



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-12974-PRE/8251

CARACTERIZAÇÃO DE NONOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MULTIPLAS (NCPMs) POR ESPECTROSCOPIA

Anderson de Oliveira Lobo*

*Bolsista UNIVAP

Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/INPE), orientado pelo
Dr. Evaldo José Corat e co-orientado pelo Dr. Airton Abrahão Martin

INPE
São José dos Campos
2005

1. INTRODUÇÃO	2
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1. ESTRUTURA	4
2.1.1. <i>NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE SIMPLES (NCPSS)</i>	4
2.1.2. <i>NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE MÚLTIPLA (NCPMS)</i>	6
2.2. SÍNTESE	7
2.2.1. <i>ESTUDO SOBRE MECANISMOS DE CRESCIMENTO DE NANOTUBOS DE CARBONO POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA VIA FASE VAPOR (CVD)</i>	8
2.3. CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN	9
3. MATERIAIS E MÉTODOS	11
3.1. PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DOS NCPMS	11
3.1.1. <i>DEPOSIÇÃO DE SiO₂ E Ni</i>	11
3.1.2. <i>PRÉ-TRATAMENTO E DEPOSIÇÃO DOS NCPMS POR MPCVD</i>	13
3.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN	14
3.2.1. <i>AMOSTRAS GRAFÍTCAS UTILIZADAS PARA O ESTUDO</i>	14
3.3. SISTEMAS RAMAN	15
3.3.1. <i>DISPERSIVO NO VISÍVEL 514,5 NM</i>	15
3.3.2. <i>DISPERSIVO NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO 785NM</i>	16
3.3.3. <i>FT-RAMAN NO INFRAVERMELHO 1064 NM</i>	16
3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	17
5. CONCLUSÕES	26
6. TRABALHOS FUTUROS	27
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO
CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq-INPE)**

**CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO DE
PAREDES MULTIPLAS (NCPMs) POR
ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Anderson de Oliveira Lobo (UNIVAP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: anderson@las.inpe.br

Dr. Evaldo Jose Corat (CTE/LAS/INPE, Orientador)
Dr. Airton Abrahão Martin (LEVB/IP&D/UNIVAP, Coorientador)
Erica Freire Antunes(CTE/LAS/INPE, Colaboradora)
E-mails: corat@las.inpe.br
amartin@univap.br
ericafa@las.inpe.br

Junho de 2005

1. Introdução

Visando a necessidade de centralização do estudo, a principal atividade desenvolvida neste período foi a familiarização com a técnica de deposição de nanotubos de carbono por plasma de microondas (MPECVD, do inglês *Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*), identificando os parâmetros necessários para se ter um ambiente ideal para o crescimento.

O projeto foi direcionado de modo a enfatizar a caracterização de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NCPMs) produzidos, através da técnica de espectroscopia Raman. Para a realização deste estudo foram utilizados três sistemas Raman, com energia de excitação laser visível (514,5nm) e infravermelho (785 e 1064nm). Os espectros de 1º e 2º ordem obtidos dos NCPMs, foram comparados a outros três materiais gráfiticos (Fibra de carbono, Grafite comercial em pó e Grafite altamente ordenado).

Uma parceria entre a Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) e o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) pelo programa de bolsas de iniciação científica (PIBIC-INPE) tem sido mantida para a realização deste trabalho.

2. Fundamentação Teórica

Neste capítulo será descrito um breve histórico dos nanotubos de carbonos, aspectos básicos sobre sua estrutura e nomenclaturas usualmente utilizadas. Uma breve descrição sobre a aplicação da espectroscopia Raman para a caracterização de Nanotubos de carbono também será abordada

2.1. Nanotubos de Carbono e Nanofilamentos

Em 1991, o microscopista Sumio Iijima da NEC Corporation-Japão, estudava o material depositado no catodo durante evaporação voltaica para síntese de fulerenos. Foi então que ele observou que a região central do depósito do catodo continha uma variedade de estruturas gráficas fechadas, incluindo nanopartículas e nanotubos que não tinham sido observados anteriormente. Pouco tempo depois Thomas Ebbesen e Pulickel Ajayan, do mesmo laboratório, mostraram como os nanotubos poderiam ser obtidos em grandes quantidades simplesmente pela variação das condições de evaporação a arco voltaico. Esses fatos pavimentaram a explosão de pesquisas nas propriedades físico-químicas de nanotubos de carbono em todos os laboratórios mundiais. As “agulhas” inicialmente obtidas, apresentavam comprimento de até 1 mm, consistindo de tubos concêntricos fechados em uma das extremidades ou camadas de grafites enroladas. Foi constatado que o menor tubo apresentava 2,2 nm de diâmetro, que correspondia aproximadamente a um anel de 30 átomos de carbonos hexagonais (EBBESSEN,1992). Algumas destas agulhas consistiam de somente dois tubos fechados na extremidade, enquanto outros continham mais de 50. A separação entre os tubos era de 0,34 nm, que é correspondente à separação interlamelar entre as camadas de grafite. Os nanotubos de carbono são estruturas semelhantes ao fulereno, que consistem de cilindros de grafeno fechados nas extremidades por anéis pentagonais. A Figura 1 mostra exemplos típicos de nanotubos.

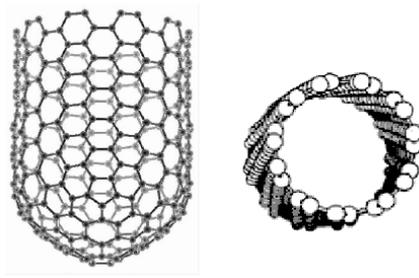


Figura 1 – Exemplos típicos de nanotubos de carbono.

2.1. Estrutura

Em geral, existem dois tipos de nanotubos de carbono: Os nanotubos de carbono de parede simples (NCPSs) e os nanotubos de carbono de parede múltipla (NCPMs).

2.1.1. Nanotubos de Carbono de Parede Simples (NCPSs)

Uma maneira simples de representar os NCPSs é considerar uma camada simples de grafite e enrolá-la até formar um cilindro. Uma camada simples de grafite está constituída por átomos de carbono formando uma rede hexagonal, com ligações simples e duplas, sendo à distância entre dois átomos mais próximos da ordem de 0,14 nm. No grafite, as ligações entre camadas são do tipo Van der Waals, sendo a distância entre elas da ordem de 0,34 nm. Como é mostrado na Figura 2, os NCPSs podem ser construídos enrolando uma folha grafite de tal modo que dois sítios cristalograficamente coincidam. O vetor \vec{C} que define a direção de enrolamento, denominado vetor “chiral”, define a posição dos dois sítios, e é especificado por um par de números inteiros (n,m):

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (4)$$

onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários da rede hexagonal da folha de grafite. Quando $n=m$, são formados os nanotubos “armchair”; quando $m = 0$, são formados os nanotubos “zigzag”, e quando $n \neq m \neq 0$ são formados os nanotubos “chiral”.

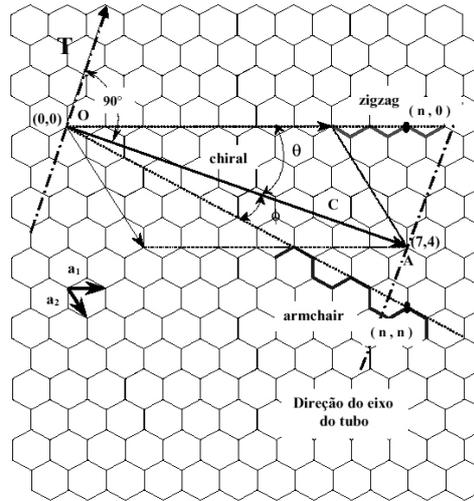


Figura 2 - Representação esquemática da construção de um NCPS. Enrolando a folha grafite na direção do vetor chiral C , forma-se um cilindro, onde os pontos com coordenadas $(0,0)$ e $(7,4)$ coincidem (ou seja, os sítios O e A são equivalentes). Neste caso, seria formado um nanotubo chiral com $n=7$ e $m=4$. A direção do vetor chiral C pode estar definida em relação à direção de dois vetores correspondentes aos nanotubos zigzag (ângulo θ , ou em relação à direção dos vetores correspondentes aos nanotubos armchair (ângulo $\phi = 30^\circ - \theta$). Em qualquer um dos casos, o ângulo é denominado “chiral”. Na maioria dos trabalhos relatados na literatura é utilizado o ângulo θ , portanto, $\theta = 0^\circ$ para os nanotubos zigzag, $\theta = 30^\circ$ para nanotubos “armchair” e $0^\circ < \theta < 30^\circ$ para nanotubos chiral.

