



José Valdenir da Silveira

*Propriedades vibracionais de nanotubos e
nanobastões de óxido de Molibdênio*

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza, Fevereiro de 2010

S588p

Silveira, José Valdenir da

Propriedades vibracionais de nanotubos e nanobastões de óxido de Molibdênio / José Valdenir da Silveira - Fortaleza: [s.n], 2010. 85f.; il. color.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho
Área de concentração: Física da Matéria condensada
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Fortaleza, 2010.

1. Materiais Nanoestruturados. 2. Espectroscopia Raman.
3. Óxido de Molibdênio. I. Título.

C.D.D. 620.5



José Valdenir da Silveira

*Propriedades vibracionais de nanotubos e
nanobastões de óxido de Molibdênio*

Dissertação de mestrado apresentada ao
Curso de Pós-Graduação em Física da Uni-
versidade Federal do Ceará como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Mes-
tre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Universidade Federal do Ceará
Fortaleza, Fevereiro de 2010

Universidade Federal do Ceará

Centro de Ciências

Departamento de Física

Dissertação de mestrado sob o título *Propriedades vibracionais de nanotubos e nanobastões de óxido de Molibdênio*, defendida por *José Valdenir da Silveira* e aprovada em 22 de Fevereiro de 2010, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos Professores Doutores:

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho
Universidade Federal do Ceará
Orientador

Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Antônio José da Costa Sampaio
Universidade Estadual do Vale do Acaraú

Prof. Dr. Gilberto Dantas Saraiva
Universidade Estadual do Ceará

Dedicatória

*Aos meus pais, Zenilda e Samuel.
Meu amor, carinho e respeito por vocês.*

Agradecimentos

Aos meus pais, que superaram todas as expectativas para que seus filhos tivessem oportunidades educacionais. Pela educação que nos deram. Pelos valores construídos, pelas dificuldades superadas, pelas conquistas familiares... Meu eterno OBRIGADO em nome de todos os filhos.

Ao Professor Antônio Gomes de Souza Filho, a quem muito admiro, pela orientação deste trabalho. Pelo tratamento atencioso, paciente e pelos preciosos ensinamentos durante esta etapa de minha formação.

Ao Professor Antônio José da Costa Sampaio, por não medir esforços para ajudar na concretização deste objetivo. Por tantos momentos de apoio, transmitindo sempre alegria, confiança e estima.

Ao Professor Josué Mendes Filho, pela oportunidade a mim confiada e por garantir as condições de trabalho a nós estudantes, sempre zelando pelo bom desempenho do Departamento de Física da UFC.

À minha namorada e companheira Naciane, pela imensurável compreensão e apoio durante todo este tempo, e, acima de tudo, pelos momentos que vivemos juntos.

Ao Professor Gilberto Dantas Saraiva, pelas primeiras orientações que tive no laboratório de espalhamento de luz. Por ter ajudado muito no início e pelas dicas durante o trabalho.

Ao Professor Paulo de Tarso Cavalcante Freire, Coordenador da Pós-graduação em Física da UFC, pelo ser humano simpático e atencioso que é e pelas preciosas ajudas com as medidas.

Ao Prof. Oswaldo L. Alves e à MSc Luciana Vieira, do Laboratório LQES do Instituto de Química da UNICAMP, pelas amostras de nanobastões de MoO_3 .

Ao Prof. X. Wang da Universidade de Tsinghua na China, pelas amostras de nanotubos de MoO_3 de paredes simples.

Ao Professor Jerias A. Batista da UFMA, pelo auxílio nas medidas de espectroscopia

Raman confocal.

Aos professores e ex-professores do curso de Física da UVA, Valmir, Guilherme, Emerson, Marcio Feijão e Everasmo, pelo carinho e por tantos momentos divididos durante a graduação.

Aos professores da Pós-graduação em física da UFC, Euclimar, Jeanlex e Valder, pela compreensão nas momentos difíceis durante as disciplinas cursadas.

Aos amigos do laboratório de espalhamento de luz, Gardênia, Cleânio, Francisco e Bruno, pela amizade, convívio agradável, preciosas dicas e discussões durante este período.

Aos amigos Agmael (Sakuray), Nizomar, Roberto Júnior, Audilene, Marcelo (Jaguá), Namor, César e José, pela amizade e convívio agradável. Pelas ajudas nas dificuldades e apoio durante este período.

Aos professores da Pós-graduação em Física da UFC, Alejandro Ayala e Eduardo Bedê, e aos colegas Bartolomeu e Thiago, pelos auxílios nas medidas de Espectroscopia Raman e de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Aos colegas de turma, pela amizade, alegrias e angústias divididas durante as disciplinas que cursamos.

À minha tia Maria e toda a sua família, pela maneira que me acolheram e tem me tratado desde que cheguei em Fortaleza. Nunca esquecerei as pessoas maravilhosas que são.

Ao meu primo Anderson, pela amizade, companhia, conversas descontraídas e inúmeros momentos divididos.

Às amigas e professoras Vagna e Patrícia, por tantos momentos de companheirismo, confiança e respeito e pela torcida incondicional que temos uns pelos outros.

Ao amigo e professor Paulo Sérgio Flôr, diretor do Liceu de Sobral, pelo ensinamento diário enquanto pessoa e por ter autorizado meu afastamento a fim de que eu pudesse dedicar-me inteiramente ao curso.

À professora Valdízia Ribeiro, Coordenadora da CREDE 06 (Sobral) e toda sua equipe, pelo incentivo e apoio aos professores que buscam aperfeiçoar a formação profissional.

A todos os outros amigos da CREDE 06, especialmente a Alexandre (diz cara), Carlos Janes, Pergentina, Hircélia e Joelma, pela amizade, carinho e apoio.

À amiga Ileuda, pelo esforço e ajudas em momentos decisivos.

À professora Isolda Cela, Secretária de educação do Ceará e ao Professor Idilvan, Secretário executivo do mesmo órgão, pela autorização de afastamento concedida.

Aos amigos Sérgio e Miro pelas conversas, atenção, noitadas,... pela cumplicidade e amizade compartilhadas e pelas diferenças superadas.

A todos os meus irmãos e irmãs, Valdir, Gercina, Valdemir, Eliane, Rejane, Dedé e Neto. Pelo apoio e companhia, mesmo distantes.

A seu Antônio, Dona Nilce e Felipe, por dispesarem um tratamento especial para comigo.

Aos amigos e amigas Tantico, Wendel, Wangêcio e tantos outros, pelos momentos discontraídos que temos ou tivemos.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

“Navegar é Preciso...”

Fernando Pessoa

Resumo

Estudamos nesta Dissertação as propriedades vibracionais, estruturais e morfológicas de nanoestruturas de trióxido de Molibdênio. O estudo focou em nanoestruturas com dois tipos de morfologia: nanobastões e nanotubos. Usando medidas de espalhamento Raman em nanobastões mostramos que estas nanoestruturas experimentam uma mudança de morfologia no intervalo de temperatura de 150 °C a 350 °C sem ocorrer mudança de fase estrutural. A fase ortorrômbica é mantida estável desde a temperatura ambiente (nanobastões) até 650 °C, onde temos a formação de grandes placas (tipo “bulk”) através da coalescência dos nanobastões. A interpretação dos dados de espectroscopia Raman (frequência e largura de linha) em função da Temperatura é reforçada pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura que revelam de forma direta as mudanças morfológicas. Os nanotubos de MoO₃ mostraram-se extremamente sensíveis à potência do LASER usado no experimento de espectroscopia Raman. Variando a Temperatura de tratamento térmico e realizando medidas *in situ*, nós observamos que em torno de 210 °C os espectros Raman dos nanotubos de MoO₃ de uma única camada mudam completamente e o novo espectro é identificado como sendo da fase ortorrômbica do MoO₃ “bulk”. Medidas de espectroscopia Raman em condições *ex situ* confirmam o colapso dos nanotubos por volta de 210 °C. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para amostras tratadas em diferentes temperaturas confirmam as mudanças morfológicas nos nanotubos de MoO₃ de uma única camada. Mostramos que a espectroscopia Raman é uma ferramenta importante para investigar as mudanças estruturais e morfológicas das nanoestruturas de MoO₃.

Abstract

We have studied in this work the vibrational, structural and morphological properties of nanostructured Molybdenum oxide. The investigation is focused in MoO₃ nanorods and MoO₃ nanotubes. Raman spectroscopy measurements in MoO₃ nanorods revealed morphological changes in the 150 °C-350 °C temperature range. No structural phase transitions were observed thus showing the stability of the orthorhombic phase from room temperature (nanorods) up to 750 °C (bulk like phase) where large plates have been formed by the coalescence of the nanorods. This interpretation of temperature-dependent Raman data (frequency and linewidth) is supported by microscopy electronic images which clearly indicate the morphology changes. Single Walled MoO₃ nanotube were found to be very sensitive to laser power density used in the Raman spectroscopy experiments. We establish the experimental conditions for which MoO₃ nanotubes can be studied using Raman spectroscopy. By increasing the thermal treatment temperature we observed at about 220 °C that the Raman spectrum characteristic of single walled MoO₃ nanotubes changes and the new spectrum is identified as being originated from the MoO₃ bulk in the orthorhombic phase. *Ex situ* Raman measurements as a function of temperature confirm the collapse of the nanotube structure at about 210 °C. Scanning electron microscopy images confirm the morphology changes in the single walled molybdenum oxide (MoO₃) nanotubes for samples treated at different temperatures. We have showed that Raman spectroscopy is an important technique for investigative both structural and morphological changes in MoO₃ nanostructures.

Sumário

Lista de Figuras	p. xii
Lista de Tabelas	p. xvi
Introdução	p. 17
1 O trióxido de Molibdênio (MoO₃)	p. 20
1.1 Introdução	p. 20
1.2 Propriedades estruturais	p. 21
1.3 Nanoestruturas de MoO ₃	p. 24
1.4 Espectroscopia Raman em nanoestruturas de MoO ₃	p. 25
2 Teoria do espalhamento Raman	p. 26
2.1 Fenomenologia	p. 26
2.2 O efeito Raman de primeira ordem	p. 28
2.3 Teoria clássica do espalhamento Raman	p. 32
2.4 Efeito da temperatura sobre o espalhamento Raman	p. 35
2.5 Modos normais de vibração	p. 35
2.5.1 Tipos de vibrações	p. 36
3 Procedimentos Experimentais	p. 38
3.1 Nanobastões de Trióxido de Molibdênio (MoO ₃)	p. 38
3.2 Nanotubos de Trióxido de Molibdênio (MoO ₃)	p. 40
3.3 Os experimentos de Espectroscopia Raman	p. 41

<i>Sumário</i>	xi
3.3.1 O sistema T64000	p. 42
3.3.2 O Sistema alpha300 Witec	p. 43
3.4 Tratamento térmico	p. 43
3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	p. 44
4 Nanobastões de MoO₃	p. 45
4.1 Teoria de Grupos para o α -MoO ₃	p. 45
4.2 Espectros Raman dos nanobastões de MoO ₃	p. 45
4.2.1 Identificação da fase cristalina dos nanobastões de MoO ₃	p. 45
4.2.2 Estabilidade térmica dos nanobastões de MoO ₃	p. 47
4.2.2.1 Frequência vs. Temperatura	p. 49
4.2.2.2 Largura de linha vs. Temperatura	p. 55
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em nanobastões de MoO ₃ termicamente tratados	p. 57
4.2.4 Mudanças no espectro Raman dos nanobastões de MoO ₃ durante o tratamento térmico	p. 60
5 Nanotubos de MoO₃	p. 65
5.1 Espectros Raman dos nanotubos de MoO ₃	p. 65
5.1.1 Estabilidade térmica dos nanotubos de MoO ₃ usando variação da densidade de potência do LASER	p. 67
5.1.2 Tratamento térmico dos nanotubos de MoO ₃ . Medidas <i>in situ</i> .	p. 69
5.1.3 Tratamento térmico dos nanotubos de MoO ₃ . Medidas <i>ex situ</i>	p. 70
Conclusões	p. 77
Referências	p. 79

Lista de Figuras

- 1 (a) Octaedro assimétrico de MoO_6 com os comprimentos de ligações entre os átomos de oxigênio (bolas grandes) e o átomo de molibdênio (bola pequena central) e os respectivos ângulos de ligação entre os átomos de oxigênio característicos da fase ortorrômbica [49]. (b) Cadeias de tetraedros de MoO_4 (no topo) e tetraedros de MoO_4 (na base) conectados formando octaedros de MoO_6 . [50] p. 21
- 2 Estrutura lamelar do MoO_3 na fase ortorrômbica composta por cadeias de octaedros de MoO_6 conectados. (a) Vista ao longo do eixo c . (b) Vista ao longo do eixo a [51] e (c) vista ao longo dos planos ab e bc , ilustrando os tipos de oxigênio [52] p. 22
- 3 Ilustração de como se dá a intercalação de moléculas de água entre camadas paralelas de MoO_3 para formar as fases hidratadas [50]. p. 22
- 4 Estrutura tipo ReO_3 do MoO_3 monoclinico [52]. p. 23
- 5 Estrutura da fase hexagonal do MoO_3 com túneis de variadas geometrias [51]. p. 23
- 6 Espalhamento inelástico de um fóton por um centro espalhador (C. O.). θ é o ângulo de espalhamento, $\vec{k}_i \neq \vec{k}_f$ são os vetores de onda inicial e final, e $\omega_i \neq \omega_f$ as energias inicial e final. p. 28
- 7 Espalhamento Raman não ressonante de primeira ordem. (a) Transição Stokes $\omega_f = \omega_i - \omega_j$. (b) Transição anti-Stokes $\omega_f = \omega_i + \omega_j$. N_e denota os estados eletrônicos, N_ω os estados vibracionais e N_j número quântico vibracional. p. 30
- 8 Representação da conservação do vetor de onda. θ é o ângulo formado entre as radiações incidente e espalhada. p. 31
- 9 Espectro Raman do CCl_4 [92]. p. 34
- 10 Modos de estiramento simétrico e anti-simétrico. p. 36

11	Modos de flexão do tipo “rocking” (ρ), “scissoring” (σ), “wagging” (ω) e “twisting” (τ).	p. 37
12	(a) Amostra de nanobastões de MoO_3 . (b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos nanobastões de MoO_3 em baixa magnificação.	p. 39
13	Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos nanobastões de MoO_3 em alta magnificação [3].	p. 39
14	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dos nanotubos de MoO_3 [6].	p. 40
15	(a) Amostra de nanotubos de MoO_3 . (b) Imagem de feixes de nanotubos de MoO_3 vistos ao microscópio óptico.	p. 41
16	Espectrômetro T64000 da Jobin-Yvon acoplado ao sistema de micro-análise Raman.	p. 42
17	Sistema confocal Witec alpha300 usados nas medidas dos espectros Raman dos nanotubos de MoO_3 .	p. 43
18	Forno resistivo usado para o tratamento térmico e medidas Raman <i>in situ</i> das amostras.	p. 44
19	Microscópio Eletrônico de Varredura usado para o estudo da morfologia das amostras.	p. 44
20	Espectro Raman de nanobastões de MoO_3 à temperatura e pressão ambientes.	p. 46
21	Espectros Raman em condições <i>in situ</i> dos nanobastões de MoO_3 em função da temperatura.	p. 48
22	Espectros Raman em condições <i>in situ</i> dos nanobastões de MoO_3 nas temperaturas de 20 °C e 650 °C.	p. 49
23	(a) Comportamento das bandas Raman dos nanobastões de MoO_3 situadas entre 80 cm^{-1} e 160 cm^{-1} com a temperatura. (b) Ajuste da frequência das bandas Raman para esta região de frequência em cada região de temperatura.	p. 51

- 24 (a) Comportamento das bandas Raman dos nanobastões de MoO_3 situadas entre 180 cm^{-1} e 260 cm^{-1} com a temperatura. (b) Ajuste da frequência das bandas Raman para esta região de frequência em cada região de temperatura. p. 52
- 25 (a) Comportamento das bandas Raman dos nanobastões de MoO_3 situadas entre 275 cm^{-1} e 395 cm^{-1} com a temperatura. (b) Ajuste da frequência das bandas Raman para esta região de frequência em cada região de temperatura. p. 53
- 26 (a) Comportamento das bandas Raman dos nanobastões de MoO_3 situadas entre 620 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} com a temperatura. (b) Ajuste da frequência das bandas Raman para esta região de frequência em cada região de temperatura. p. 54
- 27 Comportamento da largura de linha das bandas Raman mais intensas dos nanobastões de MoO_3 p. 56
- 28 TG (curva preta) e DTA (curva vermelha) dos nanobastões de MoO_3 . [3] p. 57
- 29 Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanobastões de MoO_3 tratados em diferentes temperaturas: (a) $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) $T=150 \text{ }^\circ\text{C}$ e (c) $T=350 \text{ }^\circ\text{C}$ p. 58
- 30 Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanobastões de MoO_3 tratados em temperaturas de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ p. 58
- 31 Razão entre as intensidades dos pares de modos relacionados a movimentos da rede. p. 61
- 32 Razão entre as intensidades dos modos polarizados paralelamente ao eixo c . p. 62
- 33 Espectros Raman dos nanobastões de MoO_3 (a) à temperatura ambiente e sem tratamento térmico, (b) tratados à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e medidos em condições *in situ* e (c) tratados à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e medidos em temperatura ambiente. p. 62
- 34 Espectro Raman dos nanotubos de MoO_3 . No detalhe, a imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de nanotubos de MoO_3 . p. 66
- 35 Deconvolução do espectro Raman dos nanotubos de MoO_3 p. 67

- 36 Mudança irreversível no espectro Raman de nanotubos de MoO_3 para diferentes valores de potência do LASER. Cada espectro foi normalizado em relação ao picos de maior intensidade. p. 68
- 37 Mudança no espectro Raman de nanotubos de MoO_3 provocada por variação da densidade de potência do LASER usando lentes com diferentes aumentos. p. 69
- 38 Espectros Raman *in situ* de nanotubos de MoO_3 em função da temperatura. p. 70
- 39 Espectros Raman *ex situ* de nanotubos de MoO_3 tratados a diferentes temperaturas. p. 71
- 40 Espectros Raman *ex situ* de nanotubos de MoO_3 tratados em 210 °C e medidos em diferentes pontos da amostra. p. 72
- 41 Espectros Raman *ex situ* dos nanotubos de MoO_3 tratados a diferentes temperaturas. p. 72
- 42 Espectro Raman *ex situ* para dois diferentes pontos da amostra de nanotubos de MoO_3 tratada em 230 °C. (a) Sinal apenas da fase ortorrômbica. (b) Sinal da fase ortorrômbica e de uma segunda fase. p. 73
- 43 Espectro Raman *ex situ* para dois diferentes pontos da amostra tratada em 240 °C. (a) Sinal apenas da fase ortorrômbica. (b) Sinal da fase ortorrômbica e de uma segunda fase. p. 73
- 44 Espectro Raman *ex situ* para dois diferentes pontos da amostra tratada em 250 °C. (a) Sinal apenas da fase ortorrômbica. (b) Sinal da fase ortorrômbica e de uma segunda fase. p. 74
- 45 Deconvolução do espectro Raman da Fig. 43(b). p. 74
- 46 Espectro Raman *ex situ* da amostra de nanotubos de MoO_3 tratada em $T=300$ °C. p. 75
- 47 MEV das amostras de nanotubos de MoO_3 a atmosfera ambiente. (a-c) Feixe de nanotubos de MoO_3 em diferentes magnificações. p. 76
- 48 Microcristais formados pelo colapso dos nanotubos de MoO_3 submetidos a tratamento térmico em (a) 250 °C e (b e c) em 300 °C. p. 76

Lista de Tabelas

1	Identificação das bandas Raman dos nanobastões de MoO ₃ baseada na fase ortorrômbica para o material bulk.	p. 47
2	Coefficientes de ajuste linear α para as bandas Raman dos nanobastões de MoO ₃ situadas entre 80 cm^{-1} e 160 cm^{-1} para as três regiões de temperatura analisadas.	p. 51
3	Coefficientes de ajuste linear α para as bandas Raman dos nanobastões de MoO ₃ situadas entre 180 cm^{-1} e 260 cm^{-1} para as três regiões de temperatura analisadas.	p. 52
4	Coefficientes de ajuste linear α para as bandas Raman dos nanobastões de MoO ₃ situadas entre 275 cm^{-1} e 395 cm^{-1} para as três regiões de temperatura analisadas.	p. 53
5	Coefficientes de ajuste linear α para as bandas Raman dos nanobastões de MoO ₃ situadas entre 640 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} para as três regiões de temperatura analisadas.	p. 54
6	Classificação das bandas Raman dos nanotubos de MoO ₃ tomando como referência o MoO ₃ bulk.	p. 67

Introdução

Os materiais nanoestruturados tem sido foco de muitos estudos nos últimos anos. Pesquisadores de diversas áreas do conhecimento tem unido esforços na síntese, caracterização, exploração, e aplicações destes novos materiais. O processamento, a estrutura e as propriedades dos materiais com tamanho reduzido, desde aglomerados de átomos até a escala de algumas centenas de nanômetros, são alvos de pesquisa de fronteira que tem permitido avançar a ciência, estabelecendo novos paradigmas e desenvolvendo novos modelos. Uma verdadeira “guinada” na ciência e na engenharia de materiais está ocorrendo à medida que os cientistas aprimoram suas capacidades de modelar e caracterizar materiais com dimensões nanométricas. As propriedades estruturais, eletrônicas, óticas, magnéticas e mecânicas dos materiais nanoestruturados, que diferenciam de forma dramática dos respectivos sólidos estendidos (“bulk”), estão abrindo um amplo leque de possibilidades de aplicações nas mais diversas áreas da tecnologia.

Algumas propriedades intrínsecas dos materiais, como o ponto de fusão, são fortemente dependentes do tamanho. Em escala nanométrica, os materiais apresentam ponto de fusão em temperaturas menores, comparado ao “bulk” (a diferença pode ser tão grande quanto 1000°C). O número de átomos ou de íons na superfície é uma fração significativa do número total de átomos ou íons do material, fazendo com que a energia de superfície tenha um papel significativo na estabilidade termodinâmica desses sistemas. Consequentemente, em muitos materiais, as propriedades devem agora ser revisitadas à luz do fato de que um aumento considerável na razão superfície/volume, associada com a redução no tamanho, frequentemente tem um efeito proeminente nas propriedades do material. A maioria das propriedades fundamentais dos materiais no estado sólido, tais como o módulo elástico, foram caracterizadas utilizando-se técnicas macroscópicas, e, mais recentemente, microscópicas. Entretanto, com os avanços da nanofabricação, a maioria destas propriedades já não são suficientes para prever o desempenho dos materiais quando os dispositivos são fabricados com dimensões criticamente pequenas.

Embora os nanomateriais tenham aberto novas áreas de pesquisa, hoje sabe-se que

eles são milenares. Nanopartículas de ouro, por exemplo, eram usadas pelos chineses como pigmento inorgânico para introduzir a cor vermelha em suas porcelanas cerâmicas há mais de mil anos. Os produtos à base de vidro dos romanos continham nanopartículas metálicas, que forneciam cores vibrantes. Na época medieval, as nanopartículas foram usadas para a decoração de vitrais nas janelas de catedrais. O que é realmente novo em nanomateriais é a combinação da habilidade de visualizar e manipular a matéria em nanoescala utilizando as técnicas modernas com a nossa compreensão moderna de interações em escala atômica.

Deve-se enfatizar que esta nova fronteira da ciência e tecnologia não pretende substituir as micro-tecnologias existentes, mas, complementá-las e torná-las mais avançadas para que seja possível, entre outras coisas, o estudo mais aprofundado e o controle cada vez maior e preciso do nanomundo. Os nanomateriais, tais como, aglomerados atômicos, fulerenos, estruturas supramoleculares, nanotubos, nanofios, nanobastões e nanofibras, associados às tecnologias já existentes, melhoram o desempenho de instrumentos, produtos e equipamentos há muito utilizados. Um exemplo são os óxidos nanoestruturados à base de titânio e zinco, que são usados em protetores solares como bloqueadores dos raios Ultravioleta do sol nos cosméticos modernos.

Materiais nanoestruturados apresentam variadas morfologias que incluem desde aglomerados atômicos como fulerenos e pontos quânticos até estruturas mais complexas como nanocabos formados por nanotubos de uma única camada intercalados ou lamelas compostas por uma única camada atômica, como o grafeno. Nesta área, grande atenção tem sido dedicada às morfologias quase unidimensionais (que apresentam uma elevada razão comprimento/diâmetro), e, portanto, altamente anisotrópicas em termos de propriedades, tais como nanotubos, nanofibras, nanofios e nanobastões. As composições destas nanoestruturas incluem carbono e materiais elementares, ligas semicondutoras, sulfetos, óxidos, hidróxidos, dentre outros. Este desenvolvimento atual em nanotecnologia e química dos materiais tem elevado as expectativas com respeito à síntese de compostos inorgânicos. Os óxidos à base de metais de transição com morfologias nanométricas são de especial interesse por causa de suas múltiplas e importantes propriedades.

Óxidos metálicos existem em muitas formas cristalográficas e com diferentes estequiometrias diferindo levemente uns dos outros e com os metais exibindo diversos estados de oxidação. Os óxidos de Molibdênio representam uma importante classe de sistemas que são intensamente estudados e usados em muitas aplicações tecnológicas. Em particular, o trióxido de Molibdênio, um semicondutor tipo-*n* com largo “gap” de energia, e é um dos

mais importantes óxidos lamelares por que apresenta uma habilidade única que em seus íons metálicos podem mudar facilmente o estado de oxidação e/ou arranjo no poliedro de coordenação.

Desenvolvimentos e experimentos envolvendo efeitos de dimensionalidade e geometria no limite nanométrico são as mais significantes e recentes contribuições envolvendo a miniaturização do MoO_3 , ampliando a escala de possibilidades de sua utilização em tecnologias de armazenamento e de energia renováveis, para melhorar o desempenho de dispositivos e certamente obtermos novas aplicações. Para tornar possível e aproveitar deste enorme potencial, a compreensão e controle da síntese de estruturas de MoO_3 em escalas nanométricas e micrométricas e o entendimento das propriedades destas estruturas são tarefas prioritárias e desafiadoras.

Nesta escalada do conhecimento acerca da miniaturização das estruturas de MoO_3 , o crescimento controlado de diversas nanoestruturas já é possível há cerca de uma década, sendo obtido e repetido com sucesso por diversos grupos de pesquisadores. Em particular, o crescimento de fibras submicrométricas é bastante utilizado [1, 2, 3] e aplicações envolvendo nanobastões é uma realidade [4, 5]. No entanto, um recente e importante avanço desta área foi dado pelo Professor Xun Wang do Department of Chemistry, da Tsinghua University, Beijing, China, juntamente com Shi Hu, que conseguiram, utilizando um método hidrotérmico assistido por tiol, o crescimento controlado de nanotubos de uma única camada (SWNTs) de MoO_3 [6].

Nesta Dissertação foi estudado a estabilidade e a evolução térmica do trióxido de Molibdênio com morfologias de bastões e tubulares usando espectroscopia de espalhamento Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nossos resultados revelam as mudanças morfológicas e estruturais experimentadas pelo MoO_3 em função da variação de temperatura, contribuindo para o entendimento das propriedades dessa importante classe de nanomateriais.

A redação do trabalho está dividida em seis capítulos. No capítulo um (1) é feita uma revisão sobre as fases cristalinas e os métodos utilizados na síntese de nanoestruturas de MoO_3 e o uso da técnica de espalhamento Raman na caracterização destas nanoestruturas. No capítulo dois (2) é feita uma descrição clássica da teoria de espalhamento Raman. No capítulo três (3) é feita a descrição de procedimentos e equipamentos utilizados neste trabalho. Nos capítulos quatro (4) e cinco (5) são apresentados os resultados dos estudos envolvendo nanobastões e nanotubos de MoO_3 , respectivamente. O capítulo seis (6) sumariza o trabalho, apresentando as principais conclusões.

