



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

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

CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CARBONOSOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

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

Dr. Evaldo Jose Corat (ETE/DEM/INPE, Orientador)
Dr. Airton Abraão Martin (LEVB/IP&D/UNIVAP, Coorientador)
E-mail: corat@las.inpe.br
amartin@univap.br

Mai de 2004

SUMÁRIO

1. Introdução	2
2. Materiais Carbonosos e Espectroscopia Raman	3
2.1. Estrutura do Carbono.....	3
2.1.1. Histórico	3
2.1.2. O elemento Carbono.....	4
2.1.3. Ligações em Materiais Carbonosos.....	4
2.1.4. Orbitais atômicos.....	5
2.1.5. Estabilidade de ligações de carbono.....	9
2.1.6. Estruturas cristalográficas e alotropia em.....	10
carbonos	10
2.2. Espectroscopia Raman	19
2.2.1. Histórico	19
2.2.2. Teoria do Efeito Raman.....	20
2.2.4. Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman	25
2.2.5. Sistemas Raman para a Aquisição dos Espectros.....	26
2.3.2. Raman por Transformada de Fourier no Infravermelho	28
3. Materiais e Métodos.....	29
3.1. Obtenção das Amostras	29
3.1.1. Diamante Monocristalino	29
3.1.2. Diamante CVD.....	29
3.1.3. Nanotubos de Carbono	30
3.1.4. Fibra de Carbono	30
3.1.5. Filmes de Diamond-Like Carbon (DLC).....	30
3.1.6. Grafite.....	31
3.2. Descrições dos Sistemas Raman utilizados para a coleta dos espectros.....	31
3.2.1. Sistema Raman Dispersivo no Visível 514,5 nm	31
3.2.2. Sistema Raman Dispersivo no Infravermelho Próximo 785nm	32
3.2.3. Sistema FT-Raman no Infravermelho 1064 nm	34
3.3. Coleta dos Espectros	35
3.3.1. Sistema Raman Dispersivo no Visível 514,5 nm	35
3.3.2. Sistema Raman Dispersivo no Infravermelho Próximo 785nm	36
3.3.3. Sistema FT-Raman no Infravermelho 1064nm	36
3.4. Ajuste dos Espectros	37
3.4.1. Sistema Raman Dispersivo no Infravermelho Próximo 785nm	37
3.4.2. Sistemas Raman Dispersivo no Visível 514nm e FT-Raman no.....	39
Infravermelho 1064 nm.....	39
4. Resultados e Discussões.....	39
4.1. Diamantes.....	40
4.1.1. Diamante Monocristalino	40
4.1.2. Filme de diamante CVD sem substrato	41
4.2. Materiais Grafíticos.....	42
4.2.1. Grafite em Pó	42
4.2.2. Nanotubos de Carbono com Múltiplas Camadas (Multiwall)	45
4.2.2. Fibras de Carbono	47
4.3. Filmes de Carbonos Amorfos.....	51
4.4. Análise dos Espectros.....	53
4.4.1. Banda D.....	53
4.4.2. Banda G.....	55
4.4.3. Razão I_D/I_G	57
4.4.4. Razão A_D/A_G	58
5. Conclusão.....	59
6. Referências Bibliográficas	60

1. Introdução

Este projeto procurou estudar materiais carbonosos (diamantes, grafites e carbonos amorfos) por espectroscopia Raman, com excitação laser operando na região espectral do Visível (514 nm), Infravermelho Próximo (785 nm) e Infravermelho (1064 nm).

Os materiais carbonosos são constituídos tipicamente de ligações do tipo sp^3 , sp^2 e sp^1 . Estas ligações estão associadas às formas alotrópicas em que os mesmos se encontram, ou seja, a existência de um elemento no estado sólido em pelo menos duas formas distintas que diferem entre si pelo arranjo espacial de seus átomos. A espectroscopia Raman é uma técnica analítica, amplamente utilizada para a caracterização de materiais carbonosos, identificando bandas referentes ao grau de desordem da rede cristalina e tipos de ligações envolvidas, correlacionando com propriedades, como transmissão óptica, condutividade térmica e propriedades elétricas, entre outras. Espectros Raman de primeira ordem de materiais carbonosos, de uma forma geral, apresentam as bandas D e G ($1100-1800\text{ cm}^{-1}$), no caso de materiais grafiticos e amorfos, e um pico característico em $\sim 1332\text{ cm}^{-1}$, para diamantes.

Os espectros Raman com excitação no Visível (514 nm) não conseguem identificar impurezas de ligações de carbono sp^2 , presentes no ambiente de crescimento devido ao hidrogênio e nitrogênio. As posições das bandas D e G, referentes às ligações do tipo sp^2 , se comportam de forma diferenciada com a utilização de outros comprimentos de onda de excitação, bem como a relação entre suas intensidades. Desta forma, torna-se interessante fazer a correlação dessas bandas com vários comprimentos de onda para estudar o comportamento de cada grupo de materiais.

Para a realização deste trabalho foi feita uma parceria entre a Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) com o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) através do programa PIBIC-INPE. Sendo assim, foi possível a utilização de três sistemas Raman para a caracterização das amostras, cedidas pelos alunos do grupo de Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE), do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do INPE. Os experimentos foram realizados no Centro de Tecnologias Especiais (CTE/INPE) e no Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da UNIVAP.

2. Materiais Carbonosos e Espectroscopia Raman

2.1. Estrutura do Carbono

2.1.1. Histórico

As múltiplas formas alotrópicas de carbono conferem propriedades físico-químicas excepcionalmente abrangentes e de utilidade industrial, o que formata campos de aplicação desses sólidos em áreas que desde os primórdios do conhecimento científico humano não se extinguem.