Na Figura 3 são mostrados esquematicamente, exemplos dos 3 tipos de nanotubos mencionados anteriormente. Na Figura 3a, o nanotubo é do tipo “armchair” com índices $(5,5)$ e na Figura 3b, o nanotubo é do tipo “zigzag” com índices $(9,0)$. Considerando que seus diâmetros são aproximadamente iguais ao diâmetro de uma molécula C_{60} , seus extremos são formados por dois hemisférios obtidos ao cortar esta molécula na direção perpendicular ao seu eixo de simetria C_5 , para o primeiro caso; e na direção normal ao eixo de simetria C_3 , no segundo caso. Na Figura 3c, é mostrado um nanotubo chiral. Em geral, para nanotubos “armchair”, “zigzag” ou “chiral” com diâmetros maiores, existe uma grande variedade para seus extremos tipo “hemisfério”, pois os fulerenos correspondentes apresentam um grande número de isômeros.

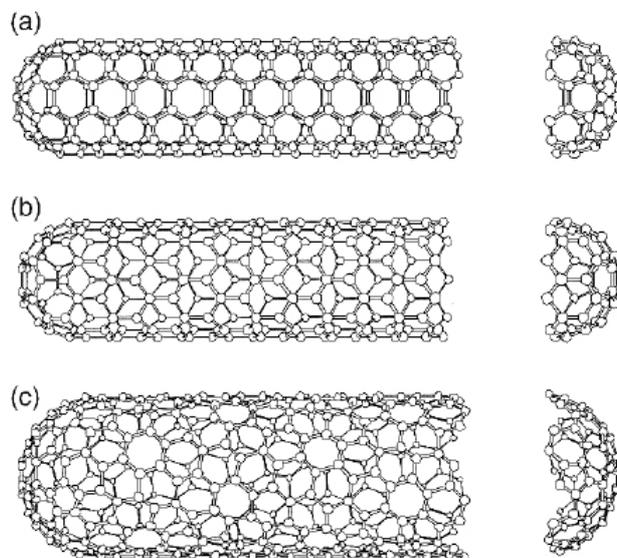


Figura 3 - Estruturas geométricas de NCPs. (a) nanotubo armchair (5,5), (b) nanotubo zigzag (9,0) e (c) nanotubo chiral (10,5).

2.1.2. Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla (NCPMs)

Os nanotubos constituídos por duas ou mais camadas simples de cilindros coaxiais (obtidos enrolando uma folha de grafite), fechados nos seus extremos também com “hemisférios” de fulerenos, os quais em geral, apresentam defeitos (presença de pentágonos não isolados e heptágonos), são conhecidos como nanotubos de carbono de parede múltipla (NCPMs). A distância de separação entre camadas é da ordem de 0,34 nm (3-5% maior que o espaçamento entre as camadas do grafite de aproximadamente 0,339 nm). Na maioria dos casos, a relação comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 e , portanto, podem ser considerados como sistemas unidimensionais. Na Figura 4 são mostradas as primeiras observações de NCPMs (IIJIMA, 1991).

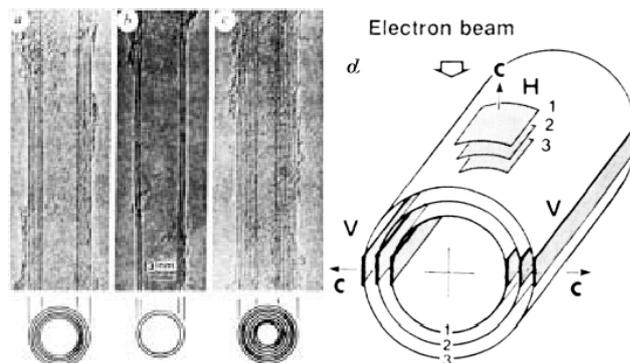


Figura 4 - Observações de NCPMs com N tubos coaxiais e vários diâmetros internos, d_i e externos, d_e . (a) $N = 5$, $d_i = 6,7$ nm, (b) $N = 2$, $d_e = 5,5$ nm e (c) $N = 7$, $d_i = 2,3$ nm $d_e = 6,5$ nm, (d) No esquema é mostrado como são usados os planos paralelos H nos padrões de interferência para determinar o ângulo chiral θ , o qual por sua vez é determinado pela orientação de eixo do tubo em relação ao eixo dos tubos zigzag (ver Figura 14). Os padrões de interferência denotados por V, determinam a distância interplanar (IIJIMA, 1991).

2.2. Síntese

Os métodos de preparação mais utilizados na obtenção de Nanotubos de Carbono são: descarga por arco, ablação por laser e deposição química por vapor (CVD). Métodos de descarga por arco e ablação por laser são baseados na condensação de átomos de carbonos gerados pela evaporação (sublimação) de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente, grafite de alta pureza. A temperatura de evaporação envolvida em tais processos aproximam-se da temperatura de fusão do grafite, de 3000 a 4000 °C. O método de CVD, do inglês “*Chemical Vapor Deposition*”, se baseia na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono, geralmente, é realizada em temperaturas abaixo de 1000 °C.

A seguir será descrito com mais detalhes apenas o método de síntese de CVD, o qual foi utilizado para a o crescimento dos NCPMs deste trabalho.

2.2.1. Estudo sobre mecanismos de crescimento de nanotubos de carbono por deposição química via fase vapor (CVD).

O método CVD vem sendo largamente aplicado na obtenção de NTC. O processo envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de um catalisador metálico. A técnica CVD pode envolver apenas processos térmicos (FAN, 1999; LEE, 2000) ou utilizar plasma (PECVD, do inglês Plasma Enhanced CVD (REN, 1998; MURAKAMI, 2000; CHEN, 2000). Os NTC são nucleados e crescidos pelos átomos de carbono advindos da decomposição do precursor, onde o papel das reações com a superfície do substrato é de extrema relevância. O grande segredo do crescimento dos nanotubos é uma boa preparação das partículas catalisadoras, as quais devem possuir diâmetros nanométricos e estar distribuídas uniformemente sobre o substrato (Xu, 2001).

Diferentes mecanismos de crescimentos têm sido propostos, tais como “tipo ponta” e “tipo raiz”, para interpretar o crescimento dos nanotubos. No modelo “tipo ponta”, assume-se que o hidrocarboneto se decompõe sobre a parte superior da superfície de uma partícula metálica para formar átomos de carbono e hidrogênio e, em seguida, os átomos de carbono se difundem através dela ou sobre sua superfície, até que finalmente se depositam sobre a superfície inferior, formando os nanotubos. As partículas ficam nas pontas dos NTC durante o crescimento. No modelo tipo raiz, um hidrocarboneto é decomposto sobre a superfície lateral da partícula metálica e, os átomos de carbono se difundem através delas, formando os nanotubos na parte superior da superfície do metal. Neste caso, a partícula metálica permanece como um suporte para o nanotubos (XU, 2001). Alguns autores (CHEN et al, 2004) observaram que a partícula se divide em duas, e uma parte delas fica no substrato e a outra na ponta. Os diferentes tipos de mecanismos de crescimento são dependentes das interações entre as partículas metálicas e a superfície do substrato. Quando a interação é fraca, as partículas metálicas podem se separar do substrato e serem levadas para as pontas dos nanotubos, caso contrário as partículas permanecem fixas ao substrato (XU, 2001).

LEE et al preparam e cresceram NCPMs verticalmente alinhados sobre SiO₂, gerado pela oxidação de um substrato de Si tipo p, com níquel metálico como catalisador, por

CVD térmico. Acetileno foi utilizado como fonte de carbono e a temperatura foi mantida entre 850 e 950 °C. Estas amostras apresentaram tubos com diâmetros externos menores e o número de paredes diminuiu nas pontas (LEE, 2000).

Recentemente técnicas de PECVD tem sido utilizadas para o crescimento de NCPMs, atraindo grande atenção pela sua produtividade em massa, alta uniformidade e bom alinhamento dos tubos (JUNG, 2004). CHOI et al usaram MPECVD (Microwave PECVD) para o crescimento de filmes finos de diamantes nanocristalinos e NTC sobre substratos de silício, dependendo dos parâmetros experimentais estabelecidos, tais como concentração de gás metano-hidrogênio, temperatura, tempo e forma de tratamento do substrato (CHOI, 2000).

Neste trabalho, utilizou-se o método MPECVD para a deposição de NTC sobre substrato de silício, usando uma mistura gasosa de N₂, H₂ e CH₄. Maiores detalhes sobre o processo de crescimento estão descritos no Capítulo 3 – Materiais e Métodos.