1 O trióxido de Molibdênio (MoO_3)

1.1 Introdução

Todos os estados físicos do trióxido de Molibdênio são de interesse prático. Cristalizado ou amorfo, por exemplo, sozinho ou em combinação com outros materiais, tem aplicações como sensor de diferentes gases [4, 5, 7, 8, 9, 10, 11], material para cátodos em baterias de lítio [12, 13, 14, 15], fibra de vidro condutora [16], lubrificante sólido [17], camadas geradoras de carga em dispositivos orgânicos eletrofosforescente emissores de luz [18], componente de materiais compostos para supercapacitores que podem ser usados em fusíveis eletrônicos leves, em dispositivos para armazenamento de informações e em dispositivos de proteção para gerar pulsos potentes em armas inteligentes [19]. Na forma de filmes finos, MoO_3 apresenta alta sensibilidade para vários tipos de gases, tais como NO_3 , NO_2 , CO , H_2 , NH_3 , isopreno e metanol, no intervalo de temperatura de 300 a 600 °C [20, 21, 22, 23, 24]. Combinado com o TiO_2 , formando uma nanopartícula tipo carococasca, MoO_3 é usado para diminuir a energia de fotoabsorção do TiO_2 [25], enquanto que filmes finos empilhadas com Ouro e Platina apresentam fotocromismo e eletrocromismo elevados [26, 27]. As aplicações eletrônicas de MoO_3 são igualmente promissoras. O efeito de emissão de campo, por exemplo, demonstrado por diferentes grupos [28, 29, 30], faz deste material um candidato para dispositivos micro-eletrônicos, tais como “displays” e monitores. É também bastante conhecido que MoO_3 é amplamente utilizado como um catalizador nas indústrias petrolíferas e químicas. Os catalizadores de MoO_3 misturados com vários óxidos são intensivamente investigados, e, em muitos casos, exibem melhoras na eficiência [31, 32, 33, 34, 35, 36]. Os processos de intercalação-desintercalação [37, 38, 39], propagação [40], fluxo [41, 42] e as propriedades de aglomeração [40, 43] e reatividade [44], em fase gasosa, são características extremamente úteis e importantes para desenvolver novos métodos de processamento, novos materiais e aplicações, ou para melhorar os já existentes.

1.2 Propriedades estruturais

É conhecida a existência de vários polimorfos do MoO_3 . A fase termodinamicamente estável é a ortorrômbica (α - MoO_3). Fases metaestáveis também tem sido preparadas. Existem as monoclinicas β - MoO_3 [45], MoO_3 -II [46] e MoO_3 -III [47] e a hexagonal h- MoO_3 [13], além das fases de MoO_3 hidratado, com fórmula geral $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [48]. Todos os polimorfos de MoO_3 possuem estrutura lamelar, exceto as fases monoclinicas β - MoO_3 e MoO_3 -III. Estas estruturas lamelares podem ser entendidas como formadas por octaedros distorcidos de MoO_6 (Fig. 1-(a)) moderadamente acoplados formando cadeias. Cada octaedro pode ser pensado ainda como a junção de dois tetraedros-metades de MoO_4 , como ilustrado no topo da Fig. 1-(b).

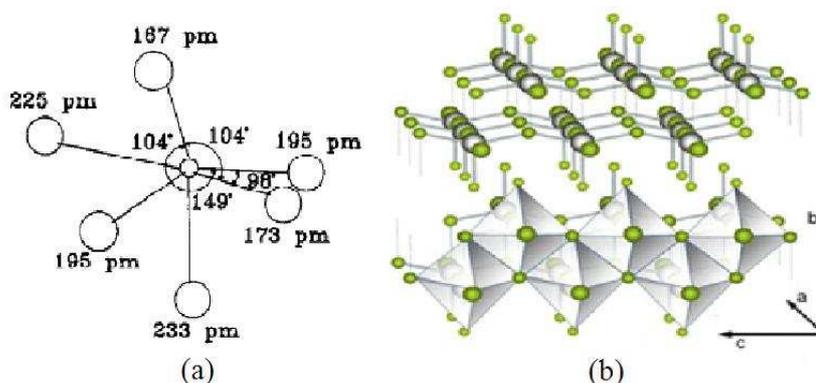


Figura 1: (a) Octaedro assimétrico de MoO_6 com os comprimentos de ligações entre os átomos de oxigênio (bolas grandes) e o átomo de molibdênio (bola pequena central) e os respectivos ângulos de ligação entre os átomos de oxigênio característicos da fase ortorrômbica [49]. (b) Cadeias de tetraedros de MoO_4 (no topo) e tetraedros de MoO_4 (na base) conectados formando octaedros de MoO_6 . [50]

A fase ortorrômbica α - MoO_3 , pertencente ao grupo espacial D_{2h}^{16} ($Pbnm$) é uma estrutura lamelar característica dos óxidos metálicos, composta por duplas camadas paralelas ao plano $(0\ 1\ 0)$, sendo cada subcamada composta de octaedros de MoO_6 bastante distorcidos, com comprimentos de ligação Mo-O variando entre 167 a 233 pm (Fig. 1 (a)). Estes octaedros se ligam nos vértices e pelas arestas para formar cadeias de MoO_6 em zig-zag (Fig. 2 (b)). Os diferentes comprimentos de ligações Mo-O entre os átomos levam à diferenciação dos átomos de oxigênio, dependendo de sua simetria local, ou seja, suas posições não-equivalentes. Os átomos de oxigênio são classificados entre os que se ligam a um único átomo de molibdênio (terminais $\text{Mo}=\text{O}_{(1)}$), os que se ligam a dois átomos de molibdênio ($\text{Mo}-\text{O}_{(2)}$) e os que se ligam a três átomos de molibdênio ($\text{Mo}-\text{O}_{(3)}$), como mostrado na Fig. 2 (c). Numa mesma subcamada, as unidades básicas se conectam por ligações covalentes e, entre camadas, por forças de Van der Waals.

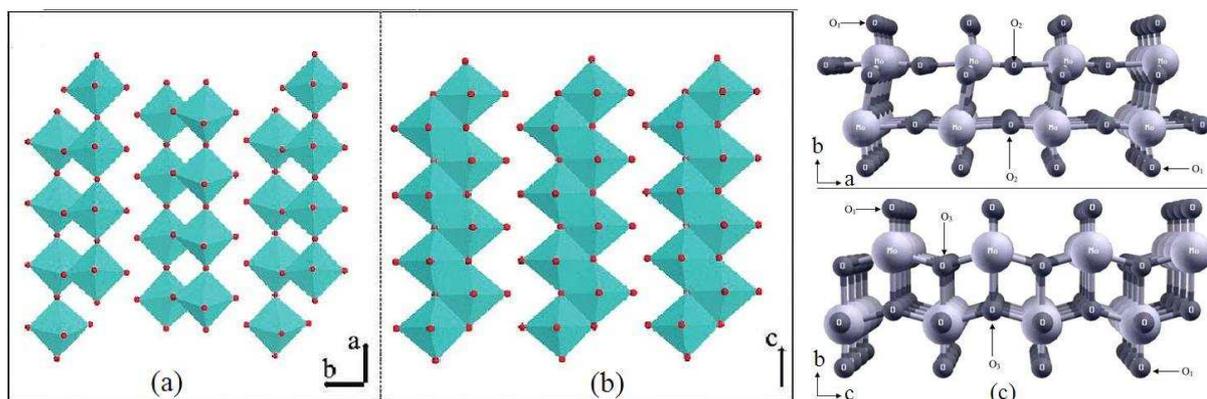


Figura 2: Estrutura lamelar do MoO_3 na fase ortorrômbica composta por cadeias de octaedros de MoO_6 conectados. (a) Vista ao longo do eixo c . (b) Vista ao longo do eixo a [51] e (c) vista ao longo dos planos ab e bc , ilustrando os tipos de oxigênio [52]

Nos polimorfos hidratados, moléculas de H_2O são intercaladas entre camadas paralelas de MoO_3 , como mostra a Fig. 3. Dentre estes polimorfos hidratados de MoO_3 incluem-se o monoclinico di-hidratado ($\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), duas formas de monohidratado ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; monoclinico monohidratado amarelo e triclinico monohidratado branco), o monoclinico semihidratado ($\text{MoO}_3 \cdot 1/2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e o ortorrômbico $\text{MoO}_3 \cdot 1/3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,

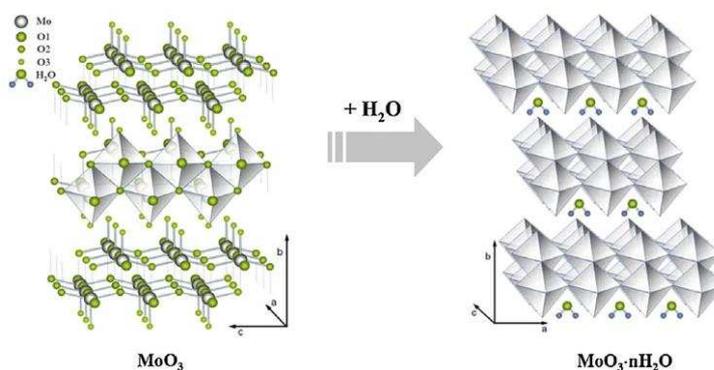


Figura 3: Ilustração de como se dá a intercalação de moléculas de água entre camadas paralelas de MoO_3 para formar as fases hidratadas [50].

A fase monoclinica $\beta\text{-MoO}_3$ pertence ao grupo espacial $P2_1/c$ e tem estrutura tipo ReO_3 , em que octaedros de MoO_6 se conectam pelos vértices para formar um cubo distorcido, como mostra a Fig. 4. Parise *et al.* [45] prepararam esta nova fase metaestável usando técnicas de processamento em baixas temperaturas. Esta fase monoclinica é intimamente relacionada com a forma monoclinica do WO_3 , contendo dois octaedros cristalograficamente independentes.

A fase monoclinica $\text{MoO}_3\text{-II}$, grupo espacial $P2_1/m$, foi também inicialmente obtida por McCarron *et al.* [46] a partir da fase ortorrômbica do MoO_3 submetida à temperaturas

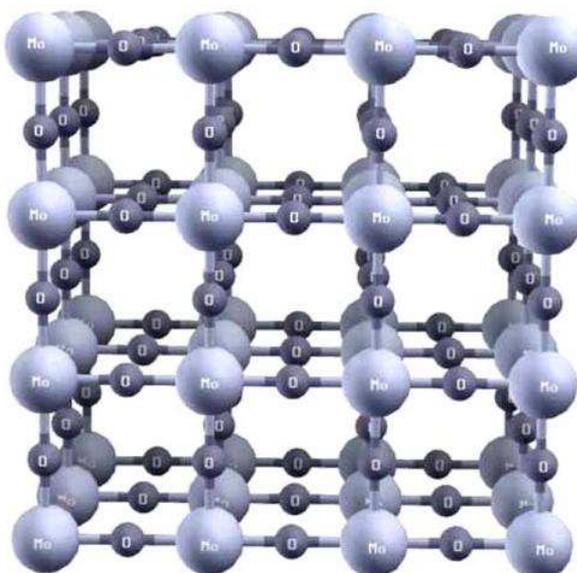


Figura 4: Estrutura tipo ReO_3 do MoO_3 monoclinico [52].

de 700 °C e pressão de 60 Kbar. Esta fase difere da ortorrômbica apresentando alteração apenas da sequência de empilhamento das camadas de $\text{MoO}_{1/1}\text{O}_{2/2}\text{O}_{3/3}$, mudando de *aba* (orto) para *aaa* (mono). Esta fase também é metaestável e é rapidamente convertida em $\alpha\text{-MoO}_3$ em temperaturas acima de 200 °C. A fase monoclinica $\text{MoO}_3\text{-II}$ também foi obtida por McCarron e col. [53] a partir da desidratação de MoO_3 semi- e monohidratado ($\text{MoO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), através do aquecimento lento e controlado da amostra.

As fases monoclinicas $\text{MoO}_3\text{-II}$ e $\text{MoO}_3\text{-III}$ foram também obtidas recentemente por Liu *et al.* [47] através da compressão em temperatura ambiente do MoO_3 ortorrômbico. A conversão do MoO_3 ortorrômbico em $\text{MoO}_3\text{-II}$ se deu a pressões em torno de 12 GPa e de $\text{MoO}_3\text{-II}$ em $\text{MoO}_3\text{-III}$ em torno de 25 GPa.

A fase hexagonal (h-MoO_3) é metaestável e composta das mesmas cadeias de MoO_6 que a ortorrômbica que se ligam pelos vértices ao longo do eixo *c* para formar uma estrutura com amplos túneis unidimensionais, como mostra a Fig. 5.

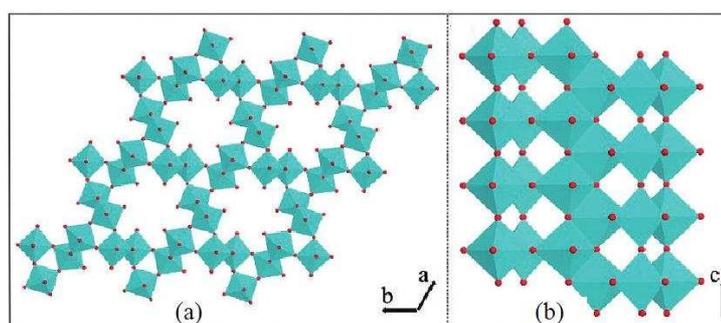


Figura 5: Estrutura da fase hexagonal do MoO_3 com túneis de variadas geometrias [51].

1.3 Nanoestruturas de MoO₃

A síntese de nanoestruturas de MoO₃ em uma destas fases estabilizadas no “bulk” ou usando a mistura de duas delas, tem sido obtida por diferentes técnicas, que levam à formação de variadas morfologias, dependendo da fase utilizada como precursora.

Grandes avanços tem sido realizados na preparação de estruturas anisotrópicas a partir de MoO₃. A fase mais utilizada na síntese destas estruturas tem sido a ortorrômbica. Morfologias nanométricas quase-unidimensionais na forma de tubos, bastões ou compósitos tem sido obtidas por métodos físicos [28, 29, 54, 55, 56] e por métodos tipo “*template*” [57, 58, 59, 60, 61]. Utilizando métodos químicos, especialmente as sínteses hidrotérmicas/solvotérmicas, morfologias fascinantes tem sido obtidas. Na presença de direcionadores de estruturas, tais como “*templates*” orgânicos ou sais inorgânicos, fibras nanoscópicas [62], estruturas hierárquicas [63], mesoestruturas multilamelares [13] e nanoestruturas de morfologia controlável [64] tem sido formadas. Na ausência de “*templates*”, estruturas hierárquicas [30, 65], nanobastões [66, 67] e nanofitas [28] tem sido fabricados por diferentes processos de acidificação sob condições hidrotérmicas. Uma abordagem eficiente para fabricação de fibras/bastões em escala sub-micrométrica em apenas uma etapa em meio ácido ou neutro a partir de MoO₃·2H₂O foi estabelecida por Patzke *et al.* [1, 2]. Recentemente, Hu e Wang [6], usando um método hidrotérmico assistido por tiol, conseguiram, pela primeira vez, a síntese de nanotubos de uma única camada, a partir de α-MoO₃. As amostras de nanobastões e nanotubos de MoO₃ avaliadas neste trabalho foram sintetizadas pelos dois últimos processos citados, respectivamente.

A combinação do uso dessas técnicas citadas com a fase do material de partida tem permitido um avanço significativo no domínio dos processos de síntese de variadas morfologias e fases cristalinas. Nanobastões [68, 69, 70] e nanofitas [51] tem sido obtidas a partir da fase hexagonal. As fases hidratadas tem levado à formação de nanofitas [50]. Microesferas [71] e “nanoplatelets” [37] foram obtidas a partir de β-MoO₃ monoclinico. Utilizando MoO₃ ortorrômbico, estruturas hierárquicas [30, 65], “nanoplatelets” [37, 72], nanolâminas [73], nanofitas [15, 28, 51, 63, 74, 75, 76], nanobastões [1, 3, 4, 5, 14, 66, 67, 77, 78] e nanotubos (de uma única parede [6] e de paredes espessas [79]) foram sintetizados.

1.4 Espectroscopia Raman em nanoestruturas de MoO₃

Muitas técnicas de caracterização e investigação tem sido utilizadas no contexto dos nanomateriais. Técnicas que investigam as propriedades vibracionais, como a espectroscopia Raman, tem-se mostrado uma poderosa ferramenta de investigação e caracterização destes materiais de tamanhos reduzidos. Considerações teóricas e dados experimentais mostram que os espectros Raman de nanoestruturas contém informações não só da fase, mas também da forma, tamanho e estado de agregação das partículas que constituem o material. Em alguns casos, os espectros Raman permitem caracterização eletrônica, estrutural e morfológica de nanoestruturas [80] o que tem contribuído para aumentar o interesse e disseminação desta técnica.

A posição, intensidade relativa e largura de linha das bandas Raman de um espectro podem ser influenciadas por propriedades como tamanho, forma e estado de agregação das partículas. Efeitos de superfície relacionados com o tamanho da partícula foram observados nos espectros Raman, com o aparecimento de novas bandas com o aumento da razão superfície/volume. Mudanças na largura de linha das bandas também tem sido correlacionadas ao tamanho das partículas [81, 82, 83].

Para o trióxido de molibdênio nanoestruturado, a técnica de espectroscopia Raman tem sido usada na caracterização de fase cristalina de nanoestruturas tipo fitas, bastões, lâminas, “platelets” e tubos. A morfologia tubular em uma única camada é a que mais altera o espectro Raman, por alterar bastante o caráter cristalino em comparação com o cristal estendido (bulk) e, principalmente, devido ao efeito da curvatura [84].

Para fases distintas, a assinatura Raman do MoO₃ é bastante alterada, o que facilita a caracterização de fase, mesmo quando existe a coexistência de fases em uma mesma amostra. A única exceção se verifica para os espectros das fases ortorrômbica (α -MoO₃) e monoclinica (MoO₃-II), que tem espectros muito semelhantes [53], mas ocorrem em condições termodinâmicas bastante distintas.

Espectroscopia Raman tem sido usada também em investigações envolvendo transição de fase de MoO₃ submetido a altas pressões [47], nas transições de fase de polimorfos hidratados submetidos a tratamento térmico [53, 85, 86], no acompanhamento de processos de cristalização a partir de MoO₃ amorfo [87] e na investigação de sub-óxidos formados por diferentes processos físicos ou químicos.

2 Teoria do espalhamento Raman

Neste capítulo será feita uma breve descrição da teoria clássica do espalhamento Raman de primeira ordem, que é suficiente para o nível de discussão deste trabalho e para o entendimento dos nossos resultados. Descreveremos aspectos históricos relacionados à descoberta deste fenômeno e suas características fundamentais. Serão feitas considerações ao espalhamento Rayleigh, devido ao caráter indissociável deste com o espalhamento Raman.

2.1 Fenomenologia

Quando a radiação eletromagnética interage com a matéria ocorrerem diversos fenômenos, tais como absorção, reflexão, transmissão, espalhamento, dentre outros. Em 1921, Sir C. V. Raman começou, na Índia, um estudo experimental sobre o espalhamento da luz por sólidos transparentes, líquidos e gases. Com uma lâmpada de Mercúrio ele iluminava as amostras e a luz espalhada era analisada por um espectógrafo. Ao observar o espectro de linhas e bandas da luz espalhada ele percebeu que parte destas linhas não pertenciam ao espectro de emissão do mercúrio. A radiação espalhada com mesma frequência da radiação incidente na amostra constituía o chamado espalhamento Rayleigh (ou elástico), enquanto que as linhas extras indicavam um novo tipo de processo de espalhamento (inelástico) da luz, que veio a ser chamado de espalhamento Raman.

Este novo fenômeno, previsto teoricamente por Smekal em 1923 [88] foi apresentado por Raman em 1928 no encontro da Associação de Ciências do Sul da Índia [89]. O novo efeito apresentava as seguintes características:

- I- Uma única linha de radiação suficientemente intensa criava um espectro modificado;
- II- As linhas e bandas que surgiam possuíam características como deslocamento de frequência, intensidades relativas e estado de polarização independentes da frequência de

radiação incidente;

III- O material usado como centro espalhador é que determinava as características das novas linhas e bandas espectrais;

IV- As novas linhas espectrais eram observadas simetricamente distribuídas em relação à frequência usada na excitação das amostras;

V- As linhas correspondentes ao lado de maior comprimento de onda em relação à linha central, usada como excitação das amostras, eram mais intensas que as linhas correspondentes ao lado de menor comprimentos de onda.

Observando que as diferenças entre as frequências das novas linhas e bandas e a frequência de excitação, em muitos casos, coincidiam com as bandas de absorção infravermelho da mesma substância, Raman sabiamente interpretou que os deslocamentos nas frequências observadas correspondiam às frequências de oscilação dos átomos das amostras excitadas, dependendo, portanto, das ligações químicas e da geometria das mesmas.

Ao novo efeito foi dado o nome de efeito Raman e o espectro das novas linha e bandas é conhecido como espectro Raman. Após a descoberta deste efeito um grande número de trabalhos foi publicado nos campos da Física e da Química, trazendo grandes contribuições para a evolução dessas duas ciências. O efeito Raman tem hoje inúmeras aplicações em engenharia, biologia, medicina, farmacologia, mineralogia, artes, ciência forense, entre outros.

Em 1962 Porto e Wood [90] e posteriormente, em 1964, Leite e Porto [91] mostraram as vantagens da utilização do LASER como fonte de luz na espectroscopia Raman. As principais vantagens advém do fato de que:

I - A seção de choque efetiva para o espalhamento dos fótons de luz irradiados pelos modos de vibração da amostra (fônons, no caso de um cristal) é da ordem de 10^{-27} cm^{-2} por célula unitária, o que implica na necessidade de uma fonte de luz muito intensa para que se possa observar o efeito com relevância e precisão;

II- A possibilidade de conseguir, com o LASER, monocromaticidade e colimação, uma grande dificuldade para as fontes de luz até então utilizadas;

III - Uma fonte LASER possui polarização linear bem definida, permitindo estudos em diferentes configurações de polarização;

IV - Com o uso do LASER foi possível conseguir montar uma geometria de espalhamento bem definida entre a direção de incidência e a de observação dos fótons.

Todas estas características levaram à obtenção de espectros Raman cada vez mais bem definidos, fazendo da técnica uma poderosa ferramenta no estudo de fenômenos e materiais nas suas diferentes formas e estados.

2.2 O efeito Raman de primeira ordem

Um modelo para discutir o fenômeno de espalhamento Raman pode ser utilizado considerando-se a “colisão” de um fóton incidente e um centro espalhador satisfazendo a lei da conservação da energia, como mostrado na Fig. 6.

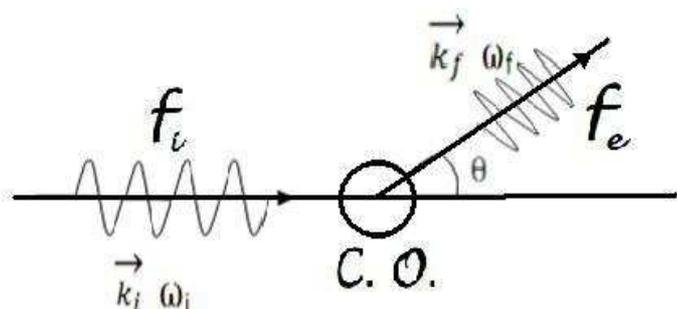


Figura 6: Espalhamento inelástico de um fóton por um centro espalhador (C. O.). θ é o ângulo de espalhamento, $\vec{k}_i \neq \vec{k}_f$ são os vetores de onda inicial e final, e $\omega_i \neq \omega_f$ as energias inicial e final.

Se durante o choque o fóton incidente (f_i) perde energia para o centro espalhador (C. O.), o fóton espalhado (f_e) terá um decréscimo de energia, portanto maior comprimento de onda. No espectro, as linhas correspondentes a estes fótons são chamadas de linhas Stokes. A diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado será absorvida pelo centro espalhador e uma de suas unidades básicas (por exemplo, uma de suas moléculas), sofrerá uma transição para um nível de rotação ou vibração energeticamente superior. Esta energia absorvida pelo centro espalhador, no caso de ser uma molécula, estará associada a uma variação na polarizabilidade associada a um modo normal de vibração da mesma, e, no caso de ser um cristal, estará associada a uma vibração de um ou mais íons em torno das posições de equilíbrio. Esta vibração maior de um íon induzirá os íons vizinhos a oscilarem e a vibração resultante (fônon) se propagará através do cristal como uma onda, com vetor de onda \vec{q} bem definido e frequência $\omega(\vec{q})$. No efeito Raman em cristais, além da energia ser conservada, a simetria translacional do cristal impõe também a conservação do vetor de onda \vec{q} .

Poderá ocorrer também de o centro espalhador já está excitado e durante a interação com o fóton incidente transferir parte da energia para o mesmo. Neste caso, o fóton

espalhado terá maior energia que o incidente, logo, menor comprimento de onda. No espectro, as linhas correspondentes a estes fótons são chamadas de anti-Stokes. Tanto no processo Stokes como no anti-Stokes as diferenças entre a frequência incidente e as frequências espalhadas serão uma medida das frequências vibracionais e rotacionais (no caso de moléculas) do centro espalhador.

O espalhamento Raman é uma técnica de investigação muito conveniente para a obtenção de espectros rotacionais e vibracionais de sistemas moleculares visto que permite determinar estas vibrações na região do visível. Informações como estrutura e composição química de moléculas, interação inter-molecular, ligações químicas e isomerismo, efeitos isotópicos, dentre outros efeitos físico-químicos podem ser obtidas a partir do espalhamento Raman, sendo que, em alguns casos específicos, a técnica permite a caracterização estrutural, eletrônica e morfológica de materiais [80].

Sendo uma técnica precisa em energia, não-destrutiva, não invasiva, e que não necessita de preparação das amostras por processos especiais, ela é muito importante no estudo de espalhamento por centros de impurezas, no estudo de defeitos em estruturas cristalinas, no estudo de transição de fase estrutural, dentre outras inúmeras aplicações em estudos que direta ou indiretamente envolvam ou perturbem os fônons.

O efeito Raman pode ser ordinariamente dividido em duas partes. O efeito Raman de primeira ordem e o efeito Raman de segunda ordem. No primeiro caso, apenas um fônon é criado ou destruído no processo de espalhamento, enquanto que, no segundo, dois ou mais fônons estão envolvidos no processo.

A principal diferença entre o efeito Raman de primeira ordem e a absorção no infravermelho consiste no fato de que a absorção no infravermelho envolve uma transição direta entre dois estados vibracionais estacionários e a vibração envolvida provoca uma alteração no momento de dipolo elétrico da molécula. Já o efeito Raman resulta da absorção de um fóton incidente pelo material com o sistema (molécula) passando de um estado fundamental eletrônico e vibracional para um estado eletrônico e vibracional virtual e da reemissão simultânea de um fóton, com o sistema voltando para o estado fundamental eletrônico, mas tendo sido alterado seu estado vibrônico, com a criação ou destruição de um quantum vibracional. Este fenômeno é esquematizado na Fig. 7, com o diagrama de energia e com as transições Stokes e anti-Stokes. Podemos observar na figura que além dos níveis inicial e final de energia existem níveis intermediários, cuja existência determina a possibilidade de ocorrência do efeito Raman.

Em síntese, o processo de espalhamento Raman não ressonante de primeira ordem

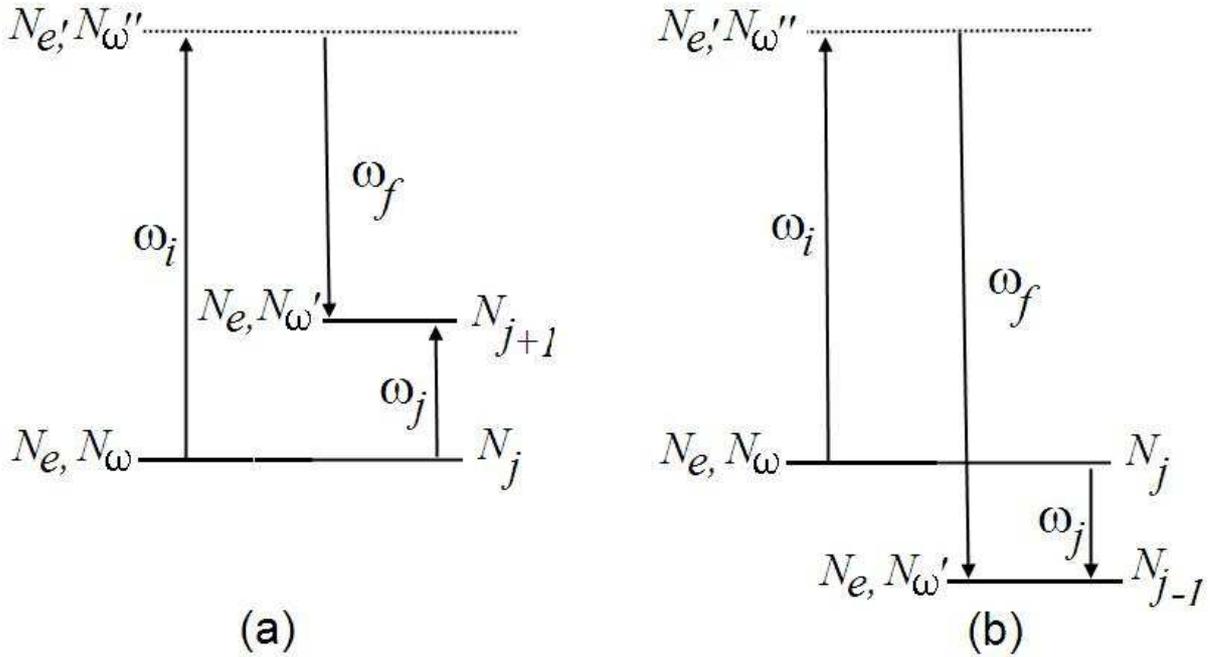


Figura 7: Espalhamento Raman não ressonante de primeira ordem. (a) Transição Stokes $\omega_f = \omega_i - \omega_j$. (b) Transição anti-Stokes $\omega_f = \omega_i + \omega_j$. N_e denota os estados eletrônicos, N_ω os estados vibracionais e N_j número quântico vibracional.

pode ser resumido, usando as leis de conservação do “momentum” e energia, como:

$$\omega_f = \omega_i \pm \omega_j \quad (2.1)$$

e

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i \pm \vec{q}_j \quad (2.2)$$

onde ω , \vec{k} e \vec{q} representam a frequência, o vetor de onda do fóton e o vetor de onda do fônon, respectivamente. Os índices i , f e j referem-se, respectivamente, ao fóton incidente, ao fóton espalhado e ao fônon criado (-) ou destruído (+).