A história registra que cerca de 400 anos a.C. o carvão vegetal era empregado na Babilônia e no Egito para a redução de minérios na obtenção do cobre e do chumbo. Mais tarde na Europa era empregado para a obtenção do bronze e do ferro. Na China o carbono industrial encontrou uma aplicação bastante prematura, pois desde 1250 a.C., o carbono na forma de negro de fumo era usado para a obtenção do nanquim. O desenvolvimento sistemático do carbono como material técnico deu-se com o início da revolução industrial dos séculos XVIII e XIX.

Na idade média era utilizado predominantemente o carvão vegetal para a redução do minério de ferro, mas o desenvolvimento revolucionário de Abraham Darby permitiu que a partir do ano de 1708, ao invés de madeira fosse empregado matérias-primas fósseis na forma de carvão para a obtenção do coque metalúrgico. Mais tarde, em 1886, foi produzido pelo americano Charles Hall pela primeira vez o alumínio através da eletrólise e nesse mesmo ano Paul Heroult obteve uma patente francesa para um processo semelhante ao de Charles Hall. Outro marco na metalurgia também descoberto em 1886 foi a obtenção do arco elétrico pelo processo de Acheson para o qual foram empregados eletrodos de grafite de alta qualidade e boa condutividade térmica e elétrica.

A produção mundial do carbono industrial, atualmente corresponde à cerca de 20 milhões de toneladas/ano. O valor total desses produtos de carbono industrial equivale a cerca de 15 bilhões de dólares. Para o futuro não é esperado um aumento significativo dessas quantidades, porém o desenvolvimento de novos campos de aplicação de alto valor qualitativo é promissor. Os carbonos podem ter sua composição manipulada de tal forma que uma vasta gama de propriedades e estruturas possa ser obtida. Estas propriedades

resultam das características microestruturais, ou seja, conteúdo de fase amorfa e cristalina, porosidade, tipo e extensão de defeitos. Portanto, os materiais carbonosos podem ser rígidos ou dúcteis, e porosos e com alta área superficial, ou impermeáveis(PARDINI,2004).

2.1.2. O elemento Carbono

O Carbono tem peso atômico de 12,011 e é o sexto elemento da tabela periódica e seu número atômico é 6. Como vários elementos químicos que ocorrem na natureza são uma mistura de diferentes isótopos, isto é, diferentes espécies caracterizadas por um único número atômico, mas diferentes números de nêutrons. São conhecidos três isótopos. : C^{12} , C^{13} e C^{14} sendo os dois primeiros estáveis.

As propriedades de materiais carbonosos dependem de sua configuração eletrônica. Embora o estado eletrônico básico do carbono seja $1s^2, 2s^2, 2p^2$ (figura 1).

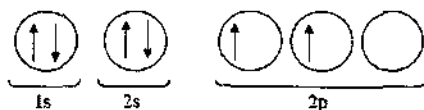


Figura 1– Configuração eletrônica básica do carbono.

2.1.3. Ligações em Materiais Carbonosos

As ligações no carbono, assim como em diversos outros materiais são descritos pela mecânica quântica. A mecânica quântica, ou de ondas, baseia-se no princípio fundamental de que os elétrons exibem as propriedades não só de partículas, como também de ondas, podendo, por exemplo, serem difratadas. Em consequência, a equação de onda pode ser escrita para o carbono da mesma forma que as ondas de luz e som podem ser descritas por equações de onda. Em 1926, Erwin Schrödinger, na University of Zurich, derivou uma expressão matemática para descrever o movimento do elétron em termos de sua energia. Essa equação ficou conhecida como equação de Schrödinger para um sistema de elétron único, conforme a seguir:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) = 0 \quad (1)$$

onde m é a massa do elétron, E é a energia total, V é a energia potencial e h constante de Planck. A equação de onda tem uma série de soluções chamada funções de onda, e cada uma correspondendo a um nível diferente de energia para um elétron. Do ponto de vista físico, a função de onda expressa a raiz quadrada da probabilidade de encontrar o elétron em alguma posição definida pelas coordenadas x , y e z , onde a origem está no núcleo.

A equação de Schrödinger é uma equação diferencial, cujas soluções são também equações. Estas soluções não são, entretanto equações diferenciais, mas equações simples para as quais existem soluções gráficas. Os gráficos são figuras tridimensionais da densidade de elétrons conhecidas como orbitais ou nuvens eletrônicas. A Figura 2, por exemplo, mostra os formatos familiares para os orbitais atômicos 1s e 2p

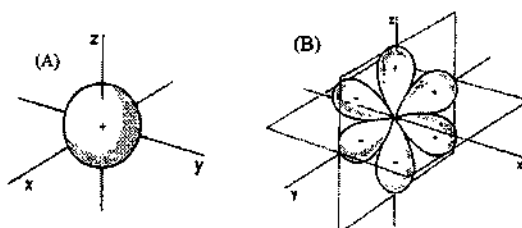


Figura 2 - Orbital 1s (A) e três orbitais 2p (B).

2.1.4. ORBITAIS ATÔMICOS

Uma equação de onda não define exatamente a posição de um elétron em um determinado tempo e nem o quão rápido o mesmo se move. Da mesma forma, a equação de onda não permite obter um gráfico preciso da órbita ao redor do núcleo, mas sim nos dá uma idéia da probabilidade de encontrar um elétron em uma determinada posição. Como mencionado previamente, a região do espaço onde um elétron pode ser encontrado é chamada orbital. Há vários tipos de orbitais, que apresentam diferentes tamanhos e formatos, os quais são dispostos ao redor do núcleo em arranjos específicos. As características de um orbital ocupado por um elétron dependem muito da energia deste. É o

tamanho e o formato destes orbitais, e sua disposição em relação aos outros orbitais que determinam a disposição no espaço dos átomos da molécula e seu comportamento químico (KRATCHEMER,1990).