2.3. Caracterização de Nanotubos de Carbono utilizando Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman é uma técnica analítica bastante utilizada para caracterização de diferentes materiais carbonosos, tanto para os tipo-grafite quanto para os tipo-diamante. A grande versatilidade de materiais carbonosos surge da forte dependência de suas propriedades em relação à razão de ligações sp²(tipo grafite) e sp³ (tipo diamante). Há muitas formas de carbonos com ligações tipo sp² com vários graus de ordenação gráfica, indo desde monocristais de grafite, nanocristais a carbonos vítreos. Além disso, há carbonos amorfos que podem conter uma mistura de sítios sp³, sp² e até sp¹, com a possível presença de mais de 60% de hidrogênio. A espectroscopia Raman é uma ferramenta muito poderosa na caracterização de nanotubos, pois permite uma determinação quase completa de parâmetros estruturais, tais como os índices (*n,m*), diâmetro e quiralidade (ângulo quiral), grau de organização estrutural e presença de contaminantes.

Os espectros de NCPMs são muito semelhantes aos de carbono pirolítico (LI, 1997). Todos os materiais gráficos, incluindo os NCPMs mostram um forte pico na região de 1580cm⁻¹ (banda G), que é o modo de primeira ordem, conhecido como E_{2g}. Uma banda adicional próxima a 1350 cm⁻¹(banda D), e uma banda pouco intensa em torno de 1620cm⁻¹ (banda D') (RAO, 2000). No espectro Raman de segunda ordem as principais bandas são,

2450 cm^{-1} (SHIMADA, 2005), 2705 cm^{-1} (G'), 2945 cm^{-1} (D+G), 3176 cm^{-1} (2G) e 3244 cm^{-1} (2D') (SHIMADA, 2005; TAN, 2002;MENNELLA, 1995) com excitação 514.5nm.

Estudos anteriores usando vários comprimentos de onda revelaram que o pico G não dispersa em grafites, grafite nanocristalinos ou carbonos vítreos. O pico G apenas dispersa em carbonos mais desordenados, onde essa dispersão é proporcional ao grau de desordem. A banda G em grafites não pode dispersar porque é modo de fônon ativo do cristal. Uma outra importante característica do espectro Raman de materiais grafiticos está associada à banda característica de desordem (D), onde a dependência da sua posição com a variação do comprimento de onda do laser é independente do material carbonoso envolvido; ocorre em todos os materiais que contenham carbono sp^2 com certo grau de desordem, tais como filmes de carbono multicomponente, carbono vítreo, grafite pirolítico altamente ordenado dopado com boro, carbono amorfo desordenado e mais recentemente em nanotubos de carbono. Ainda sobre a banda D, o número de onda da mesma se desloca para valores maiores com o aumento da energia de excitação laser (FERRARI,2000;MATTHEWS, 1999; SOOD,2001).

Cálculos realizados para grafite, usando teoria de grupo, predizem apenas a origem da banda G. As bandas D e D' têm sua origem explicada como processo de segunda ordem, envolvendo a teoria de dupla ressonância. Essa teoria trata das curvas de dispersão de fônons em folhas de grafite (2D). Nos processos de dupla ressonância, a origem da banda D e outros picos menos intensos são explicados por um processo de espalhamento de segunda ordem, onde a intensidade Raman é aumentada por efeito de ressonância em dois processos consecutivos de espalhamento. Num processo de segunda ordem, um elétron com momento \mathbf{k} é (a) primeiro excitado a uma energia $E_i(\mathbf{k})$ pelo fóton incidente; (b) espalhado para um estado $\mathbf{k}+\mathbf{q}$, $E(\mathbf{k}+\mathbf{q})$ e então (c) retroespalhados para o estado \mathbf{k} , $E_f(\mathbf{k})$ e finalmente (d) recombinado com um buraco para produzir o fóton espalhado. Se $\mathbf{k}=\mathbf{q}$, e os estados $E_i(\mathbf{k})$ ou $E_f(\mathbf{k})$ corresponderem a um estado eletrônico real, a intensidade Raman é aumentada pelos dois fatores ressonantes nos denominadores na fórmula de intensidade, e isto é conhecido como processo Raman de dupla ressonância. Na dupla ressonância na Zona de Brillouin bidimensional, os elétrons em torno do ponto K são os relevantes para os processos Raman. Se a energia do laser aumenta, o vetor de onda \mathbf{k} do elétron e o vetor de onda \mathbf{q} do fônon aumentam e, portanto, a energia do fóton espalhado também. Por causa

deste fato, o número de onda da banda D varia, ou seja, temos um ramo de fônon dispersivo. A origem da banda D' se deve ao mesmo processo, mas surge com elétrons próximos ao ponto Γ . Embora a teoria de dupla ressonância seja capaz de explicar corretamente o comportamento dispersivo das bandas D e D', o comportamento da intensidade e sua dependência com a energia de excitação ainda não foi esclarecido (SAITO, 2003; DRESSELHAUS, 2005).

Baseando-se nestes conceitos, para a realização deste trabalho serão comparados espectros de 1ª e 2ª ordem dos NCPMs com outros materiais grafíticos e a intensidade relativa das bandas D e G utilizando três sistemas de espectroscopia Raman (514.5, 785 e 1064nm).

3. Materiais e Métodos

Neste item estão descritos o aparato experimental para o crescimento dos NCPMs e parâmetros de deposição. Após a etapa da deposição do NCPMs as amostras forma caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman, utilizando três comprimentos de onda de excitação (514.5, 785 e 1064nm), comparando os espectros de 1º e 2º ordem com outros materiais grafíticos.

3.1. Processo de deposição dos NCPMs

Baseado no artigo de HUANG et al, utilizamos silício polido, revestido por filmes de SiO₂ e Ni, como substrato, os quais foram depositados por e-beam. Para deposição dos nanotubos, utilizou-se um reator de plasma de microondas, onde uma etapa de pré-tratamento foi realizada, a fim de criar “nanoclusters” de níquel, a partir dos quais os NCPMs foram nucleados.

3.1.1. Deposição de SiO₂ e Ni

A deposição de SiO₂ (50nm) e Ni (5nm) foi realizada numa evaporadora por feixe de elétrons (Auto 306 –EB3 Multihearth Electron Beam Source).

Após a pressão atingir cerca de 10^{-5} mbar e o substrato ter passado por uma limpeza em plasma de nitrogênio, a fonte é ligada e a etapa de evaporação é iniciada. Na figura 6, temos um esquema da evaporadora por feixe de elétrons. Quando a fonte é ligada, uma alta tensão elétrica aquece o filamento de tungstênio até que fique incandescente (7). Desta forma o filamento emite elétrons aleatoriamente. O anodo (5) está no mesmo potencial elétrico negativo do filamento; a abertura do anodo irá formar o feixe de elétrons (3). Campos magnéticos criados por magnetos permanentes (8) direcionam o feixe de elétrons, passando pelas aberturas (2,4) até atingir o cacinho (1) que contém o material a ser evaporado (Ni).

O controle da espessura é feito através de um monitor de espessura de filmes finos por oscilações num cristal de quartzo (Edwards / FTM-5).

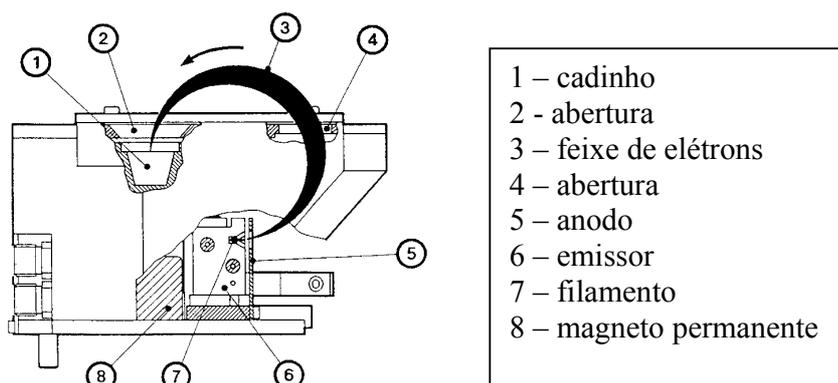


Figura 6 – Esquema do Funcionamento da Evaporadora por Feixe de Elétrons do Laboratório de Células Solares do LAS/INPE.