Para o efeito Raman não ressonante de primeira ordem podemos considerar a ilustração esquemática da Fig. 8 para a conservação do vetor de onda. Se consideramos que a utilização das radiações incidente e espalhada encontram-se na região do visível, ou seja, com $\lambda_i \cong \lambda_e \cong 5,0 \times 10^{-5} \text{cm}$, teremos:

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{q}_j \quad (2.3)$$

onde, pelo esquema,

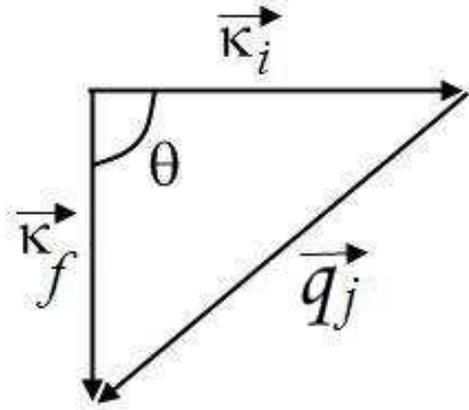


Figura 8: Representação da conservação do vetor de onda. θ é o ângulo formado entre as radiações incidente e espalhada.

$$|\vec{k}_i| = \frac{1}{\lambda_i} = \frac{1}{5,0 \times 10^{-5} \text{cm}} = 0,2 \times 10^5 \text{cm}^{-1} = 2,0 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$$

$$|\vec{k}_f| \cong \frac{1}{\lambda_i} = \frac{1}{5,0 \times 10^{-5} \text{cm}} = 0,2 \times 10^5 \text{cm}^{-1} = 2,0 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$$

podemos verificar da equação 2.3 que

$$|\vec{q}_j| = |\vec{k}_i - \vec{k}_f| \cong 2|\vec{k}_i| \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.4)$$

substituído o valor de $|\vec{k}_i|$, e considerando que o maior valor do vetor de onda dos fônons criados ou destruídos ocorrerão para as situações onde $\sin \frac{\theta}{2} = 1$ (retroespalhamento), teremos:

$$|\vec{q}_j| \cong 2,0 \times 2,0 \times 10^4 \text{cm}^{-1} \cong 4,0 \times 10^4 \text{cm}^{-1}.$$

Considerando apenas a ordem de grandeza, o máximo vetor de onda dos fônons criados ou destruídos, que podem ser medidos via espectroscopia Raman de primeira ordem é da ordem de 10^5cm^{-1} .

Já o vetor de onda do fônon pode assumir qualquer valor dentro da zona de Brillouin (espaço dos \vec{q}_s), desde que a relação de dispersão $\omega(q)$ seja satisfeita. O valor máximo é no contorno da zona de Brillouin, cuja magnitude é da ordem de $\frac{\pi}{a}$, a sendo o parâmetro da

rede. O valor típico de $\frac{\pi}{a}$ é da ordem de $3,0 \times 10^8 \text{cm}^{-1}$ e, portanto, pode-se concluir, com aproximações, que \vec{q}_j máximo é da ordem de 1000 vezes menor que o tamanho da zona de Brilloüin, ou seja, $\vec{q}_j \cong 0$. Essa regra implica que os fônons envolvidos neste processo de espalhamento estão todos situados no centro da zona de Brilloüin, no ponto $\Gamma(0, 0, 0)$, que é a origem do espaço recíproco \vec{q} .

A condição de conservação do momento em Raman de primeira ordem e a utilização de luz incidente na região do visível nos impõe esta restrição na observação de fônons apenas do centro da zona de Brilloüin, quando estamos trabalhando com sistemas cristalinos.

2.3 Teoria clássica do espalhamento Raman

Na descrição do efeito Raman, tanto um enfoque quântico quanto um enfoque clássico podem ser dados. No enfoque clássico parte-se da idéia de que o efeito Raman é explicável em termos da polarizabilidade atômica (α), que é a propriedade dos materiais responsável pelo rearranjo de suas cargas quando estes estão sob a ação de um campo elétrico (\vec{E}). A polarizabilidade está relacionada com a facilidade com que as nuvens eletrônicas se deformam sob a ação do campo elétrico. Nesta abordagem, nenhuma referência será feita aos estados virtuais intermediários nem à influência dos estados eletrônicos excitados sobre a polarizabilidade.

Ao incidirmos luz (ondas eletromagnéticas) sobre materiais que apresentam algum nível de polarizabilidade, a radiação incidente irá induzir um momento de dipolo (\vec{P}) devido ao deslocamento da nuvem eletrônica pela ação do campo elétrico (\vec{E}) em relação aos núcleos. O momento de dipolo induzido está relacionado com a polarizabilidade e com o campo elétrico por:

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (2.5)$$

onde α é o tensor polarizabilidade, geralmente função das coordenadas nucleares e, portanto, é afetada pelo movimento vibracional da molécula.

Na teoria clássica, considera-se um sistema onde a molécula pode vibrar livremente mas não rotacionar, de modo que a molécula é fixa no espaço na sua configuração de equilíbrio. Isso permite a expansão do tensor polarizabilidade em série de Taylor em termos das coordenadas normais de vibrações, ou seja,

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_j \alpha^j \cdot U_j + \sum_j \sum_{j'} \alpha^{jj'} \cdot U_j U_{j'} + \dots \quad (2.6)$$

sendo

$$\begin{cases} \alpha^j &= \left(\frac{\partial \alpha}{\partial U_j} \right)_{U_{j_0}=0} \\ \alpha^{jj'} &= \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial U_j \partial U_{j'}} \right)_{U_{j_0}, j'_0=0} \end{cases} \quad (2.7)$$

com α^j e $\alpha^{jj'}$ sendo as derivadas de primeira e segunda ordens, respectivamente, da polarizabilidade com respeito às coordenadas generalizadas U_j , que são as coordenadas normais de vibração da molécula de frequências ω_j , avaliadas nas posições de equilíbrio, conforme a expressão:

$$U_j = U_{0j} \cdot e^{i[(\vec{q}_j \cdot \vec{r}) \pm (\omega_j \cdot t)]} \quad (2.8)$$

O termo U_{0j} é a amplitude da coordenada normal e $\vec{q}_j \cdot \vec{r}$ é um fator de fase.

O plano de polarização é definido pelo plano de oscilação do campo elétrico. Em experimento de espalhamento de luz com radiação monocromática incidente, de frequência bem definida ω_i e vetor de onda \vec{k}_i o campo elétrico \vec{E}_i será descrito como:

$$\vec{E}_i = \vec{E}_{0i} \cdot e^{i[(\vec{k}_i \cdot \vec{r}) - (\omega_i \cdot t)]} \quad (2.9)$$

Então, esta onda polariza o meio, caracterizado por uma polarizabilidade α , que emite uma radiação espalhada \vec{E}_f dada por:

$$\vec{E}_f = \alpha \cdot \vec{E}_i \quad (2.10)$$

Substituindo as eq. 2.6, 2.7, 2.8 e 2.9 na eq. 2.10, desconsiderando os fatores de fase, tomando a expansão em Taylor só até o termo de primeira ordem e juntando as constantes, poderemos reescrever a eq. 2.10 como:

$$\vec{E}_f = \alpha_0 \cdot \vec{E}_{0i} \cdot e^{-i\omega_i t} + \sum_j \vec{E}_1 \cdot \left(\frac{\partial \alpha}{\partial U_j} \right)_{U_{j_0}=0} \cdot e^{-i(\omega_i \pm \omega_j) \cdot t} \quad (2.11)$$

com $\vec{E}_1 = \vec{E}_{0i} \cdot U_{0j}$.

Pode-se perceber que o primeiro termo da direita é um dipolo oscilante com frequência ω_i . Da teoria eletromagnética clássica enunciada por Hertz todo dipolo elétrico oscilante emite radiação com frequência igual à sua frequência de oscilação. Isso significa que os fótons espalhados correspondentes a este termo são os fótons responsáveis pelo aparecimento da linha central no espectro Raman, ou seja, o espalhamento elástico ou Rayleigh. O segundo termo da direita dá origem aos fótons espalhados com frequência $\omega_f = \omega_i \pm \omega_j$, correspondentes ao espalhamento Raman de primeira ordem. No espalhamento de luz por cristais, os fótons espalhados com frequência $\omega_f = \omega_i - \omega_j$ dão origem ao aparecimento das linhas Stokes ao passo que os fótons espalhados com frequência $\omega_f = \omega_i + \omega_j$ dão origem ao aparecimento das linhas anti-Stokes. Para que estes termos tenham contribuição é necessário que

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial U_j} \right)_{U_{j_0}=0} \neq 0. \quad (2.12)$$

Como comparação das intensidades dos fótons espalhados nestes três (3) processos, temos (aproximadamente) que para cada 10^{22} fótons incidentes, 10^6 fótons serão espalhados com mesma frequência (Rayleigh), dois (2) fótons serão espalhados com frequência menor que o incidente (Stokes) e dois (2) ou menos fótons serão espalhados com frequência maior que a incidente (anti-Stokes).

Como a polarizabilidade depende da conformação molecular e esta é alterada com os deslocamentos dos núcleos durante as vibrações, os espectros Raman vão apresentar bandas que são características dos grupos químicos que vibram, obedecendo a determinadas regras de simetria. Como exemplo, a Fig. 9 mostra o espectro Raman característico do CCl_4 [92].

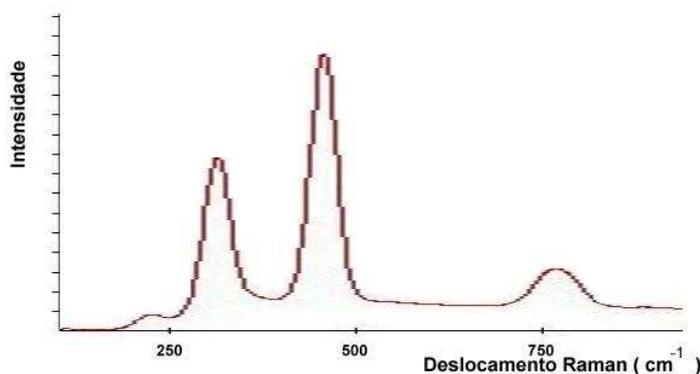


Figura 9: Espectro Raman do CCl_4 [92].

As principais limitações da teoria clássica é que não se aplica para rotações moleculares, já que não descreve frequências rotacionais discretas de moléculas e nem fornece

informação da relação da polarizabilidade com as propriedades do espalhamento molecular, em particular, com as frequências de transição e com a frequência da radiação incidente. Para tais dificuldades, uma descrição via mecânica quântica é necessária.

2.4 Efeito da temperatura sobre o espalhamento Raman

O estudo da variação do parâmetro termodinâmico temperatura (T) sobre o espalhamento Raman de primeira ordem contribui significativamente para o conhecimento da natureza do material estudado quando em condições extremas. A variação deste parâmetro provoca mudanças no espalhamento Raman. Um exemplo básico (ainda que em condições não-extremas) feito neste trabalho consiste na avaliação da estabilidade térmica de nanotubos de paredes simples de MoO_3 a partir dos espectros Raman coletados variando-se a temperatura da amostra.

De um modo geral, o aumento de temperatura provoca efeitos pronunciados nos espectros Raman de uma dada amostra. Tais variações tem sua origem na mudança do volume do sólido (expansão térmica) e conseqüente espaçamento inter-atômico, acarretando uma mudança na amplitude vibracional de cada átomo em torno da sua posição de equilíbrio.

Nos espectros Raman, na maioria das vezes, os efeitos mais visíveis quando T aumenta são:

I - Deslocamentos das linhas Raman na direção da linha central (Rayleigh).

II - Mudanças nas intensidades e larguras de linhas.

III - Mudanças no padrão vibracional do material se o mesmo sofrer mudança de fase estrutural, como conseqüência das mudanças nas regras de seleção.

A origem de mudanças em uma dada linha Raman de maneira diferenciada das demais, como por exemplo, o aumento da intensidade de uma linha relativa às demais pode ser devido ao caráter anarmônico [93] de alguns modos de vibração do material estudado.

2.5 Modos normais de vibração

Consideramos uma molécula com N átomos. O número de graus de liberdade desta molécula é igual ao número de coordenadas independentes necessário para descrever o movimento completo destes átomos, e é igual a $3N$. Dentre estes graus de liberdade, três (3) são relacionados à liberdade translacional, que corresponde a movimentos translacionais

da molécula em cada direção (x , y e z). A molécula pode também rotacionar em torno de um eixo. Logo, para moléculas lineares, que tem um eixo internuclear, dois (2) graus de liberdade corespondem à rotação em torno dos eixos perpendiculares ao eixo internuclear da mesma e, se a molécula não for linear, três (3) graus de liberdade correspondem à rotação da molécula em torno de cada um dos eixos (x , y e z). Todos os outros graus de liberdade são vibracionais. São estes graus de liberdade vibracionais que nos interessam no estudo do espalhamento Raman. No total, $3N - 5$ graus de liberdade vibracionais para moléculas lineares e $3N - 6$ graus de liberdade vibracionais para moléculas não-lineares.

2.5.1 Tipos de vibrações

Os modos vibracionais de uma molécula podem ser classificados como:

“Stretching” (ou estiramento) - São caracterizados como movimentos vibracionais de estiramento e relaxamento entre os átomos da molécula e possuem dois (2) tipos, como mostra a Fig. 10.

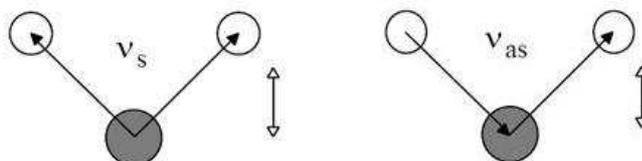


Figura 10: Modos de estiramento simétrico e anti-simétrico.

I- Modo simétrico (ν_s): os átomos extremos movimentam-se em fase no plano da molécula, encurtando e aumentando o tamanho das ligações.

II- Modo anti-simétrico (ν_{as}): os átomos extremos movimentam-se fora de fase no plano da molécula, encurtando uma ligação e aumentando a outra.

“Bending” (ou flexão) - São identificados como modificações vibracionais cuja direção é perpendicular à ligação entre os átomos. Neste caso, existem quatro (4) tipos, conforme ilustra a Fig. 11:

I- “Rocking” (ρ) (ou oscilação) - os átomos oscilam em fase no mesmo plano.

II- “Scissoring” (σ) (ou tesoura) - caracteriza-se como um movimento dos átomos na direção da mudança de ângulo, mantendo-se no plano.

III- “Wagging” (ω) (ou balanço) - os átomos movimentam-se em fase para fora do

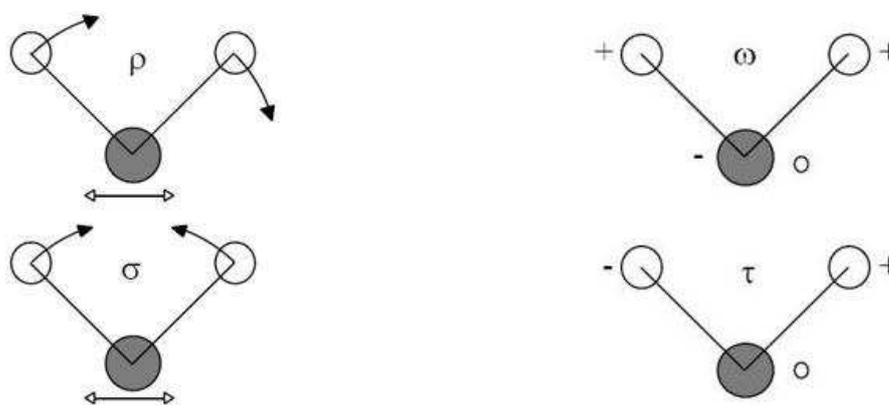


Figura 11: Modos de flexão do tipo “rocking” (ρ), “scissoring” (σ), “wagging” (ω) e “twisting” (τ).

plano molecular.

IV- “Twisting” (τ) (ou oscilação) - os átomos movimentam-se para fora do plano molecular, um para cada lado, alternadamente.

3 Procedimentos Experimentais

Neste capítulo é feito um relato dos procedimentos utilizados para a obtenção das amostras estudadas nesta Dissertação. É feito também uma descrição concisa dos equipamentos e procedimentos experimentais usados durante as medidas de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura.

3.1 Nanobastões de Trióxido de Molibdênio (MoO_3)

Os nanobastões de MoO_3 foram preparados no Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) por Luciana L. Vieira sob a Coordenação Científica do Prof. Oswaldo L. Alves. Os nanobastões foram preparados a partir do ácido molíbdico ($\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) previamente preparado em laboratório, de acordo com o procedimento descrito por Patzke e colaboradores [94]. Num procedimento padrão, adicionou-se 310 mg de ácido molíbdico, 0,7 mL de ácido acético glacial (Chemco, 99,7%) e 1,8 mL de água deionizada em um recipiente de Teflon com capacidade de 40 mL. Tal recipiente foi fechado e transferido para uma autoclave de aço-inox. A mesma foi aquecida a 180 °C durante 7 dias. O sólido azul foi separado por filtração em membrana hidrofílica (Millipore), lavado com água deionizada, etanol (Synth, P.A.), éter etílico (Vetec, P.A.) e seco à temperatura ambiente em linha de vácuo. Na Fig. 12 mostramos o aspecto macroscópico da amostra (painel(a)) e a microestrutura (painel (b)) das amostras obtidas. Com este procedimento, foi obtido um alto rendimento morfológico e os nanobastões foram sintetizados com diâmetro médio de 150 nm e comprimentos da ordem de microns ($3 - 8 \mu\text{m}$), como mostrado na imagem de microscopia eletrônica de varredura (Fig. 13) [3].

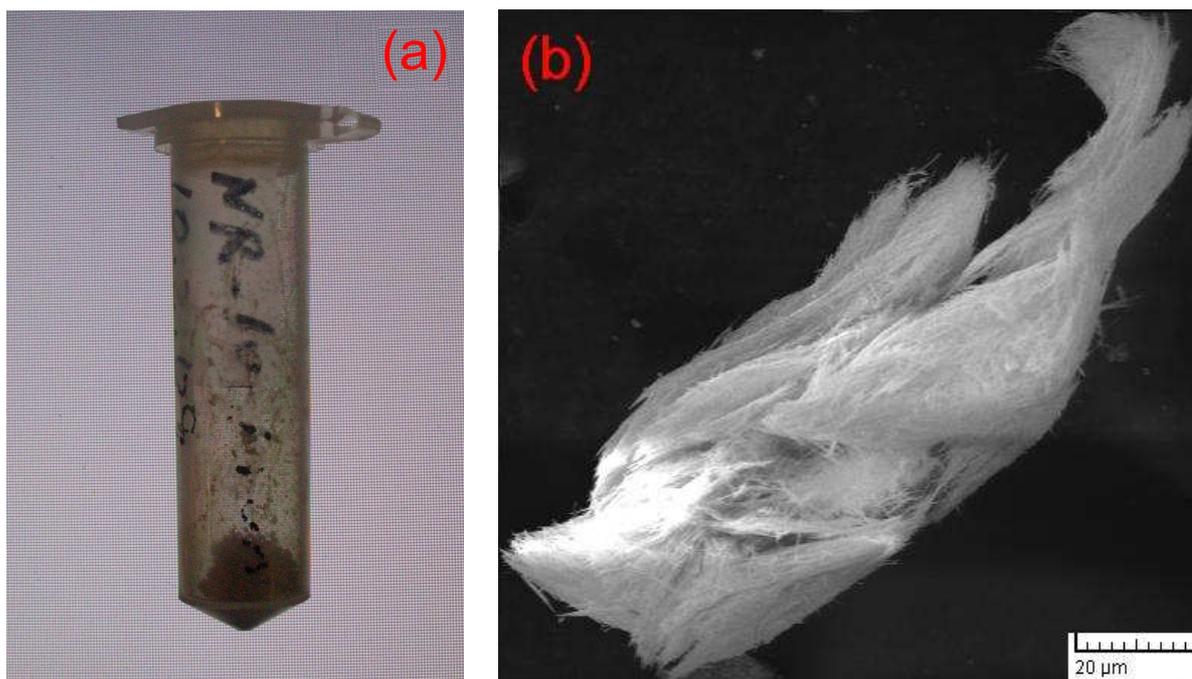


Figura 12: (a) Amostra de nanobastões de MoO_3 . (b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos nanobastões de MoO_3 em baixa magnificação.

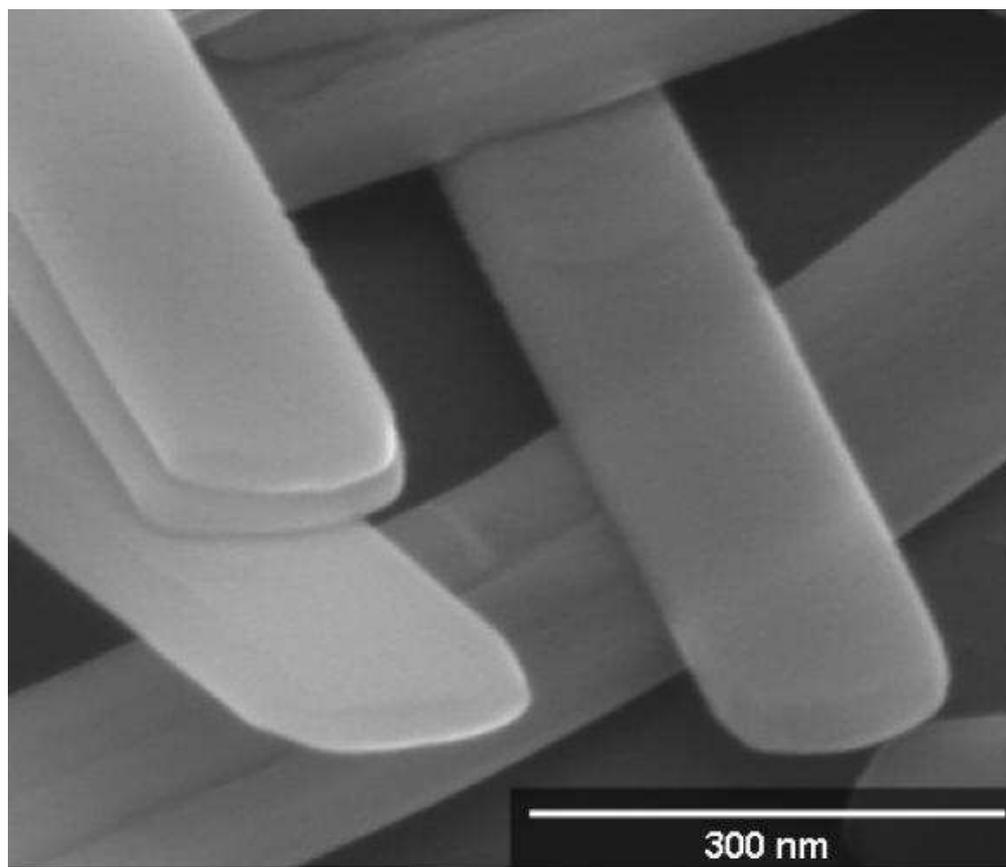


Figura 13: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos nanobastões de MoO_3 em alta magnificação [3].

3.2 Nanotubos de Trióxido de Molibdênio (MoO_3)

Os nanotubos de MoO_3 estudados neste trabalho foram preparados no grupo do Prof. Xun Wang do Department of Chemistry, da Tsinghua University, Beijing, China. O crescimento controlado dos nanotubos de uma única camada (SWNTs) de MoO_3 foi baseado em um método hidrotérmico assistido por tiol. Em um procedimento típico, 0,5 g do ácido molíbdico foram usados como precursor, misturados com 25 mL de água e 5 mL de dodecanethiol. Após agitado, a mistura foi colocada em uma autoclave, aquecida por 12h, e, em seguida, resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. O produto obtido foi separado gradualmente em duas fases. Após centrifugações e dispersões na fase líquida, a maioria do resíduo do tiolato foi removido, e a centrifugação por etapas com velocidade crescente removeu a maioria das impurezas de nanopartículas, permanecendo apenas nanotubos de camada única (SWNTs), com diâmetro médio de 6 nm e comprimento de dezenas de nanômetros, como mostra a imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) (Figura 14) [6].

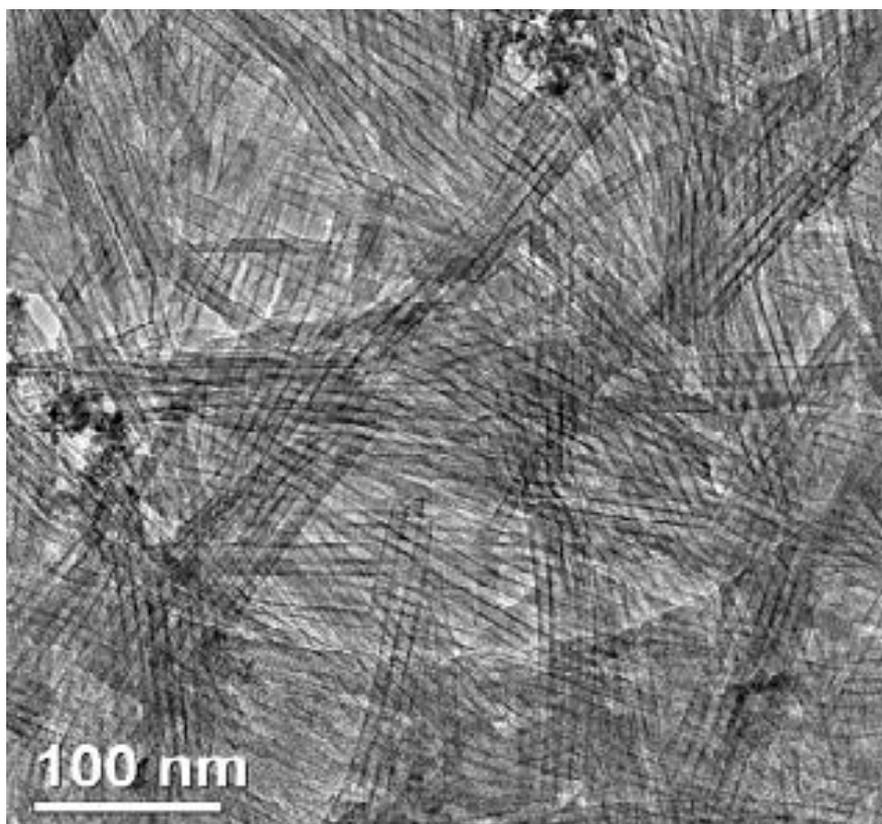


Figura 14: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dos nanotubos de MoO_3 [6].

Os nanotubos, mesmo em solução, agregaram-se facilmente em feixes (Figura 15(b))

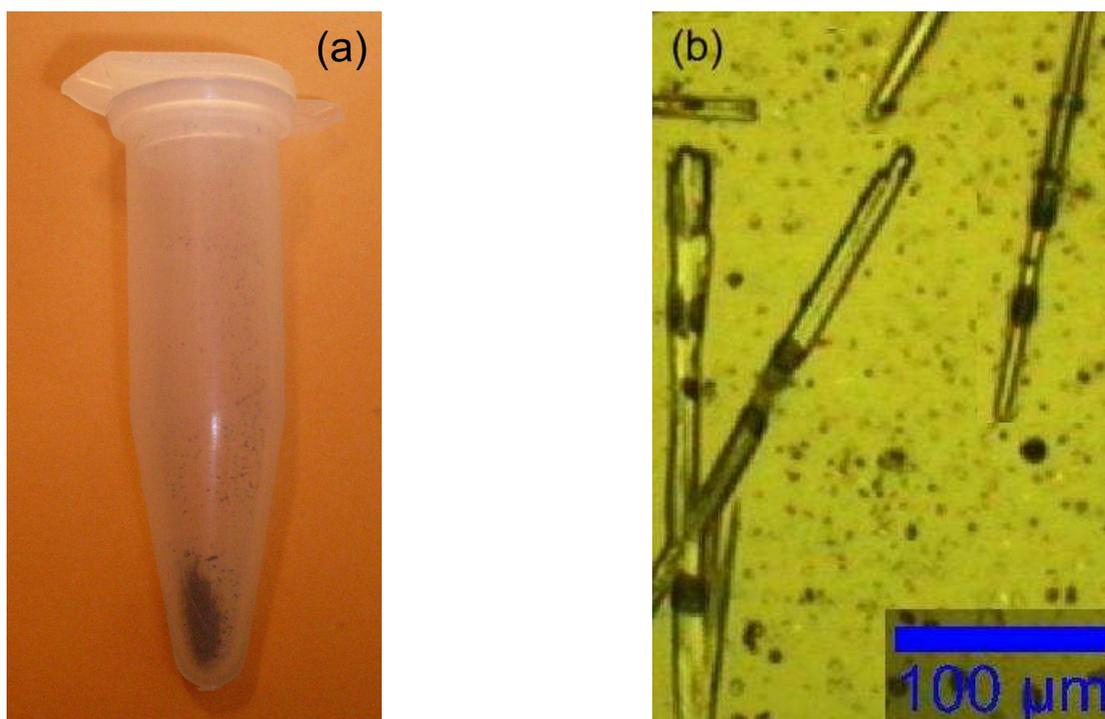


Figura 15: (a) Amostra de nanotubos de MoO_3 . (b) Imagem de feixes de nanotubos de MoO_3 vistos ao microscópio óptico.

por causa da elevada energia superficial introduzida pelo enrolamento das paredes. É possível separá-los uns dos outros por diluição e sonicação, o que aumenta sua versatilidade e possibilidades tanto para estudos básicos como para fabricação de dispositivos. Para as medidas de espectroscopia Raman, eles foram filtrados e a amostra foi isolada em um recipiente (Figura 15(a)).

