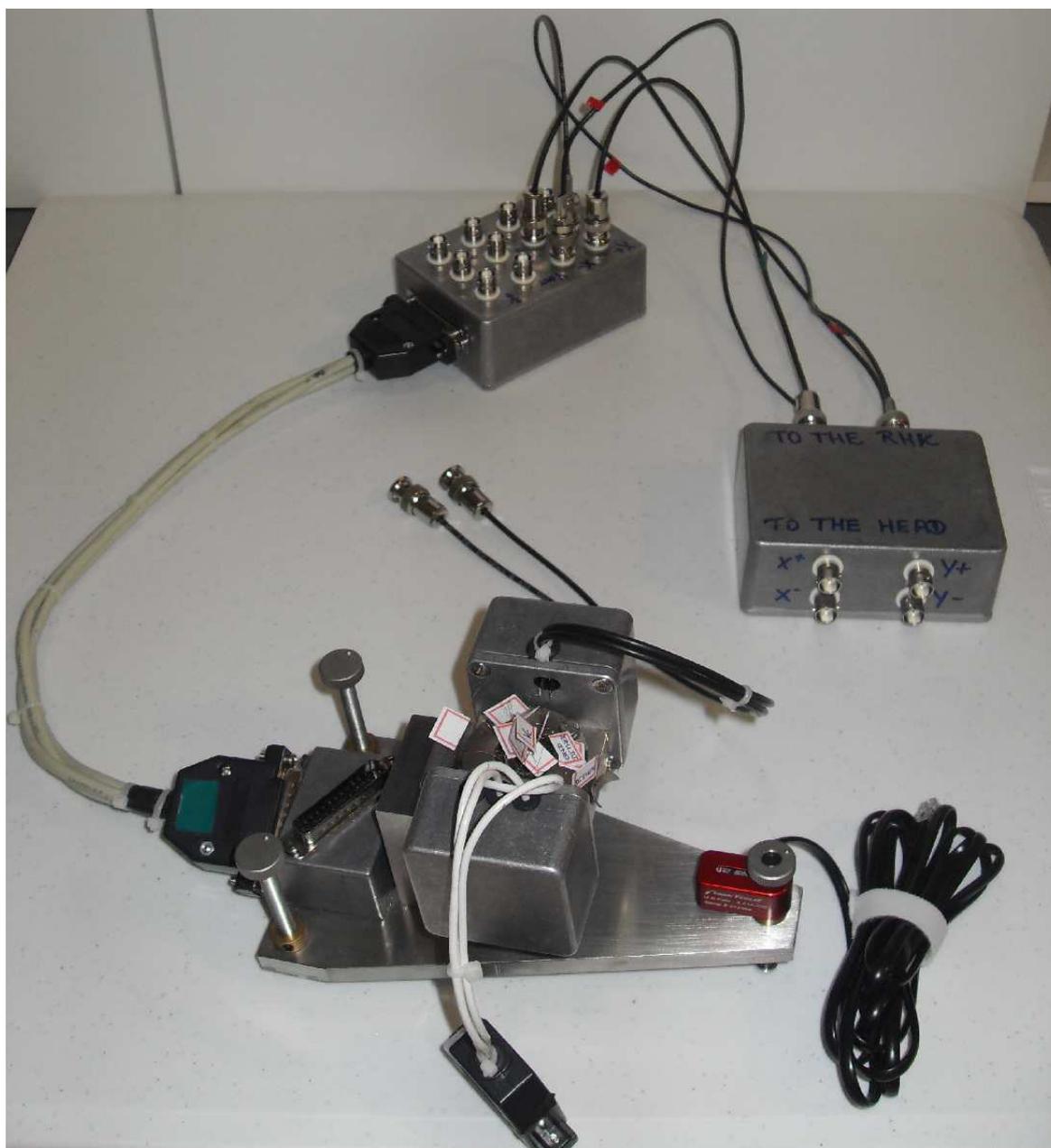


Figura 100: As conexões dos dispositivos externos com a cabeça de AFM montada.

Para a configuração descrita aqui é necessário construir ainda duas fontes de alimentação que devem ser associadas ao sistema da Figura 100. Além das fontes, cabos BNCs de diferentes tamanhos também precisam ser construídos, pois como já foi visto nas discussões anteriores, estes cabos são os responsáveis por transmitir os sinais de comando que

partem do controlador RHK e seguem para a cabeça. Uma das fontes deve ser  $\pm 36V$  DC e ela deve ir ligada nas entradas  $V+$  e  $V-$  da caixa metálica II. Na Figura 101 é possível compreender como ela foi montada. Foi utilizado 4 baterias de 9V ligadas em série.



Figura 101: Bateria de  $\pm 36V$  utilizada na configuração descrita neste trabalho.

A outra fonte de alimentação deve ser de  $\pm 3V$  DC a qual deve ir ligada à entrada  $V_c$  na caixa metálica II. Da caixa II, o sinal segue para a cabeça e alimenta o primeiro estágio de amplificação. Esta tensão  $V_c$  é guiada por um dos cabos coloridos do “opamp” para um dos pinos deste circuito e deste pino o sinal segue por meio de um fio de cobre diretamente para o contato  $V_c$  do circuito SMD, alimentando então este circuito. A fonte de 3V pode ser construída ligando-se em série duas pilhas de 1,5V como verificado na Figura 102.



Figura 102: Bateria de  $\pm 3V$  utilizada na configuração deste trabalho.

## D.9 Os Sensores “tuning-fork” e as pontas de ouro (sondas)

A detecção da interação da sonda com a amostra é baseada principalmente na fabricação de diapasões de quartzo. Um diapasão de quartzo é constituído por uma peça com a forma de uma forquilha, com eletrodos depositados em sua superfície. A frequência de ressonância do diapasão utilizado nos experimentos do sistema descrito neste trabalho é de 32,768 kHz. Estes diapasões são fabricados usando um cristal de quartzo que possui a particularidade de ter uma boa relação custo-benefício, tamanho e desempenho. Ele é muito utilizado como fonte de relógios em equipamentos de comunicação, instrumentos de medição, microprocessadores e outras aplicações [142].

O papel de destaque do diapasão é ser responsável pela conversão de um movimento mecânico em um sinal elétrico. O que acontece neste contexto é que as oscilações nos prolongamentos do diapasão faz com que cargas superficiais se acumulem e sejam detectadas pelos eletrodos do diapasão, estas cargas por sua vez são captadas e passam por um circuito eletrônico onde o diapasão deve estar soldado, como já descrito anteriormente. A disposição dos eletrodos assegura que apenas os movimentos de um prolongamento na

direção do outro será excitado e detectado [114].

Como manufaturado, os diapasões são utilizados com uma proteção metálica que, para as aplicações descritas aqui, precisam ser removidas com muita cautela. O controle da distância ponta-amostra são regidos por parâmetros do próprio diapasão e devem ser ajustados para garantir a sensibilidade e evitar uma possível colisão entre a ponta e a superfície da amostra. Este dispositivo satisfaz de maneira muito eficiente as necessidades de um sistema de detecção por sonda, isso por que a frequência de ressonância responde quase que instantaneamente a uma perturbação externa. Na Figura 103 uma representação do diapasão utilizado na configuração descrita neste trabalho é dada.

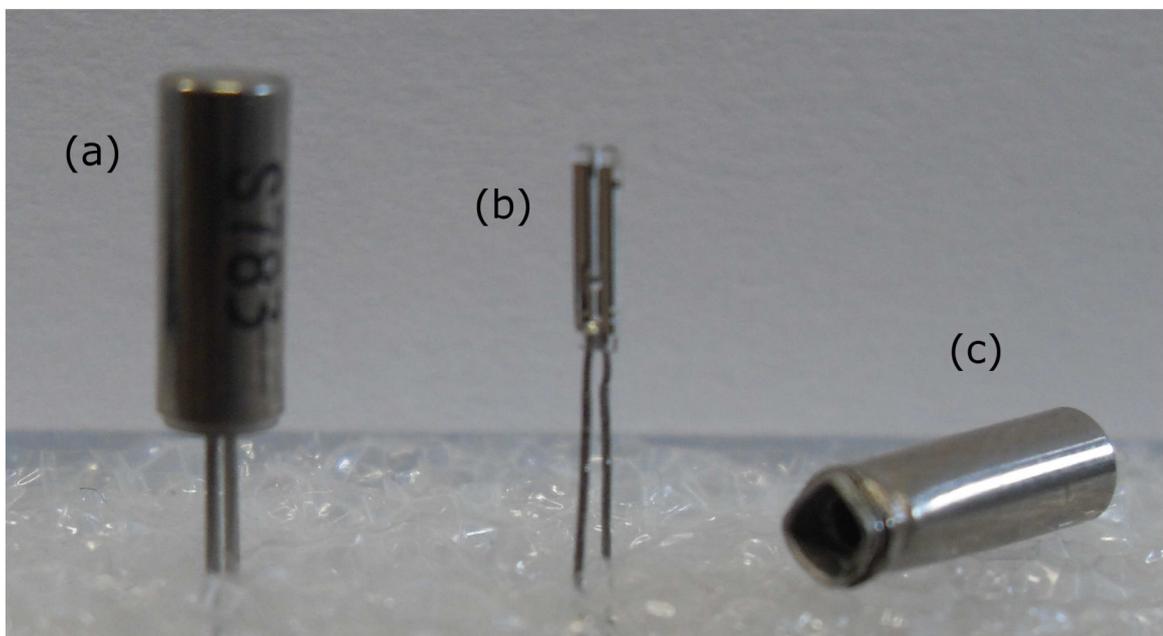


Figura 103: Tuning-fork como veio de fábrica em (a). Após a remoção da proteção (b) e somente a capa metálica (c) que não será utilizada na configuração descrita neste trabalho.

Além da escolha adequada pelo diapasão, é importante destacar aqui que para que os experimentos de campo próximo sejam realizados com sucesso, é necessário utilizar uma eficiente sonda metálica que possa alcançar tanto uma resolução óptica como topográfica de maneira adequada. É consenso na literatura que as pontas de ouro tem se mostrado a melhor opção para atingir este objetivo [143]. Elas podem ser facilmente manufaturadas por meio de um processo eletrolítico usando um fio de ouro metálico. Otimizando algumas variáveis do processo eletrolítico, pode-se obter pontas bem finas com diâmetro da ordem de poucas dezenas de nanômetros. Na Figura 104 é mostrada uma imagem da sonda utilizada neste trabalho.