Os parâmetros de deposição do filme foram:

- ✓ A temperatura foi mantida a 200° C;
- ✓ Pressão interna de $2,5 \times 10^{-5}$ mbar;
- ✓ A impedância acústica (Z) foi de 36 mA;
- ✓ A taxa de transferência para o crescimento do filme foi de 0,1 nm/s;
- ✓ Espessura do filme foi de 5 nm.

3.1.2 - Pré-tratamento e Deposição dos NCPMs por MPCVD

Na figura 7 segue o esquema do reator de plasma de microondas onde foi feita a etapa de pré-tratamento e deposição dos NCPMs.

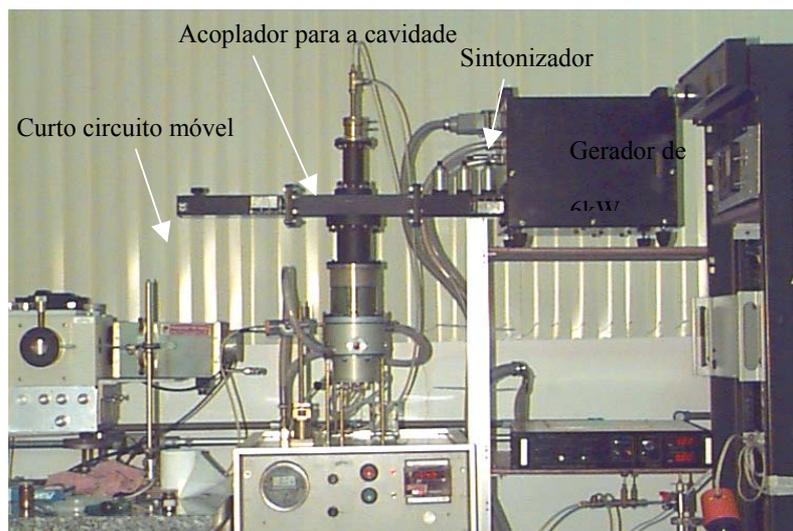


Figura 7 - O reator de microondas

O gerador de microondas é mostrado à direita nesta fotografia, no alto do suporte. Dele, parte um guia de onda com um sintonizador de 3 pinos, um acoplador do guia retangular para a cavidade cilíndrica (WR340) e um curto-circuito móvel. O acoplamento para a cavidade cilíndrica é feito através de uma antena em uma estrutura coaxial. Este acoplador tem ajustes da posição da antena e da posição do curto-circuito da estrutura coaxial, o que oferece amplas possibilidades de casamento de impedância com a cavidade do reator. Uma resistência de níquel-cádmio fica localizada junto ao porta substrato a fim de permitir um controle da temperatura.

Conectada ao reator, está uma bomba de vácuo mecânica da Edwards, sendo o controle de pressão no reator feito através de um sensor tipo Barocel, também da Edwards. A entrada de gases é monitorada por um controlador de fluxo de massa MKS- 247C. Vale

ressaltar que existem janelas de quartzo na altura do porta-amostra, nas quais podem ser acoplados aparelhos de caracterização óptica de plasma.

No geral os NCPMs foram crescidos em duas etapas, as quais denominamos de Pré-Tratamento e Deposição. Utilizou-se, como substrato para o crescimento, silício com SiO₂ (50nm) revestido por uma fina camada de níquel (5nm). Na etapa de Pré-Tratamento, o objetivo foi criar nano-ilhas de níquel, a partir das quais os nanotubos puderam ser nucleados. Antes de iniciar esse processo, misturou-se 90 sccm de H₂ +10 sccm de N₂ a uma pressão de 30 Torr, aquecendo o porta-amostra com uma resistência elétrica até atingir uma temperatura aproximada de 300°C. Na fase de pré-tratamento, com duração de 5 minutos, a potência do Gerador de Microondas foi mantida em 800W e a temperatura atingiu cerca de 760°C. Na etapa de deposição 14sccm de CH₄ foi adicionado como fonte de carbono durante 2 minutos.

3.2. Espectroscopia Raman

Será abordada nesta seção, uma breve metodologia da preparação das amostras gráficas utilizadas para a comparação com os NCPMs obtidos. Também serão descritos os sistemas e parâmetros para a coleta dos espectros Raman na região do visível (514.5nm) e infravermelho (785 e 1064nm).

3.2.1. Amostras Gráficas utilizadas para o estudo

Utilizou-se como materiais gráficos comparativos fibras de carbono, grafite em pó, HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) e NCPMs produzidos por processo CVD térmico.

As fibras de carbono foram cedidas pela divisão de Materiais do Centro Técnico Aeroespacial e foram produzidas a partir de polímeros orgânicos tais como poliacrilonitrila (PAN). A temperatura usada para tratar as fibras foi de 2000°C, usando passo de 60°C/h numa atmosfera de nitrogênio até atingir 1000°C e por mais 4 horas até atingir 2000°C. As amostras consistiam de discos com 0,15 cm de espessura e diâmetro de 1.8 cm.

O grafite em pó era um tipo comercial e foi adquirido da empresa Carbono Lorena Ltda. O HOPG foi cedido pela Universidade Federal de São Carlos e não temos maiores detalhes sobre sua fabricação.

Os nanotubos produzidos na UNICAMP foram crescidos sobre substratos de Silício coberto por SiO_2 , por processo CVD térmico. Para a formação de nanoclusters um tratamento térmico a 700°C , a uma pressão de 1 mbar, foi realizado por 5 minutos em atmosfera de N_2/H_2 , após uma limpeza de 15 minutos com plasma de RF. Após esta etapa, adicionou-se um fluxo de 400 sccm de H_2 à pressão atmosférica. A temperatura foi aumentada para 900°C no estágio inicial de crescimento. Trocou-se o gás H_2 por um fluxo de 400 sccm de NH_3 e introduziu-se 100 sccm de CH_4 . Após 5 minutos da adição de CH_4 , trocou-se NH_3 novamente por H_2 . O tempo de crescimento total foi de 30 minutos.

3.3. Sistemas Raman

Nesta seção serão descritos os sistemas Raman e os parâmetros utilizados para a coleta dos espectros das amostras.

3.3.1. Dispersivo no Visível 514,5 nm

Os espectros foram coletados pelo sistema Micro-Raman, modelo Renishaw 2000, encontrado no Laboratório Associado de Sensores (LAS) do Centro de tecnologias Especiais (CTE) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

Para a calibração do sistema utilizou-se uma amostra de diamante cristalino, para centralizar as grades de dispersão de acordo com o pico característico do diamante (1332cm^{-1}). Feita esta etapa, ajustou-se a potência a 10mw, com resolução espectral de 4cm^{-1} . Após a etapa de ajuste do Sistema, os espectros foram controlados pelo microcomputador, onde, foram ajustadas as grades para uma coleta estendida de 1100 a 3500cm^{-1} . Com o objetivo de melhorar a relação sinal ruído, foram feitas aquisições utilizando 3 acumulações em 30 segundo, totalizando 90 segundos de exposição por amostra. Todo os sistema é controlado por um microcomputador.

3.3.2. Dispersivo no Infravermelho Próximo 785nm

O experimento foi realizado com o sistema de Espectroscopia Raman do Laboratório de Espectroscopia Biomolecular do IP&D (Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento) da Universidade do Vale do Paraíba. Este sistema foi montado em uma mesa ótica, utilizando um laser de Ti:Saphire (sintonizado em 785nm), bombeado por um laser Argônio (514,5nm). Para a calibração do sistema fez-se aquisição de espectros da substância Indino (C_9H_6) por apresentar um sinal Raman forte, com bandas bem espaçadas e picos característico.

Como parâmetros para a coleta dos espectros Raman das amostras utilizou-se potência de 25 mW, resolução de 8 cm^{-1} , com tempo de exposição das amostras de aproximadamente 5 segundos por espectro coletado. Para melhorar a relação sinal-ruído utilizou-se a média espectral de 60 espectros.

3.3.3. FT-Raman no Infravermelho 1064 nm

O sistema FT Raman (BRUKER RFS/100), utilizado encontra-se no Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, no Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica.

Para a verificação do sistema, coletou-se um espectro de uma amostra utilizada para calibração do sistema (Sulfur), com o objetivo de verificar e comparar a intensidade com os parâmetros fornecidos pelo fabricante. Após esta etapa ajustou-se a potência de saída do laser a 35mw de potência, 6000 scans e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

3.4. Microscopia eletrônica

Para a caracterização da morfologia das amostras, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (FEG-SEM JSM 6330F) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado na cidade de Campinas/SP.

4. Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de espectroscopia Raman de 1º e 2º ordem das amostras de NCPMs comparados aos materiais grafíticos.