3.3 Os experimentos de Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras foram mensurados em dois sistemas. Nos estudos dos nanotubos usamos medidas feitas no espectrômetro triplo T64000 da Jobin-Yvon (Figura 16) e no sistema de micro-Raman alpha300 da Witec (Figura 17). Todas as medidas nos nanobastões de MoO_3 foram realizadas no equipamento T64000. As medidas Raman deste trabalho foram realizadas usando geometria de retroespalhamento. Em ambos os sistemas, os dados obtidos eram arquivados em um computador acoplado ao sistema Raman e em seguida transferidos para uma estação de trabalho, onde foram analisados. Os espectros foram ajustados por deconvolução dos picos, onde foram utilizados a função Lorentziana+gaussiana. Isso permitiu extrair dados como posição e largura de linha das bandas Raman observadas para que fosse feita a interpretação dos dados.

3.3.1 O sistema T64000

Este sistema é composto por um espectrômetro triplo (Figura 16) acoplado a um sistema de micro-análise, um micro-computador e é equipado com detector CCD (Coupled Charge Device) refrigerado a nitrogênio líquido.



Figura 16: Espectrômetro T64000 da Jobin-Yvon acoplado ao sistema de micro-análise Raman.

Em todas as medidas foi usado a linha 514,5 nm de um LASER de argônio como excitação. A potência do feixe na saída do LASER variou de 80 a 550 mW , dependendo do sistema em estudo. Nas amostras estudadas, a região de interesse estava localizada entre 70 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} . A focalização do LASER nas amostras foi feita usando um microscópio Olympus BX40 equipado com uma lente objetiva de distância focal $f = 20,5\text{ mm}$ e abertura numérica (N. A.) de 0,35. Esta configuração permitiu focalizar o feixe do LASER sobre a superfície da amostra com precisão, tendo um diâmetro de “spot” de $1,8\text{ }\mu\text{m}$.

3.3.2 O Sistema alpha300 Witec

Os espectros Raman foram coletados utilizando-se um microscópio alpha300 da Witec que combina um espectrômetro com a técnica de microscopia confocal. A linha 532 nm de um LASER Nd-YAG foi usada como excitação dos espectros.



Figura 17: Sistema confocal Witec alpha300 usados nas medidas dos espectros Raman dos nanotubos de MoO_3 .

3.4 Tratamento térmico

Nas medidas em altas temperaturas foi utilizado um forno resistivo montado no laboratório pelo Prof. Alejandro P. Ayala. O forno (Figura 18) é refrigerado por água e possui controlador de tensão elétrica modelo HW4200 da Coel Controles Elétricos Ltda que, acoplado a um termopar tipo S (Platina/Rádio-Platina), permite um controle de temperatura com precisão de $\pm 0,5K$.

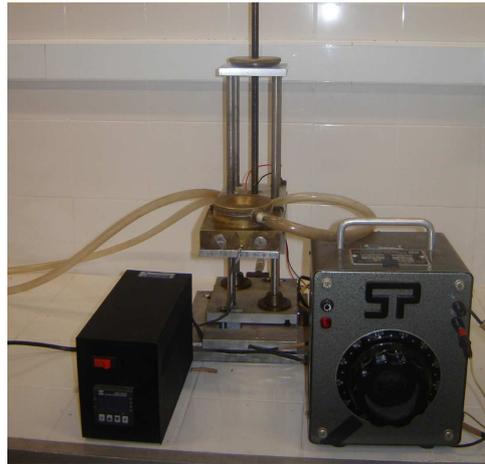


Figura 18: Forno resistivo usado para o tratamento térmico e medidas Raman *in situ* das amostras.

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias dos feixes de nanotubos e dos nanobastões de MoO_3 foram examinadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram feitas em um microscópio T-scan, da Vega Instruments (Figura 19), operando com voltagens entre 10 e 30 kV.



Figura 19: Microscópio Eletrônico de Varredura usado para o estudo da morfologia das amostras.

4 Nanobastões de MoO₃

Neste Capítulo serão apresentados os resultados dos estudos das propriedades vibracionais e estruturais dos nanobastões de MoO₃ em função da variação de temperatura. As mudanças observadas nos espectros são atribuídas a uma transição de morfologia envolvendo a fusão dos nanobastões em estruturas maiores, tipo “bulk”.

4.1 Teoria de Grupos para o α -MoO₃

Em condições normais de temperatura, pressão e atmosfera ambiente, o MoO₃ cristaliza-se na fase ortorrômbica, com grupo espacial D_{2h}¹⁶, e parâmetros de rede $a=13,822(1)$ Å, $b=3,695(4)$ Å e $c=3,952(2)$ Å. O número de moléculas por célula unitária é quatro (4). De acordo com a teoria de grupos, 45 modos ópticos são esperados no centro da zona de Brillouin, no ponto $\Gamma(0, 0, 0)$ para o grupo espacial D_{2h}¹⁶. A decomposição dos modos vibracionais nas representações irredutíveis do grupo D_{2h} é dada por $\Gamma = 8A_g + 8B_{1g} + 4B_{2g} + 4B_{3g} + 4A_u + 3B_{1u} + 7B_{2u} + 7B_{3u}$. Destes, 17 modos são infravermelho ativos (B_{1u}, B_{2u} e B_{3u}), 24 são Raman ativos (A_g, B_{1g}, B_{2g} e B_{3g}) e 4 são inativos (A_u).

4.2 Espectros Raman dos nanobastões de MoO₃

Inicialmente, faremos a identificação de fase dos nanobastões e, em seguida, apresentaremos os resultados dos nossos estudos. As medidas térmicas foram feitas em condições *in situ*, conforme descrição do Cap. 03.

4.2.1 Identificação da fase cristalina dos nanobastões de MoO₃

Os nanobastões de MoO₃ foram avaliados inicialmente quanto à fase cristalina em condições de T e P ambientes. O espectro Raman do material é mostrado na Fig. 20.

Muitos picos bem definidos aparecem entre 70 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} . Os nanobastões apresentam excelente cristalinidade, como se observa pelo formato (bem definido) das bandas na região dos modos da rede, abaixo de 200 cm^{-1} .

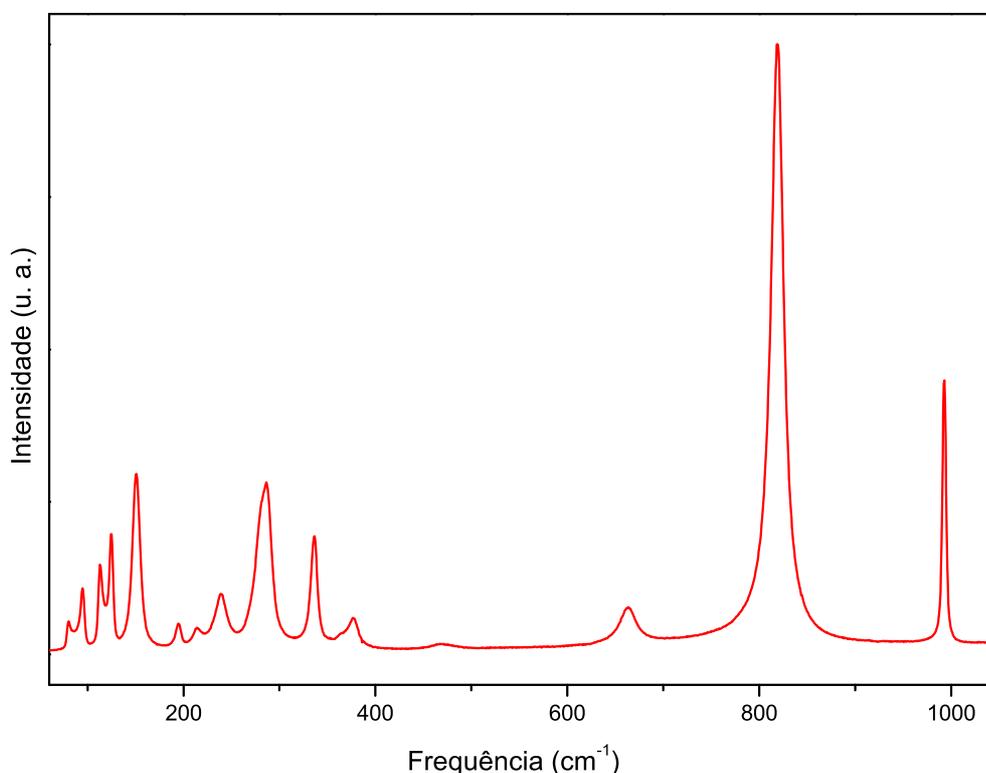


Figura 20: Espectro Raman de nanobastões de MoO₃ à temperatura e pressão ambientes.

Pela posição das bandas facilmente identificamos a fase dos nanobastões como sendo a ortorrômbica (α -MoO₃), pertencente ao grupo espacial $Pbnm$ (D_{2h}^{16}). O espectro Raman foi coletado em vários pontos da amostra e nenhuma mudança significativa foi observada, mostrando homogeneidade de fase nas amostras. Na Tabela 1 mostramos a identificação de cada um dos picos observados no espectro Raman da Fig. 20, de acordo com a literatura [95, 96].

De acordo com a literatura [97], existe uma relação direta entre as intensidades relativas das bandas Raman situadas em 282 cm^{-1} (B_{2g}) e 290 cm^{-1} (B_{3g}) e a estequiometria da amostra. Em um monocristal de MoO₃, a banda em 282 cm^{-1} (B_{2g}) é cerca de três vezes mais intensa que a banda em 290 cm^{-1} (B_{3g}) [98]. Para cristais com vacâncias de oxigênio, no entanto, a relação entre as intensidades destas bandas é alterada. Mestl e colaboradores [97] determinaram a relação entre a razão das intensidades deste par de bandas e a estequiometria estudando amostras de MoO₃ crescidas em diferentes condições de temperatura e atmosfera gasosa e utilizando as técnicas de absorção no Ultra-Violeta e espectroscopia Raman de maneira complementares.

Tabela 1: Identificação das bandas Raman dos nanobastões de MoO₃ baseada na fase ortorrômbica para o material bulk.

Pico Raman (cm^{-1})		Classificação
83	A _g	Modo translacional da rede - T _a
97	B _{1g}	Modo translacional da rede - T _a
116	B _{2g}	Modo translacional da rede - T _c
127	B _{3g}	Modo translacional da rede - T _c
155	A _g , B _{1g}	Modo translacional da rede - T _b
196	B _{2g}	τ (Mo = O = Mo) - twist
218	A _g	Modo libracional - R _b
243	B _{3g}	τ (Mo = O = Mo) - twist
282	B _{2g}	δ (Mo = O = Mo) - wagging
290	B _{3g}	δ (Mo = O = Mo) - wagging
338	A _g , B _{1g}	δ (Mo - O - Mo) - bend
365	A _{1g}	δ (Mo - O - Mo) - scissor
375	B _{1g}	δ (Mo - O - Mo) - scissor
460	A _g , B _{1g}	ν_{as} (Mo - O ₍₃₎) - stretch and bend
665	B _{2g} , B _{3g}	ν_{as} (Mo - O ₍₃₎) - stretch
819	A _g	ν_{as} (Mo - O - Mo) - stretch
994	A _g	ν_{as} (Mo = O) - stretch

A polarização destas bandas é paralela ao mesmo eixo (*c*), mas, por possuírem diferentes simetrias (B_{2g} *versus* B_{3g}), a razão entre as intensidades destas bandas reflete mudanças na simetria devido às distorções na rede, ao longo do eixo-*c*, introduzidas por vacâncias de oxigênio. Esta razão de intensidades foi usada em um trabalho recente para determinar a localização das concentrações de vacâncias de oxigênio em nonolâminas de MoO₃ [73]. Pelos dados Raman, comparando as intensidades relativas entre este par de bandas na amostra de nanobastões de MoO₃ aqui estudadas ($I_{283}/I_{290} = 0,91$), avaliamos a estequiometria dos nanobastões em condições de temperatura ambiente como sendo em torno de MoO_{2,94}.

4.2.2 Estabilidade térmica dos nanobastões de MoO₃

Realizamos medidas de espectroscopia Raman em condições *in situ* nos nanobastões de MoO₃ em função da temperatura, à pressão ambiente. A temperatura na amostra foi variada de 20 °C a 650 °C. Os espectros Raman medidos estão mostrados na Fig. 21 e estão normalizados em relação à banda de maior intensidade, localizada em 819 cm^{-1} . Observando os dados Raman percebemos que os nanobastões de MoO₃ não experimentam qualquer transição de fase estrutural neste intervalo de temperatura. Este resultado concorda com estudos anteriores onde a fase ortorrômbica é estável, nas condições medidas neste trabalho, para diversas morfologias avaliadas [67, 78, 99]. A única exceção foi

observada para a morfologia de nanotubos de MoO₃ de uma única camada, como veremos no próximo capítulo [84].

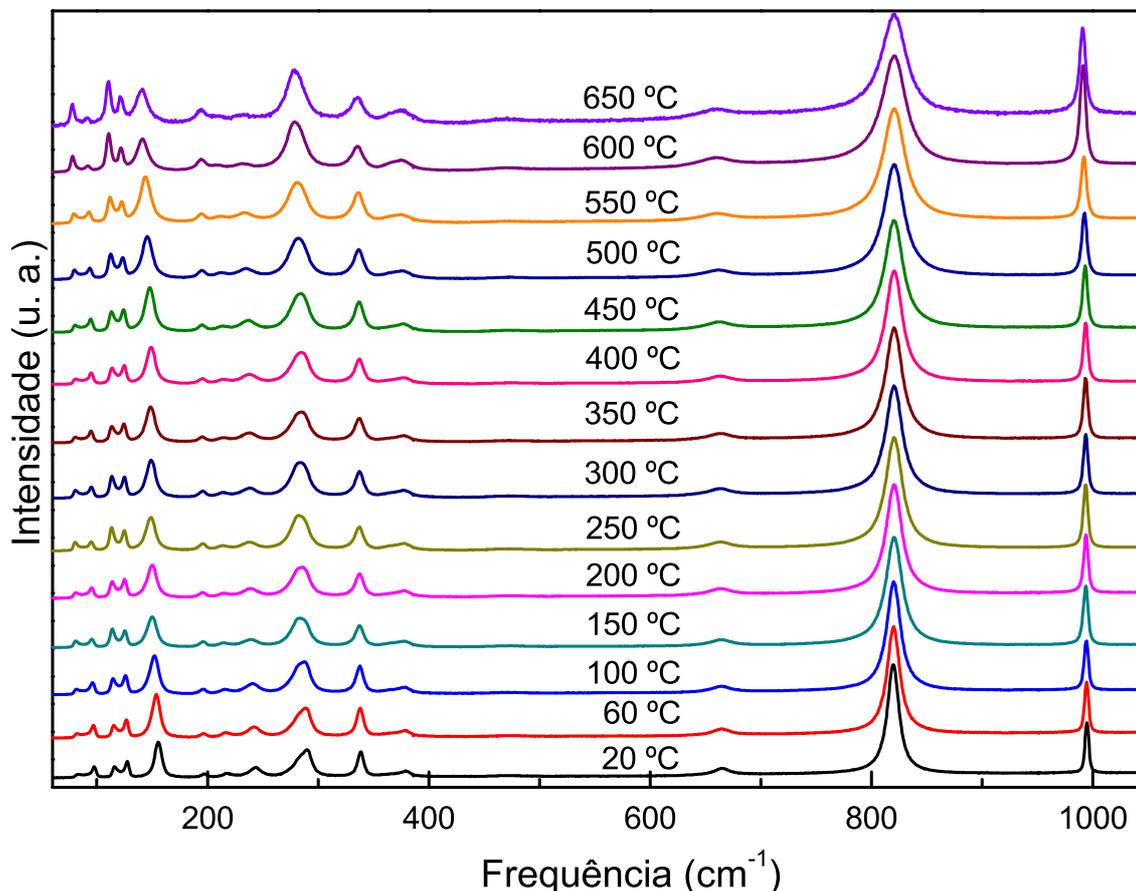


Figura 21: Espectros Raman em condições *in situ* dos nanobastões de MoO₃ em função da temperatura.

Na Fig. 22 é feita uma comparação entre os espectros medidos em 20 °C e 650 °C, respectivamente. Observamos que no espectro Raman medido em 650 °C algumas bandas apresentam um alargamento e um “red-shift” (deslocamento para baixas frequências) acentuados, em comparação com o espectro medido em 20 °C. Estas mudanças podem ser originadas do aumento de temperatura, como discutido no Cap. 02. Observamos também um aumento da relação sinal/ruído no espectro medido em 650 °C, consequência da aproximação da temperatura de fusão da amostra, que é de 795 °C.

As bandas **A**, **B** e **C** marcadas no gráfico da Fig. 22 são as que apresentam maior variação de amplitude relativa às demais. Este aumento de intensidade pode estar relacionado com mudanças tanto na estequiometria (discutido anteriormente) como no tamanho dos cristais [97]. À temperatura ambiente, estas bandas estão localizadas em 84 cm^{-1} , 116 cm^{-1} e 283 cm^{-1} , respectivamente. Voltaremos a discutir estas mudanças adiante.

A banda relacionada com movimentos das cadeias rígidas de MoO₄ ao longo da direção “b”, marcada com **D** no gráfico da Fig. 22 e localizada em 155 cm⁻¹ à temperatura ambiente, é a que apresenta um “red-shift” mais acentuado. Enquanto que a maioria das outras bandas Raman experimentam um “red-shift” variando de 3-6 cm⁻¹, esta banda sofre um “red-shift” de 14 cm⁻¹ no intervalo de temperatura avaliado neste trabalho. Este comportamento, de acordo com trabalho teórico de Py e Maschke [100], está relacionado com uma menor interação entre camadas paralelas de MoO₃ à medida que a temperatura aumenta.

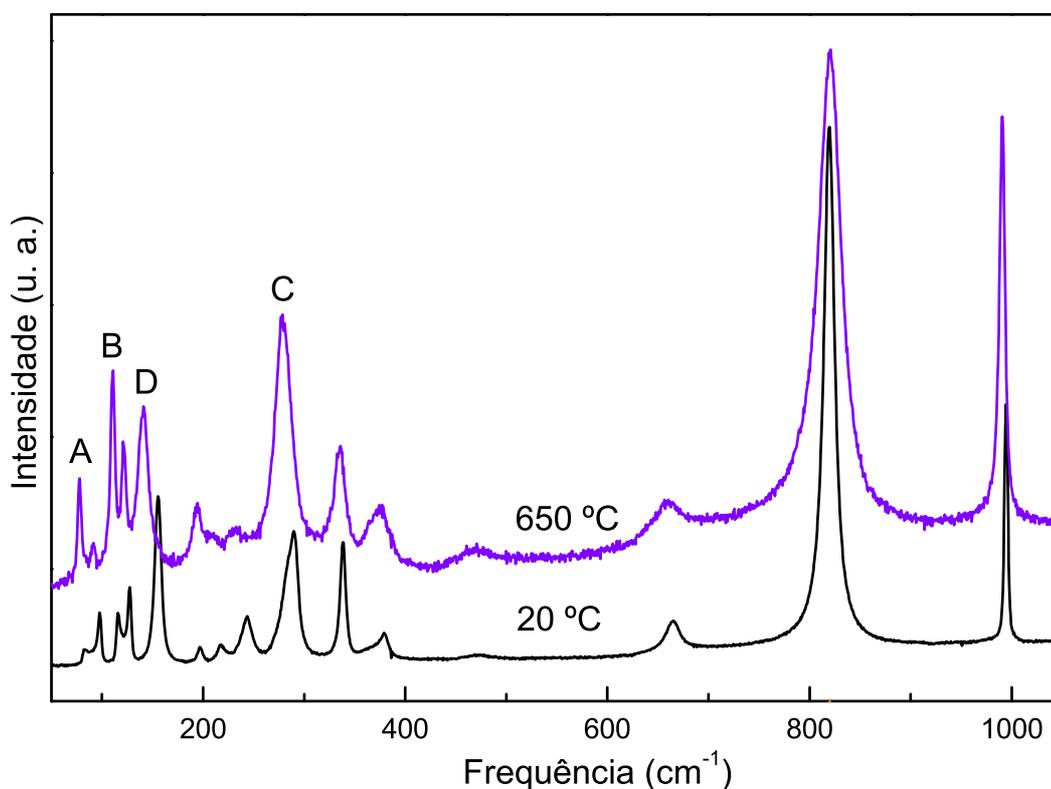


Figura 22: Espectros Raman em condições *in situ* dos nanobastões de MoO₃ nas temperaturas de 20 °C e 650 °C.

4.2.2.1 Frequência vs. Temperatura

Analisamos o comportamento da frequência de cada uma das bandas Raman observadas em função da temperatura na amostra. De acordo com literatura [101, 102], a dependência da frequência de cada banda Raman com a temperatura pode ser atribuída a termos anarmônicos da energia potencial vibracional. Os principais termos desta anarmonicidade são contribuições de terceira e quarta ordens relativas ao decaimento de um fônon óptico em dois ou três fônons acústicos, respectivamente. Neste modelo, a dependência de ω com a temperatura é dada por:

$$\omega = \omega_0 + A \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + B \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] \quad (4.1)$$

sendo $x = \frac{\omega_0 \hbar}{2k_B T}$, $y = \frac{\omega_0 \hbar}{3k_B T}$, e, A e B, constantes de anarmonicidade. k_B representa a constante de Boltzmann e \hbar , a constante de Planck dividida por 2π .

No entanto, mesmo considerando este efeito anarmônico, em que as bandas aumentam a frequência de acordo com a eq. 4.1 [101], espera-se que a dependência da frequência com T atinja uma certa linearidade, com o aumento de T.

Nos gráficos (a) e (b) da Fig. 23 estão apresentados tanto o espectro Raman na região de frequências variando de 80 cm^{-1} a 160 cm^{-1} como também o comportamento da frequência de cada banda Raman com a temperatura. Para facilitar a discussão dos resultados, enumeramos as bandas Raman pela ordem crescente da posição do pico Raman, de acordo com a Tabela 1.

Apesar de os nanobastões não experimentarem transição de fase na região de temperatura analisada neste trabalho, observamos que as bandas Raman, para regiões distintas de temperatura, assumem comportamentos diferenciados, como mostrado nos gráficos da Fig. 23. Pelos dados da Fig. 23 (b), observamos que seria inadequado descrever a variação da frequência de cada banda Raman em todo o intervalo de temperatura utilizando unicamente variação das constantes anarmônicas da eq. 4.1, visto o padrão de variação que as bandas Raman experimentam. Isso é claramente observado para a banda situada, à temperatura ambiente, em 155 cm^{-1} , marcada com segmentos de reta, no gráfico. A frequência desta banda diminui praticamente de forma linear com a temperatura até cerca de $150 \text{ }^\circ\text{C}$; atinge um patamar quase sem nenhuma variação de frequência até cerca de $350 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$; e depois volta a diminuir a frequência de forma linear com T. Tomamos o padrão de comportamento desta banda Raman (que é comum às demais) como referência para analisarmos o comportamento da frequência das bandas Raman em termos destes três intervalos de T. A primeira região variando de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, a segunda região variando de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ e a terceira região variando de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Para cada região de temperatura, analisamos o comportamento da frequência de cada banda Raman fazendo um ajuste linear da frequência com a temperatura, de acordo com a expressão $\omega = \omega_0 + \alpha T$.

Fizemos o ajuste linear (Fig. 23 (b)) e os valores das constante de ajuste linear ω_0 e α para cada banda Raman em cada região de temperatura estão listados na Tabela 2. Pelos dados dos ajustes lineares para esta região de frequência, observamos que os coeficientes α são negativos para todas as cinco bandas Raman observadas e em todas as regiões de

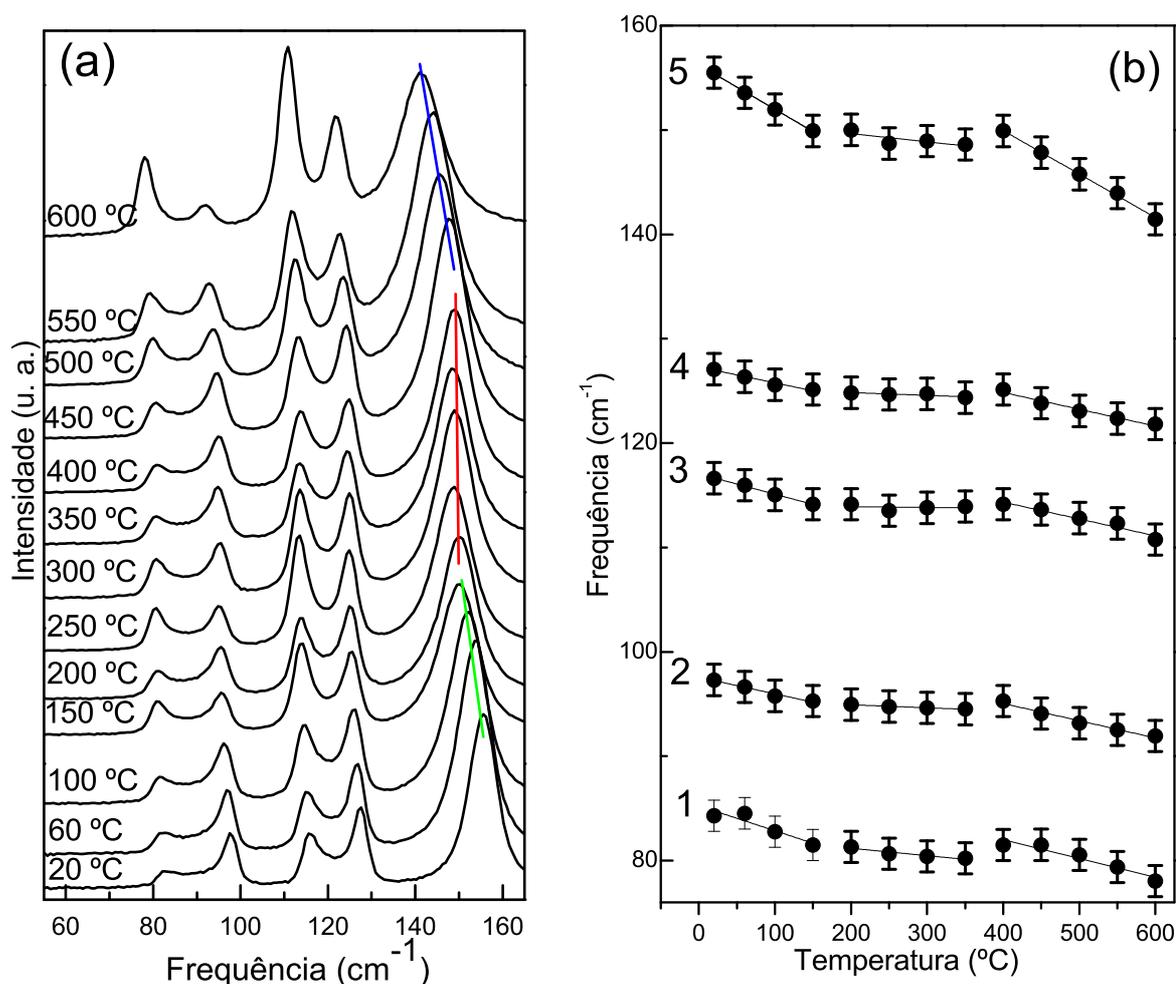


Figura 23: (a) Comportamento das bandas Raman dos nanobastões de MoO₃ situadas entre 80 cm^{-1} e 160 cm^{-1} com a temperatura. (b) Ajuste da frequência das bandas Raman para esta região de frequência em cada região de temperatura.

temperatura. Na primeira e terceira regiões de temperatura, estes coeficientes possuem valores bastante semelhantes. Já na segunda região ele é próximo a 0 (zero) para todas as bandas Raman.