Figura 104: Imagem obtida por um microscópio óptico convencional da ponta de ouro.

O processo de eletrólise se inicia ao passar uma corrente elétrica contínua do fio de ouro para um anel de platina, onde ambos funcionam como os eletrodos em uma célula eletroquímica cujo eletrólito é uma solução de ácido hidrocloreídrico. De fato, o que ocorre é a dissociação de íons do eletrólito que reagem com o ouro, iniciando assim o processo de corrosão do fio, processo este que ainda não é totalmente controlado. Na Figura 105 há uma imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma ponta de ouro obtida por este processo.

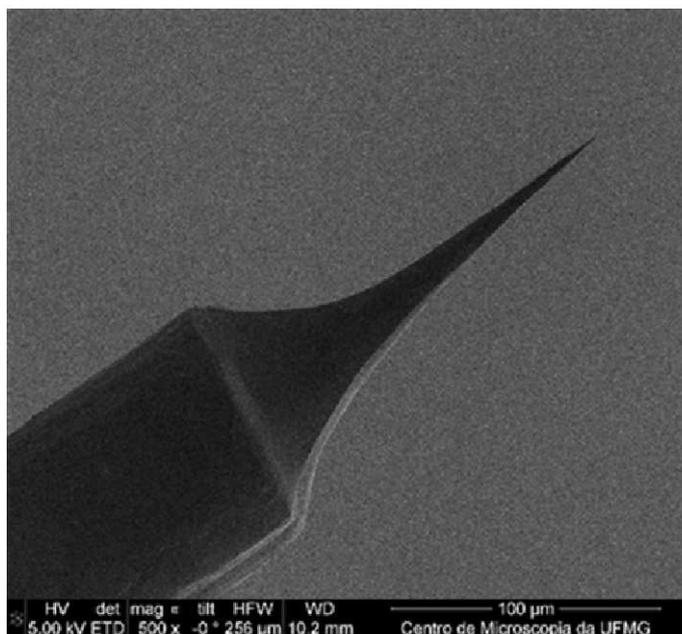


Figura 105: Imagem de Microscopia eletrônica de varredura de uma ponta de ouro obtida com esta metodologia.

### D.9.1 Material necessário para produzir a ponta

O material necessário para produzir a ponta é um fio de ouro, um menisco de ácido, um anel de platina, uma fonte de tensão e estágios xyz e pinças para manter os eletrodos suspensos. O anel é obtido envolvendo um fio de platina de diâmetro de 0,5 mm em um molde cilíndrico até que o fio assuma a forma de anel. É importante deixar uma haste no prolongamento do fio para a sustentação do anel.

O fio de ouro utilizado para fazer as pontas foi produzido pela TED PELLA, INC. com alto grau de pureza (99,99% Au) e diâmetro de 100  $\mu\text{m}$ . Ele é formado por grãos de ouro que se aglomeram formando uma liga, a partir da qual se produz o fio. Observou-se que pontas produzidas a partir de fios de ouro tratados termicamente apresentam melhores respostas para experimentos TERS [143].

O tratamento térmico dos fios de ouro utilizados neste trabalho foi realizado mantendo o fio em aquecimento por 8 horas a 85<sup>o</sup> C, com uma rampa de resfriamento de 5<sup>o</sup> C/min, por 2 horas, até atingir a temperatura ambiente. Este aquecimento foi realizado em uma atmosfera controlada de ar normal ou sintético para evitar contaminação de carbono no fio por oxidação, durante o processo de aquecimento. O menisco foi obtido a partir do ácido clorídrico fumante  $\geq 37\%$  da Sigma-Aldrich e a função geradora utilizada foi uma fonte de tensão, ao qual aplica-se uma tensão contínua (DC) de 4,70 V. Dois estágios xyz são necessários para manter suspensos tanto o anel de platina quanto o fio de ouro. O estágio que sustenta o fio é em especial importante pois além da sustentação, ele auxilia no ajuste fino feito durante a aproximação do fio de ouro com o menisco. Nestes estágios xyz é interessante fixar ímãs para que pinças invertidas condutoras presas a eles possam sustentar os eletrodos. Estes estágios xyz se comunicam com pontas de prova que partem deles e vão até a fonte de tensão.

Mostrou-se imensamente útil ter no espaço físico de trabalho utilizado um microscópio estereoscópio que auxilia na aproximação do fio de ouro. Além disso, dois recipientes são necessários; um para o ácido que será utilizado para a obtenção do menisco e outro para água deionizada, utilizada para lavar a ponta assim que esta é retirada do ácido; isto garante que a ponta não continuará sofrendo corrosão após a eletrólise. Sempre antes de iniciar o processo, faz-se necessário limpar bem a pinça invertida condutora que deve segurar o fio de ouro e as presilhas de ferro das pontas de prova com uma lixa fina, pois quando estes estão oxidados, o processo de corrosão não se processa com eficiência e consequentemente não se obtém pontas de qualidade.

## D.9.2 A manufatura da ponta

Sempre antes de produzir as pontas é necessário fazer a limpeza do anel de platina e para isso prende-se a ponta de prova (+) por trás da presilha que sustenta o anel de platina e prende-se a presilha com a ponta de prova (-) na pinça invertida que segura o fio de ouro. Esta é a configuração de polaridade inversa que deve ser utilizada apenas para a limpeza do anel de platina. Trocando as posições das pontas de prova, tem-se a configuração direta usada para a produção das pontas, neste caso a ponta de prova (-) deve estar fixada na presilha que sustenta o anel e a (+) na pinça que sustenta o fio de ouro. Na Figura 106 há um esboço do aparato experimental utilizado para produzir as pontas.

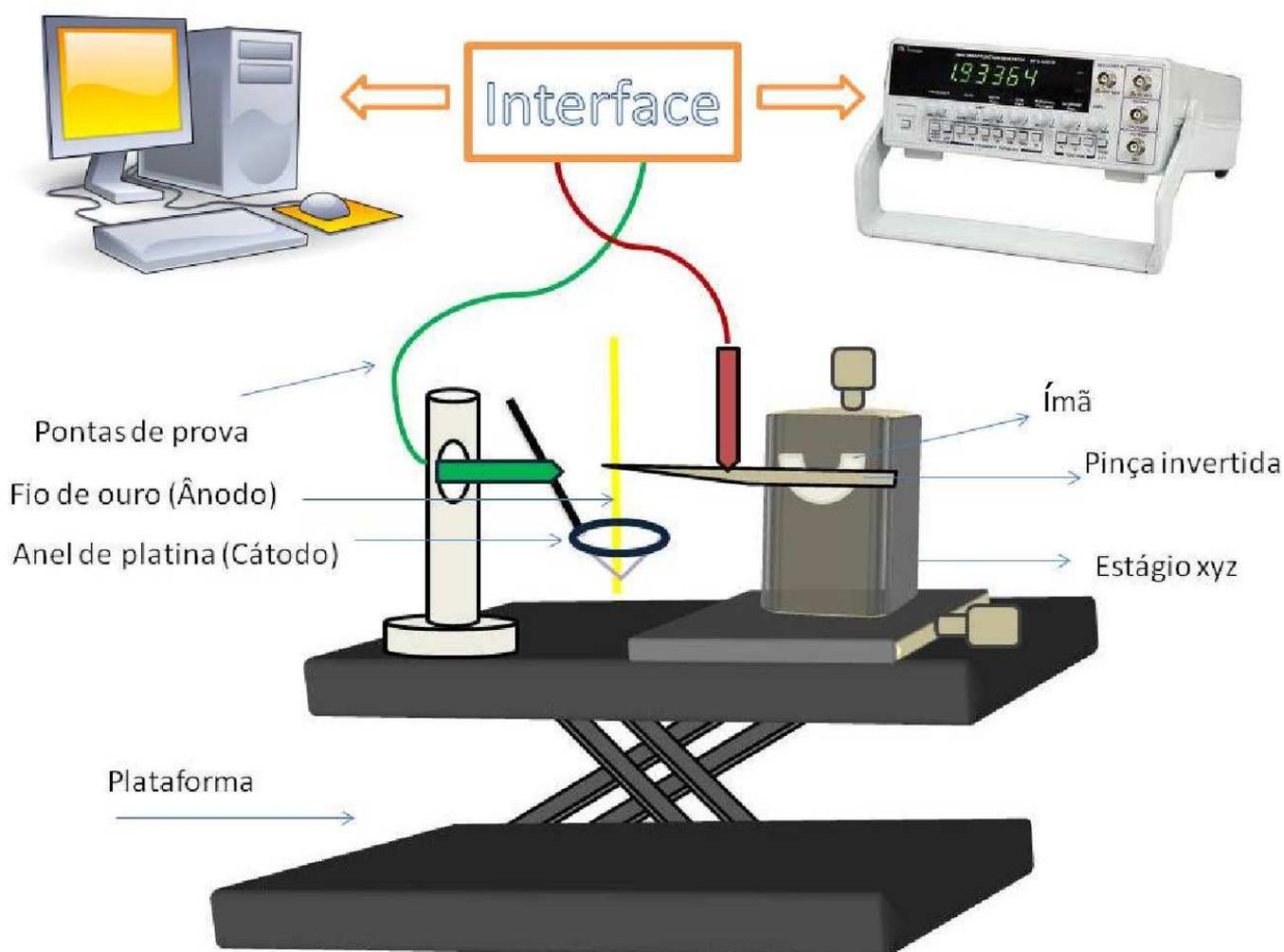


Figura 106: Aparato utilizado para preparar as pontas de ouro.