Cada orbital “p” tem um nó, isto é, uma região no espaço onde a probabilidade de encontrar o elétron é extremamente pequena. Quando duas partes de algum orbital são separadas por um nó, eles devem sempre apresentar sinais opostos nos dois lados do nó. Há algumas “regras” que determinam de que forma os elétrons de um átomo podem ser distribuídos. Ou seja, há certas condições as quais governam a configuração eletrônica de um átomo. A regra mais fundamental é o princípio de exclusão de Pauli. Não mais que dois elétrons podem estar presentes em um orbital e devem ter spins opostos (PARDINI,2004).

2.1.4.1. LIGAÇÃO COVALENTE

O método do orbital molecular considera a ligação como advinda da sobreposição de orbitais atômicos. Quando um determinado número de orbitais atômico se sobrepõe, os mesmos podem ser substituídos por um número igual de novos orbitais conhecidos como orbitais moleculares. Os orbitais moleculares diferem do orbital atômico pelo fato de que aqueles são nuvens as quais envolvem o núcleo de dois ou mais átomos ao invés de somente um, no caso dos orbitais atômicos. Em uma ligação covalente, dois orbitais atômicos, cada um contendo um elétron, se sobrepõem de tal forma que dois orbitais moleculares são gerados.

Orbitais de baixa energia se completam primeiramente. Considerando que dois orbitais atômicos originais cada um preenchido por um elétron, e cada orbital pode ser ocupado por dois elétrons somente, e estes podem ir para um novo orbital de ligação molecular.

No estado não-excitado o orbital anti-ligação permanece vazio. Quanto maior o grau de sobreposição, mais forte será a ligação. Uma sobreposição total será, entretanto sujeita à repulsão entre os núcleos.

Para disponibilizar quatro elétrons não emparelhados é necessário promover um dos elétrons 2s para o orbital p vazio, de maneira similar à Figura 4, e assim obtemos:

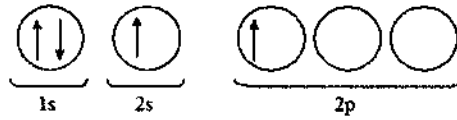
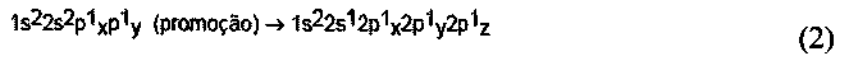


Figura 3 - Configuração eletrônica $1s^2 2s^1 2p^1$.

Os orbitais mais resistentes são os orbitais híbridos, sp^3 , formados pela mistura de um orbital “s” e três orbitais “p”, conforme mostra a Figura 3.

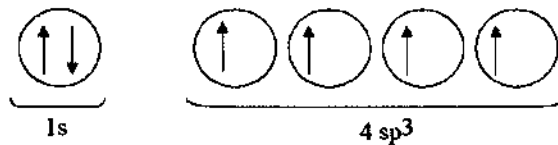
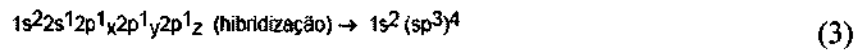


Figura 4 - Configuração de 4 orbitais $1s^2 (sp^3)^4$.

Os quatros orbitais sp^3 equivalentes localizam-se em cantos de um tetraedro Regular, conforme mostra a Figura 5.

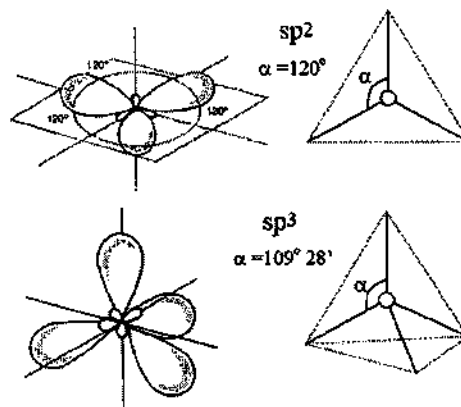


Figura 5 – Orbitais sp^3, sp^2 e $4 sp^3$ formados pelo carbono.

Considerando agora a molécula do eteno (C_2H_4) em termos dos conceitos de orbital molecular. O átomo de carbono forma ligações σ com três outros átomos a que são conectados (um carbono e dois hidrogênios) usando orbitais sp^2 (Fig. 5). Os orbitais sp^2 surgem da hibridização de elétrons $2s^1$, $2p^{1x}$ e $2p^{1y}$ do estado promovido. Cada carbono tem também outro elétron no orbital $2p^z$, o qual pelo princípio de máxima repulsão, situa-se perpendicular ao plano de orbitais sp^2 . Os dois orbitais paralelos $2p^z$ podem se sobrepor lateralmente para gerar dois novos orbitais, um orbital de ligação e outro de não ligação (Figura 6). No estado não excitado, ambos os elétrons vão para os orbitais de ligação, e o orbital de antiligação permanece livre. Os orbitais moleculares formados pela sobreposição de orbitais atômicos cujos eixos são paralelos são chamados orbitais π se eles são ligados e se π^* se são anti-ligação.

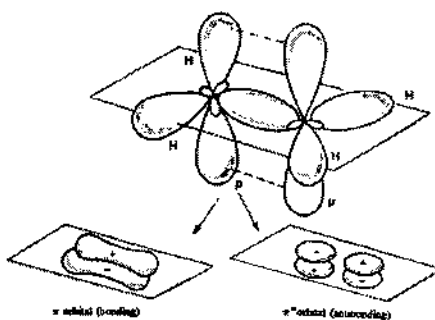


Figura 6 – Sobreposição de orbitais p formando orbitais π e π^*

No modelo do eteno, os dois orbitais que se combinam para formar a dupla ligação não são equivalentes. O orbital σ é elipsoidal e simétrico com relação ao eixo C-C. O orbital π tem o formato de duas elipses, acima e abaixo do plano do orbital σ . O plano em si representa um nó para o orbital π . De forma a manter a máxima sobreposição de orbitais “p” eles devem ser paralelos. Como resultado, rotação livre ao redor da dupla ligação não é possível, e de outra forma os dois orbitais “p” terão que reduzir sua sobreposição para permitir que um plano H-C-H rotacione em relação ao outro. Os seis átomos de uma ligação dupla são então um plano com ângulos ao redor de 120° . Considerando que a estabilidade máxima é obtida quando os orbitais “p” se sobrepõem ao máximo, as duplas ligações são menores que uma ligação simples correspondente. As duplas ligações formadas entre carbono e oxigênio ou nitrogênio podem ser de maneira similar ser representadas, consistindo de um orbital σ e um orbital π (PARDINI,2004)