Tabela 2: Coeficientes de ajuste linear α para as bandas Raman dos nanobastões de MoO₃ situadas entre 80 cm^{-1} e 160 cm^{-1} para as três regiões de temperatura analisadas.

Pico Raman	Região 01		Região 02		Região 03	
	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$)	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$)	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$)
01	85,2	-0,02	82,6	0	89,2	-0,02
02	97,5	-0,01	95,5	0	101,6	-0,02
03	117	-0,02	114	0	120,8	-0,02
04	127,3	-0,02	125,4	0	131,3	-0,02
05	156,2	-0,04	151,2	0	166,6	-0,04

Nos gráficos (a) e (b) da Fig. 24 estão apresentados novamente o espectro Raman e o comportamento da frequência de cada banda Raman com a temperatura, na região de frequências variando de 180 cm^{-1} a 260 cm^{-1} . Os valores das constante de ajuste linear ω_0 e α para cada banda Raman em cada região de temperatura estão listados na Tabela 3. Novamente, os coeficientes α são negativos para todas as três bandas Raman observadas e em todas as regiões de temperatura. Repetindo o comportamento das bandas anteriores, o parâmetro α é também semelhante para a primeira e terceira regiões de temperatura e próximo a 0 (zero) na segunda região para todas as bandas Raman.

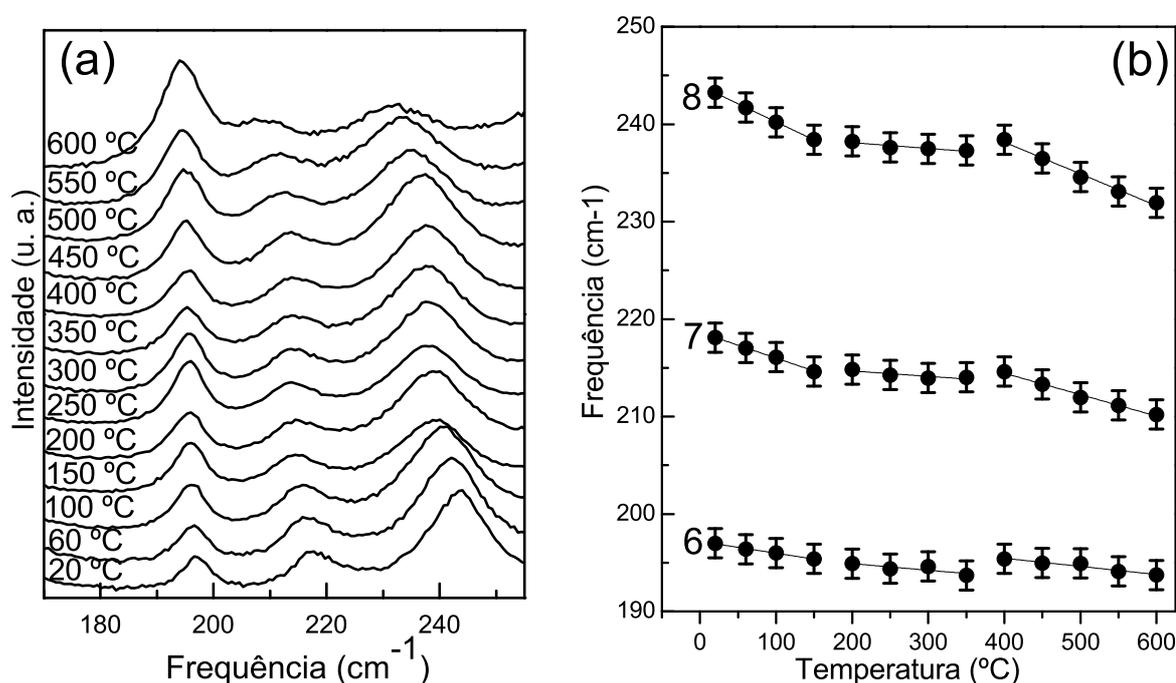


Figura 24: (a) Comportamento das bandas Raman dos nanobastões de MoO₃ situadas entre 180 cm^{-1} e 260 cm^{-1} com a temperatura. (b) Ajuste da frequência das bandas Raman para esta região de frequência em cada região de temperatura.

Tabela 3: Coeficientes de ajuste linear α para as bandas Raman dos nanobastões de MoO₃ situadas entre 180 cm^{-1} e 260 cm^{-1} para as três regiões de temperatura analisadas.

Pico Raman	Região 01		Região 02		Região 03	
	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$)	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$)	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$)
06	197,2	-0,01	196,2	0	198,8	0
07	218,6	-0,03	215,8	0	223,2	-0,02
08	243,9	-0,04	239,3	0	251,2	-0,03

O espectro Raman e o comportamento da frequência de cada banda Raman para a região de frequências variando de 270 cm^{-1} e 400 cm^{-1} estão mostrados na Fig. 25 (a-b). Os valores de ω_0 e α para cada banda Raman em cada região de temperatura estão listados

na Tabela 4. Nesta região de frequência, os coeficientes de ajuste linear das bandas 09 a 11 seguem o padrão de comportamento descrito anteriormente. Já os coeficientes de ajuste linear das bandas 12 e 13 apresentam pequenas flutuações de comportamento, mas, sem grandes mudanças. Estas flutuações devem-se à baixa intensidade e resolução destes modos, que afeta a qualidade dos ajustes dos picos do espectro durante a deconvolução.

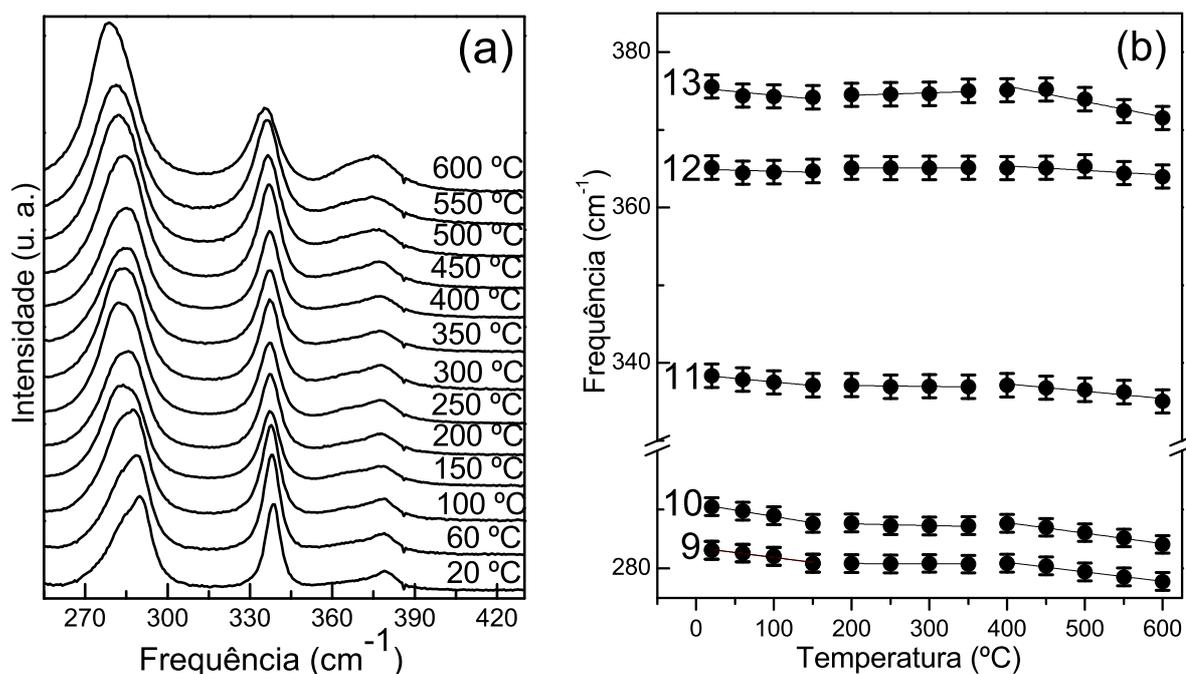


Figura 25: (a) Comportamento das bandas Raman dos nanobastões de MoO₃ situadas entre 275 cm^{-1} e 395 cm^{-1} com a temperatura. (b) Ajuste da frequência das bandas Raman para esta região de frequência em cada região de temperatura.

Tabela 4: Coeficientes de ajuste linear α para as bandas Raman dos nanobastões de MoO₃ situadas entre 275 cm^{-1} e 395 cm^{-1} para as três regiões de temperatura analisadas.

Pico Raman	Região 01		Região 02		Região 03	
	ω_0 (cm^{-1})	α ($cm^{-1}/^{\circ}C$)	ω_0 (cm^{-1})	α ($cm^{-1}/^{\circ}C$)	ω_0 (cm^{-1})	α ($cm^{-1}/^{\circ}C$)
09	283,5	-0,02	281	0	287,5	-0,02
10	291	-0,02	288,1	0	294,9	-0,02
11	338,5	0	337,3	0	341	0
12	364,9	0	365	0	367,7	0
13	375,4	0	373,8	0	383,6	-0,01

Os dados de ajuste linear da banda Raman localizada em 460 cm^{-1} à temperatura ambiente não foram utilizados em nossa análise devido à baixa intensidade desta banda. As últimas três bandas no espectro dos nanobastões estão situadas entre 650 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} . O espectro Raman e o comportamento da frequência de cada banda Raman para esta região de frequências estão mostrados na Fig. 26 (a-b). Os valores das constante de

ajuste linear ω_0 e α para cada banda Raman em cada região de temperatura estão listados na Tabela 5. Nesta região de frequência, os coeficientes de ajuste linear das bandas 14 e 16 seguem o padrão de comportamento descrito anteriormente.

Os coeficientes de ajuste linear da banda 15, que representa a banda mais intensa no espectro dos nanobastões de MoO₃, apresentam comportamento único em relação às demais bandas. A frequência desta banda sofreu um leve “blue-shift” no intervalo de temperatura aqui avaliado. Este “blue-shift” associado a esta banda Raman também já foi observado em trabalhos anteriores para o MoO₃ bulk [49, 99].

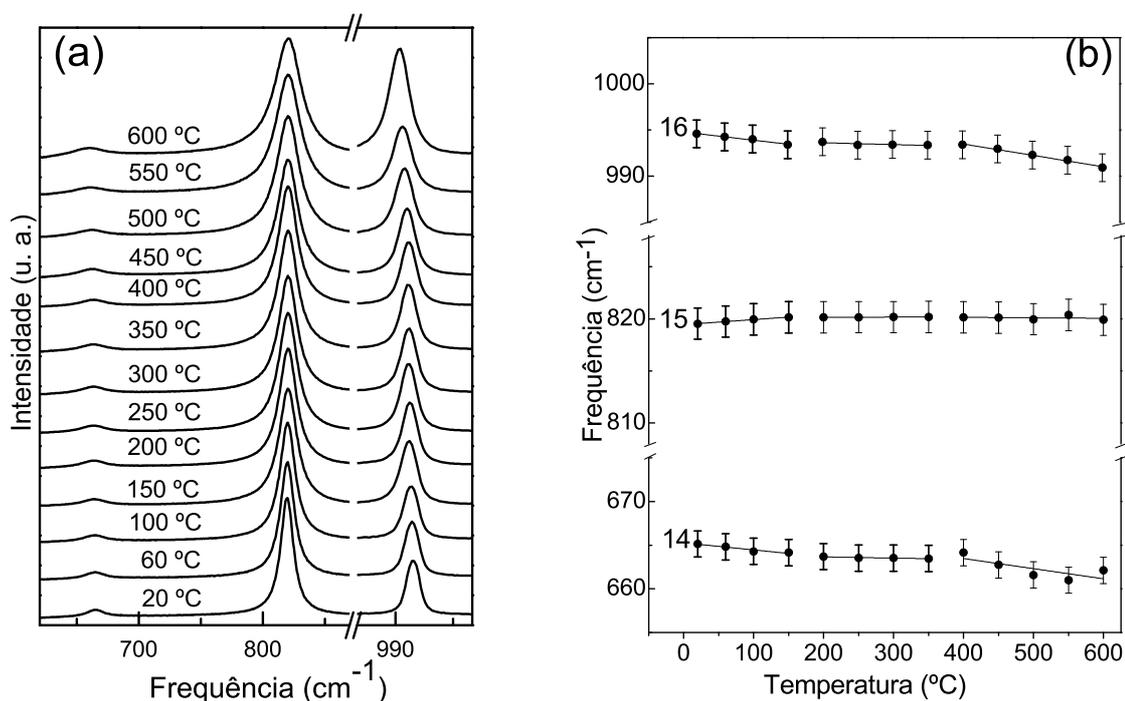


Figura 26: (a) Comportamento das bandas Raman dos nanobastões de MoO₃ situadas entre 620 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} com a temperatura. (b) Ajuste da frequência das bandas Raman para esta região de frequência em cada região de temperatura.

Tabela 5: Coeficientes de ajuste linear α para as bandas Raman dos nanobastões de MoO₃ situadas entre 640 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} para as três regiões de temperatura analisadas.

Pico Raman	Região 01		Região 02		Região 03	
	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$)	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$)	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$)
14	665,3	-0,01	663,9	0	668,1	0
15	819,4	0	820	0	820,3	0
16	994,8	-0,01	994	0	998,4	-0,01

4.2.2.2 Largura de linha vs. Temperatura

Analizamos também o comportamento da largura de linha das bandas mais intensas do espectro Raman dos nanobastões de MoO₃ em função da temperatura. A dependência da largura de linha de cada banda Raman com a temperatura também é atribuída a efeitos anarmônicos [101, 102]. O comportamento de Γ vs. T é descrito como:

$$\Gamma = C \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + D \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] \quad (4.2)$$

sendo $x = \frac{\omega_0 \hbar}{2k_B T}$, $y = \frac{\omega_0 \hbar}{3k_B T}$, e, C e D, constantes anarmônicas. k_B representa a constante de Boltzmann e \hbar , a constante de Planck dividida por 2π .

Mesmo considerando este efeito, em que as bandas aumentam a largura de linha de acordo com a equação 4.2 [101], espera-se que a largura de linha das bandas, após uma região de temperatura em que ocorre um aumento exponencial, atinja um regime de aumento linear com T.

Nas Fig. 27 (a-f) mostramos os gráficos para a largura de linha das bandas mais intensas do espectro dos nanobastões de MoO₃. Os valores de frequência à temperatura ambiente estão mostrados nos gráficos. Similar ao comportamento de frequência, a dependência da largura de linha com a temperatura das bandas Raman não pode ser descrita pela equação 4.2. Quando observamos o comportamento de alguns modos, notamos que a largura de linha apresenta três regiões de comportamento em função da temperatura, de forma similar à frequência de cada banda Raman.

Na primeira região, da temperatura ambiente até 150 °C, as larguras de linhas das bandas apresentam um comportamento semelhante, com um aumento exponencial da largura de linha com a temperatura, como esperado. Na segunda região, de 200 °C a 350 °C, a largura de linha das bandas Raman permanecem praticamente constante, indicando um comportamento harmônico do material. No entanto, quando observamos a primeira e segunda regiões juntas percebemos que existe uma descontinuidade por volta de 150 °C, com todas as larguras de linha mostradas tornando-se praticamente constantes a partir desta temperatura até cerca de 300 °C.

Entre 400 °C e 600 °C, o comportamento geral é de tendência de aumento do valor da largura de linha, ou seja, $\Delta\Gamma/\Delta T > 0$. A partir de 350 °C, algumas das bandas Raman mostradas apresentam uma diminuição da largura de linha com a temperatura, até cerca de 450 °C. Entre 450 °C e 600 °C, a largura de linha das bandas Raman avaliadas tem novamente um crescimento com a temperatura.

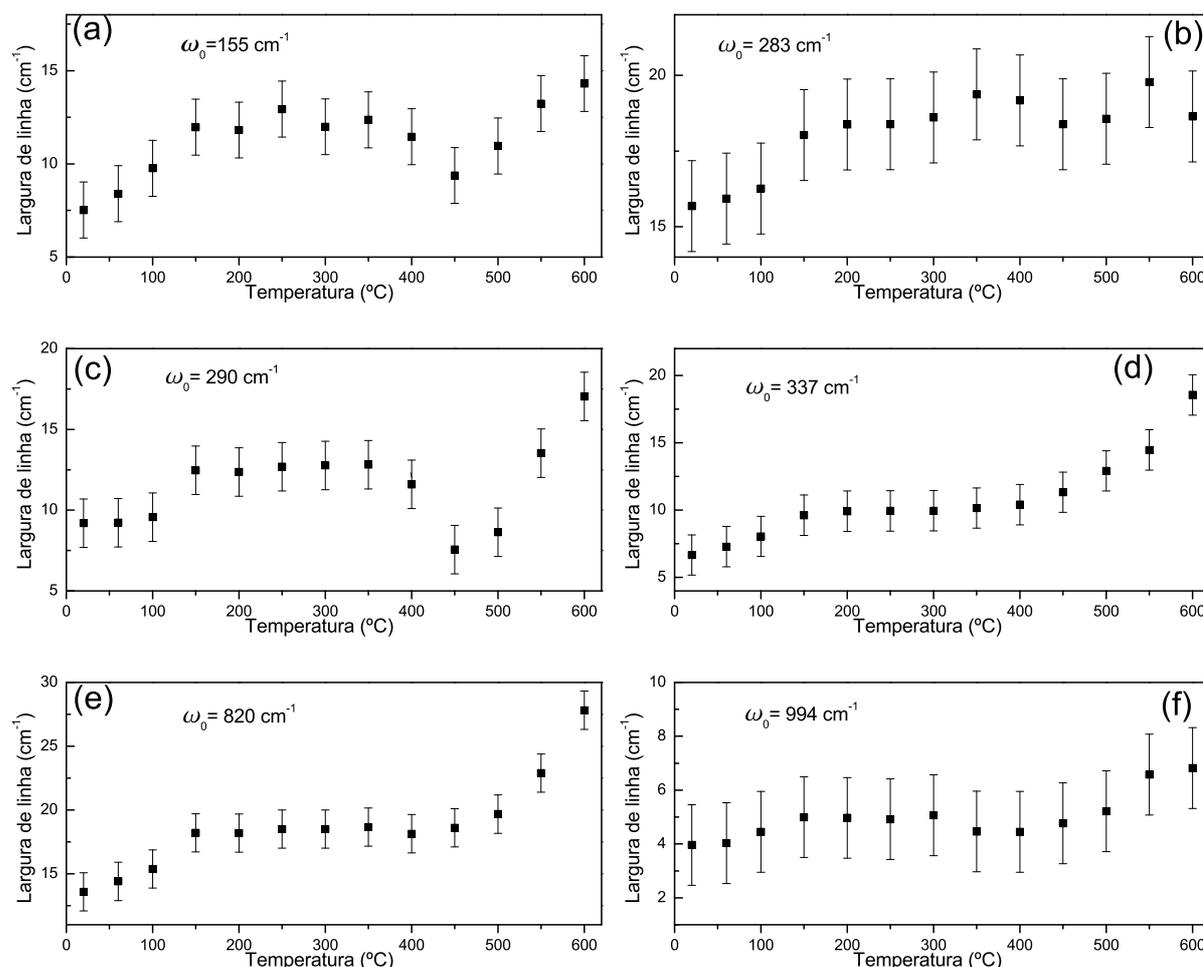


Figura 27: Comportamento da largura de linha das bandas Raman mais intensas dos nanobastões de MoO₃.

A diminuição da largura de linha de algumas das bandas Raman entre 300 °C e 450 °C juntamente com os comportamentos no início e no final do tratamento térmico, separados por uma estabilização da largura de linha para amostras tratadas em temperatura intermediárias, combinado com os dados de frequência das bandas Raman mostrados anteriormente, nos levou a acreditar que algum tipo de transformação morfológica poderia está ocorrendo com os nanobastões de MoO₃ em função da temperatura de tratamento térmico. Foi registrado por Vieira *et al.* [3] que a curva de DTA da amostra de nanobastões de MoO₃ apresentou eventos entre a temperatura ambiente e a temperatura de fusão, em 795 °C. Estas curvas estão mostradas na Fig. 28.

A curva de DTA mostrada na Fig. 28 apresenta as três regiões de comportamento observadas para a frequência e a largura de linha dos picos Raman, entre 20 °C e 600 °C. Entre 50 °C e 200 °C, a curva de DTA tem uma inclinação praticamente constante. De 200 °C até cerca de 350~400 °C, a curva apresenta um comportamento de diminuição da

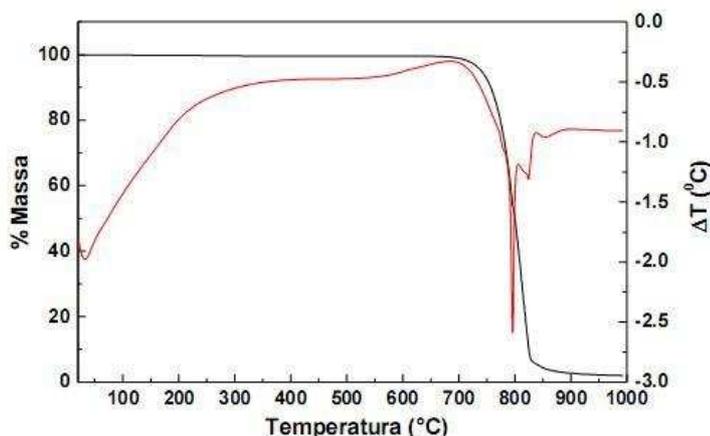


Figura 28: TG (curva preta) e DTA (curva vermelha) dos nanobastões de MoO₃. [3]

inclinação e a partir desta temperatura até 600 °C permanece praticamente constante. Os eventos térmicos concordam com os dados Raman (frequência e largura de linha).

Visando confirmar os resultados discutidos e as mudanças de morfologia realizamos experimentos de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas amostras tratadas em diferentes temperaturas.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em nanobastões de MoO₃ termicamente tratados

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) feitas nas amostras de nanobastões de MoO₃ ajudaram a esclarecer o tipo de transformação morfológica que os nanobastões sofreram durante o tratamento térmico.

Nas Fig. 29 e 30 mostramos as imagens de MEV realizadas nas amostras tratadas em diferentes temperaturas. Pela imagem da Fig. 29 (a), feita em nanobastões não tratados termicamente, observamos que a maioria dos nanobastões encontram-se aleatoriamente posicionados. Alguns grupos de bastões encontram-se lateralmente posicionados, formando feixes. No entanto, mesmo nestes feixes é possível distinguir, razoavelmente bem, o contorno individual de cada nanobastão.

Para as amostras submetidas a tratamento térmico em temperatura de 150 °C (Fig. 29 (b)), observamos que os nanobastões lateralmente posicionados, iniciaram um processo de coalescência, de tal forma que começam a perder o caráter unidimensional para formarem estruturas de lâminas. O contorno individual de cada nanobastão ainda é parcialmente perceptível, o que indica que o processo de coalescência ainda está iniciando.

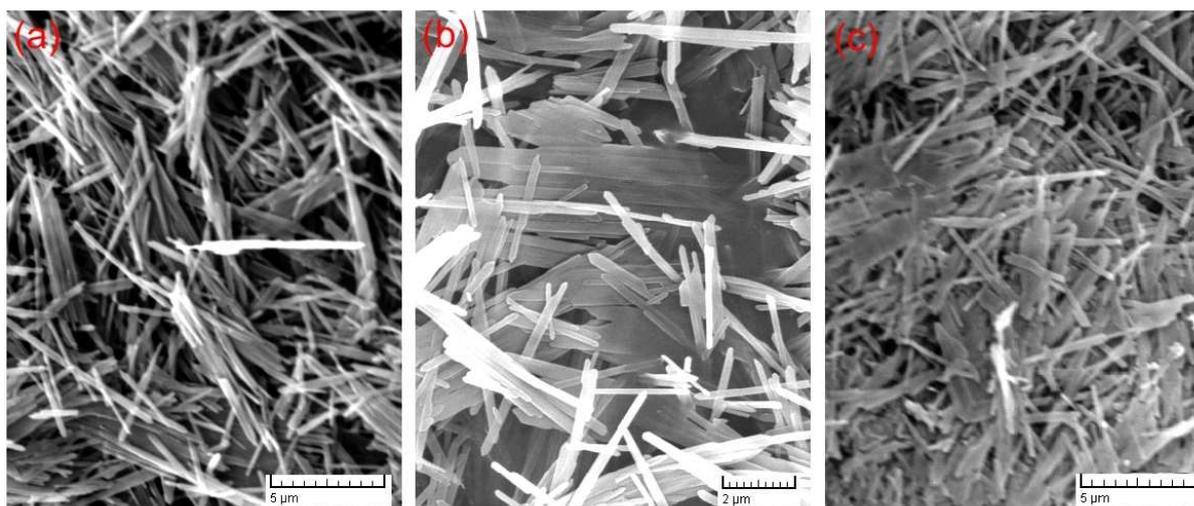


Figura 29: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanobastões de MoO_3 tratados em diferentes temperaturas: (a) $T=25\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $T=150\text{ }^\circ\text{C}$ e (c) $T=350\text{ }^\circ\text{C}$.

Na imagem dos nanobastões tratados em $350\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 29 (c)), observamos a coexistência de nanobastões isolados e lâminas formadas pelo processo de coalescência.

Na Fig. 30, mostramos três imagens realizadas nas amostras tratadas em $550\text{ }^\circ\text{C}$. Pelas imagens observamos tanto a superposição de lâminas quanto a coalescência entre lâminas. Observamos também que, nas lâminas formadas, não é mais possível a distinção dos contornos individuais dos nanobastões. A esta temperatura, apesar da coexistência de morfologias, observamos que a morfologia de lâminas já é dominante sobre a morfologia de nanobastões individuais.

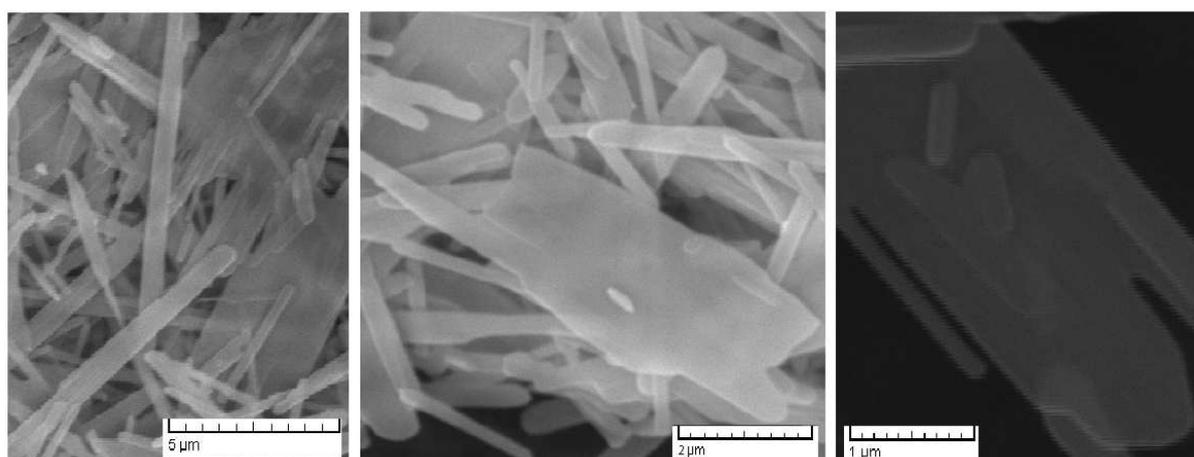


Figura 30: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanobastões de MoO_3 tratados em temperaturas de $550\text{ }^\circ\text{C}$.

A variação de tamanho do cristal provocado por este processo de coalescência está de acordo com os eventos observados na curva de DTA e as três regiões de comportamento

observadas tanto para a frequência de cada banda Raman como o padrão de variação da largura de linha de cada banda.

Considerando os efeitos anarmônicos, espera-se que a frequência e a largura de linha de cada banda Raman possam ser descritas pelas equações 4.1 e 4.2. De acordo com estas equações, a frequência deveria diminuir, para o intervalo de temperatura usado aqui, de maneira praticamente linear e a largura de linha aumentar, também quase linearmente, e não foi isso que observamos.

Por outro lado, já foi mostrado que o tamanho do cristal afeta tanto a frequência quanto a largura de linha das bandas Raman do MoO₃ [82, 83]. Para a frequência, espera-se um aumento, com o aumento do tamanho cristalino, e, para a largura de linha, espera-se uma diminuição. A combinação dos dois processos, aquecimento+coalescência, é que gera as três regiões de comportamento, tanto para a frequência quanto para a largura de linha das bandas Raman.

Na primeira região de temperatura, entre 20 °C e 150°C, as imagens de MEV mostram que a morfologia é predominantemente formada por nanobastões de MoO₃ isolados. Teoricamente, o aumento de T provocaria um “red-shift” na frequência e um alargamento na largura de linha das bandas Raman, fato verificado pelos dados das medidas.