Tanto para a limpeza quanto para a produção das pontas o processo é o mesmo; com uma pinça firma-se o fio de ouro, assegurando-se que a extremidade deste está bem acima

do centro do anel, depois, cria-se o menisco aproximando o recipiente com o ácido do anel e mergulhando-o na solução, em seguida, faz-se o ajuste fino aproximando o fio de ouro do menisco com os parafusos do estágio xyz e liga-se a fonte de tensão iniciando a eletrólise até que a ponta do fio de ouro que estava submersa seja rompida, isto pode ser observado com o auxílio do microscópio estereoscópico. É importante baixar o fio de ouro devagar, atentando para deixá-lo bem no centro do anel, perpendicular ao menisco, pois desta forma as pontas formadas são mais simétricas.

É aconselhável sempre trocar o menisco para não contaminar as pontas que serão produzidas em sequência, pois quando o fio de ouro sofre a corrosão para que a ponta na extremidade dele seja formada, o anel de platina sofre depósito de resíduos de ouro.

É muito comum no decorrer do processo de eletrólise o rompimento do menisco, para evitar que isto ocorra é necessário verificar se o anel de platina está bem ajustado, pois ele deve estar alinhado com a extremidade do fio de platina que o forma. Além disso, uma tensão muito alta pode fazê-lo romper e algumas bolhas surgem no menisco, o que colabora para que ele se rompa. É interessante evitar o surgimento destas bolhas quando a ddp está ligada, experimentalmente, observa-se que o ideal é aumentar a tensão ao máximo que se consegue sem que as bolhas surjam, pois com uma tensão muito baixa, o processo de corrosão se dá de forma muito lenta e a ponta obtida, normalmente, não é de qualidade para medidas TERS.

Na reação química que ocorre no momento da eletrólise, o ouro está sendo retirado do fio que está envolto pelo menisco, fazendo com que o seu diâmetro diminua mais rápido na sua extremidade. Após um certo tempo de corrosão, a ponta de ouro é formada, obtendo-se então um fio de ouro com a extremidade assumindo uma forma cônica. Acompanhando este processo pelo microscópio estereoscópico é possível ver a extremidade da ponta se rompendo em um dado instante, quando isso acontece a ponta está pronta e deve-se retirar o fio de ouro de dentro do menisco e imediatamente mergulhá-lo no recipiente com a água deionizada. Suspendendo o fio de ouro com a pinça que o sustenta, é necessário cortar o excesso de fio, deixando-o em um tamanho bem menor.

Para se ter uma idéia da qualidade da ponta obtida é interessante aderir este fio menor em uma lâmina com fita dupla face fixada em sua borda, com o cuidado de deixar a ponta apontando para fora da lâmina, e com o auxílio de um microscópio óptico convencional observar o formato dela através da lente de aumento.

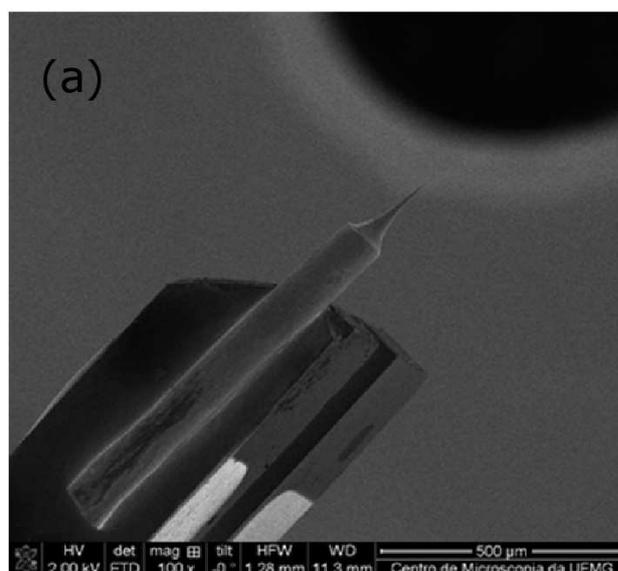
A expectativa quando se observa a ponta de ouro no microscópio é que se obtenha uma ponta bem fina e simétrica, isso porque já se tem relatos na literatura de bons espectros obtidos com uma ponta desta forma [138]. Observou-se dos experimentos que as

pontas não trabalham eficientemente para medidas de TERS quando assumem formato semelhante ao de lápis, no entanto, estas pontas para experimentos de topografia podem vir a ser interessantes, possibilitando a obtenção de resultados topográficos nítidos e com boa resolução.

O rendimento na produção de pontas por este método baseado na eletrólise é consideravelmente baixo, sendo necessário produzir dezenas de pontas para se obter alguma que venha a ser mais interessante e que possa vir a ser eficiente para medidas de campo próximo. Hoje o problema da eficiência no processo de obtenção de pontas é uma questão ainda a ser estudada e bem estabelecida, tornando-se uma campo fértil para novas pesquisas em nano e biotecnologia.

### D.9.3 Colando a ponta no diapasão

A etapa de colar a ponta no diapasão é uma etapa bastante delicada e deve ser realizada com muita cautela, pois o risco de perder a ponta nesta fase é considerável. O maior cuidado que se deve ter nesta etapa é com relação ao manuseio da ponta de ouro, pois como o fio de ouro é consideravelmente maleável, qualquer movimento brusco feito durante o processo de aproximação da ponta pode ser suficiente para inutilizá-la. Na Figura 107 é possível observar duas imagens de microscopia eletrônica de varredura da ponta de ouro colada no diapasão, dando uma idéia de como este processo deve ser efetuado.



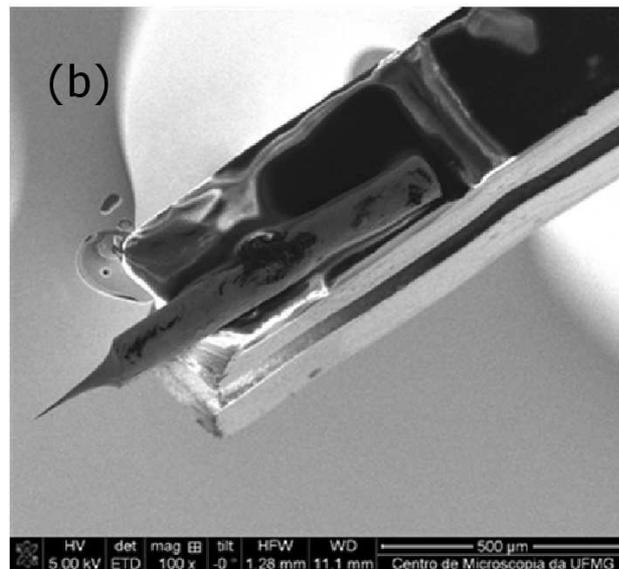


Figura 107: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do resultado de dois processos de colagem, em (a) uma imagem nítida da ponta aderida ao diapasão e em (b) observa-se a existência de cola em excesso ao longo do diapasão [Imagens gentilmente cedidas por Abraham Cano].

Com o auxílio de um alicate de corte, remove-se a parte cilíndrica que protege o diapasão fazendo leve pressão sobre a base do mesmo, de forma a amassar a lateral desta capa metálica até que a cola que fixa a capa no diapasão se desintegre aos poucos. O diapasão com a remoção da proteção metálica foi esboçado na Figura 103, ali observa-se também o amassado na base da capa metálica de proteção. Conseguindo isso, retira-se o diapasão com cuidado e o posiciona bem reto com uma pinça invertida, segurando apenas pelos prolongamentos em forma de bifurcação. Fixa esta pinça no ímã fixado ao estágio-xyz, semelhante ao já descrito na Figura 106, e focaliza com o microscópio estereoscópico se ele está reto com relação à pinça; a cabeça do diapasão deve estar perpendicular aos dois prolongamentos, e estes por sua vez devem estar no mesmo plano. Essa é a configuração ideal para realizar a colagem da ponta de ouro no diapasão.

Em uma base qualquer adequada, destinada à este fim, fixa-se um pequeno pedaço de fita dupla face e em cima desta fita coloca-se um pequeno pedaço de papel que vai firmar a ponta e dará apoio à mesma. Não é conveniente fixar a ponta de ouro diretamente sobre a fita dupla face, pois esta pode deixar resíduos de cola sobre a ponta, que influenciarão no momento da medida. Coloca-se a ponta em cima deste papel, posicionando-a de forma que a ponta de ouro fique suspensa. Com uma navalha corta-se o excesso do prolongamento do fio de ouro, deixando só a ponta propriamente dita e um pequeno pedaço de fio de ouro apoiado na base. Deve-se colar a ponta no diapasão com cola “superbonder” e a melhor forma de se fazer isso é passando a cola com um palito, onde deve-se encostar este

com a cola apenas em uma parte da cabeça do diapasão que está suspenso (a princípio ele já deve estar exatamente na posição acima da ponta).

Após passar a cola, é necessário descer o diapasão nos parafusos do estágio *xyz*, e em seguida, deve-se esperar alguns minutos para que a ponta fique colada ao diapasão eficientemente. Após alguns minutos, retira-se o diapasão com cuidado segurando-o com a pinça e verifica-se a qualidade do conjunto ponta/diapasão. Para isso os dois prolongamentos do diapasão devem ser aderidos em uma fita dupla face fixada a uma lâmina e levada para um microscópio ótico convencional. Além de verificar se está bem colado é interessante confirmar se o diapasão não está com nenhuma fissura, o que é comum ocorrer no momento da remoção da capa metálica que o protege.

## D.10 O isolamento do sistema contra ruídos

Após todos os passos descritos acima terem sido efetuados, um outro ponto que deve ser destacado e cuidadosamente tratado neste sistema é com relação ao isolamento dele como um todo, isto por que este sistema é muito sensível tanto a ruídos mecânicos quanto eletromagnéticos. Já foi discutido na seção 4.1 que para evitar os ruídos mecânicos, a mesa ótica deve estar sobre uma base de ar comprimido que funciona como um estabilizador. Já para evitar os ruídos eletromagnéticos, todo o sistema deve estar dentro de uma caixa metálica que funcionará como uma gaiola de Faraday. Uma possibilidade de isolar o sistema com considerável eficiência é baseada no sistema montado no Laboratório de Nano Espectroscopia (LNS) do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais.