Em compostos com tripla ligação, como por exemplo o etino (C_2H_2), o carbono é conectado a somente dois outros átomos e, portanto, utiliza hibridização sp para formar ligações σ . Os quatro átomos se dispõem em uma linha reta, conforme mostra a Figura 7. Cada carbono tem dois orbitais p remanescentes, com um elétron em cada, que são perpendiculares entre si em relação ao eixo $C-C$. Eles se sobrepõem, conforme mostra a Figura 8, para formar dois orbitais π . A tripla ligação é composta então de um orbital σ e dois orbitais π . As triplas ligações formadas entre o carbono e o nitrogênio podem ser representadas de maneira similar (TAYLOR,1990).



Figura 7 – Orbitais moleculares do etino.

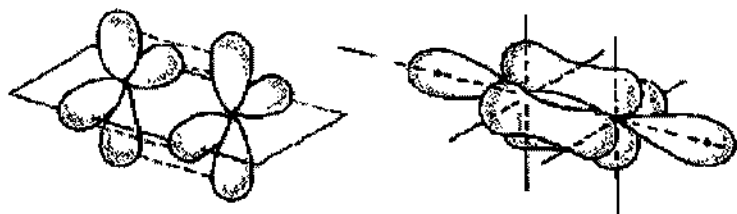


Figura 8 – Sobreposição de orbitais p para formação de uma ligação tripla.

2.1.5. ESTABILIDADE DE LIGAÇÕES DE CARBONO

A formação de ligações π e σ entre carbono e outros átomos resulta em uma complexa e extensa gama de estruturas as quais se tornaram um ramo da química.

A principal característica da química orgânica é a estabilidade das ligações de carbono, em particular, as múltiplas ligações via orbitais disponíveis. A ligação em compostos de carbono é dominada por dois regimes principais, como descrito abaixo:

- Ligações σ - diamante ou tipo alifática. Resulta em cadeias de átomos de carbono como as poliolefinas, ou estruturas tri-dimensionais que são rígidas e isotrópicas.
- Mistura de ligações σ e π - grafite e tipo aromático. Resulta em estruturas predominantemente estratificadas com alto grau de anisotropia.

2.1.6. ESTRUTURAS CRISTALOGRÁFICAS E ALOTROPIA EM CARBONOS

Os sólidos podem ser classificados como cristalinos ou amorfos. Os sólidos cristalinos, por sua vez, podem apresentar ligações do tipo covalente, iônica e molecular.

As maiorias dos materiais carbonosos têm exemplos de ambos os tipos de ligação tendo uma larga faixa de complexidade. Essa variedade de materiais remete ao conceito de “alotropia”. Alotropia é o fenômeno que se manifesta pela existência de um elemento no estado sólido cristalino em pelo menos duas formas distintas que diferem entre si pelo arranjo espacial de seus átomos. Para carbono a definição de alotropia deve ser restrita para a distinção do tipo de ligação química entre os átomos (Pardini,2004). Algumas das formas alotrópicas mais conhecidas são diamante, grafite, nanotubos, fibras de carbonos, entre outros.

Assim serão descritas formas alotrópicas de carbonos que serão estudadas neste projeto.

2.1.6.1. DIAMANTE

O diamante se cristaliza nas formas cúbicas e octaédricas, e em suas formas puras são incolores e geralmente apresentam faces e extremidades devido a defeitos em seu retículo cristalino. É a substância natural de maior dureza que se conhece na natureza e é empregado em trabalhos onde há necessidade de trituração, desbastes ou gravações em metais duros e em outras substâncias. A sua dureza é devida a sua estrutura compacta,

tridimensional conforme Figura 9. O que pode parecer camadas separadas nessa estrutura, na verdade não é, porque as quatro ligações em cada carbono são pares de elétrons compartilhados com quatro átomos de carbono adjacentes em híbridos sp^3 (tetraédricos). A propriedade dielétrica do diamante se dá porque todos seus elétrons de valência estão firmemente envolvidos na formação de ligações σ . A resistividade elétrica do diamante é de cerca de $2,7 \cdot 10^9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ (Pardini,2004).

Ele possui um alto índice de refração, isto é, a luz ao atingi-lo sofre um forte desvio, além disso, ele apresenta ainda uma grande dispersão da luz, o que significa que o ângulo de desvio da luz varia com o seu comprimento de onda, isto é, sua cor.

Essas propriedades são amplamente exploradas pelos lapidadores de diamante para uso em jóias com o objetivo de obter lampejos de grande brilho. Os diamantes quando contém impurezas, adquire cores variadas como: amarelo, verde, marrom, preto etc. Os de cor preta principalmente não possuem valor algum como gemas (pedras preciosas), e assim tem seu uso desviado para construções de ferramentas de corte, de desbaste, de trituração, de gravação etc. A distância que separa dois carbonos no diamante é de 0,154 nm. A estrutura do diamante consiste de uma rede tri-dimensional regular de ligações sp^3 formando uma estrutura rígida, tetraédrica estável (Figura 9). Como resultado, o diamante é o material com maior dureza conhecida. Os elétrons de ligação dentro da rede do diamante são fixados entre átomos de tal forma que a condutividade elétrica é baixa, e, portanto o material tende a ser isolante. O diamante, devido a sua alta massa específica teórica ($3,51 \text{ g/cm}^3$) comparado com $2,25 \text{ g/cm}^3$ para grafite), é a forma alotrópica mais estável a altas pressões ($>600 \text{ GPa}$ a 20°C)(PARDINI,2004).