Na última região de temperatura, entre 400 °C e 600 °C, as imagens de MEV mostram que a coalescência dos nanobastões de MoO₃ levou à formação de placas cristalinas, de dimensões bastante superiores aos nanobastões isolados. Um aumento de T nestas placas provocaria um “red-shift” na frequência e um alargamento na largura de linha das bandas Raman. Para esta região de temperatura, isto novamente se verificou pelos dados Raman.

Já na região intermediária de temperatura, entre 150 °C e 400 °C, temos a coexistência das duas morfologias, nanobastões+placas. Nesta região, o comportamento da frequência de cada banda Raman é dependente tanto do aquecimento dos nanobastões isolados, como também do aumento do tamanho dos cristais, devido à coalescência. Como o aquecimento dos nanobastões isolados provoca diminuição da frequência das bandas Raman, mas, a coalescência dos nanobastões provoca um aumento da frequência das bandas Raman, e, os dois fatores coexistem, temos que a contribuição para a frequência se anula, mantendo a frequência quase constante neste intervalo de temperatura.

O comportamento da largura de linha das bandas Raman na região de temperatura intermediária é também explicável levando-se em conta as contribuições do aumento de temperatura e da coalescência dos nanobastões de MoO₃. O que altera o padrão no final

da segunda região de temperatura e início da terceira (entre 300~450°C), quando a largura de linha tem uma diminuição para parte das bandas Raman observadas é que, para estas bandas, neste intervalo de temperatura, a contribuição da coalescência dos nanobastões (que provoca estreitamento das bandas Raman) é maior que a contribuição devido ao aquecimento dos nanobastões isolados (que provoca alargamento da largura de linha das bandas). Com isso, a contribuição dos dois processos gera uma diminuição da largura de linha, observado nos experimentos.

4.2.4 Mudanças no espectro Raman dos nanobastões de MoO₃ durante o tratamento térmico

Durante o tratamento térmico dos nanobastões as intensidades relativas dos pares de bandas Raman situadas, à temperatura ambiente, em 83-97 cm^{-1} e em 116-127 cm^{-1} foram bastante alteradas. Na Fig. 31, mostramos as razões entre as intensidades relativas de cada um destes dois pares de bandas (I_{97}/I_{83} e I_{127}/I_{116}) em função da temperatura. Mestl *et al.* [49], em medidas realizadas em amostras de MoO₃ com diferentes tamanhos médios de cristalitos, registraram que a razão entre as intensidades relativas do par de bandas Raman em 83-97 cm^{-1} (I_{97}/I_{83}) era tanto maior quanto menor o tamanho do cristalito. O mesmo foi registrado para a razão I_{127}/I_{116} . Em um trabalho envolvendo tratamento térmico de MoO₃ amorfo [85], com medidas feitas em temperatura ambiente, foi também registrado que durante o processo de cristalização, ocorreu uma inversão entre as intensidades de cada um destes dois pares de bandas entre um espectro coletado para MoO₃ parcialmente hidratado e outro coletado depois de totalmente desidratado. Nesta inversão, as razões entre as intensidades relativas de cada um destes dois pares de bandas (I_{97}/I_{83} e I_{127}/I_{116}) diminuíram com o aumento do cristalito, concordando com o trabalho citado anteriormente. No entanto, Mestl *et al.*, em um outro trabalho com MoO₃ preparado em diferentes condições de temperatura e atmosfera gasosa [97], mostraram que a razão I_{127}/I_{116} é função do tamanho do cristalito, sendo tanto menor quanto menor for o tamanho cristalino, o que é contraditório em relação aos dois trabalhos anteriormente citados.

As intensidades relativas do par de bandas Raman situadas, à temperatura ambiente, em 283 cm^{-1} e 290 cm^{-1} , também sofreram variações de intensidades bastante acentuadas. Isso pode ser visualizado na Fig. 32, onde mostramos a razão entre as intensidades relativas destas duas bandas (I_{283}/I_{290}) em função da temperatura. Quando feito medidas em temperatura ambiente, a razão entre as intensidades relativas deste par de bandas

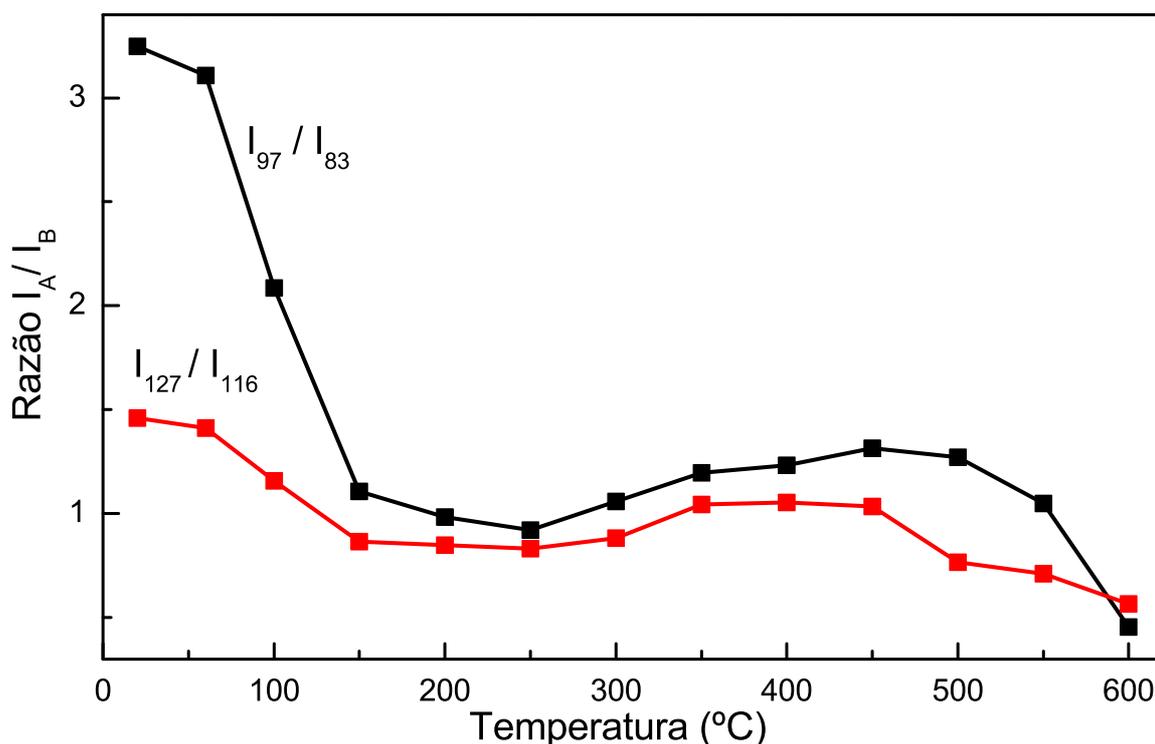


Figura 31: Razão entre as intensidades dos pares de modos relacionados a movimentos da rede.

oferece informações sobre a estequiometria da amostra [97].

Em nosso trabalho temos dois fatores que podem influenciar o comportamento das intensidades relativas entre as bandas Raman do espectro. O aumento da temperatura e o aumento no tamanho dos cristais devido à coalescência. Como mostrado por Balkanski [101], a intensidade de uma banda Raman pode ter um comportamento anarmônico com a temperatura. E os trabalhos citados nos parágrafos anteriores registam variações das intensidades das bandas Raman com a variação do tamanho do cristal, em medidas feitas em temperatura ambiente. Para avaliar a contribuição de cada um destes fatores, realizamos medidas nas amostras de nanobastões de MoO₃, tanto em condições *in situ*, durante o tratamento térmico, quanto em condições *ex situ*, depois do tratamento térmico. Para estas medidas realizamos um tratamento térmico em temperaturas de 600 °C. Na Fig. 33 mostramos os espectros Raman para a região de frequência entre 70 cm^{-1} e 420 cm^{-1} , com as bandas Raman normalizadas em relação à banda em 155 cm^{-1} e coletados para amostras em três situações. Antes do tratamento térmico (Fig. 33 (a)), durante o tratamento térmico (*in situ*) (Fig. 33 (b)), e depois de tratadas termicamente (*ex situ*) (Fig. 33 (c)).

No gráfico da Fig. 33 estão novamente marcados as três bandas Raman que tiveram

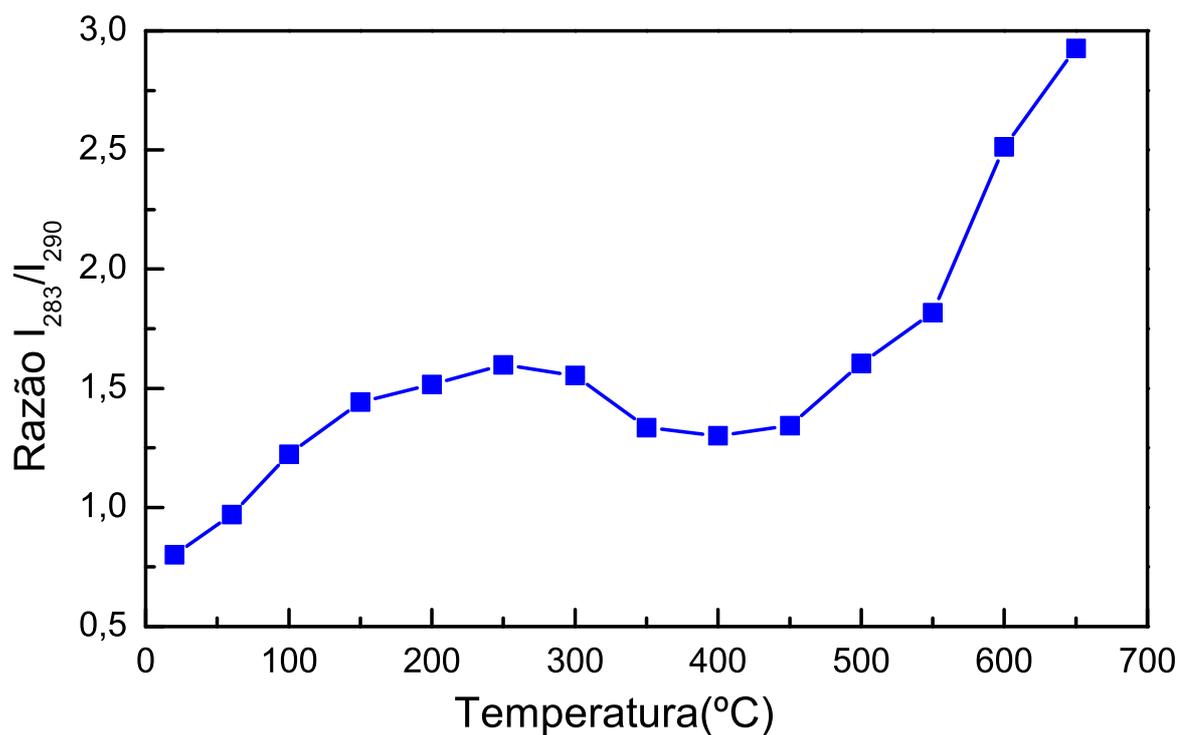


Figura 32: Razão entre as intensidades dos modos polarizados paralelamente ao eixo *c*.

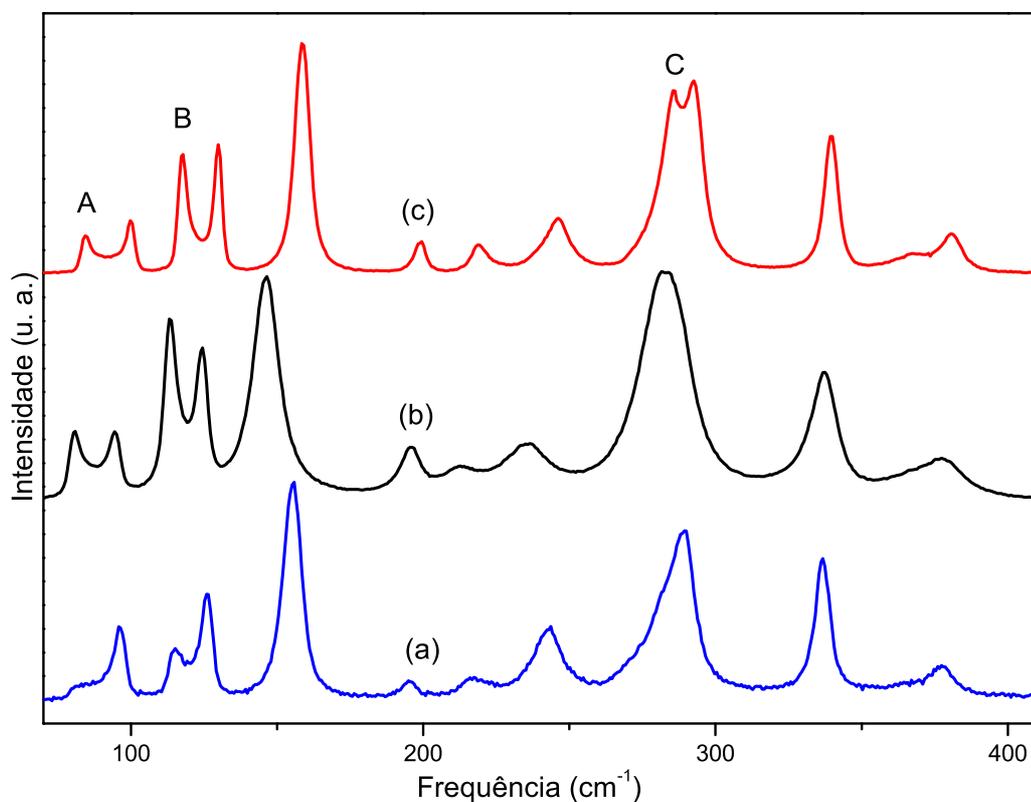


Figura 33: Espectros Raman dos nanobastões de MoO₃ (a) à temperatura ambiente e sem tratamento térmico, (b) tratados à 600 °C e medidos em condições *in situ* e (c) tratados à 600 °C e medidos em temperatura ambiente.

maior variação de intensidade para medidas feitas durante o tratamento térmico (**A**, **B** e **C**). Comparando os espectros (a)-(c) da Fig 33, podemos concluir que tanto a temperatura quanto a coalescência tem contribuição na variação de intensidade destas três bandas Raman.

Comparando os espectros (b) e (c) da Fig. 33, coletados para amostra tratada em temperatura de 600 °C, mas medidos em diferentes temperaturas, podemos garantir que as razões entre as intensidades relativas de cada um dos dois pares de bandas Raman em 83-97 cm^{-1} (I_{97}/I_{83}) e em 116-127 cm^{-1} (I_{116}/I_{127}) são dependentes da temperatura e aumentam com o aumento de temperatura na qual é realizada a medida. Comparando os dados obtidos por deconvolução do espectro e utilizados no gráfico da Fig. 32 para as bandas em 283-290 cm^{-1} com o espectro (c) da Fig. 33, onde estas bandas estão claramente resolvidas, podemos também garantir que a razão entre as intensidades relativas dentre estas bandas (I_{283}/I_{290}) é fortemente afetada pela temperatura em que a medida é realizada. Nas medidas feitas em condições *in situ* à temperatura de 600 °C (Fig. 33 (b)), a banda em 283 cm^{-1} é aproximadamente três vezes mais intensa que a banda em 290 cm^{-1} , e, em condições *ex situ* (Fig. 33 (c)), para amostra tratada em igual temperatura (600 °C), a banda em 283 cm^{-1} é ligeiramente menos intensa que a banda em 290 cm^{-1} .

Comparando os dados Raman para o par de bandas Raman em 283-290 cm^{-1} , medidos à temperatura ambiente, antes e depois do tratamento térmico, percebemos que o processo de coalescência alterou a razão entre as intensidades relativas desses picos. Utilizando a relação deduzida experimentalmente por Mestl *et al.* [97], entre a razão das intensidades relativas deste par de bandas Raman e a estequiometria da amostra, concluímos que o índice “y” em MoO_y foi alterado, tal que “y” aumentou com o tratamento térmico. Isso implica em captura de oxigênio da atmosfera pelos nanobastões de MoO₃ durante a coalescência.

Nós observamos também que os dois pares de bandas Raman em 83-97 cm^{-1} e em 116-127 cm^{-1} tem suas respectivas razões de intensidades relativas (I_{97}/I_{83} e I_{116}/I_{127}) afetadas pelo tamanho do cristalito de MoO₃. Isso é claramente verificado comparando os espectros (a) e (c) da Fig. 33, onde nota-se uma forte dependência das intensidades das bandas Raman em 83 cm^{-1} e em 116 cm^{-1} frente a pequenas variações nas intensidades das bandas em 97 cm^{-1} e em 127 cm^{-1} com o tamanho do cristalito. Nossos resultados contradizem, portanto, a relação empírica estabelecida por Mestl *et al.* [97]. Sabemos que uma variação na estequiometria altera o caráter cristalino do material por alterar a quantidade de defeitos no cristal. Alterações na estequiometria da amostra de MoO₃

devem, portanto, alterar o sinal Raman das bandas relacionadas aos modos da rede. Acreditamos que qualquer tentativa de relacionar as intensidades relativas destes pares de bandas Raman tem de levar em conta a estequiometria da amostra, visto que, os resultados apresentados até agora parecem contraditórios, mas não levam em conta este parâmetro.

Os espectros (a) e (c) da Fig. 33 nos ajudaram a comprovar as conclusões que fizemos a respeito do comportamento da frequência e da largura de linha das bandas Raman dos nanobastões de MoO₃ submetidos a tratamento térmico. Como havíamos concluído, o processo de coalescência dos nanobastões provocou um estreitamento na largura de linha e um “blue-shift” na frequência. Este estreitamento da largura de linha é claramente observado para o par de bandas Raman em 283-290 cm^{-1} , que, devido à diminuição da largura de linha, aparecem resolvidos depois de a amostra ser tratada termicamente. Já o “blue-shift” provocado pelo aumento do tamanho do cristal é observado para praticamente todas as bandas Raman.

5 Nanotubos de MoO₃

Neste capítulo discutiremos as propriedades vibracionais e morfológicas dos nanotubos de MoO₃ em função da variação da temperatura. Os nanotubos foram crescidos a partir da fase ortorrômbica α -MoO₃. No entanto, por serem de uma única camada não apresentam periodicidade radial. A curvatura da estrutura tubular modifica tanto as distâncias entre os átomos como os ângulos das ligações em relação ao material de partida. Estes dois fatores provocam uma mudança bastante sensível no caráter cristalino dos nanotubos em relação ao MoO₃ bulk. Consequentemente, mudanças no espectro Raman do material são esperadas, principalmente na região dos modos da rede.

5.1 Espectros Raman dos nanotubos de MoO₃

Medidas de espectroscopia Raman confirmam o caráter nanoestruturado dos feixes de nanotubos de MoO₃. O gráfico na Fig. 34 mostra o espectro Raman da amostra (em atmosfera ambiente) excitado pela linha 514,5 nm, usando uma densidade de potência de 0,3 mW/ μm^2 na amostra e lente com aumento de 100x. O gráfico é uma média das medidas realizadas em seis (6) diferentes pontos da amostra.

Observamos que nenhum modo aparece para frequências abaixo de 200 cm^{-1} . Entre 200 e 400 cm^{-1} pode-se notar bandas características do α -MoO₃. Na Fig. 35 mostramos a deconvolução do espectro para identificação da posição das bandas. A identificação das bandas Raman dos nanotubos de MoO₃ feita nesta Dissertação baseia-se nos trabalhos de Mestl *et al.* [95, 96, 97, 103], de Ramans *et al.* [104] e de Wang *et al.* [6]. As bandas em 262 cm^{-1} e em 386 cm^{-1} provavelmente devem-se aos modos de torção dos grupos terminais O=Mo=O $\tau(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$ e de deformação dos grupos O-Mo-O $\delta(\text{O}-\text{Mo}-\text{O})$, respectivamente. Estas bandas, devido à curvatura das paredes dos nanotubos de MoO₃, estão deslocadas em relação a sistemas que apresentam periodicidade bem

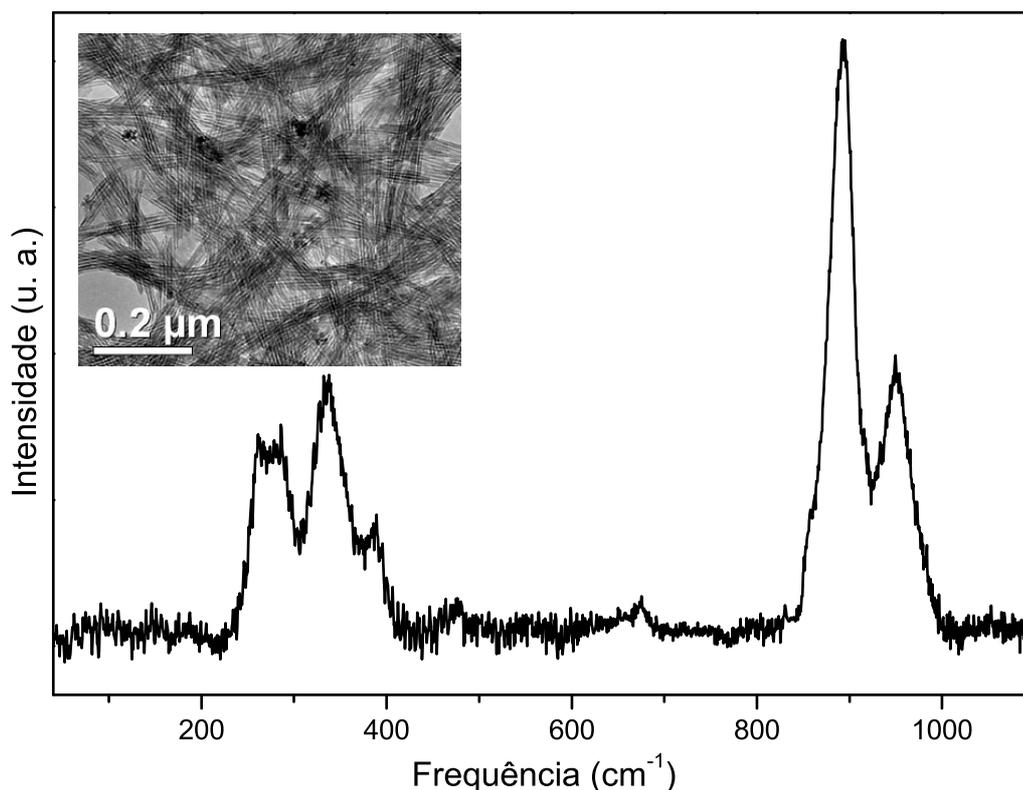


Figura 34: Espectro Raman dos nanotubos de MoO_3 . No detalhe, a imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de nanotubos de MoO_3 .

definida, onde são encontradas por volta de 243 cm^{-1} e 379 cm^{-1} , respectivamente. O modo de oscilação dos grupos terminais $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ em 285 cm^{-1} $\delta(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$ e o modo de dobramento dos grupos $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ em 337 cm^{-1} $\delta(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$ não sofrem alteração na posição, relativo aos valores da literatura para o MoO_3 bulk [6, 30, 68, 75, 85, 95, 96, 97, 103, 104, 105].

Quatro bandas são identificadas entre 450 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} . As bandas em 891 cm^{-1} e 950 cm^{-1} apresentam valores de frequência bastante deslocados em relação ao MoO_3 bulk. As bandas em 475 cm^{-1} e 664 cm^{-1} são modos de estiramento assimétrico dos grupos $\text{Mo}-\text{O}_{(3)}$ ($\nu_{as}(\text{Mo}-\text{O}_{(3)})$), onde os átomos de oxigênio estão ligados em ponte a três átomos de molibdênio. A banda intensa em 891 cm^{-1} é o modo de estiramento assimétrico dos grupos $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ ($\nu_{as}(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$), em que o átomo de oxigênio está ligado a dois átomos de molibdênio. Finalmente, a banda em 951 cm^{-1} é o modo de estiramento assimétrico da ligação dupla $\text{Mo}=\text{O}$ ($\nu_{as}(\text{Mo}=\text{O})$) [6], onde o átomo de oxigênio está ligado somente a um átomo de molibdênio.

O resumo da identificação dos modos observados nos nanotubos de MoO_3 é mostrado na Tabela 6.

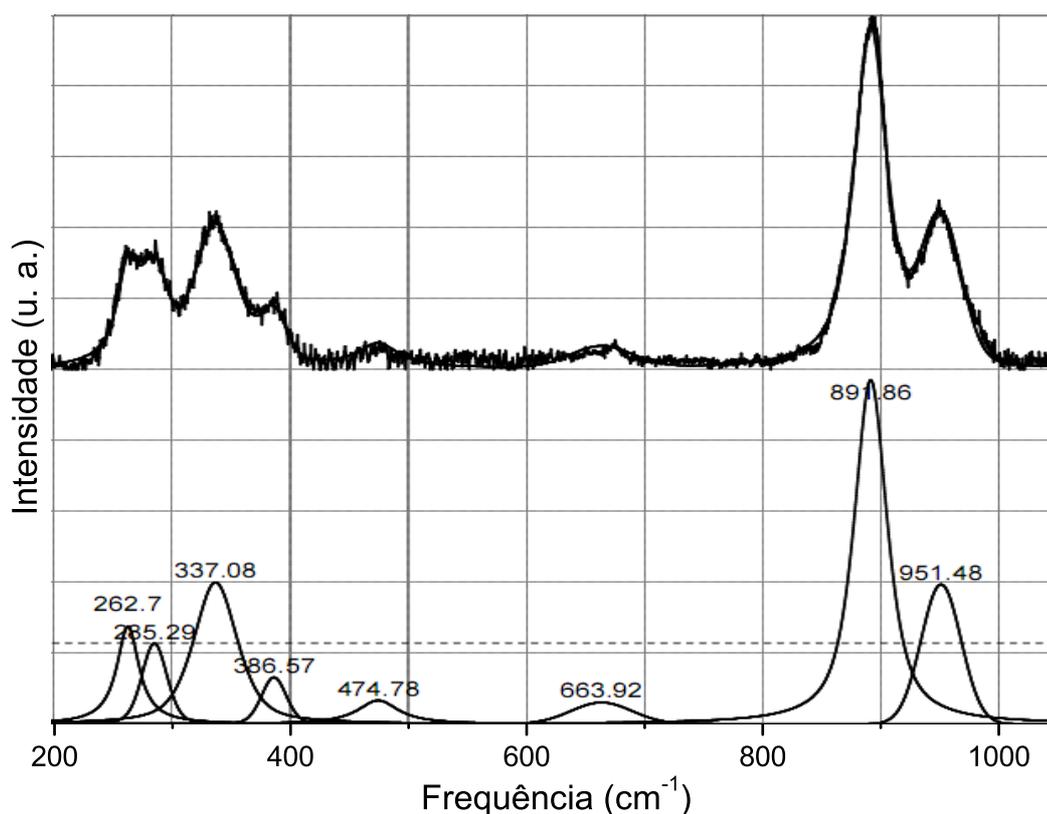


Figura 35: Deconvolução do espectro Raman dos nanotubos de MoO₃.

Tabela 6: Classificação das bandas Raman dos nanotubos de MoO₃ tomando como referência o MoO₃ bulk.

Pico Raman (cm^{-1})	Classificação
262	$\tau(O=Mo=O)$
285	$\tau(O=Mo=O)$
337	$\delta(O=Mo=O)$
386	$\delta(O-Mo-O)$
475	$\nu_{as}(Mo-O_{(3)})$
664	$\nu_{as}(Mo-O_{(3)})$
891	$\nu_{as}(Mo-O-Mo)$
951	$\nu_{as}(Mo=O)$

5.1.1 Estabilidade térmica dos nanotubos de MoO₃ usando variação da densidade de potência do LASER

Nós observamos que os nanotubos de MoO₃ são bastante sensíveis à variação da densidade de potência do LASER usada para as medidas da espectroscopia Raman. A Fig. 36 mostra os espectros Raman medidos com diferentes densidades de potência na amostra. Para estas medidas usamos a linha 514,5 nm e lente com aumento de 100x. Quando a amostra é irradiada por potências abaixo de 0,3 mW/ μm^2 (Figura 36(a)) é obtido apenas

o sinal Raman dos nanotubos. A uma potência de $1,2 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ (Figura 36(b)), o espectro Raman é completamente diferente, aparecendo vários picos bem definidos entre 70 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} . O espectro obtido é facilmente identificado como sendo a assinatura da fase ortorrômbica do MoO₃ bulk [95]. Fizemos uma nova medida no ponto “queimado” da amostra, a uma baixa potência ($0,2 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$). O espectro (c) da Fig. 36 mostra que esta transformação é irreversível e foi provocada por um aquecimento local ocasionado pela focalização do LASER.