Na Figura 8(a-d) estão mostradas micrografias das amostras de NCPMs produzidas. A Fig.8a mostra os nanoclusters formados durante a etapa de pré-tratamento com diâmetro médio de 30nm. Os NCPMs cresceram alinhados (Figura 8b-d) e com espessura em torno de 9 μm . O diâmetro dos tubos é definido pelo tamanho dos cluster, desta forma possuem aproximadamente o mesmo diâmetro.

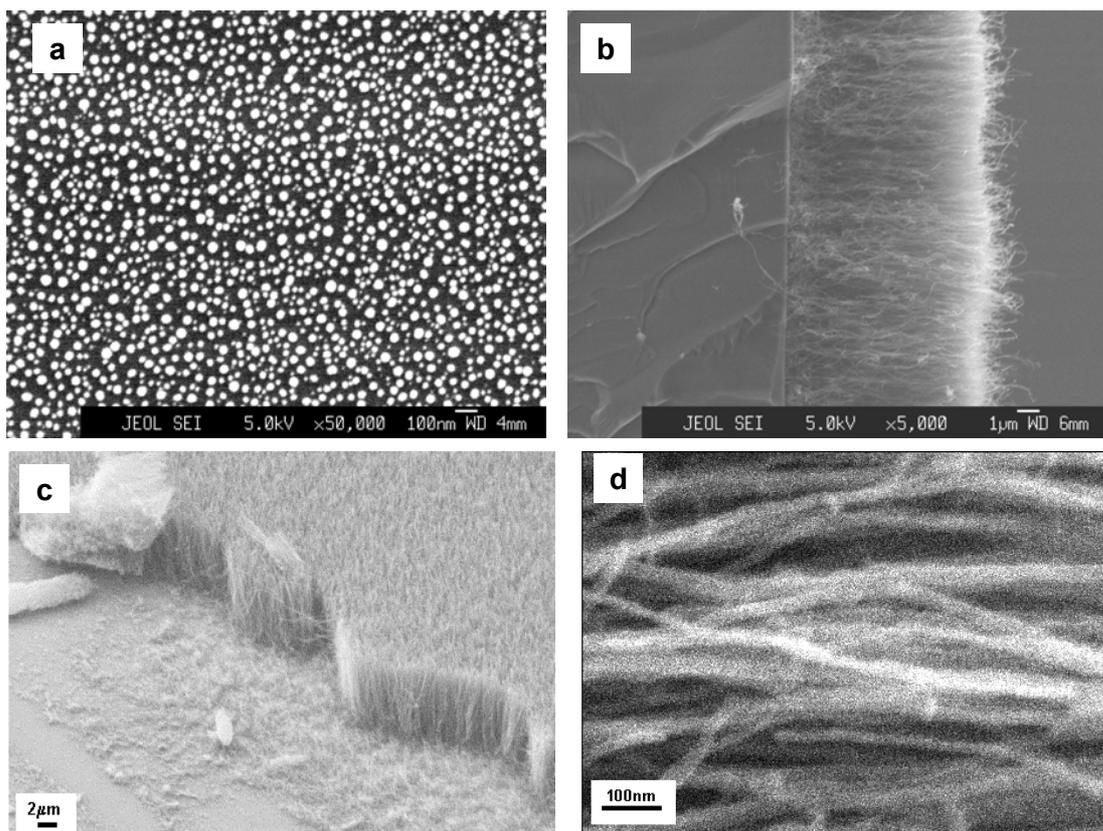


Figura 8 (a-d): Na figura 8a. observa-se os nanoclusters formados com diâmetro aproximado de 30 nm. Nas figuras 8b-8d observa-se o alinhamento dos nanotubos crescidos.

A Figura 9 mostra os espectros Raman obtidos para os grafites, as fibras de carbono e os nanotubos estudados. Na Figura 9-I, estão os espectros de 1ª ordem, obtidos com os comprimentos de onda de 514, 785 e 1064nm; na Fig.9-II estão os de 2ª ordem para a excitação de 514 e 1064nm. A Fig.9-I mostra espectros muito similares, os quais apresentam as bandas D, G e D', e ainda, um pequeno ombro à esquerda da banda D, que pode ser melhor observado com excitação de 1064nm. As origens das bandas G, D e D' têm sido explicadas pelos autores, mas a do ombro ainda não. Provavelmente, o ombro também tenha sua origem no processo de dupla ressonância, pois seu deslocamento Raman (1200cm^{-1}) é um ponto sobre a mesma curva de dispersão de fônons (modo longitudinal óptico) muito próximo ao ponto K da primeira Zona de Brillouin. De forma geral, os espectros mostram um deslocamento da banda D para números de onda menores e um aumento de sua intensidade em relação à banda G, com o aumento do comprimento de onda de excitação. A posição da banda G está marcada por uma linha tracejada e possui praticamente uma posição fixa, com a variação da energia de excitação. A banda D' também sofre deslocamento e aumento da intensidade relativa à banda G. O aumento da intensidade relativa da banda D' causa a impressão de que a banda G se desloca para números de onda maiores.

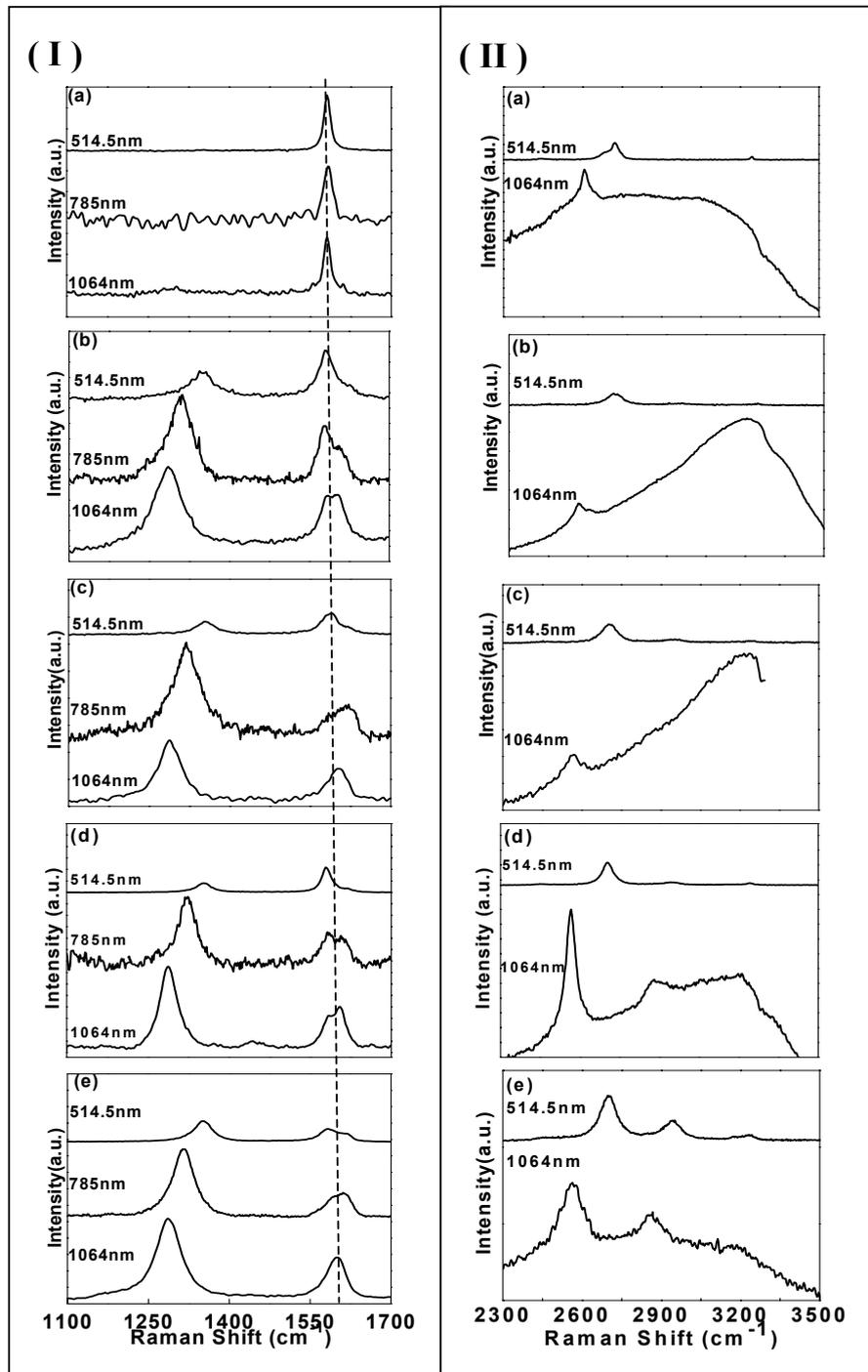
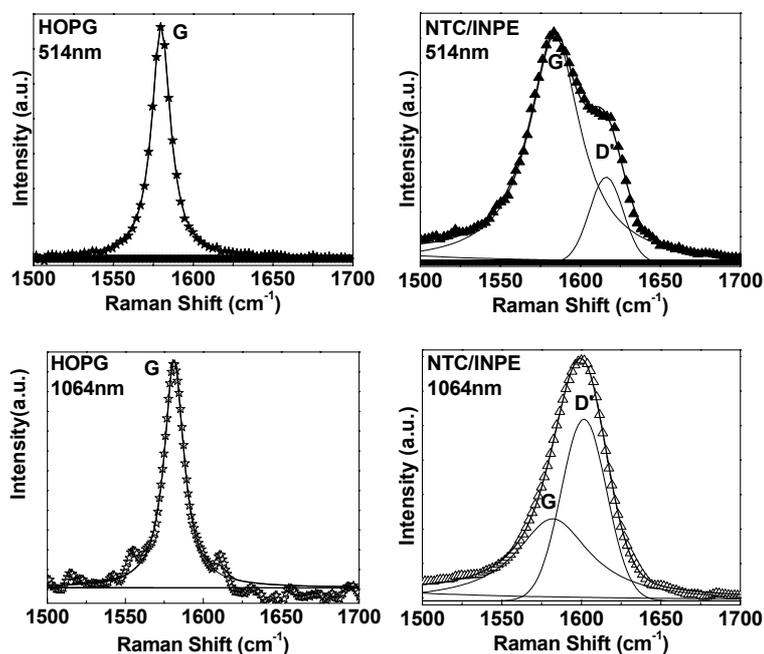