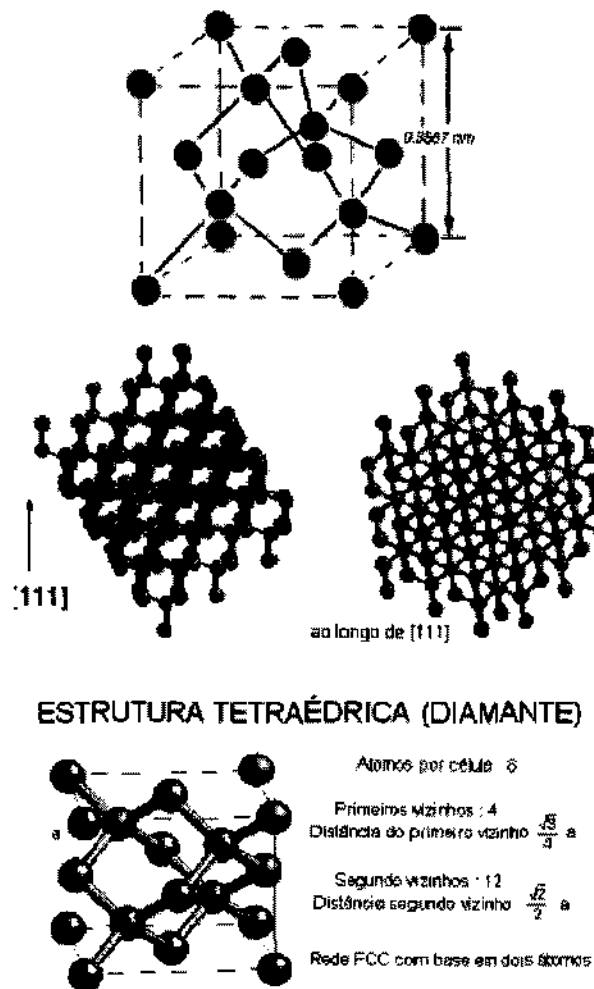
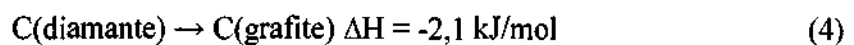


Figura 9 – Representação da célula unitária do diamante.

O carbono existe na natureza em duas formas cristalinas regularmente ordenadas, diamante e grafite. Uma vez que o diamante é formado, não há possibilidade de que o mesmo seja convertido novamente em grafite por que a barreira energética é muito alta. Portanto, o diamante é caracterizado por ser metaestável, tendo em vista que o mesmo é cineticamente estável, mas não termodinamicamente estável.

Em condições ambientais, portanto, o grafite é o alótropo mais estável termodinamicamente:



O diamante é obtido em condições de extrema pressão e temperatura, e sob estas condições o mesmo é na realidade a mais estável dentre as formas naturais do carbono, e conseqüentemente durante períodos de milhões de anos depósitos carbonáceos lentamente cristalizam em gemas de diamante.

Do ponto de vista cinético, entretanto, a mudança é extremamente lenta à temperaturas normais devido a um grande número de ligações as quais necessitam ser rompidas no processo. A transição do diamante para o grafite é rápida a temperaturas acima de 1600°C.

2.1.6.1.1. Diamante CVD

Os estudos básicos e aplicações do Diamante CVD na forma de filmes finos e auto-sustentados tem sido bastante divulgados. Sua ampla utilização industrial vem desde a década de 50, depois da otimização do processo de alta pressão- alta temperatura HPHT . Mas o grande avanço de pesquisas no estudo da síntese do diamante se dá pela técnica à partir da fase vapor CVD – do inglês, Chemical Vapor Deposition. Desta forma diversas áreas se abriram para a aplicação de filmes de diamantes. Como exemplo podemos citar na área espacial, a proteção de células solares; na área óptica em proteção de janelas ópticas de detectores acoplados em espaçonaves e em satélites na área mecânica, a possibilidade de fabricação de brocas, ferramentas de corte, usinagem; nas áreas odontológicas e médicas, com brocas odontológicas e dispositivos especiais de próteses entre outros (AZEVEDO,1997).

2.1.6.2. GRAFITE

O grafite é a variedade alotrópica mais estável do carbono, suas propriedades são muito diferentes em relação as do diamante. O grafite apresenta uma estrutura disposta em camadas onde cada camada tem seus carbonos ligados entre se de tal modo que formam uma rede, semelhante a uma tela de arame, essas redes se sobrepõem-se umas sobre as outras, sendo que entre uma camada e outra um elétron de cada camada de carbono se unem formando ligação “ π ” entre camadas, Os outros três elétrons de cada carbono fazem

ligação “ σ ” normalmente. Logo, entre as camadas são formados imensos orbitais “ π ” deslocados que se estendem por todas e em todas as camadas. Portanto, as ligações no plano ab contem fortes ligações covalente sp^2 com energia de ligação equivalente a ~ 1020 kJ/mol, e no plano ac e no plano bc contem fracas ligações “ π ” com energia de ligação equivalente a ~ 10 kJ/mol.

Esses que formam essas nuvens de ligação “ π ”, é que são responsáveis pelo brilho semi-metálico do grafite. Eles também é que são responsáveis pela condutividade elétrica do grafite que é 105 vezes maior nas direções paralelas aos planos em relação a direção perpendicular. A condutividade elétrica perpendicular ao eixo c é de $9,8 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$, e paralela ao eixo c é de $4,1 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$. A resistividade elétrica do grafite é da ordem de $1376 \mu\Omega \cdot cm$ (HEATH,1987).