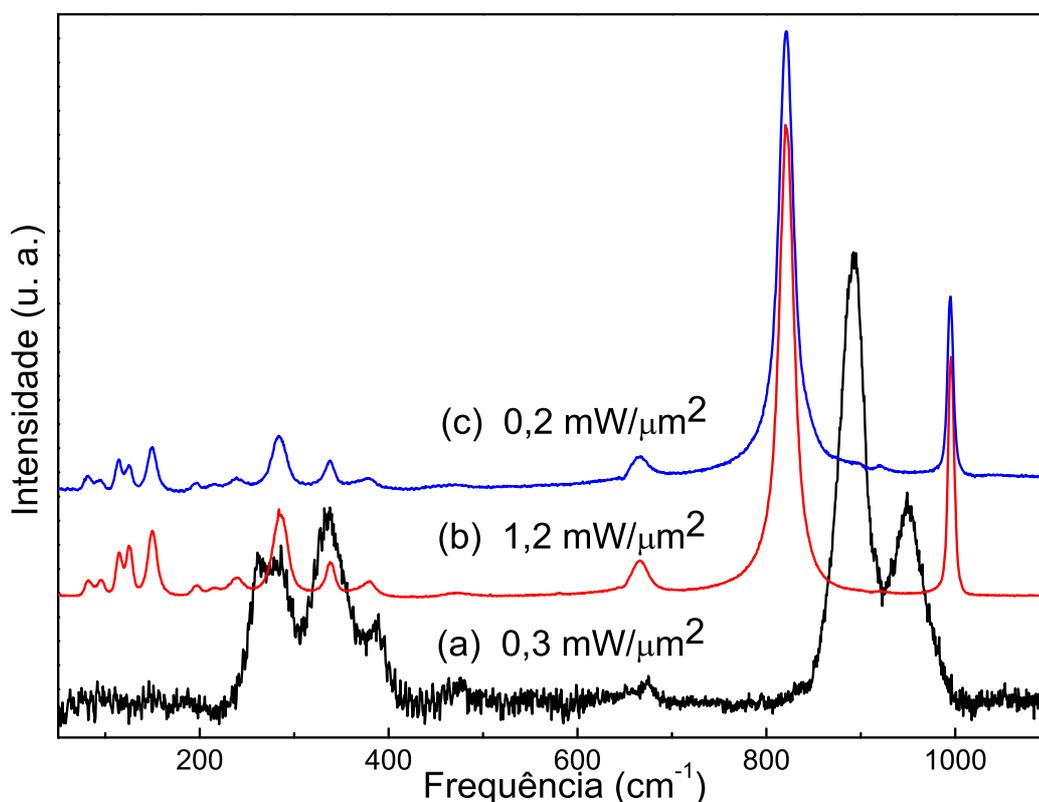


Figura 36: Mudança irreversível no espectro Raman de nanotubos de MoO₃ para diferentes valores de potência do LASER. Cada espectro foi normalizado em relação ao picos de maior intensidade.

Verificamos a possibilidade de “rastrear” esta mudança usando a lente com aumento de 20x, em virtude do sinal Raman dos nanotubos ser pouco intenso e, com esta lente, perde-se bastante em intensidade de sinal em comparação com a lente de 100x. Com esta lente, nenhuma banda foi possível de ser observada para frequências abaixo de 500 cm^{-1} , mas conseguimos observar, apesar de muito fraca, a banda em 891 cm^{-1} . A Fig. 37 mostra os espectros Raman medidos pelas duas lentes quando a densidade de potência é variada. O espectro (a) da Fig. 37 mostra o sinal da banda 891 cm^{-1} dos nanotubos usando a lente de 20x. Em (b), além desta banda, as bandas em 820 cm^{-1} e 995 cm^{-1}

da fase ortorrômbica do MoO₃ também são visíveis. Nos espectros (c) e (d) da Fig. 37, o sinal Raman foi coletado com a lente de 100x e apresenta melhor qualidade. Estes espectros ajudam a garantir a interpretação dada para as bandas observadas usando a lente de 20x.

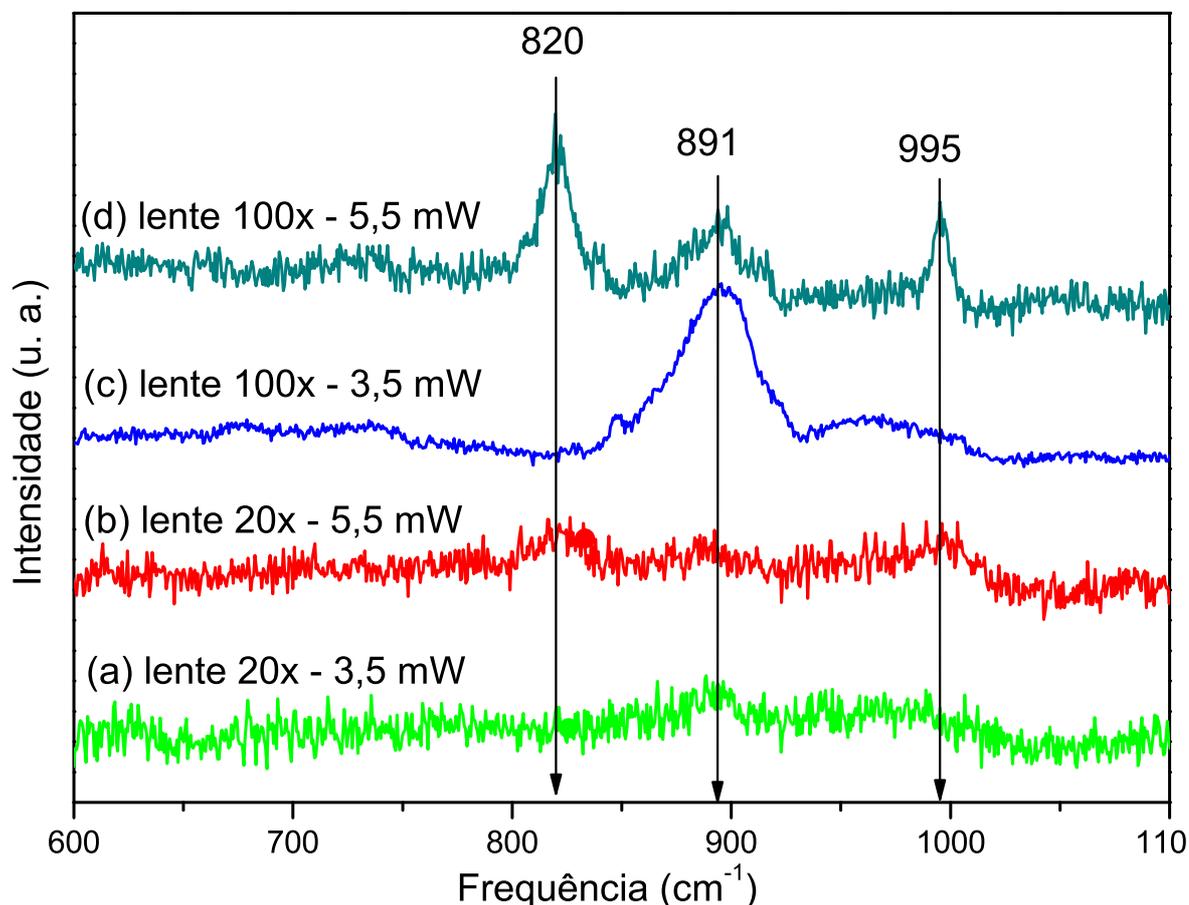


Figura 37: Mudança no espectro Raman de nanotubos de MoO₃ provocada por variação da densidade de potência do LASER usando lentes com diferentes aumentos.

Para entender as mudanças de fases e morfologia realizamos um estudo com amostras termicamente tratadas, tanto em condições *in situ* como em condições *ex situ*.

5.1.2 Tratamento térmico dos nanotubos de MoO₃. Medidas *in situ*

Nas medidas *in situ* os espectros são coletados com as amostras dentro do forno, tornando inviável o uso da lente de 100x por conta das dimensões envolvidas (forno e lente). Ainda assim é possível rastrear a mudança através do sinal Raman, como foi mostrado na Fig. 37. A Fig. 38 mostra os dados de espectroscopia Raman em função da temperatura na amostra. Analizando os espectros observamos que o pico mais intenso dos nanotubos permanece inalterado por volta de 900 cm^{-1} entre 20 °C e 160 °C , indicando que

os nanotubos são estáveis nesta faixa de temperatura. Quando aumentamos a temperatura para 220 °C dois novos picos emergem em 820 cm^{-1} e 995 cm^{-1} e suas intensidades aumentam com a temperatura. Os espectros obtidos para temperaturas superiores a 220 °C são facilmente identificados como sendo da fase α -MoO₃.

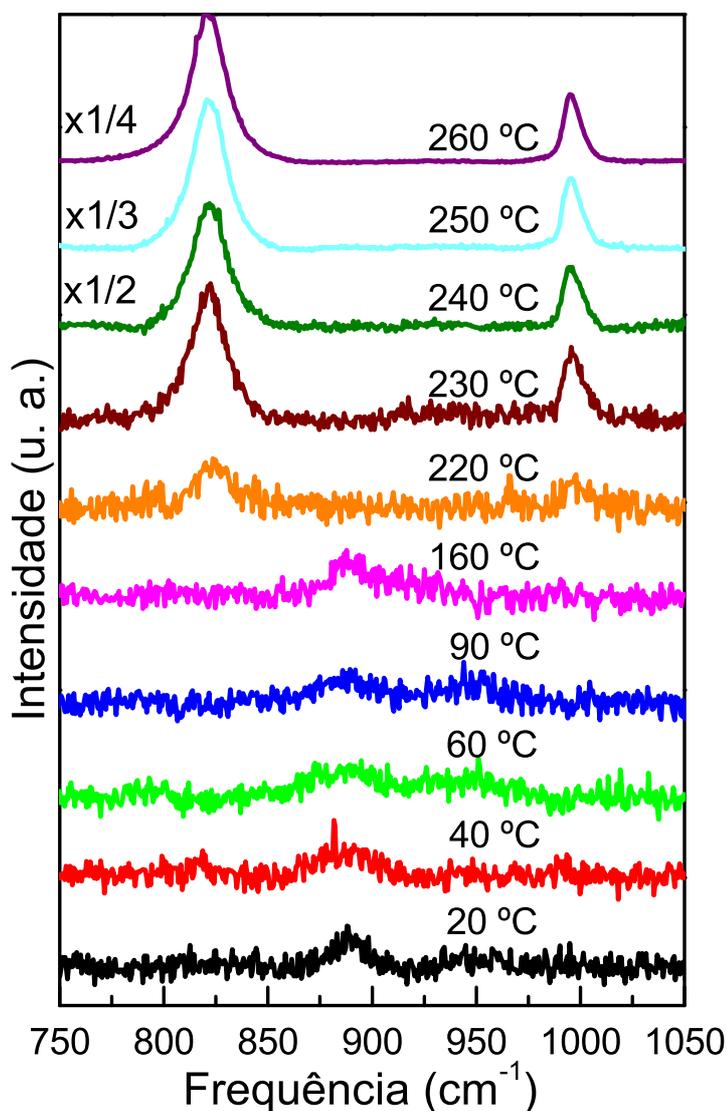


Figura 38: Espectros Raman *in situ* de nanotubos de MoO₃ em função da temperatura.

5.1.3 Tratamento térmico dos nanotubos de MoO₃. Medidas *ex situ*

Nas medidas *ex situ*, as amostras eram inicialmente tratadas e em seguida procedia-se com a medida em atmosfera e temperatura ambiente. Próximo à temperatura de transição os intervalos de ΔT foram diminuídos para obtermos as mudanças com mais

detalhes. Analizando os dados Raman, notamos que os espectros não sofrem alterações entre as temperaturas de 20 °C e 200 °C, indicando que os nanotubos são estáveis (em atmosfera ambiente) nesta faixa de temperatura. Os espectros são mostrados na Fig. 39. Para cada temperatura, o espectro é uma média de seis (6) espectros obtidos em diferentes pontos da amostra. Entre 20 °C e 200 °C os espectros são similares para diferentes pontos da amostra.

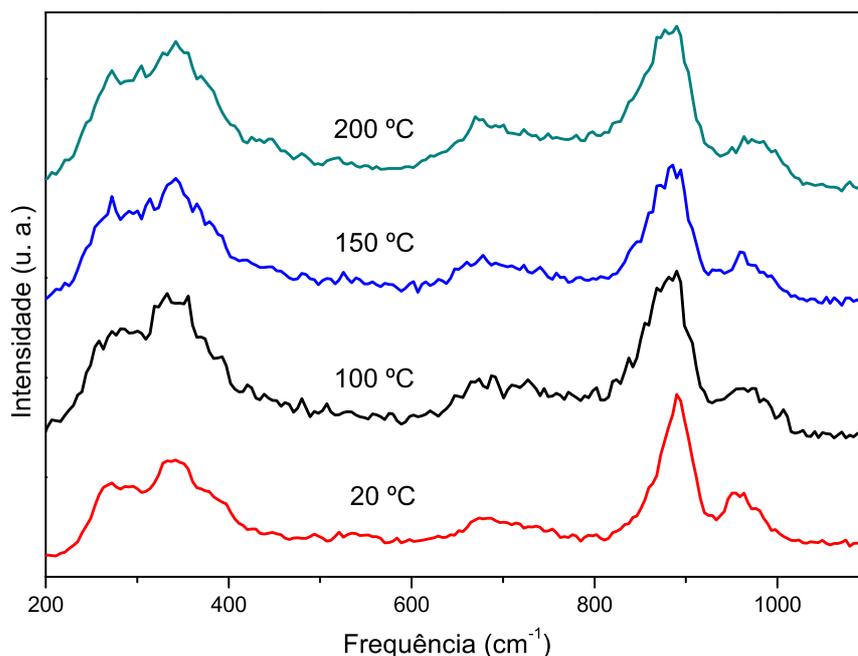


Figura 39: Espectros Raman *ex situ* de nanotubos de MoO_3 tratados a diferentes temperaturas.

A amostra tratada a 210 °C apresenta baixa homogeneidade e os espectros coletados em diferentes pontos diferem bastante entre si e dos espectros de nanotubos de MoO_3 , surgindo bandas intensas e bem definidas, características da fase $\alpha\text{-MoO}_3$. A Fig. 40 mostra o espectro Raman para dois diferentes pontos de uma mesma amostra tratadas em 210 °C. Em um destes pontos aparecem alguns picos (marcados com setas) que não pertencem à fase ortorrômbica, o que sugere que os nanotubos, ao desintegrarem, leva à estabilização de uma outra fase.

As medidas feitas nas amostras tratadas entre 220 °C e 250 °C também apresentam espectros Raman com predominância da fase ortorrômbica. No entanto, os picos que surgiram em 210 °C e que não pertencem a esta fase se fez presente por toda esta faixa de temperatura. Na Fig. 41 mostramos o espectro Raman para as temperaturas entre 220 °C e 250 °C. Para cada temperatura, o gráfico é uma média de seis (6) espectros obtidos em diferentes pontos da amostra. Os picos não pertencentes à fase ortorrômbica

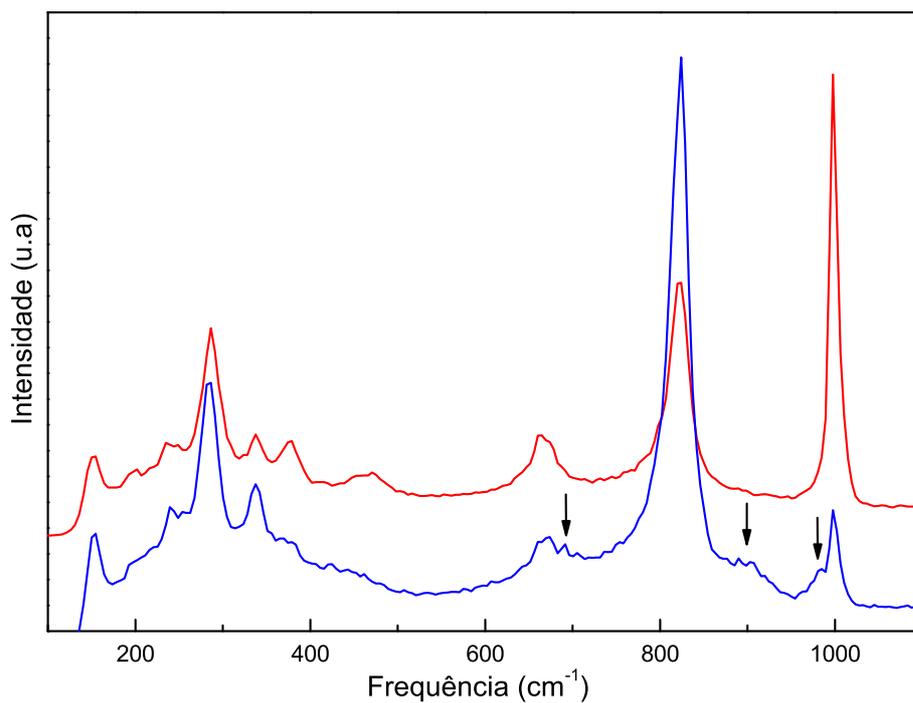


Figura 40: Espectros Raman *ex situ* de nanotubos de MoO₃ tratados em 210 °C e medidos em diferentes pontos da amostra.

novamente estão marcados com setas.

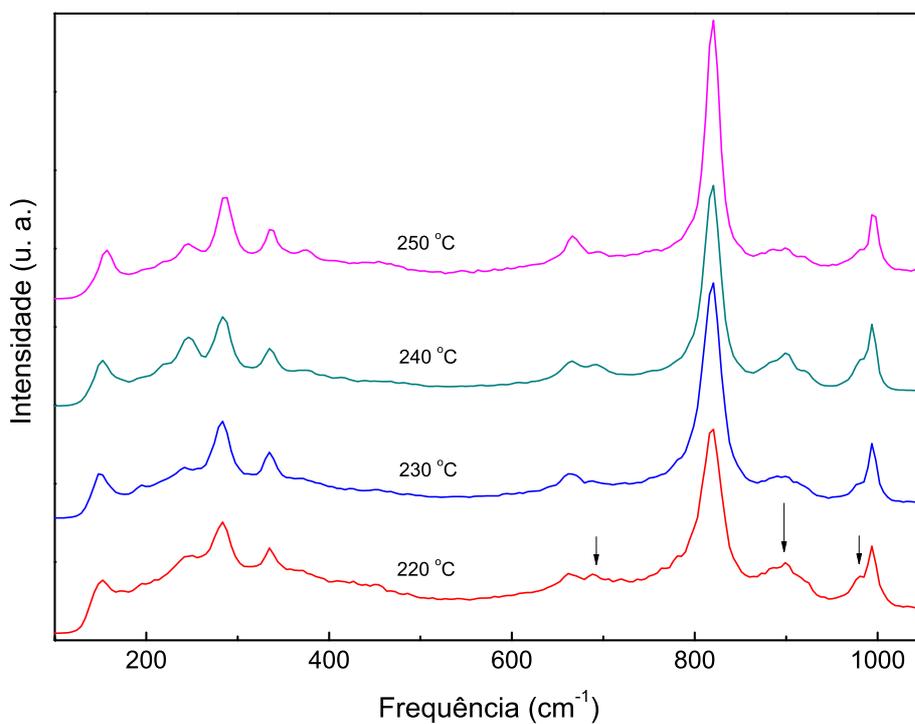


Figura 41: Espectros Raman *ex situ* dos nanotubos de MoO₃ tratados a diferentes temperaturas.

Nas Fig. 42, 43 e 44, selecionamos o espectro de dois pontos da amostra para cada amostra tratada entre 230 °C e 250 °C. Pelos espectros (a) em cada Figura, observamos que só aparece o sinal da fase ortorrômbica, confirmando a predominância da mesma. No entanto, nos espectros (b), o sinal apresenta picos adicionais. Observa-se pelo espectro (b) da Fig. 43 que apenas os picos mais intensos da fase ortorrômbica apresentam sinal e que existe, neste ponto medido, uma forte predominância da “outra” fase sobre a fase ortorrômbica.

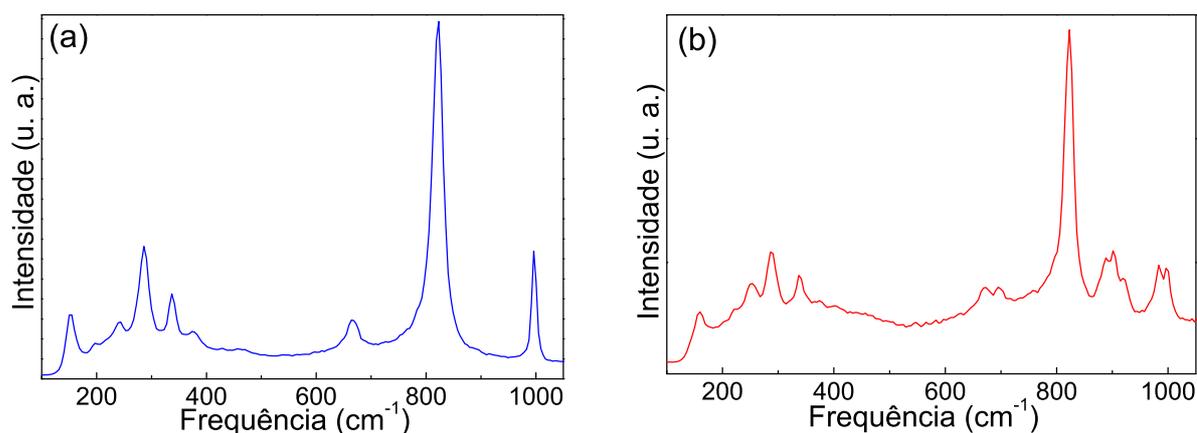


Figura 42: Espectro Raman *ex situ* para dois diferentes pontos da amostra de nanotubos de MoO₃ tratada em 230 °C. (a) Sinal apenas da fase ortorrômbica. (b) Sinal da fase ortorrômbica e de uma segunda fase.

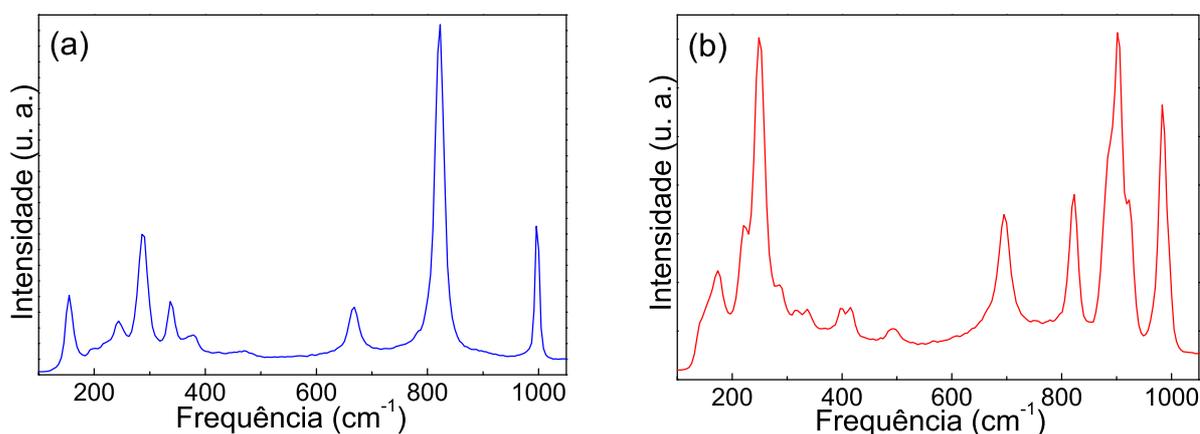


Figura 43: Espectro Raman *ex situ* para dois diferentes pontos da amostra tratada em 240 °C. (a) Sinal apenas da fase ortorrômbica. (b) Sinal da fase ortorrômbica e de uma segunda fase.

Utilizamos o espectro da Fig. 43(b) para fazer a identificação da segunda fase presente no material formado pela desintegração dos nanotubos de MoO₃. A Fig. 45 mostra este espectro isolado com a localização de todos os seus picos. Pela Fig. 45, identificamos as bandas em 286, 337, 821 e 990 cm⁻¹ pertencentes à fase α -MoO₃. As bandas em 171, 220,

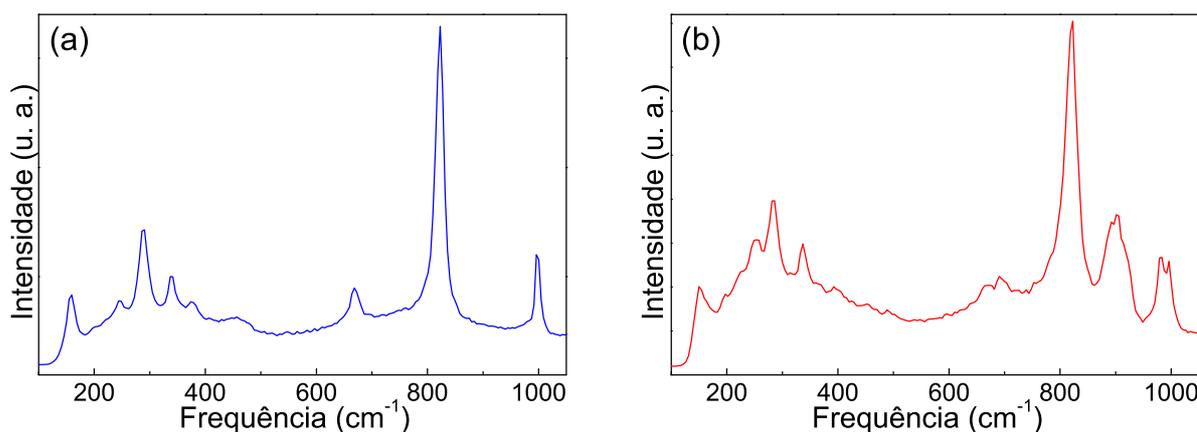


Figura 44: Espectro Raman *ex situ* para dois diferentes pontos da amostra tratada em 250 °C. (a) Sinal apenas da fase ortorrômica. (b) Sinal da fase ortorrômica e de uma segunda fase.

249, 317, 398, 415, 490, 695, 886, 903, 922 e 982 cm^{-1} são a assinatura da fase hexagonal do MoO₃ [68]. A outra fase presente no material formado pela desintegração dos tubos é, portanto, a fase hexagonal.

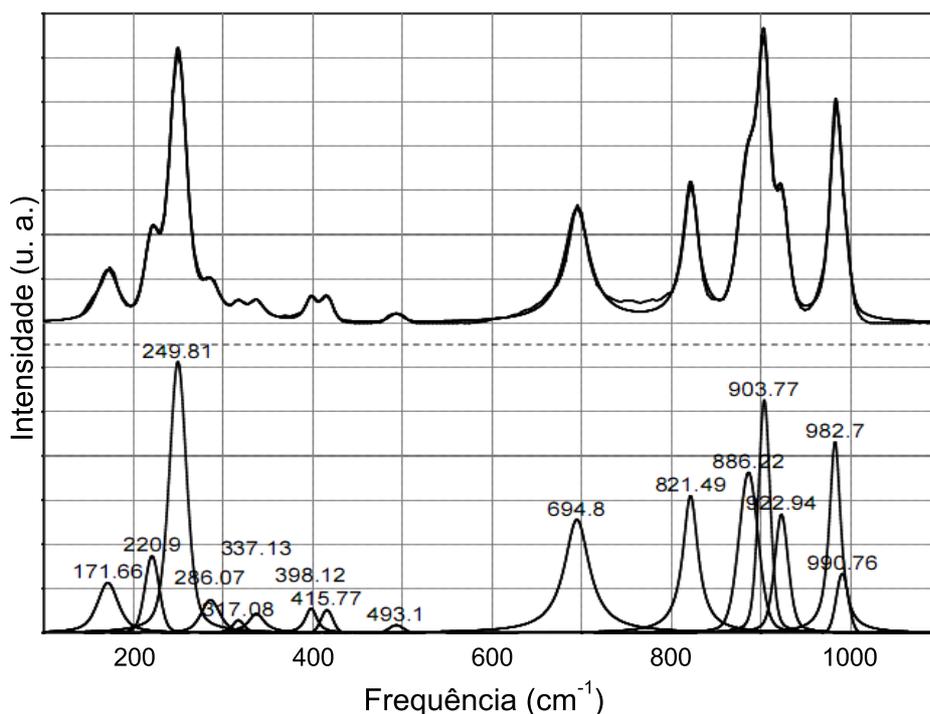


Figura 45: Deconvolução do espectro Raman da Fig. 43(b).

Realizamos também as medidas em amostras tratadas na temperatura de 300 °C. Nesta amostra, todos os pontos medidos apresentaram um sinal similar e não observamos mais a presença da fase hexagonal. O fato de a fase hexagonal não ser observada nas me-

didadas onde a amostra foi tratada em 300 °C (Figura 46) indica que, a esta temperatura, a fase hexagonal já transformou-se na fase ortorrômbica. Esta transição de fase ($h \rightarrow \alpha$) já foi observada para estruturas cristalizadas na fase hexagonal de morfologias variadas e deve-se à metaestabilidade da fase hexagonal em função da temperatura. Este valor da temperatura de transição, no entanto, difere de observações anteriores feitas em MoO₃ hexagonal submetidos a altas temperaturas, em que a transição de fase ($h \rightarrow \alpha$) ocorreu por volta de 400-450 °C, para microcristais com morfologia de bastões [69, 106, 107]. Isso se deve a não termos um cristal completamente na fase hexagonal, mas apenas microcristais em formação que apresentam esta fase e os efeitos de tamanho se manifestam de forma mais pronunciada.