Figura 9 - Espectro de Primeira e Segunda Ordem (normalizado pelo pico G) de (a)HOPG, (b) Grafite em pó, (c)Fibra de carbono (d) NTC/UNICAMP (e) NTC/INPE, usando três comprimentos de onda de excitação (514.5, 785 e 1064nm)

Uma visualização mais detalhada dos espectros através da deconvolução das bandas G e D' confirma que a posição da banda G se mantém fixa (Figura 10-I). Na Fig.10-I, estão mostradas as deconvoluções da banda G e D' para dois casos extremos: para o HOPG, que quase não apresenta a banda D', e para NTC/INPE, onde a banda D' adquire intensidades comparáveis a G. O aumento da intensidade relativa ID/IG e ID'/IG com a excitação laser no infravermelho já tinha sido observada por outros autores (WANG,1998) e está relacionada ao decréscimo da intensidade da banda G devido a um desvio da energia de ressonância.

A Figura 10-II, que mostra espectros de 2ª ordem, também são muito similares. Todos os materiais grafiticos estudados apresentaram uma banda mais evidente entre 2680 - 2750 cm^{-1} , para comprimentos de onda de 514nm, e entre 2550-2600 cm^{-1} , para comprimentos de onda de 1064nm, a qual é conhecida como G'. Esta banda geralmente tem sido identificada como um sobretom da banda D. Alguns autores (MENNELLA, 1995) sugerem ainda que esta banda se divide em duas componentes em espectros de materiais mais grafitizados, as bandas G1' e G2'. Note que para o caso dos nanotubos, o pico G2', não é perceptível para ambos os comprimentos de onda de excitação, ao contrário do espectro do HOPG, onde se pode notar claramente a divisão entre G1' e G2', sendo G2' o mais pronunciado. Nos espectros coletados com o comprimento de onda à 1064nm, observou-se a formação de uma banda muito larga devido a aquecimento da amostra, a qual dificulta a identificação da posição dos picos. Para os nanotubos, Figura 10-II (d-e), nota-se a presença de mais duas bandas (D'' e 2D') bem pronunciadas, na região de 2945 e 3230 cm^{-1} para excitação laser de 514.5nm, e 2870 e 3160 cm^{-1} , para o laser de 1064nm.

(I)



(II)

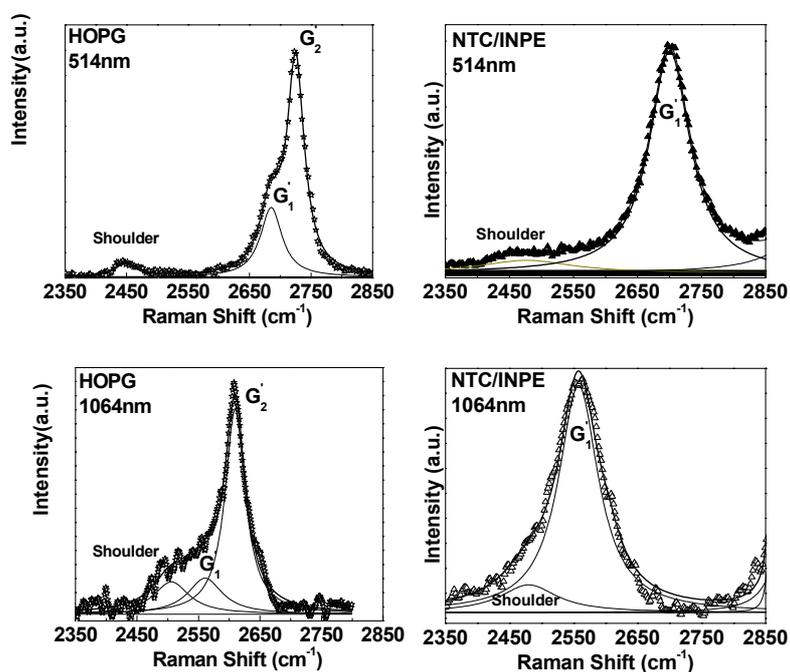


Figura 10 - Espectro Raman do grafite pirolítico altamente ordenado (HOPG) e Nanotubos de Carbono/INPE (NTC/INPE) em 514.5nm e 1064nm. I) 1ª Ordem - Deconvolução das Bandas G e D'. II) 2ª Ordem - Deconvolução das bandas G1', G2' e Ombro.

Na Figura 11 está um gráfico da posição dos três picos de 1ª ordem, para os três comprimentos de onda utilizados. Pode ser claramente visto que a posição da banda G é aproximadamente constante. A posição banda D muda drasticamente (70cm^{-1}) e este comportamento de dispersão pode ser notado para todos os materiais testados. A banda D' é dispersiva, mas com uma tendência menor (20cm^{-1}) que da banda D. Estas observações estão de acordo com as observações de Wang et al (WANG, 1998), para todos os materiais gráfiticos. O comportamento dispersivo equivalente das três bandas, juntamente com os valores relativamente baixos de larguras das bandas ($20\text{-}40\text{cm}^{-1}$) indicam um alto grau de grafitação de todos os materiais.

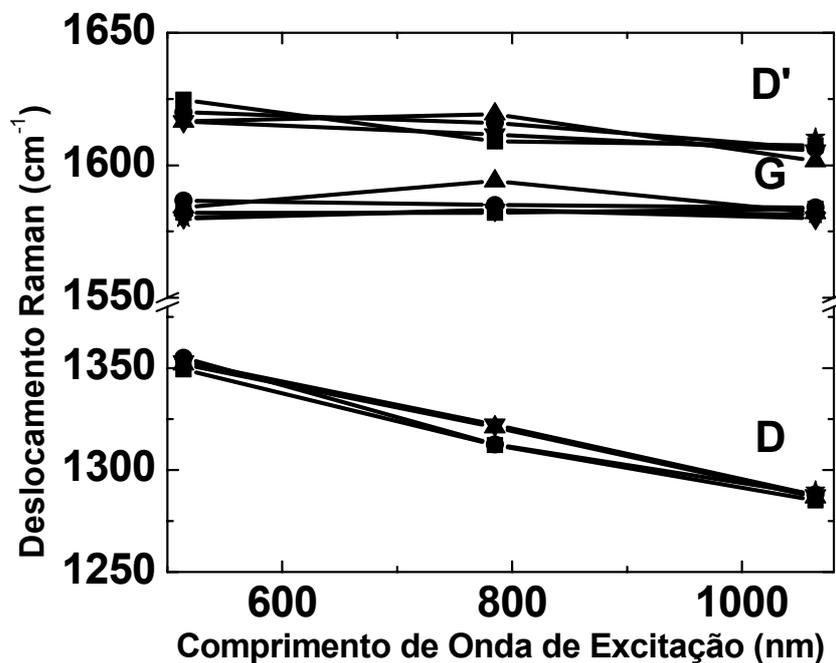


Figura 11 - Posições (ou Deslocamento Raman): ★HOPG, ■ Grafite em Pó, ● Fibra de Carbono, ▼CNT/UNICAMP, ▲ CNT/INPE.