As ligações entre camadas de grafite são fracas e só conseguem se suportar porque são longas e largas. Por isso, essas camadas têm facilidade de escorregar umas sobre as outras, o que lhes conferem propriedades lubrificantes muito úteis. Essa propriedade lubrificante, no entanto, dependem de moléculas de água que penetram entre suas camadas e se comportem “rolamentos”, para que essas camadas deslizem (desfolhem) umas sobre as outras. Este fato característico foi estudado e descoberto devido à perda de várias aeronaves que usavam o grafite como lubrificante e quando voavam a grandes altitudes entravam em pane. Foi assim que concluíram que no vácuo o grafite não serve como lubrificante, devido a falta de água (facilitadora de desfolhamento das camadas grafíticas).

O grafite pertence ao grupo espacial $P6_3/mmc$ (C hexagonal corpo centrado, tendo parâmetro de rede equivalente à $a=0,24612$ nm e $c=0,67079$ nm, tendo ainda 4 átomos por célula unitária, sendo que o volume da célula é de $35,189 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$.

A massa específica teórica para o grafite é de $2,2670 \text{ g/cm}^3$. As formas politípicas mais comuns para o grafite são hexagonal (CI, α - grafite, politipo 2H), romboédrico (CII, β -grafite, e os politipos 2R, 6R, 10H, 12H. A Figura 10 mostra a célula unitária correspondente ao grafite hexagonal. No grafite, as ligações C-C são idênticas em comprimento e intermediárias entre ligações simples e duplas. Esta deslocação pode explicada pelo fato de que o grafite tem estruturas ressonantes diferentes mas equivalentes (IJIMA,1991). As estruturas ressonantes diferem somente na localização das duplas ligações., conforme mostra a Figura 11.

A Figura 12 mostra a estrutura hexagonal do grafite é comparada à estrutura do politipo romboédrico.

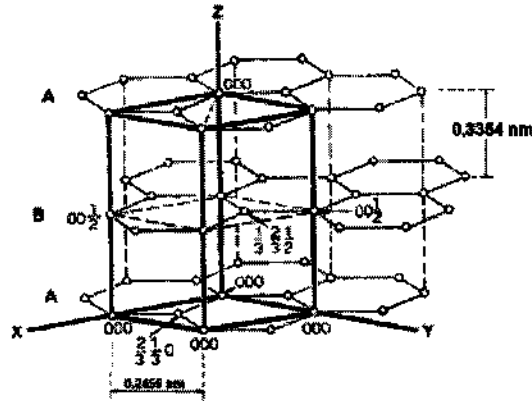


Figura 10 – Célula unitária hexagonal correspondente ao grafite.

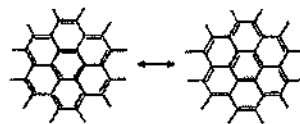


Figura 11 - Estruturas ressonantes para o grafite planar.

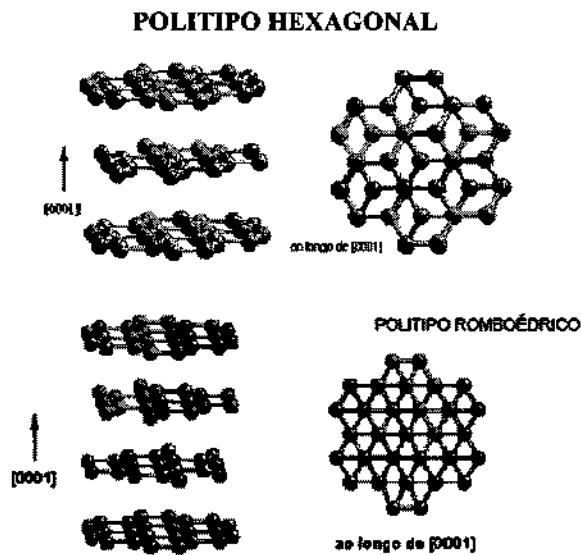


Figura 12 – Estruturas cristalográficas do grafite.

2.1.6.3. NANOTUBOS DE CARBONO E NANOFILAMENTOS

Em 1991, o microscopista Sumio Iijima da NEC Corporation-Japão, estudava o material depositado no catodo durante evaporação volúica 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 and Pulickel Ajayan, do mesmo laboratório, mostraram como os nanotubos poderiam ser obtidos em grandes quantidades simplesmente pela variação das condições de evaporação a arco volúico. Esses fatos pavimentaram a exploração 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 (EBBENSEN,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 13 mostra exemplos típicos de nanotubos. As regiões fechadas destes nanotubos podem ser abertas após tratamento com ácido nítrico concentrado. Esse ataque preferencial ocorre por oxidação preferencial devido à curvatura e consequentemente as tensões concentradas nessa região (HEATH,1987).

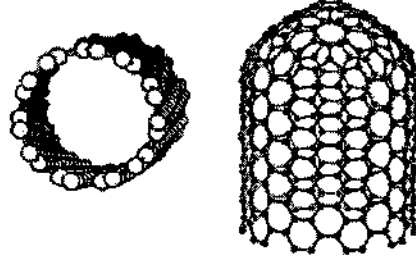


Figura 13 – Exemplos típicos de nanotubos de carbono.

Os nanotubos apresentam diâmetro na faixa de 4 a 30 nm e, portanto uma das aplicações potenciais destes materiais é como reforço de compósitos podendo ser muito mais efetivo no reforço de matrizes do que as fibras de carbono. A resistência à tração de materiais frágeis decresce à medida que o tamanho de defeito interno aumente de tamanho. Em um material com diâmetro de 30 nm não há possibilidade do defeito, na seção transversal, alcançar um valor dessa magnitude, e, portanto, os nanotubos podem ser muito mais efetivos no reforço de matrizes do que as fibras de carbono. A resistência a tração de nanotubos, reportada por Delmote (2002), apresenta-se na faixa de 10 a 63 GPa, e o módulo de elasticidade apresenta um valor de 1 TPa.