A configuração utilizada para este sistema pode ser visto na Figura 108. Para evitar que ruídos acústicos atinjam o sistema, é necessário cobrir todas as paredes internas desta caixa metálica com espumas. Uma camada consideravelmente grossa de espuma colada às paredes da caixa se mostram bastante eficientes com relação à este tipo de ruído. Além disso, por cima destas espumas é preciso inserir em toda a sua extensão pedaços de lona preta, de forma que o interior da caixa seja um ambiente bem protegido de fontes de luz externas, evitando que estas atinjam o sistema no decorrer das medidas. Utilizando esta configuração de isolamento, é possível obter êxito nos desvios dos problemas ocasionados inerentes à presença de diferentes tipos de ruídos, o que para medidas em sistemas que exploram a região de campo-próximo é fator determinante para o sucesso dos experimentos.



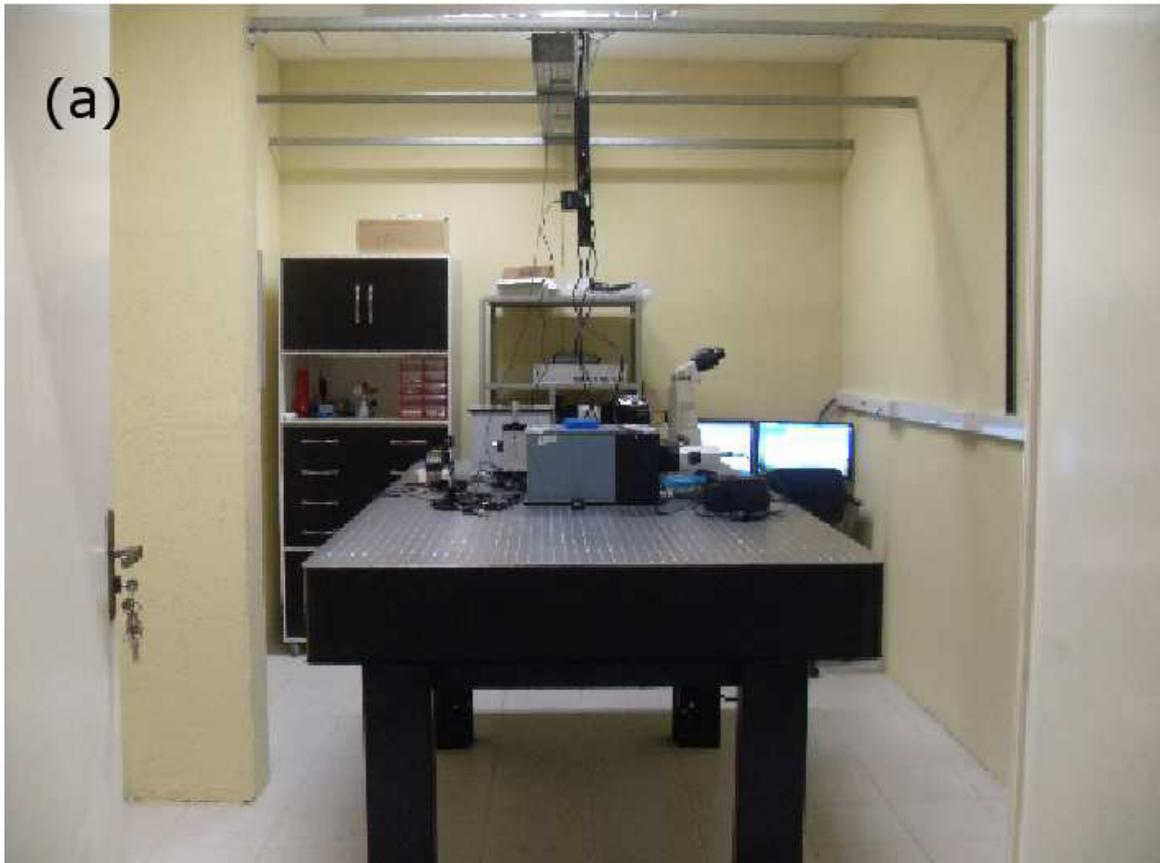
Figura 108: Ilustração do sistema de isolamento utilizado no LNS-UFMG.

## APÊNDICE E – Resultados preliminares da instrumentação

Neste apêndice será feita uma breve descrição dos resultados obtidos na parte da instrumentação do sistema TERS. A instrumentação descrita aqui pode ser vista como constituída por três etapas: a construção da cabeça de AFM, a montagem da parte óptica e a coordenação entre a comunicação da cabeça com o sistema óptico. As duas primeiras etapas foram concluídas com sucesso e a terceira, por motivos técnicos, ainda não foi finalizada. Alguns resultados preliminares puderam ser obtidos e serão descritos a seguir.

### E.1 Estrutura física do laboratório TERS

Nosso dado preliminar é constituído pela realização de algumas etapas de montagem do laboratório já efetuadas. Destas etapas se destacam a estruturação da parte elétrica, acústica e física do laboratório e a aquisição de todos os dispositivos eletrônicos necessários para a montagem da instrumentação já descrita aqui. Na Figura 109 é possível observar um registro da atual (julho de 2014) estrutura física do laboratório.



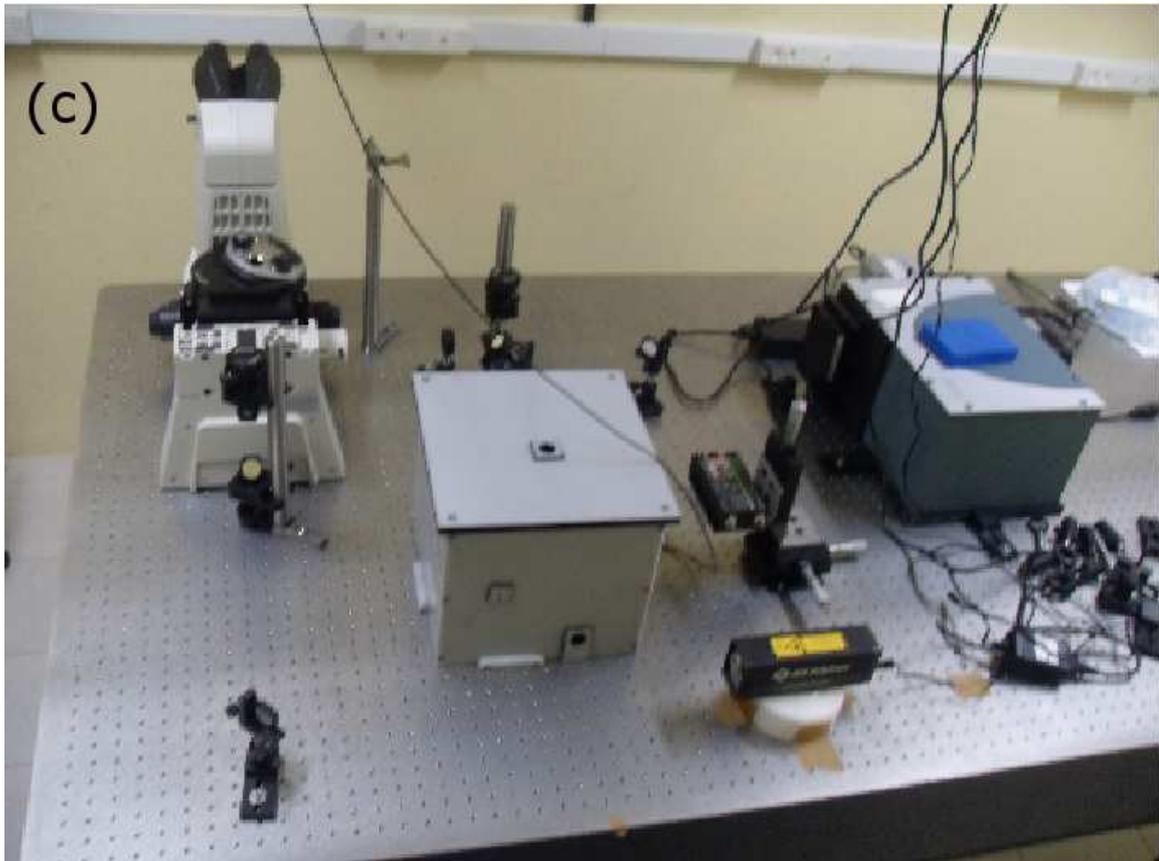


Figura 109: (a), (b) e (c) ilustram o espaço físico atual (julho de 2014) do laboratório TERS da UFC.

## E.2 Teste da cabeça de AFM “home-made”

A construção da cabeça de AFM foi efetuada seguindo todo o protocolo descrito anteriormente. Obtida a cabeça de AFM, foi preciso confirmar se esta respondia bem à todos os comandos do controlador e se ela se adequava perfeitamente ao sistema para o qual ela foi construída. Para isso, fez-se uma medida em uma amostra padrão de AFM, no caso, uma amostra constituída de silício cuja conformação é tal que se baseia numa sequência de degraus, com altura e largura bem definidos.

O resultado da medida mostrou que a cabeça de AFM construída funciona perfeitamente bem, pois responde pronta e diretamente a todos os comandos dados pelo usuário a partir de sinais enviados por meio do software do controlador RHK. Como resultado do experimento de avaliação da cabeça de AFM, obteve-se uma imagem de topografia que corresponde perfeitamente ao esperado.

Na Figura 110 é possível observar o resultado da medida de topografia que confirma a eficiência relacionada à instrumentação construída.