As Figura 12 e 13 mostram os gráficos de intensidade relativa das bandas (ID/IG e ID'/ID) para os diferentes comprimentos de onda. A razão ID/IG aumenta para comprimentos de onda no infravermelho para todos os materiais grafiticos testados. Entretanto, o comportamento é diferente para cada material. O grafite em pó apresentou valores menores de ID/IG e a menor tendência (inclinação) com a variação do comprimento de onda. Os nanotubos da UNICAMP (NTC/UNICAMP) e as fibras de carbono possuem quase o mesmo valor do grafite em 514nm, mas a tendência com o aumento do comprimento de onda é maior. A tendência da Fibra de Carbono é maior do que para os NTC/UNICAMP. O gráfico dos nossos nanotubos (NTC/INPE) apresentou uma maior inclinação do que os outros materiais, ao usar comprimentos de onda maiores.

Analisando de uma forma geral o gráfico da Figura 12, podemos explicar sobre a importância de utilizarmos vários comprimentos de onda para análise de materiais carbonosos. Tanto o grafite em pó, quanto a fibra de carbono e o NTC/UNICAMP apresentaram aproximadamente o mesmo valor da razão ID/IG , quando usamos laser no visível, mas ao utilizar comprimentos de onda no infravermelho cada material seguiu um inclinação própria. O fato de se utilizar comprimentos de onda no infravermelho evidencia a presença de defeitos e, por isso, é importante estudar os materiais grafiticos com vários comprimentos de onda. Etz et al (ETZ, 2001), ao estudar espectros de diamantes, verificaram que a detecção de carbonos amorfos é mais eficiente quando se utiliza excitação no infravermelho. Há várias referências em que a razão ID/IG tem sido utilizada para inferir sobre a pureza dos materiais grafiticos e também correlacionada ao tamanho do domínio do cristal de grafite (MATTHEWS, 1999; FERRARI, 2000), obtido por técnicas de difração de raios X. Quanto menor o tamanho do cristalito, maior tende a ser a razão ID/IG . O objetivo de se utilizar vários materiais grafiticos era o de apenas visualizar como

seria a evolução dos espectros de materiais gráfiticos muito ordenados para mais desordenados, com a diminuição da energia de excitação.

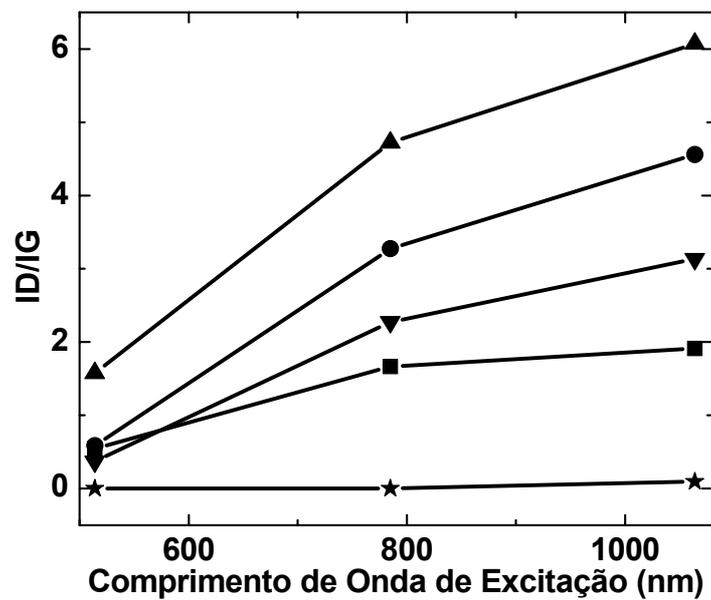


Figura 12 – Razão ID/IG: ★HOPG, ■ Grafite em Pó, ● Fibra de Carbono, ▼CNT/UNICAMP,▲ CNT/INPE.

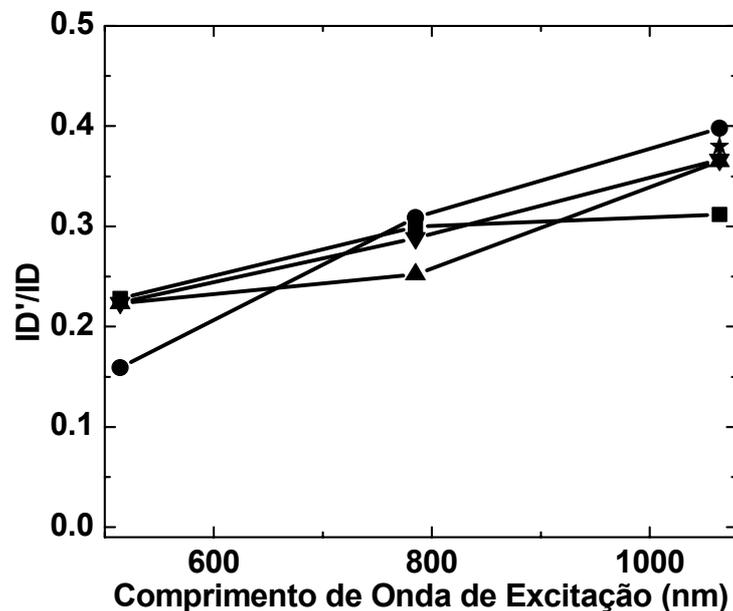


Figura 13 – Razão ID'/ID: ★HOPG, ■ Grafite em Pó, ● Fibra de Carbono, ▼CNT/UNICAMP,▲ CNT/INPE

Quanto à razão ID'/ID (Figura 13), há pouca literatura que faça menção a isto, mas julgamos a informação extraída dele de extrema importância: o comportamento é independente do material, ao contrário do que ocorre com ID/IG, que depende do grau de defeitos. Isso pode ser uma confirmação de que a origem dos picos D e D' é a mesma, conforme citado por Wang et al (WANG, 1998).

Vale ressaltar que os tratamentos de deconvolução das bandas é uma tarefa muito árdua, apesar de utilizarmos programas de computador para realizá-la (Microcal Origin 7.0). É preciso saber julgar a importância de cada parâmetro que é preciso ajustar. Para as deconvoluções realizadas neste trabalho o critério foi o de fazer os picos D e G como Lorentzianas e o pico D' como Gaussiana.

5. Conclusões

Materiais grafiticos mostram espectros Raman com comportamento muito similar quando excitados com comprimentos de onda no visível e infravermelho, mas na região do infravermelho as bandas originadas nos processos de dupla ressonância são vistas com maior eficiência.

Nos espectros Raman de 1^o ordem o pico G tem sua posição independente do comprimento de onda de excitação, enquanto a banda D é fortemente dispersiva. Este fenômeno já foi explicado pelo processo de dupla ressonância. Entretanto observou-se que cada material grafitico tem um incremento específico na razão ID/IG, podendo trazer informações sobre a presença de defeitos. Alguns materiais grafiticos (CNT/UNICAMP, grafite em pó e fibra de carbono) podem mostrar a mesma razão ID/IG quando excitados por comprimentos de onda no visível, mas possuem valores muito diferentes quando excitados pelo infravermelho. A tendência da razão ID/IG, com o aumento do comprimento de onda do laser, é ser maior para materiais com maior densidade de defeitos. A razão ID'/ID não traz informação sobre ordenamento estrutural, já que apresenta o mesmo comportamento para todos os materiais. Isso sugere que ambas as bandas devem ter a mesma origem.

No espectro Raman de segunda ordem, o principal pico é o G'. O HOPG mostra essa banda dividida em dois picos G₁' e G₂', enquanto os outros materiais ou apresentam uma convolução de G₁' e G₂' ou apenas G₁'. Os nanotubos em particular apresentaram apenas G₁'.

6. Trabalhos Futuros

Para melhor compreendermos as propriedades dos filmes de nanotubos de carbono alinhados é necessário um estudo que permita explorar os limites de seu crescimento. Para tanto, é preciso variar parâmetros que sejam essenciais para sua formação. O papel das reações com a superfície do substrato é de extrema relevância, ou seja, uma boa preparação das partículas catalisadoras é recomendável para que as partículas metálicas possuam diâmetros nanométricos e estejam distribuídas uniformemente sobre o substrato. Diferentes espessuras da camada de níquel podem provocar mudanças no tamanho e distribuição dos nanoclusters, os quais influenciam diretamente na dimensão e morfologia dos nanotubos de carbono.