A Figura 14 mostra um diagrama ternário hipotético e “especulativo” das várias formas alotrópicas do carbono tendo em vista as hibridizações básicas sp^3 , sp^2 e sp e de suas formas de transição. A Figura 15 mostra um resumo das formas híbridas (mistas) e das formas intermediárias de carbono considerando suas respectivas hibridizações (TANG,1994)

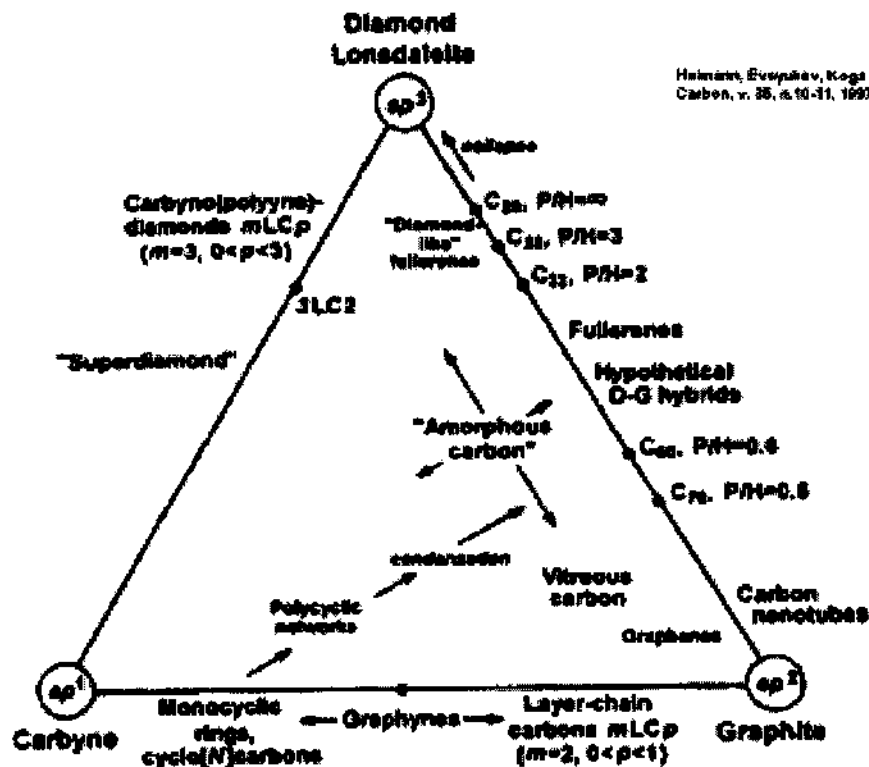


Figura 14 - Diagrama ternário hipotético dos alotropos de carbono.

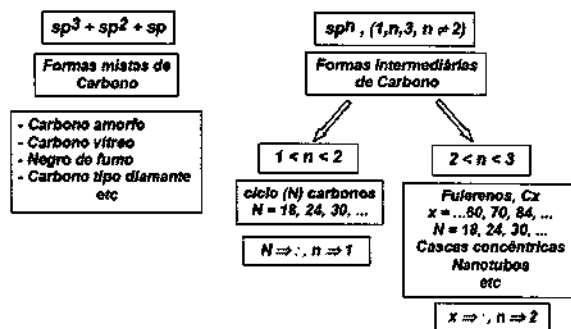


Figura 15 – Resumo das formas mistas (híbridas) e intermediárias de carbono considerando suas hibridizações.

2.1.6.4. Fibras de Carbono

Fibras de carbono são uma nova geração de materiais de alta resistência. Elas podem ser descritas como fibras com composição química de no mínimo 90% de carbono obtidas pela pirólise controlada de precursores orgânicos em forma de fibras. A existência das fibras de carbono data de 1879 quando Thomas Edison obteve uma patente sobre manufatura de filamentos de carbono para lâmpadas elétricas. Entretanto, somente na década de 60 que teve início à produção comercial de fibras de carbono, com requisitos para aplicação na indústria aeroespacial especialmente aeronaves militares o baixo peso e alta resistência. Atualmente os Estados Unidos consomem 60% de toda a produção mundial de fibras de carbono, e os Japoneses detêm quase 50% da capacidade de produção mundial.

Uma grande variedade de materiais precursores podem ser utilizadas para produzir fibras de carbono, conferindo diferentes morfologias e diferentes características específicas. Os precursores mais comuns, entretanto, são a poliacrilonitrila (PAN), fibras de origem vegetal (viscose rayon, algodão), e piches de petróleo e alcatrão de hulha. Esses precursores orgânicos sofrem durante a conversão em fibras de carbono, um processo de pirólise, que consiste basicamente em um tratamento térmico, que remove oxigênio, nitrogênio e hidrogênio dando origem às fibras de carbono. Todas as pesquisas direcionadas à obtenção de fibras de carbono estabelecem que as propriedades mecânicas são melhoradas pelo aumento da cristalinidade e orientação, e pela redução dos defeitos na fibra. O único meio de se alcançar esse objetivo é partir de um precursor altamente orientado e manter essa alta orientação inicial durante o processo de estabilização e carbonização sob estiramento. Como

em qualquer outro processo de obtenção de fibras, as propriedades finais serão influenciadas pelas matérias-primas, pelo processo de produção e pelas condições utilizadas para formação da fibra precursora.

2.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia, de uma forma geral, estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas (SALA, 1995).