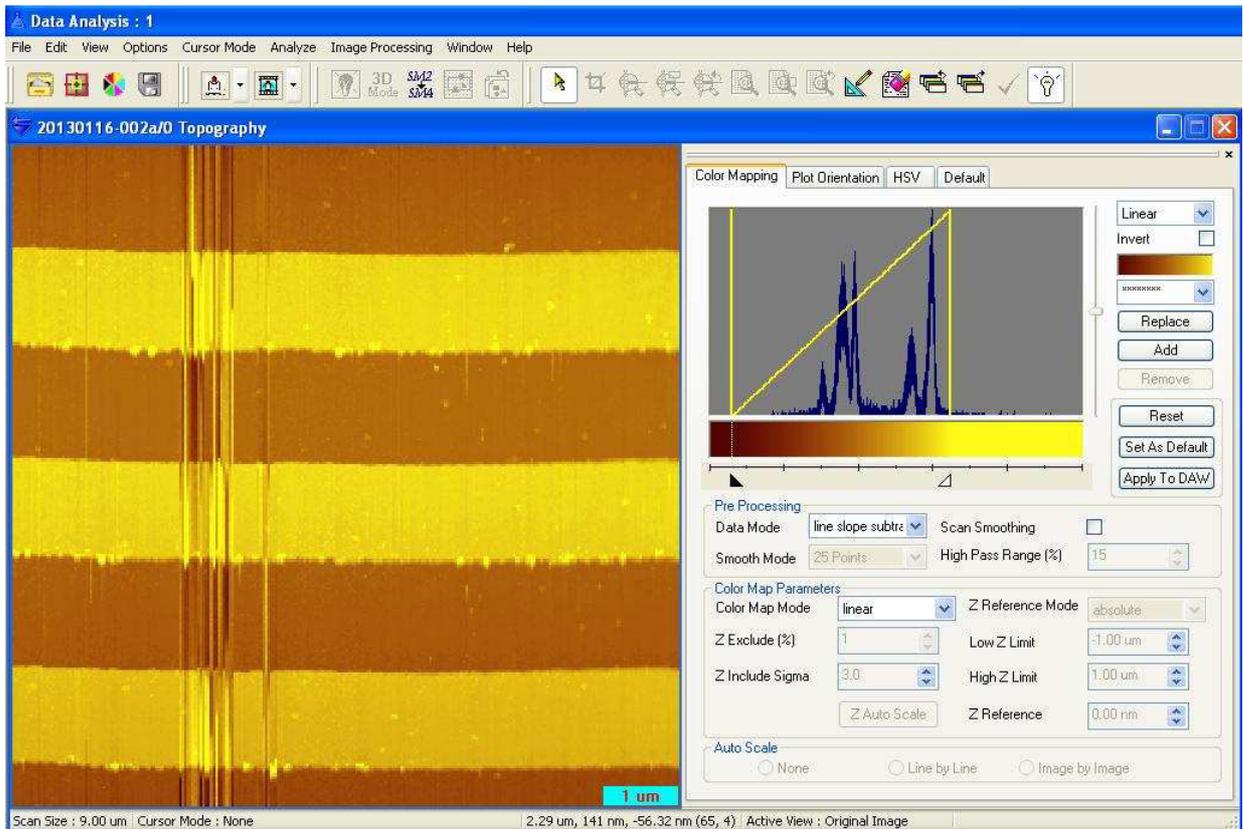


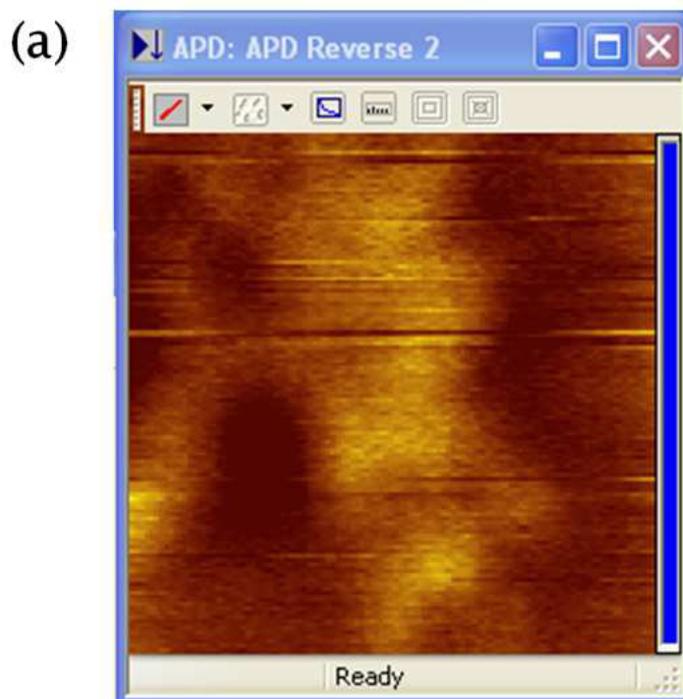
Figura 110: Resultado da medida de topografia realizada com a cabeça de AFM construída a partir dos passos descritos anteriormente.

Nesta imagem de topografia as linhas mais claras representam o topo dos degraus e as mais escuras os vales existentes entre dois degraus consecutivos. Neste padrão de AFM a altura do degrau corresponde a 19 nm e a distância entre dois degraus vizinhos é de  $3\mu\text{m}$ . Esta amostra é um quadrado de silício de dimensões de 3 mm x 3 mm e foi obtida da empresa “MikroMasch”. É uma amostra padrão bastante utilizada para calibrações em sistemas de AFM.

### E.3 Testes da parte óptica

Nesta etapa foi testada a comunicação entre o controlador RHK, o Nanodriver, o estágio NanoH50, o espectrômetro e a APD. Todos os testes preliminares associados à constatação do funcionamento dos dispositivos individuais já haviam sido realizados. A parte óptica do sistema já estava montada e um teste preliminar com uma amostra de nanotubos de carbono do tipo HipCO mostraram que a APD e o espectrômetro estão trabalhando coordenadamente e de forma eficiente.

A Figura 111(a), (b) e (c) mostra o resultado da medida. A amostra de nanotubos de carbono foi dispersa com água destilada em um ultrassom de banho por alguns minutos e uma alíquota da solução foi então depositada sobre uma lamínula de vidro. Esta amostra de HipCO comercial foi adquirida da empresa Unidym e possui alto grau de pureza. É possível observar na Figura 111 (b) e (c) a presença da banda G e 2D dos nanotubos de carbono. Pelas imagens confirmamos que a parte óptica está em funcionamento e o controlador do estágio se comunica com o RHK de forma adequada tal que as imagens e os espectros puderam ser coletados simultaneamente. Estes espectros foram adquiridos com 2 acumulações de 60s, lente de ar de 60x e potência de  $500 \mu\text{W}$ .



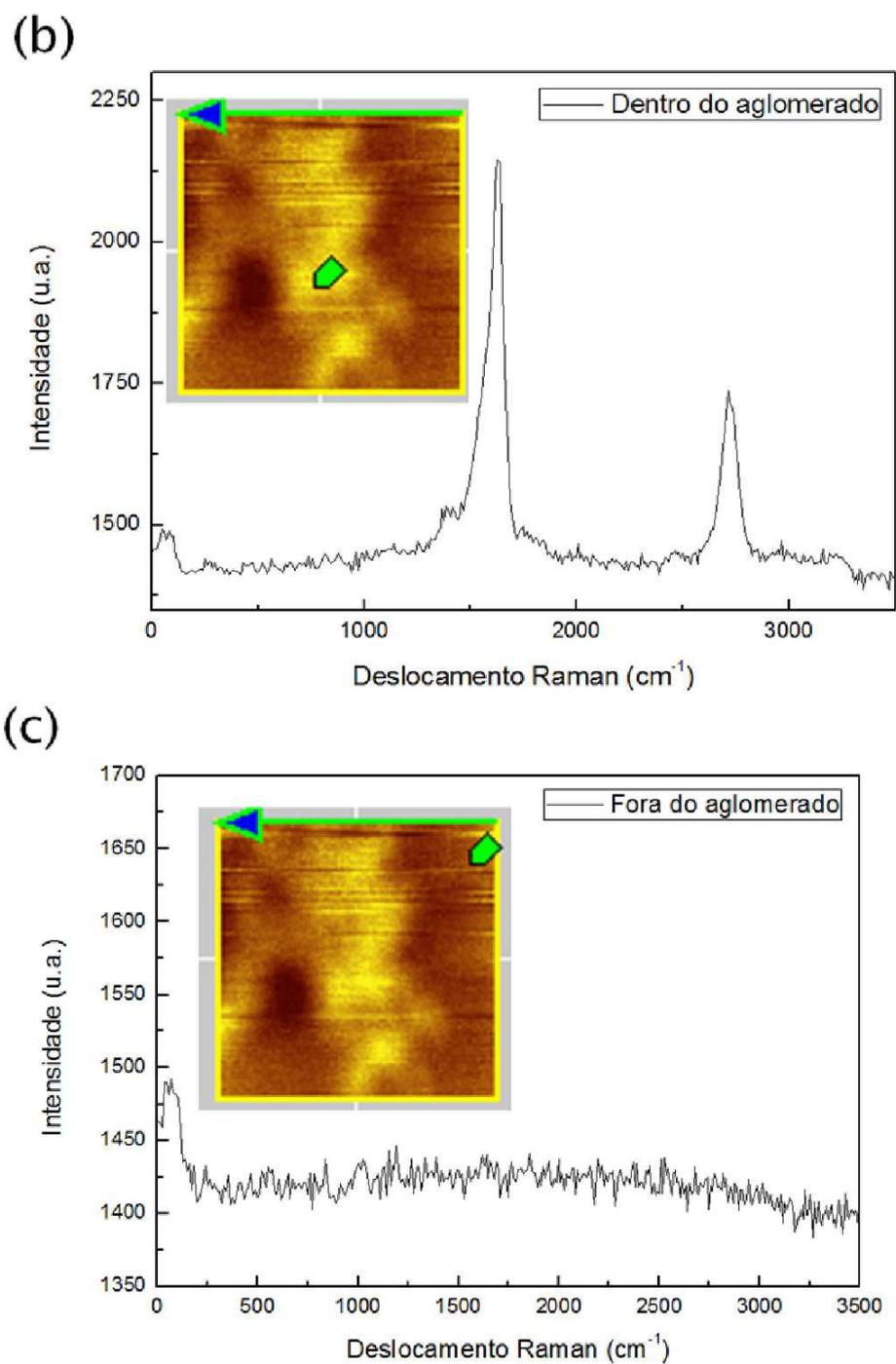


Figura 111: (a) Imagem de  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$  obtida da APD a partir de um aglomerado de nanotubos de carbono do tipo SWCNT, onde a região mais clara contém nanotubos e a região mais escura não contém. Espectro Raman de um ponto dentro (b) e fora (c) do aglomerado, indicado pela seta na inserção das imagens.