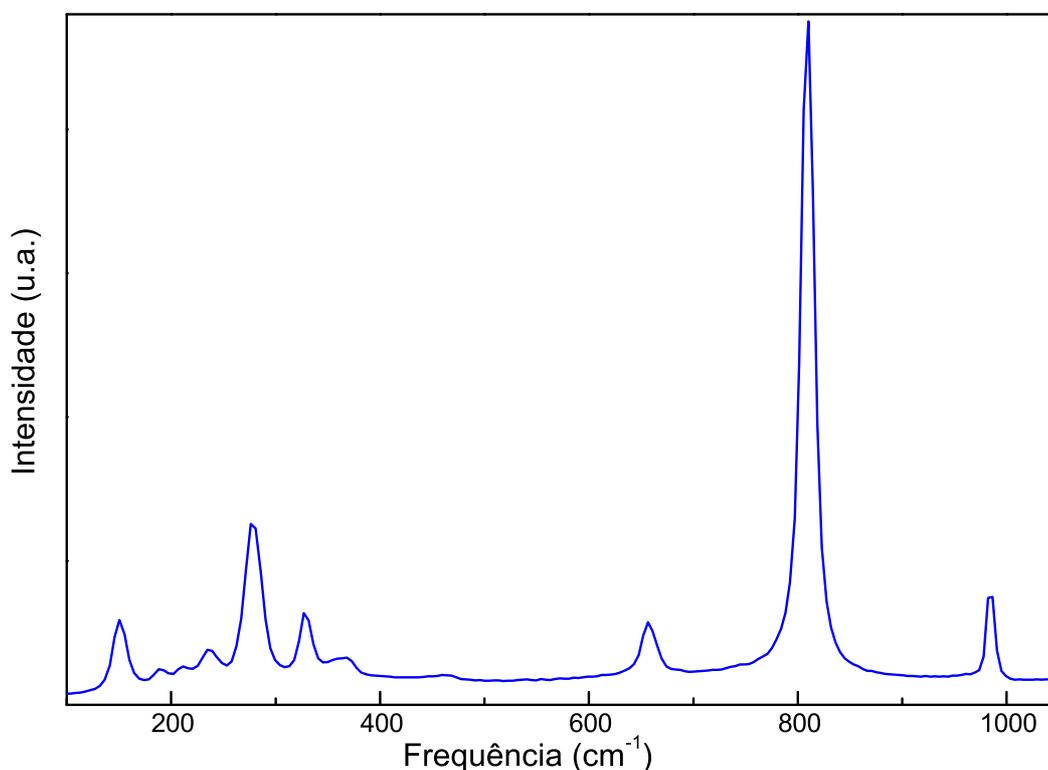


Figura 46: Espectro Raman *ex situ* da amostra de nanotubos de MoO₃ tratada em T=300 °C.

Foram feitas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas amostras de nanotubos, tanto em temperatura ambiente como depois de tratados termicamente a fim de comprovar as conclusões obtidas do estudo por espectroscopia Raman. Nas imagens feitas a temperatura ambiente é possível observar que os nanotubos se aglomeram em fibras longas.

Na Fig. 47 (a-c) nota-se que a fibra maior em (a) é composta por fibras menores,

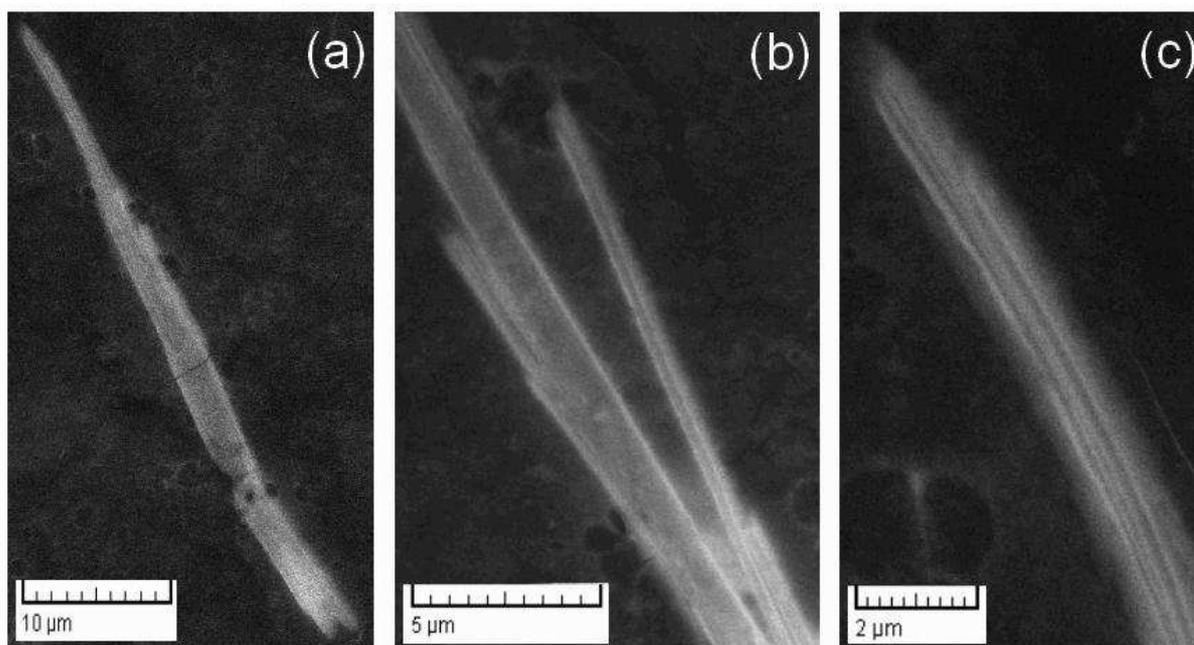


Figura 47: MEV das amostras de nanotubos de MoO_3 a atmosfera ambiente. (a-c) Feixe de nanotubos de MoO_3 em diferentes magnificações.

mostradas nas imagens em “zoom” em (b) e (c). Já nas imagens das amostras termicamente tratadas não foi possível a observação de fibras de nanotubos, concordando com os dados de espectroscopia Raman e reforçando a conclusão de desintegração dos mesmos a temperaturas superiores a 200°C . Nestas amostras, podemos observar que a morfologia do material formado é composta por microcristais e plaquetas largas (Figuras 48(a-c)), confirmando o colapso dos nanotubos de MoO_3 para a forma “bulk” (cristalina) do material.

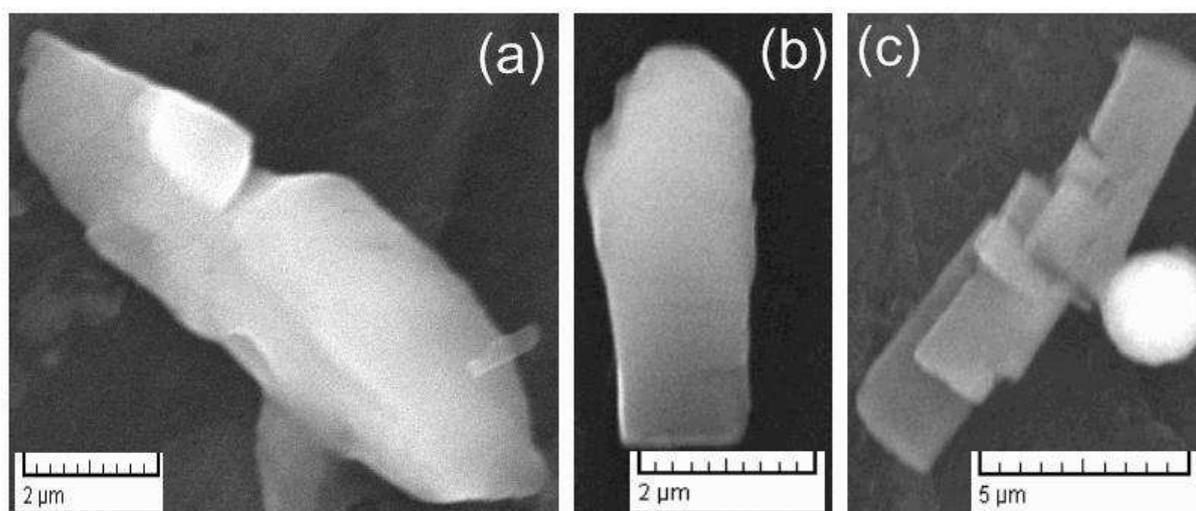


Figura 48: Microcristais formados pelo colapso dos nanotubos de MoO_3 submetidos a tratamento térmico em (a) 250°C e (b e c) em 300°C .

Conclusões

Nesta Dissertação estudamos as mudanças estruturais e morfológicas de nanobastões e nanotubos de trióxido de Molibdênio usando as técnicas de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura.

A fase estrutural dos nanobastões à temperatura ambiente foi identificada através de espectroscopia Raman como sendo a ortorrômbica (α -MoO₃) cujo espectro é bem semelhante ao espectro do trióxido de Molibdênio “bulk”. A intensidade relativa dos modos Raman localizados em 283 cm^{-1} e 290 cm^{-1} (I_{283}/I_{290}) foi usada para estimar a estequiometria dos nanobastões, cujos resultados nos levaram a propor que os nanobastões são, de fato, MoO_y, com $y=2,94$.

As propriedades espectrais (largura de linha Γ , frequência ω e intensidades relativas) dos espectros coletados durante o tratamento térmico dos nanobastões evoluem em função da temperatura de tratamento térmico com algumas características peculiares. Identificamos três regiões de comportamento $\omega \times T$ e $\Gamma \times T$ nos dados experimentais. O comportamento dessas grandezas foge ao que é previsto pelo modelo anarmônico de decaimento de um fônon ótico em fônons acústicos. Em princípio, as mudanças observadas (descontinuidade nos gráficos $\omega \times T$ e $\Gamma \times T$) poderiam ser interpretadas como mudanças estruturais. Uma análise detalhada dos dados mostram que de fato temos uma mudança de morfologia ocorrendo no intervalo de 150 °C a 350 °C. Essa interpretação é reforçada analisando as imagens de microscopia eletrônica de varredura que revela um processo de coalescência (aumento do cristal na direção “bulk”) gradual dos nanobastões em função da temperatura de tratamento térmico. O comportamento de $\omega \times T$ e $\Gamma \times T$ é explicado como tendo uma dependência tanto da temperatura como do tamanho dos cristais. O processo de coalescência é responsável por aumentar as frequências e diminuir as larguras de linha dos modos à medida que a temperatura aumenta. O efeito de temperatura é inverso e a competição dos dois mecanismos faz com que durante o intervalo de mudança de morfologia a frequência e largura de linha dos modos fiquem praticamente constantes.

Os dados Raman também revelam que a fase tipo “bulk” formada pela junção dos nanobastões tem sua estequiometria ligeiramente aumentada. O aumento não é suficiente

para ser percebido no termograma que indica massa constante desde a temperatura ambiente até o início da fusão, em torno de 790 °C. No entanto, os dados de DTA indicam eventos térmicos bastante lentos, que podem ser associados a mudanças graduais tais como a coalescência dos nanobastões. Esses dados estão de acordo com os dados Raman.

No caso dos nanotubos de trióxido de Molibdênio de paredes simples, mostramos que o espectro Raman difere de forma dramática da fase ortorrômbica do MoO₃ “bulk”. Outra peculiaridade é a largura de linha que é relativamente maior em comparação com o “bulk”, resultado entendido como sendo relativos aos efeitos induzidos pelo tamanho. Mostramos que os nanotubos são extremamente sensíveis à densidade de potência do LASER usado no experimento Raman. Determinamos o limiar de densidade de potência que colapsa os nanotubos em placas do tipo “bulk” onde podemos identificar a formação da fase ortorrômbica. Medidas Raman em condições *in situ* e *ex situ* em função da temperatura de tratamento térmico indicam mudanças morfológicas e estruturais entre 200 °C e 300 °C. Observamos que para temperaturas intermediárias de tratamento térmico surge a fase hexagonal, que é metaestável em função da temperatura. A completa transição da fase hexagonal para a ortorrômbica foi observada para tratamentos térmicos superiores a 250 °C. Nosso estudo revelou que, diferente dos nanobastões, a mudança de morfologia dos nanotubos ocorre em temperaturas relativamente menores e com mudanças estruturais, tendo a fase hexagonal como intermediária.

Este trabalho contribui com o entendimento do comportamento térmico dos nanobastões e nanotubos de trióxido de Molibdênio em condições atmosféricas. Mostramos que os dados de espectroscopia Raman são sensíveis às mudanças morfológicas e estruturais dessas nanoestruturas. Apontamos também as condições experimentais que podem ser usadas para o estudo das propriedades vibracionais dos nanotubos de MoO₃ usando espectroscopia Raman.

Como perspectivas de estudo temos a realização de experimentos de microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos tratados no início da mudança de morfologia e também medidas de difração de raios-X em função da temperatura. A modelagem das propriedades vibracionais dos nanotubos e a correlação com os dados Raman é um problema interessante a ser investigado.

Referências

- [1] G. R. Patzke, A. Michailovski, F. Krumeich, R. Nesper, J. D. Grunwaldt, A. Baiker, *Chem. Mater.* **16**, 1126, (2004).
- [2] A. Michailovski, F. Krumeich, G. R. Patzke, *Helv. Chim. Acta* **87**, 1029, (2004).
- [3] L. L. Vieira, *Síntese de materiais nanoestruturados de MS₂ (M = Mo, W) com alta pureza de fase e morfologia* Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (2008).
- [4] E. Comini, L. Yuboa, Y. Brando, G. Sberveglieri, *Chem. Phys. Lett.* **407**, 368, (2005).
- [5] A. M. Taurino, A. Forleo, L. Francioso, P. Siciliano, M. Stalder, R. Nesper, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 152111, (2006).
- [6] S. Hu, X. Wang; *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8126, (2008).
- [7] M. Di Giulio, D. Manno, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, *Phys. Status Solidi A* **168**, 249, (1998).
- [8] M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, M. Sacerdoti, P. Nelli, G. Sverveglieri, *Sens. Act. B* **48**, 285, (1998).
- [9] D. Manno, M. Di Giulio, A. Serra, T. Siciliano, G. J. Micocci, *Phys. D* **35**, 228, (2002).
- [10] C. Imawan, H. Steffes, F. Solzbacher, E. Obeimeier, *Sens. Act.* **77**, 346, (2001).
- [11] S. Choopun, P. Mangkorntong, P. Subjareon, N. Mangkorntong, H. Tabata, T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43(1A/B)**, L91, (2004).
- [12] J. O. Besenhard, J. Heydecke, E. Wudy, H. P. Fritz, W. Foag, *Solid State Ionics* **8**, 61, (1983).
- [13] J. Song, X. Wang, X. Ni, H. Zheng, Z. Zhang, M. Ji, T. Shen, X. Wang, *Mater. Res. Bull.* **40**, 1751, (2005).
- [14] W. Li, F. Cheng, Z. Tao, J. Chen, *J. Phys. Chem. B* **110**, 119, (2006).
- [15] L. Mai, B. Hu, W. Chen, Y. Qi, C. Lao, R. Yang, Y. Dai, *Adv. Mater.* **19**, 3712, (2007).
- [16] S. Bhattacharya, A. Ghosh, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 133122, 2006.
- [17] J. Wang, K.C. Rose, C.M. Lieber, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8405, (1999).

- [18] H. Kanno R. J. Holme, Y. Sun, S. Kena-Cohen, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **18**, 339, 2006.
- [19] V. A. Murugan, A. K. Viswanath, G. Campet, S. C. Gopinath, K. Vijayamohanan, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 243511, (2005).
- [20] M. Miyata, T. Suzuki, R. Ohyama, *Thin Solid Films* **281/282**, 218, (1996).
- [21] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, C. Cantalini, M. Passacantando, S. Santucci, Y. Li, W. Wlodarski, W. Qu, *Sens. Act. B* **68**, 168, (2000).
- [22] C. Fukushima, M. Nagano, T. Sumita, H. Kubota, M. Nagata, Y. Honda, T. Oku, J. Imahori, *Phys. B* **239**, 56, (1997).
- [23] O. Merdrignac-Conanec, P. T. Moseley, *Electrochem. Commun.* **1**, 51, (1999).
- [24] A.K. Prasad, S. Gadia, P. I. Gouma, *Mater. Sci. Eng.* **10**, 18, (2004).
- [25] H. S. Elder, M. F. Cot, Y. Su, M. S. Heald, M. A. Tyryshkin, K. M. Bowman, Y. Gao, G. A. Joly, L. M. Balmer, C. A. Kolwaite, A. K. Magrini, M. D. Blake, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5138, (2000).
- [26] J. N. Yao, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Nature* **355**, 624, (1992).
- [27] J. N. Yao, Y. A. Yang, B. H. Loo, *J. Phys. Chem.* **102**, 1856, (1998).
- [28] Y. B. Li, Y. Bando, D. Golberg, K. Kurashima, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5048, (2002).
- [29] J. Zhou, N. -S. Xu, S. -Z. Deng, J. Chen, J. -C. She, Z. -L. Wang, *Adv. Mater.* **15**, 1835, (2003).
- [30] G. Wei, W. Qin, D. Zhang, G. Wang, R. Kim, K. Zheng, L. Wang, *J. All. Comp.* **481**, 417, (2009).
- [31] H. Aritani, S. Shinohara, S. Koyama, K. Otsuki, T. Kubo, A. Nakahira, *Chem. Lett.* **35**, 416, (2006).
- [32] J. Q. Wang, Y. C. Su, J. Xu, C. H. Ye, F. Deng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2378, (2006).
- [33] A. Marafi, A. Hauser, A. Stanislaus, *Energy Fuels* **20**, 1145, (2006).
- [34] N. Al-Yassir, V. Le, R. Mao, *Appl. Catal. A* **305**, 130, (2006).
- [35] S. B. Umbarkar, A. V. Biradar, S. M. Mathew, S. B. Shelke, K. M. Malshe, P. T. Patil, S. P. Dagde, S. P. Niphadkar, M. K. Dongare, *Green Chem.* **8**, 488, (2006).
- [36] D. Gulkova, L. Kaluza, Z. Vit, M. Zdrzil, *Catal. Commun.* **7**, 276, (2006).
- [37] M. X. Wei, C. H. Zeng, *J. Phys. Chem. B* **107**, 2619, (2003).
- [38] W. Dong, S. Feng, Z. Shi, L. Li, Y. Xu, *Chem. Mater.* **15**, 1941, (2003).
- [39] P. J. Hagerman, D. Hagerman, J. Zubieta, *Angew. Chem., Int. Ed.* **111**, 2798, (1999).

- [40] Z. Song, T. Cai, Z. Chang, G. Liu, J. A. Rodriguez, J. Hrbek, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8059, (2003).
- [41] B. C. Zhao, Y. P. Sun, S. B. Zhang, X. B. Zhu, W. H. Song, *J. Cryst. Growth* **290**, 292, (2006).
- [42] K. Teshima, A. Miyajima, H. Kondo, K. Mochizuki, T. Suzuki, S. Oishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **113**, 758, (2005).
- [43] M. M. Biener, C. M. Friend, *Surf. Sci.* **559**, L173, (2004).
- [44] J. A. Oliveira, W. B. De Almeida, H. A. Duarte, *Chem. Phys. Lett.* **372**, 650, (2003).
- [45] J. B. Parise, E. M. McCarron, R. Von Dreele, J. A. Goldstone, *J. Solid State Chem.* **93**, 193, (1991).
- [46] E. M. McCarron, J. C. Calabrese, *J. Solid State Chem.* **91**, 121, (1991).
- [47] D. Liu, W. W. Lei, J. Hao, D. D. Liu, B. B. Liu, X. Wang, X. H. Chen, Q. L. Cui, G. T. Zou, J. Liu, S. Jiang, *J. App. Phys.* **105**, 023513, (2009).
- [48] L. Seguin, M. Figlarz, R. Cavagnat, J. -C. Lassègues, *Spectrochim. Acta Part A* **51**, 1323, (1995).
- [49] G. Mestl, T. K. K. Srinivasan, H. Knozinger; *Lang.* **11**, 3795 (1995).
- [50] H. Lou, M. Wei, K. Wei, *Mater. Chem. Phys.* **113**, 85, (2009).
- [51] L. Zheng, Y. Xu, D. Jin, Y. Xie, *Chem. Mater.* **21**, 5681, (2009).
- [52] A. D. Sayede, T. Amriou, M. Pernisek, B. Khelifa, C. Mathieu, *Chem. Phys.* **316**, 72, (2005).
- [53] B. Baker, T. P. Fiest, E. M. McCarron, *J. Solid State Chem.* **119**, 199, (1995).
- [54] J. Zhou, S. Z. Deng, N. S. Xu, J. Chen, J. C. She, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2653, (2003).
- [55] Y. Zhao, J. G. Liu, Y. Zhou, Z. J. Zhang, Y. H. Xu, H. Naramoto, S. Yamamoto, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, L547, (2003).
- [56] J. G. Liu, Z. J. Zhang, C. Y. Pan, Y. Zhao, X. Su, Y. Zhou, D. P. Yu, *Mater. Lett.* **58**, 3812, (2004).
- [57] Y. K. Chen, M. L. H. Green, S. C. Tsang, *Chem. Commun.* 2489, (1996).
- [58] Y. K. Chen, A. Chu, J. Cook, M. L. H. Green, P. J. F. Harris, R. Heesom, M. Humphries, J. Sloan, S. C. Tsang, J. F. C. Turner, *J. Mater. Chem.* **7**, 545, (1997).
- [59] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, E. M. Vogl, L. Basumallick, C. N. R. Rao, *J. Mater. Res.* **12**, 604, (1997).
- [60] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **10**, 2115, (2000).

- [61] H. Ogihara, S. Takenaka, I. Yamanaka, E. Tanabe, A. Genseki, K. Otsuka, *Chem. Lett.* **34**, 1428, (2005).
- [62] M. Niederberger, F. Krumeich, H. J. Muhr, M. Muller, R. Nesper, *J. Mater. Chem.* **11**, 1941, (2001).
- [63] S. Wang, Y. Zhang, X. Ma, W. Wang, X. Li, Z. Zhang, Y. Qian, *Solid State Commun.* **136**, 283, (2005).
- [64] T. Xia, Q. Li, X. D. Liu, J. Meng, X. Q. Cao, *J. Phys. Chem. B* **110**, 2006, (2006).
- [65] L. Fang, Y. Shu, A. Wang, T. Zhang, *J. Cryst. Growth* **310**, 4593, (2008).
- [66] L. Fang, Y. Shu, A. Wang, T. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **111**, 2401, (2007).
- [67] C. V. Krishnan, J. Chen, C. Burger, B. Chu; *J. Phys. Chem. B* **110**, 20182 (2006).
- [68] V. V. Atuchin, T. A. Gavrilova, V. G. Kostrovsky, L. D. Pokrovsky, I. B. Troitskaia; *Inorg. Mater.* **44**, 622, (2008).
- [69] S. R. Dhage, M. S. Hassan, O. Bong Yang; *Mater. Chem. Phys.* **114**, 511, (2009).
- [70] J. Song, X. Ni, D. Zhang, H. Zhang, *Solid State Sci.* **8**, 1164, (2006).
- [71] Q. P. Ding, H. B. Huang, J. H. Duan, J. F. Gong, S. C. Yang, X. N. Zhao, Y. W. Du, *J. Cryst. Growth* **294**, 304, (2006).
- [72] G. Wang, Y. Ji, L. Zhang, Y. Zhu, P. -I. Gouma, M. Dudley, *Chem. Mater.* **19**, 979, (2007).
- [73] B. Yan, Z. Zheng, J. Zhang, H. Gong, Z. Shen, W. Huang, T. Yu; *J. Phys. Chem. C* **113**, 20259 (2009).
- [74] P. Badica, *Cryst. Growth Design* **7**, 794, (2007).
- [75] T. Siciliano, A. Tepore, E. Felippo, G. Micocci, M. Tepore; *Mater. Chem. Phys.* **114**, 687, (2009).
- [76] C. H. Subba Reddy, E. H. Walker Jr., C. Wen, S. Mho, *J. Power Sourc.* **183**, 330, (2008).
- [77] X. W. Lou, H.C. Zeng, *Chem. Mater.* **14**, 4781, (2002).
- [78] L. Jiao, H. Yuan, Y. Si, Y. Wang, M. Zhao, Y. Wang; *Mater. Lett.* **59**, 3112, (2005).
- [79] Y. Li, Y. Bando, *Chem. Phys. Lett.* **364**, 484, (2002).
- [80] A. G. Souza Filho, A. Jorio, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, R. Saito, and M. S. Dresselhaus, *Nanotechnology* **14**, 1130, (2003).
- [81] V. M. Dzhagan, M. Y. Valakh, A. E. Raevskaya, A. L. Stroyuk, S. Y. Kuchmiy, D. R. T. Zahn, *Nanotechnology* **18**, 285701, (2007).
- [82] V. M. Dzhagan, M. Y. Valakh, A. E. Raevskaya, A. L. Stroyuk, S. Y. Kuchmiy, D. R. T. Zahn, *Nanotechnology* **19**, 305707, (2008).

- [83] H. Lange, M. Artemyev, U. Woggon, C. Thomsen *Nanotechnology* **20**, 045705, (2009).
- [84] J. V. Silveira, J. A. Batista, G. D. Saraiva, J. Mendes Filho, A. G. Souza Filho, S. Hu, X. Wang, (artigo submetido) *Vib. Spect.* (2010).
- [85] M. A. Camacho-López, E. Haro-Poniatowski, L. Lartundo-Rojas, J. Livage, C. M. Julien; *Mat. Sci. Eng. B* **135**, 88, (2006).
- [86] R. Murugan, A. Ghule, C. Bhongale, H. Chang, *J. Mat. Chem.* **10**, 2157, (2000).
- [87] K. Ajito, L. A. Nagahara, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Phys. Chem.* **99**, 16383, (1995).
- [88] A. Smekal, *Natuwiss* **11**, 873, (1923).
- [89] C. V. Raman, *Indian J. Phis.* **2**, 387, (1928).
- [90] S. P. S. Porto, D. L. Wood, *Journ. of Opt. Soc. of Am.* **52**, 251, (1962).
- [91] R. C. C. Leite, S. P. S. Porto, *Journ. of Opt. Soc. of Am.* **54**, 981, (1964).
- [92] Disponível em <www.fisica.ufc.br/espalhamentoraman> acesso em 20/01/2010.
- [93] J. Mendes Filho, *Espalhamento Raman e transição de fase no β -LiIO₃* Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, (1984).
- [94] G. R. Patzke, F. Krumeich, R. Nesper, *Angew. Chem., Int. Ed.* **41**, 2446, (2002).
- [95] G. Mestl, P. Ruiz, B. Delmon, H. Knozinger, *J. Phys. Chem.* **98**, 11269, (1994).
- [96] G. Mestl, B. Herzog, R. Schlögl, H. Knözinger, *Lang.* **11**, 3027, (1995).
- [97] M. Dieterle, G. Weinberg, G. Mestl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 812, (2002).
- [98] M. A. Py, Ph. Schmid, J. T. Vallin, *Il Nouvo Cim.* **38B**, 271, (1977).
- [99] G. Mestl, N. F. D. Verbruggen, B. Tesche, H. Knozinger; *Lang.* **12**, 1817, (1996).
- [100] M. A. Py, K. A. Maschke, *Phys.* **105B**, 376, (1981).
- [101] M. Balkanski, R. F. Wallis, E. Haro, *Phys. Rev. B* **28**, 1928, (1983).
- [102] X. Fu, H. An, W. Du, *Mater. Lett.* **59**, 1484, (2005).
- [103] G. Mestl, N. F. D. Verbruggen, E. Bosch, H. Knozinger, *Lang.* **12**, 2961, (1996).
- [104] G. M. Ramans, J. V. Gabrusenoks, A. R. Lasis, A. A. Patmalnieks, *J. Non-Cryst. Solids* **90**, 674, (1987).
- [105] E. Haro-Poniatowski, M. Jouanne, J. F. Morhange, C. Julien, R. Diamant, M. Fernández-Guasti, G. A. Fuentis, J. C. Alonso, *App. Surf. Sci.* **127-129**, 674, (1998).
- [106] J. Song, X. Ni, L. Gao, H. Zheng, *Mater. Chem. Phys.* **102**, 245, (2007).
- [107] C. V. Ramana, V. V. Atuchin, I. B. Troitskaia, S. A. Gromilov, V. G. Kostrovsky, G. B. Saupe, *Solid State Commun.* **149**, 6, (2009).