Desta forma, como trabalho futuro, vamos propor o estudo da variação da espessura da camada de níquel. Para esta análise utilizaremos a técnica de espectroscopia Raman com excitação laser de 514.5 e 1064 nm, observando se estas alterações influenciam diretamente nos espectros Raman das amostras crescidas e se possuem dispersões quanta a variação da energia de excitação.

Outra proposta para a renovação da bolsa, refere-se ao emprego de alguns testes de biocompatibilidade dos NCPMs, como o de viabilidade de crescimento celular e citotoxicidade. Devido às suas propriedades de dureza, fisico-químicas, os NTCs vêm sendo amplamente estudados para possíveis aplicações na área de engenharia biomédica e em química médica. Os NTCs quando são funcionalizados possuem propriedades como biocompatibilidade e capacidade de reconhecimento biomolecular (BAUGHMAN et al., 2002; BIANCO and PRATO, 2003; PANTAROTTO et al., 2004). Os NTCs já foram utilizados para obtenção de imagem por AFM de moléculas de DNA e proteínas (NAGAO et al., 2000; HAFNER et al., 2001). Outras pesquisas também demonstraram que os NTCs podem ser preenchidos com DNA ou moléculas de peptídeos no armazenamento e em sistemas de carregadores de moléculas atuando como terapia molecular em doenças em um futuro próximo (GAO et al., 2003; CUI and GAO, 2003; CUI et al., 2004a).

7. Referências Bibliográficas

BAUGHMAN, R.H., ZAKHIDOV, A.A., HEER, D.A. **Carbon nanotubes—the route toward applications.** Science 297, 787–792, 2002.

BIANCO, A., PRATO, M. **Can carbon nanotubes be considered useful tools for biological applications?** Adv. Mater. 15, 1765–1766, 2003.

CHEN, X.; WANG, R.; XU, J.; YU, D. **TEM investigation on the growth mechanism of carbon nanotubes synthesized by hot-filament chemical vapor deposition.** Micron 35, p. 455-460, 2004.

CHEN, Y.; SHAW, D.; GUO, T.L. Appl. Phys. Lett. 76, p. 469, 2000.

CHOI, Y.C.; BAE, D.J.; LEE, Y.H.; LEE, B.S. **Growth of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature.** J. Vac. Sci. Technol. A, p. 18-4, 2000.

CUI, D., GAO, H. **Advance and prospect of bionanomaterials.** Biotechnol. Prog. 19, 683–692, 2003.

CUI, D., TIAN, F., KONG, Y., IGOR, T., GAO, H.. **Effect of single wall carbon nanotubes on polymerase chain reaction.** Nanotechnology 15, 154–158, 2004b.

DELHAES, P. **Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials.** Carbon 40, p. 641-657, 2002.

DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A. **Raman spectroscopy of carbon nanotubes,** Physics Reports 409, p. 47 –99, 2005.

EBBESEN, T.W.; AJAYAN, P.M. **Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes**. Nature, pp.220-258, 1992.

ETZ ,E. S.; HURST, W. S.; FELDMAN, A.. **Correlation of the Raman spectra with thermal conductivity of a set of diamond wafers prepared by chemical vapor deposition** J. Mater Res. 16, p. 1694, 2001.

FAN, S.S.; CHAPLINE, M.G.; FRANKLIN, N.R.; TOMBLER, T.W.; CASSELL, A.M.; DAI, H.J. **Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties** Science 283, p. 512, 1999.

FERRARI, A.C. and ROBERTSON, J. **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon**. Physical Review B, 61, p. 14095, 2000.

GAO, H., KONG, Y., CUI, D., OZKAN, C.S. **Spontaneous insertion of DNA oligonucleotides into carbon nanotubes**. Nano. Lett. 3, 471–473, 2003.

HAFNER, J.H., CHEUNG, C.L., WOOLLEY, A.T., LIEBER, C.M. **Structural and functional imaging with carbon nanotube AFM probes**. Prog. Biophys. Mol. Biol. 77, 73–110, 2001.

HUANG, J. H.; CHUANG, C. C.; TSAI, C. H. **Effect of nickel thickness and microwave power on the growth of carbon nanotubes by microwave-heated chemical vapor deposition**. MICROELECTRONIC ENGINEERING 66 (1-4): 10-16 APR 2003.

IJJIMA, S. **Helical Microtubules of Graphitic Carbon**. Nature, pp 354-356, 1991.

JUNG, K.H.; BOO, J.H.; HONG, B. **Synthesis of carbon nanotubes grown by hot filament plasma-enhanced chemical vapor deposition method.** Diamond and Related Materials, p.13, 299–304, (2004)

LEE, C.J.; PARK, J.; KANG,S.Y.; LEE, J.H. **Growth and field electron emission of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes.** Chem.Phys. Lett., v. 326, p. 175-180, 2000.

LI, W; ZHANG, H; WANG, C; ZHANG, Y; XU, L; ZHU, K.; XIE, S. APPLIED PHYSICS LETTERS, 70, p. 2685, 1997.

LI, Y.; CHEN, J.; MA,Y.; ZHAO, J.; QIN, Y.; CHANG, L. Chem. Commun., p. 1141, 1999.

MATTHEWS, M.J.; PIMENTA, M.A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S.; ENDO, M. **Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials.** PHYSICAL REVIEW B 59 (10): R6585-R6588, 1999.

MENNELLA,V.; MONACO, G.; COLANGELI, L.; BUSSOLETTI, E. **Raman spectra of Carbon Based Materials excited at 1064 nm .**Carbon, Vol. 33, No. 2, pp. 115-121, 1995.

MURAKAMI, H.; HIRAKAWA, M.; TANAKA, C.; YAMAKAWA, H. Appl. Phys. Lett. 76, p. 1776, 2000.

NAGAO, E., NISHIJIMA, H., AKITA, S., NAKAYAMA, Y., DVORAK, J.A. **The cell biological application of carbon nanotube probes for atomic force microscopy: comparative studies of malaria-infected erythrocytes.** J. Electron Microsc. (Tokyo) 49, 453– 458, 2000.

PANTAROTTO, D., BRIAND, J.P., PRATO, M., BIANCO, A. **Translocation of bioactive peptides across cell membranes by carbon nanotubes.** Chem. Commun., 16–17, 2004.

RAO, A.M.; JORIO, A.; PIMENTA, M.A.; DANTAS, M.S.S.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S. **Polarized Raman Study of Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes**. PHYSICAL REVIEW LETTERS, 84 (8), 1820-1823, 2000.

REN, Z.F.; HUANG, Z.P.; XU, J.W.; WANG, J.H.; BUSH, P.; SIEGAL, M.P.; Provencio, P.N. Science 282, p. 105, 1998.

SAITO, R.; GRÜNEIS, A.; SAMSONIDZE, G.G.; BRAR, V.W.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S.; JORIO, A.; CANÇADO, L.G.; FANTINI, C.; PIMENTA, M.A.; SOUZA FILHO, A.G. **Double Ressonance Raman Spectroscopy of single-wall carbon nanotubes**. New journal of Physics 5(2003)157.1-157.15

SHIMADA, T.; SUGAI, T.; FANTINI, C.; SOUZA, M.; CANÇADO, L.G.; JORIO, A.; PIMENTA, M. A.; SAITO, R.; GRÜNEIS, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; OHNO, Y.; MIZUTANI, T.; SHINOHARA, H. Carbon 43 (2005)1049

SOOD, A.K.; GUPTA, R.; ASHER, S.A. **Origin of the unusual dependence of Raman D band on excitation wavelength in graphite-like materials**. Journal of Applied Physics 90(2001)4494

TAN, P.H.; AN, L.; LIU, L.Q.; GUO, Z. X.; CZERW, R.; CARROL, D. L.; AJAYAN, P. M.; ZHANG, N.; GUO, H. L. Physical Review B 66 (2002) 245410.

WANG, J.G.; ZHANG, Q.; YOON, S.F. J. Ahn. Scripta Materialia 48, 409, 2003.

WANG, Z.; HUANG, X.; XUE, R.; CHEN, L. **Dispersion effects of Raman lines in carbons**. Journal of Applied Physics, 84, 227, 1998.

XU, X.; PACEY, P. D. CARBON, 39. p. 1835-1847, 2001.