## APÊNDICE F – Artigos publicados

Neste apêndice são descritas minhas publicações diretamente relacionadas (e não relacionadas) com esta tese de doutorado.

**N. F. Andrade**; A. L. Aguiar; Y. A. KIM; M. Endo; P. T. C. Freire; G. Bruneto; D. S. Galvão; M. S. Dresselhaus; A. G. S. Filho. *Journal of Physical Chemistry. C* (Online), v. 1, p. 150423151340002, 2015.

**N. F. Andrade**; T. L. Vasconcelos; C. P. Gouvea; B. S. Archanjo; C. A. Achete; Y. A. Kim; M. Endo; C. Fantini; M.S. Dresselhaus; A. G. Souza Filho. *Carbon (New York)*, v. 90, p. 172-180, 2015.

**N. F. Andrade**; D. S. T. Martinez; A. J. Paula; J. V. Silveira; O. L. Alves; A. G. Souza Filho. *Journal of Nanoparticle Research* v. 15, p. 1761, 2013.

N. V. Pinto; **N. F. de Andrade**; D. S. T. Martinez, O. L. Alves, A. F. Pires; A. G. Sousa Filho; M. R. L. Mota, K. S. Nascimento; B. S. Cavada; A. M. S. Assreuy. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* v. 13, p. 5276-5282, 2013.

V. Carozo; C. M. Almeida; B. Fragneaud; P. M. Bedê; M. V. O. Moutinho; J. R. Soares; **N. F. Andrade**; A. G. Souza Filho; M. J. S. Matos; B. Wang; M. Terrones; R. B. Capaz; A. Jorio; C. A. Achete; L. G. Cançado. *Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics*, v. 88, p. 085401-085410, 2013.

J. R. A. da Cunha; C. Fantini; **N. F. Andrade**; P. Alcântara, G. D. Saraiva; A. G. Souza Filho, M. Terrones, M. C. dos Santos. *Journal of Physical Chemistry. C*, v. 117, p. 25138-25145, 2013.

C. S. Clemente; V. G. P. Ribeiro; J. E. A. Souza; F. J. N. Maia; A. C. H. Barreto; **N. F. Andrade**; J. C. Denardin ; G. Mele; L. Carbone; S. E. Mazzetto; P. B. A. Fechine. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 15, p. 1739, 2013.

D. Stéfani; A. J. Paula; B. G. Vaz; R. A. Silva; **N. F. Andrade**; G. Z. Justo; C. V.

Ferreira; A. G. S. Filho; M. N. Eberlin; O. L. Alves. *Journal of Hazardous Materials*, v. 189, p. 391-396, 2011.

# REFERÊNCIAS

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *C<sub>60</sub>:Buckminsterfullerene*, Nature, 318, 162-163 (1985).
- [2] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, Academic Press, New York, (1996).
- [3] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, 354, 56-58, (1991).
- [4] S. Iijima, T. Ichihashi, *Single shell carbon nanotubes of 1 nm diameter*, Nature (London), 363, 603 (1993)
- [5] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*, Nature(London), 363, 605-607, (1993).
- [6] B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi, *Encapsulated C<sub>60</sub> in carbon nanotubes*, Nature (London) 396, 323 (1998).
- [7] S. B. Chikkannanavar, A. Taubert, D. E. Luzzi, *Filling single wall carbon nanotubes with metal chloride and metal nanowires and imaging with scanning transmission electron microscopy*, MRS Online Proceedings Library, 706, Z6.23.1, (2001).
- [8] K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Iijima, *One-dimensional metallo-fullerene crystal generated inside single-walled carbon nanotubes*, Phys. Rev. Lett., 85, 5384-5387, (2000).
- [9] X. Zhao, Y. Ando, Y. Liu, M. Jinno, T. Suzuki, *Carbon nanowire made of a long linear carbon chain inserted inside a multiwalled carbon nanotube*, Phys. Rev. Lett. 90, 187401, (2003).
- [10] L. G. Moura, L. M. Malard, M. A. Carneiro, P. Venezuela, R. B. Capaz, D. Nishide, Y. Achiba, H. Shinohara, M. A. Pimenta, *Charge transfer and screening effects in polyynes encapsulated inside single-wall carbon nanotubes*, Phys. Rev. B 80, 161401(R) (2009).
- [11] L. Moura, C. Fantini, A. Righi, C. Zhao, H. Shinohara, M. Pimenta, *Dielectric screening in polyynes encapsulated inside double-wall carbon nanotubes*, Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics, 83, 245427, (2011).
- [12] Z. Wang, K. Zhao, H. Li, Z. Liu, Z. Shi, J. Lu, K. Suenaga, S. K. Joung, T. Okazaki, Z. Jin, Z. Gu, Z. Gao, S. Iijima, *Ultra-narrow WS<sub>2</sub> nanoribbons encapsulated in carbon nanotubes*, J. Mater. Chem., 21, 171, (2011).

- [13] L. Jankovic, D. Gournis, P. N. Trikalitis, I. Arfaoui, T. Cren, P. Rudolf, M. H. Sage, T. T. M. Palstra, B. Kooi, J. D. Hosson, M. A. Karakassides, K. Dimos, A. Moukari, T. Bakas, *Carbon nanotubes encapsulating superconducting single-crystalline tin nanowires*, Nano Letters, 6, 1131-1135, (2006).
- [14] K. Yanagi, R. Moriya, N. T. Cuong, M. Otani, S. Okada, *Charge manipulation in molecules encapsulated inside single-wall carbon nanotubes*, Phys. Rev. Lett., 110, 086801 (2013).
- [15] V. Scuderi, S. Scalese, S. Bagiante, G. Compagnini, L. D'Urso, V. Privitera, *Direct observation of the formation of linear C chain/carbon nanotube hybrid systems*, Carbon 47, 2134 (2009).
- [16] Z. Wang, X. Ke, Z. Zhu, F. Zhang, M. Ruan, J. Yang, *Carbon-atom chain formation in the core of nanotubes*, Phys. Rev. B 61, R2472 (2000).
- [17] L. Sheng, A. Jin, L. Yu, K. An, Y. Ando, X. Zhao, *A simple and universal method for fabricating linear carbon chains in multiwalled carbon nanotubes*, Materials Letters 81, 222, (2012).
- [18] S. Scalese, V. Scuderi, S. Bagiante, F. Simone, P. Russo, L. D'Urso, G. Compagnini, V. Privitera, *Controlled synthesis of carbon nanotubes and linear C chains by arc discharge in liquid nitrogen*, Journal of Applied Physics, 107, 014304 (2010)
- [19] E. Cazzanelli, L. Caputi, M. Castriota, A. Cupolillo, C. Giallombardo, L. Papagno, *Carbon linear chains inside multiwalled nanotubes*, Surf Sci, 601, 3926, (2007).
- [20] L. M. Malard, D. Nishide, L. G. Dias, R. B. Capaz, A. P. Gomes, A. Jorio, C. A. Achete, R. Saito, Y. Achiba, H. Shinohara, M. A. Pimenta, *Resonance Raman study of polyynes encapsulated in single-wall carbon nanotubes*, Phys Rev B, 76, 233412, (2007).
- [21] L. Shi, L. M. Sheng, L. M. Yu, K. An, Y. Ando, X. L. Zhao, *Ultra-Thin Double-Walled Carbon Nanotubes: A Novel Nanocontainer for Preparing Atomic Wires*, Nano Res, 4, 759, (2011).
- [22] J. Kastner, H. Kuzmany, L. Kavan, F. P. Dousek, J. Kurti, *Reductive Preparation of Carbyne with High Yield. An in Situ Raman Scattering Study*, Macromolecules, 28, 344-353, (1995).
- [23] J. Kurti, C. Magyar, A. Balazs, P. Rajczy, *Vibrational analysis for short carbon chains with alternating and cumulenic structure*, Synth. Met., 71, 1-3, 1865-1866, (1995).
- [24] M. Jinno, Y. Ando, S. Bandow, J. Fan, M. Yudasaka, S. Iijima, *Raman scattering study for heat-treated carbon nanotubes: The origin of  $\approx 1855\text{ cm}^{-1}$  Raman band*, Chem. Phys. Lett. 418, 109 (2006).
- [25] D. Nishide, T. Wakabayashi, T. Sugai, R. Kitaura, H. Kataura, Y. Achiba, H. Shinohara, *Raman spectroscopy of size-selected linear polyene molecules  $C_{2n}H_2$  ( $n = 4-6$ ) Encapsulated in Single-Wall Carbon Nanotubes*, J. Phys. Chem. C 111, 13, 5178 (2007).
- [26] X. Zhao, Y. Ando, L. C. Qin, H. Kataura, Y. Maniwa, R. Saito, *Radial breathing modes of multiwalled carbon nanotubes*, Chem. Phys. Lett., 361, 169, 1-2, (2002).

- [27] E. G. Gamaly, T. W. Ebbesen, *Mechanism of carbon nanotube formation in the arc discharge*, Phys. Rev. B, 52, 2083, (1995).
- [28] A. J. Fetterman, Y. Raitsev, M. Keidar, *Enhanced ablation of small anodes in a carbon nanotube arc plasmas*, Carbon 46, 1322, (2008).
- [29] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, London:Imperial College Press, (1998).
- [30] A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer, 744 pg, (2007).
- [31] L. C. A. Barbosa, *Introdução à química orgânica*, São Paulo: Prentice Hall, (2004).
- [32] J. D. Lee, *Química Inorgânica não Tão Concisa*, São Paulo:Edgard Blucher LTDA, (1996).
- [33] M. Scarselli, P. Castrucci, M. De Crescenzi, *Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes.*, J. Phys.: Condens. Matter, 24, 313202, (2012).
- [34] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Science, v. 306, N. 5696, p. 666-669, (2004).
- [35] Disponível em: <http://www.array-nano.com/nanotech.html>. Acesso em: 21 jun. (2010).
- [36] A. G. Souza Filho, S. B. Fagan, *Funcionalização de nanotubos de Carbono*, Química Nova, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, (2007).
- [37] A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, R. Saito, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering*, New Journal of Physics, v. 5, p. 139, (2003).
- [38] M. Liu, V. I. Artyukhov, H. Lee, F. Xu, B. I. Yakobson, *Carbyne from first principles: chain of C atoms, a nanorod or a nanorope*, ACS Nano, 7 (11), 10075-10082, (2013).
- [39] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th Ed., Wiley, (1996)
- [40] L. de Moura Guimarães, *Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmemente enriquecidos*, UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de Doutorado. 122p, (2011).
- [41] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, *Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter*, Springer, (2008).
- [42] C. V. Raman, K. S. Krishnan, *A New Type of Secondary Radiation*, Nature, v. 121, n. 3048, p. 501-502, (1928).
- [43] D. A. LONG, *Raman Spectroscopy*, New York: Mc Graw-Hill Book Company (1977).
- [44] O. SALA, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. Ed. UNESP, SP, (1996).

- [45] Imagem disponível em: <http://br.mt.com/br/pt/home.html>. Acesso em: 25 Fev. 2014.
- [46] MANUAL DE INSTRUÇÃO SDT - TA INSTRUMENTS, Thermal Analysis, Disponível em: <http://www.tainstruments.com/product.aspx?id=22&n=1&siteid=11>. Acesso em: 25 Fev. 2014.
- [47] <http://www.tecnallab.com.br/>. Acesso em: 25 Fev. 2014.
- [48] <http://www.fei.com/products/dualbeam/helios-nanolab/>. Acesso em 04 Março 2014
- [49] A. M. MALISKA, *Microscopia Eletrônica de Varredura*, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica: 1-98. Disponível em <http://pt.scribd.com/doc/159919299/MEV-Apostila-Maliska>. Acesso em 05 Março 2014.
- [50] H. Kahn, *Microscopia eletrônica de varredura e microanálise química (PMI-2201)*, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia de Minas de Petróleo: 1-11, (2007). Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAApYAE/mev-pmi-2201>. Acesso em 05 Março 2014.
- [51] P. J. Goodhew, F. J. Humphreys, R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, 3rd Ed. Taylor & Francis London (2001).
- [52] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fundamentos de Física*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. (1995).
- [53] L. Bleicher, J. M. Sazaki, Disponível em: <http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download.html>. Acesso em: 21 abr. 2010.
- [54] MoberlyChan, J. Warren, D. P. Adams, M. J. Aziz, G. Hobler, T. Schenkel, *Fundamentals of focused ion beam nanostructural processing: Below, at, and above the Surface*, MRS Bulletin 32(5): 424-432, (2007).
- [55] A. Lafit, *Nanofabrication using focused ion beam*, Darwin College, Cambridge. A dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy in the University of Cambridge. 187pp (2000).
- [56] S. Matsui, Y. Ochiai, *Focused ion beam applications to solid state devices*, Nanotechnology 7, 247 (1996).
- [57] K. Edinger, J. Melngailis, J. Orloff, *A Study of Precursor Gases for Ion Beam Insulator Deposition.*, J. Vac. Sci. Technol. B 16, 3311 (1998).
- [58] A. F. Padilha, *Microscopia eletrônica de transmissão (PMI-2201)*, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais: 1-12. Notas de aula. (2001).
- [59] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, (Springer, New York) (1996).

- [60] Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, *Catalytic metal-free formation of multi-walled carbon nanotubes in atmospheric arc discharge*, Carbon, vol. 50, 12, pp. 4588, (2012).
- [61] U. D. Venkatesvaran, A. M. Rao, E. Richter, M. Menon, A. Rinzler, R. E. Smalley, P. C. Eklund, *Probing the single-wall carbon nanotube bundle: Raman scattering under high pressure*, Phys. Rev. B, 59:10928, (1999).
- [62] A. L. Aguiar, *Nanotubos de Carbono de Parede Dupla submetidos à condições extremas de Altas Pressões e Altas Temperaturas*, UFC - Universidade Federal do Ceará. Tese de doutorado. 198p. (2012).
- [63] S. Karmakar, S. M. Sharma, P. V. Teredesai, D. V. S. Muthu, A. Govindaraj, S. K. Sikka, A. K. Sood, *Structural changes in single-walled carbon nanotubes under non-hydrostatic pressures: X-ray and Raman studies*, New Journal of Physics, 5(1):143, (2003).
- [64] D. Christofilos, J. Arvanitidis, K. S. Andrikopoulos, G. A. Kourouklis, S. Ves, T. Takenobu, Y. Iwasa, *Comparative high pressure Raman study of individual and bundled single-wall carbon nanotubes*, physica status solidi (b), 244(1):100-104, (2007).
- [65] S. Lebedkin, K. Arnold, O. Kiowski, F. Hennrich, M. M. Kappes, *Raman study of individually dispersed single-walled carbon nanotubes under pressure*, Phys. Rev. B, 73, 094109, (2006).
- [66] A. J. Ghandour, D. J. Dunstan, A. Sapelkin, J. E. Proctor, M. P. Halsall, *High-pressure Raman response of single-walled carbon nanotubes: Effect of the excitation laser energy*, Phys. Rev. B, 78, 125420, (2008).
- [67] M. S. Amer, M. M. El-Ashry, J. F. Maguire, *Study of the hydrostatic pressure dependence of the Raman spectrum of single-walled carbon nanotubes and nanospheres*, The Journal of Chemical Physics, 121(6), 2752-2757, (2004).
- [68] J. E. Proctor, M. P. Halsall, A. Ghandour, D. J. Dunstan, *High pressure Raman spectroscopy of single-walled carbon nanotubes: Effect of chemical environment on individual nanotubes and the nanotube bundle*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 67(12), 2468-2472, (2006).
- [69] P. V. Teredesai, A. K. Sood, S. M. Sharma, S. Karmakar, S. K. Sikka, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Pressure Effects on Single Wall Carbon Nanotube Bundles*, Physica status solidi (b), 223(2), 479-487, (2001).
- [70] A. Abouelsayed, K. Thirunavukkuarasu, F. Hennrich, C. A. Kuntscher, *Role of the pressure transmitting medium for the pressure effects in single-walled carbon nanotubes*, Journal of Physical Chemistry C, 114:4424-4428, (2010).
- [71] C. Thomsen, S. Reich, H. Jantoljak, I. Loa, K. Syassen, M. Burghard, G. S. Duesberg, S. Roth, *Raman spectroscopy on single and multi-walled nanotubes under pressure*, Applied Physics A: Materials Science and Processing, 69, 309-312, (1999).
- [72] S. Reich, C. Thomsen, P. Ordejón, *Elastic properties and pressure-induced phase transitions of single-walled carbon nanotubes*, physica status solidi (b), 235(2), 354-359, (2003).

- [73] S. Reich, C. Thomsen, P. Ordejón, *Elastic properties of carbon nanotubes under hydrostatic pressure*, Phys. Rev. B, 65, 153407, (2002).
- [74] S. Reich, H. Jantoljak, C. Thomsen, *Shear strain in carbon nanotubes under hydrostatic pressure*, Phys. Rev. B, 61, R13389, (2000).
- [75] M. Jinno, S. Bandow, Y. Ando, *Multiwalled carbon nanotubes produced by direct current arc discharge in hydrogen gas*, Chem. Phys. Lett. 398, 256 (2004).
- [76] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Large-scale synthesis of carbon nanotubes*, Nature (London), v. 358, p. 220, (1992).
- [77] M. J. Yacamán, M. M. Yoshida, L. Rendon, J. G. Santiesteban, *Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure*, Appl. Phys. Lett., 62, 6, 657, (1993).
- [78] H. Jantoljak, J. P. Salvetat, L. Forró, C. Thomsen, *Low-energy. Raman-active phonons of multiwalled carbon nanotubes*, Appl. Phys. A 67 113 (1998).
- [79] H. Kataura, Y. Achiba, X. Zhao, Y. Ando, *in Amorphous and Nanostructured Carbon*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 593 113 (2000).
- [80] R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Raman intensity of single-wall carbon nanotubes*, Phys Rev B, 57(7), 4145-53, (1998).
- [81] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Grigorian, E. Richter, P. C. Eklund, *Effect of the Growth Temperature on the Diameter Distribution and Chirality of Single-Wall Carbon Nanotubes*, Phys. Rev. Lett. 80 3779 (1998).
- [82] L. Henrard, E. Hernandez, P. Bernier, A. Rubio, *van der Waals interaction in nanotube bundles: Consequences on vibrational modes*, Phys. Rev. B, 60, R8521, (1999).
- [83] L. Bokobza, J. Zhang, *Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites*, Express Polymer Letters, 6, 7, 601-608 (2012).
- [84] S. Arepalli, S. W. Freiman, S. Hooker, K. Migler, *The NIST Recommended Practice Guide on Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes*, NIST SP - 960.19, p. 72, (2008).
- [85] B. S. Archanjo, I. O. Maciel, E. H. M. Ferreira, S. B. Peripolli, J. C. Damasceno, C. A. Achete, A. Jorio, *Ion beam nanopatterning and micro-Raman spectroscopy analysis on HOPG for testing FIB performances*, Ultramicroscopy (Amsterdam), v. 111, p. 1338-1342, (2011).
- [86] B. S. Archanjo, B. Fragneaud, L. G. Cançado, D. Winston, F. Miao, C. A. Achete, G. M. Ribeiro, *Graphene nanoribbon superlattices fabricated via He ion lithography*, Applied Physics Letters, v. 104, p. 193114, (2014).
- [87] A. Jorio, E. H. M. Ferreira, M. V. O. Moutinho, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, *Measuring disorder in graphene with the G and D bands*, Physica Status Solidi. B, Basic Research, 247, 2980-2982, (2010).

- [88] B. S. Archanjo, A. P. M. Barboza, B. R. A. Neves, L. M. Malard, E. H. M. Ferreira, J. C. Brant, E. S. Alves, F. Plentz, V. Carozo, B. Fragneaud, I. O. Maciel, C. M. Almeida, A. Jorio, C. A. Achete, *The use of a Ga focused ion beam to modify graphene for device applications*, Nanotechnology (Bristol. Print), 23, 255305, (2012).
- [89] L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, C. S. Casari, A. Li Bassi, C. E. Bottani, *Cluster-beam deposition and in situ characterization of carbyne-rich carbon films*, Phys. Rev. Lett. 89 285506 (2002).
- [90] C. Franco, *Polyynes: Synthesis, Properties, and Applications*, Taylor e Francis Group, LLC, Boca Raton, (2006).
- [91] D. Nishide, H. Dohi, T. Wakabayashi, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Ishida, S. Kikuchi, R. Kitaura, T. Sugai, M. Sakata, H. Shinohara, *Single-wall carbon nanotubes encaging linear chain  $C_{10}H_2$  polyynne molecules inside*, Chem. Phys. Lett. 428, 356-360 (2006).
- [92] C. Fantini, E. Cruz, A. Jorio, M. Terrones, H. Terrones, G. Van Lier, J. C. Charlier, M. S. Dresselhaus, R. Saito, Y. A. Kim, T. Hayashi, H. Maramatsu, M. Endo, M. A. Pimenta, *Resonance Raman study of linear carbon chains formed by the heat treatment of double-wall carbon nanotubes*, Phys. Rev. B 73, 193408 (2006).
- [93] Á. Ruzsnyák, V. Zólyomi, J. Kürti, S. Yang, M. Kertesz, *Bond-length alternation and charge transfer in a linear carbon chain encapsulated within a single-walled carbon nanotube*, Phys. Rev. B 72, 155420 (2005).
- [94] V. W. Brar, Ge. G. Samsonidze, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. K. Swan, M. S. Unlu, B. B. Goldberg, A. G. Souza Filho, A. Jorio, *Second-order harmonic and combination modes in graphite, single-wall carbon nanotube bundles, and isolated single-wall carbon nanotubes*, Phys. Rev. B 66, 155418 (2002).
- [95] M. J. Peters, L. E. McNeil, J. P. Lu, D. Kahn, *Structural phase transition in carbon nanotube bundles under pressure*, Phys. Rev. B 61, 9, 5939, (2000).
- [96] I. Loa, *Raman spectroscopy on carbon nanotubes at high pressure*, Journal of Raman Spectroscopy, 34 (7-8), 611-627, (2003).
- [97] D. Srivastava, D. W. Brenner, J. D. Schall, K. D. Ausman, M. Yu, R. S. Ruoff, *Predictions of enhanced chemical reactivity at regions of local conformational strain on carbon nanotubes: kinky chemistry*, The Journal of Physical Chemistry B, 103 (21), 4330-4337, (1999).
- [98] Z. Chen, W. Thiel, A. Hirsch, *Reactivity of the Convex and Concave Surfaces of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) towards Addition Reactions: Dependence on the Carbon-Atom Pyramidalization*, ChemPhysChem, 4 (1), 93-97, (2002).
- [99] T. Lin, W. Zhang, J. Huang, C. A. He, *A DFT Study of the Amination of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Reactivity and Curvature*, The Journal of Physical Chemistry B, 109 (28), 13755-13760, (2005).
- [100] Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. *Cartilha sobre nanotecnologia*. 2.ed. Brasília: ABDI, 58 p., il. color, (2010).

- [101] Ciclo de palestras Física na Cultura disponibilizado pela UFRGS no site: <http://www.ufrgs.br/tecnologiacomciencia/noticias-full.php?id=995> Acessado em janeiro de 2013.
- [102] K. S. Birdi, *Scanning Probe Microscope: application in science and technology*, (2003).
- [103] A. Hartschuh, E. J. Sanchez, X. S. Xie, L. Novotny, *High-Resolution Near-Field Raman Microscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes*, *Phy. Rev. Let.* v. 90, 095503, (2003).
- [104] E. C. L. Ru, P. G. Etchegoin, *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects*, Elsevier: Amsterdam, (2009).
- [105] N. Anderson, A. Hartschuh, S. Cronin, L. Novotny, *Nanoscale Vibrational Analysis of Single-Walled Carbon Nanotubes*, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 2533, (2005).
- [106] Ferreira, Aurélio Buarque de Holanda, Novo dicionário Aurélio da língua portuguesa/Aurélio Buarque de Holanda Ferreira; coordenação Marina Baird Ferreira, Margarida dos Anjos. - 4. ed. - Curitiba : Ed. Positivo, (2009).
- [107] L. Novotny, *The history of near-field optics*, *Prog. Opt.* 50, 137-180, (2007).
- [108] Documentário sobre a célula - O reino oculto. Disponível em: <http://www.bbc.co.uk/programmes/b00m425d> (Acesso em 30/04/2011)
- [109] Site: <http://oficina.cienciaviva.pt/piv172/PDFs/Acetatos>
- [110] E. Abbe, B. zur, *theorie des mikroskops und der mikroskopischen*, *Archiv f. Mikroskop. Anat.* 9, 413, (1873).
- [111] L. Rayleigh, *Investigations in optics, with special reference to the spectroscope*, *Phil. Mag.* 8, 261-274, 403-411, 477-486, (1879).
- [112] M. Minsky, *Memoir on inventing the confocal scanning microscope*, *Scanning* 10, 128;138, (1988).
- [113] Site: <http://www.nikoninstruments.com/pr-BR/Produtos/Sistemas-de-Microscopio/Microscopios-Confocais/>. Acessado em fevereiro de 2013.
- [114] P. A. T. Araújo, *Study of the Electrostatic Shielding and Environmental Interactions in Carbon Nanotubes by Resonance Raman Spectroscopy*, UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de doutorado. 167 p (2010).
- [115] A. R. Paschoal, *A microespectroscopia Raman de alta resolução e suas aplicações na ciência dos materiais*, UFC - Universidade federal do Ceará. Tese de doutorado. 157 p, (2011).
- [116] E. H. Synge, *A suggested model for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region*, *Phil. Mag.* 6, 356-362, (1928).
- [117] J. A. O Keefe, *Resolving Power of Visible Light*, *J. Opt. Soc. Am.* 46, 359, (1956).

- [118] E. A. Ash, G. Nicholls, *Super-resolution aperture scanning microscope*, Nature, 237, 510-513, (1972).
- [119] C. M. C. Castilho, *Quando e Como o Homem Começou a Ver os Átomos!*, Revista Brasileira de Ensino de Física, São Paulo, Brasil, v. 25, n. 4, p. 364-373, (2003).
- [120] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Tunneling through a controllable vacuum gap*, Appl. Phys. Lett. 40, 178;180, (1982).
- [121] G. Binnig, H. Rohrer, *Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence*, Rev. Mod. Phys. 59, 615-625, (1987).
- [122] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Atomic Force Microscope*, Phys. Rev. Lett. 56, 930-933, (1986).
- [123] G. A. Massey, *Microscopy and pattern generation with scanned evanescent waves*, Appl. Opt. 23, 658-660, (1984).
- [124] D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, *Optical stethoscopy: image recording with resolution  $\lambda/20$* , Appl. Phys. Lett. 44, 651-653, (1984).
- [125] A. Lewis, M. Isaacson, A. Harootunian, A. Muray, *Development of a 500 Å spatial resolution light microscope: I. light is efficiently transmitted through  $\lambda/16$  diameter apertures*, Ultramicroscopy 13, 227-231, (1984).
- [126] E. Betzig, M. Isaacson, A. Lewis, *Collection mode nearfield scanning optical microscopy*, Appl. Phys. Lett. 61, 2088-2090, (1987).
- [127] Notas de aula. Medidas para caracterização e análise de materiais. Autor Fabiano Carvalho Duarte. Professores Dr. Fúrio Damiani e Dr. Peter Jürgen Tatsch
- [128] <http://www.cbpf.br/aval/InstMaio99/GrpNanoscopia.htm>. Acessado em janeiro de 2012.
- [129] <http://www.olympusmicro.com/primer/techniques/nearfield/nearfieldintro.html>. Acessado em fevereiro de 2013.
- [130] H. D. Hallen, M. A. Paesler, C. L. Jahncke, *Far- and Near-Field Optics: Physics and Information Processing*, Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 3467, p. 199-201, (1998).
- [131] A. Hartschuh, *Tip-Enhanced Near-Field Optical Microscopy*, Angew. Chem. Int. Ed. 47, 8178-8191, (2008).
- [132] R. V. Maximiano, *Espectroscopia de campo próximo em sistemas bidimensionais*, UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais. Dissertação de mestrado. 108p, (2012).
- [133] J. Wessel, *Surface-enhanced optical microscopy*, J. Opt. Soc. Am. B, 2, 1538-1541, (1985).
- [134] L. G. Cançado, A. Jorio, A. Ismach, E. Joselevich, A. Hartschuh, L. Novotny, *Mechanism of Near-Field Raman Enhancement in One-Dimensional Systems*. Physical Review Letters (Print), 103, 186101, (2009).

- [135] R. V. Maximiano, R. Beams, L. Novotny, A. Jorio, L. G. Cançado, *Mechanism of near-field Raman enhancement in two-dimensional systems*, Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics, 85, 235434, (2012).
- [136] K. D. Machado, *Teoria do Eletromagnetismo*, Volume II. Ponta Grossa: Editora UEPG, 901 pp, (2002).
- [137] L. Novotny, B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, Cambridge University Press, New York, (2006).
- [138] L. G. Cançado, A. Hartschuh, L. Novotny, *Tip-enhanced Raman spectroscopy of carbon nanotubes*, Journal of Raman Spectroscopy, 40, 1420-1426, (2009).
- [139] N. Hayazawa, A. Tarun, Y. Inouye, S. Kawata, *Near-field enhanced Raman spectroscopy using a side illumination optics*, J. Appl. Phys. Vol. 92, 12, 6983-6986, (2002).
- [140] <http://www.techmfg.com>. Acessado em fevereiro de 2013.
- [141] <http://www.incomplast.com.br/materiais/celeron.htm>. Acessado em fevereiro de 2013.
- [142] <http://www.hib.com.br>. Acessado em fevereiro de 2013.
- [143] D. Roy, C. M. Williams, K. Mingard, *Single-crystal gold tip for tip-enhanced Raman spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. B, 28, 3, 631-634, (2010).