Na espectroscopia Raman os níveis de energia das moléculas são evidenciados pelas frequências presentes na radiação espalhada pelas moléculas. Cerca de 1 em cada 10^7 fótons do feixe colide com as moléculas, cede parte de sua energia e é reemitido com energia mais baixa. Estes fótons constituem a radiação Stokes, de frequência mais baixa que a original. Outros fótons podem receber energia das moléculas e aparecem como radiação anti-Stokes, de energia mais alta que a original. A radiação que é emitida na direção do feixe e que não modificam sua frequência recebe o nome de radiação Rayleigh (ATKINS,1999). A espectroscopia Raman informa sobre os modos rotacionais e vibracionais de uma molécula. As vibrações e rotações em moléculas ou redes sólidas na espectroscopia Raman são excitadas pelo espalhamento de fótons, sendo que este espalhamento é inelástico devido à perda de energia do fóton com a excitação de modos vibracionais na amostra (IMELIK;VEDRINE, 1994).

2.2.1. Histórico

O primeiro pesquisador a descobrir a região do infravermelho do espectro eletromagnético foi um astrônomo inglês chamado William Hershel em 1800. Em 1923, Smekal descreveu teoricamente o fenômeno da dispersão da luz. Em 1928 o físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, observou experimentalmente pela primeira vez este fenômeno, o qual ficou conhecido, como efeito Raman, proporcionando ao pesquisador o prêmio Nobel, no ano de 1930 (ANDERSON, 1973).

Com o advento do laser na década de 60, a espectroscopia Raman começou a ser utilizada primeiramente nos laboratórios de pesquisa para a caracterização de materiais. Na

década de 80, a introdução do uso do Raman no infravermelho próximo, permitiu que esta técnica fosse utilizada em grande escala. Ao mesmo tempo, o uso do método da transformada de Fourier, o acoplamento do espectrômetro aos sistemas de aquisição de dados e o processamento em computadores foram também introduzidas.

2.2.2. Teoria do Efeito Raman

Para uma melhor compreensão do sistema vibracional existente entre dois átomos, podemos visualizar na figura 16 (a) o modelo mais simples para o estudo das vibrações, que é o de massa pontuais (correspondendo aos núcleos atômicos) ligadas por molas com massa desprezível (correspondendo às ligações químicas). Considerando duas partículas, de massas diferentes (m_1 e m_2) e uma constante de força κ separando uma da outra, há uma vibração na posição de equilíbrio existente entre as duas massas (TWARDOWSKI; AZENBACHER, 1994).

As ligações covalentes entre os átomos possuem uma vibração própria (Figura 16 (a)) de modo que, quando se incide uma energia externa ocorre momentaneamente um aumento vibracional nestas ligações, figura 16 (b). Quando esta retorna ao seu estado vibracional inicial, a energia emitida (ou espalhada) pode ser detectada através da técnica da espectroscopia Raman fornecendo assim, informações estruturais das ligações químicas dos materiais, figura 16 (c).

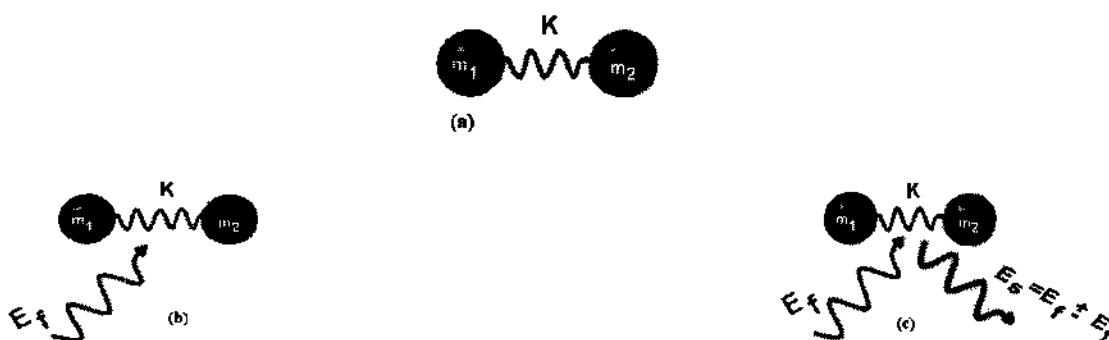


Figura 16- Modelo esquemático das vibrações atômicas; (a) Estado vibracional próprio da molécula, (b) Estado excitado (E_f = radiação incidente) e (c) Emissão (espalhamento da radiação espalhada (E_s)), voltando ao estado vibracional de menor energia.

Tendo em vista que a energia do fóton incidente e espalhado é dado por $E = h\nu$, onde h corresponde a constante de Planck ($3,6 \times 10^{-9} \text{ nm}$) e ν , a frequência da onda incidente ou espalhada, temos, portanto que, a frequência vibracional da molécula pode então ser determinada através das expressões (1 e 2), onde κ é a constante de força e μ a massa reduzida.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad (5)$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} \quad (6)$$

Como já foram abordadas as vibrações existentes entre dois átomos, será necessário descrever sobre os efeitos físicos envolvidos, onde serão abordados conceitos fundamentais quanto ao aspecto clássico e quântico envolvidos no efeito Raman (SALA, 1995).

2.2.3.1. Aspecto Clássico

O fóton que interage com a matéria consiste de um campo eletromagnético. Para a análise do efeito será somente considerado o campo elétrico. A radiação induz perturbações periódicas no campo local: $E = E_0 \cos 2\pi\nu t$. O campo elétrico E gera um momento de dipolo μ na molécula. Deste modo ocorre um arranjo de cargas positivas e negativas. O momento de dipolo depende da intensidade de E e da constante α , sendo este o tensor de polarizabilidade da molécula, o qual está associado com sua geometria em relação a orientação do campo elétrico aplicado. Embora a molécula seja neutra, a distribuição instantânea de cargas não é isotrópica, portanto, o momento de dipolo induzido μ não está alinhado com E e sua amplitude depende da direção (ANDERSON, 1973):

$$\mu_i = \sum \alpha_{ij} E_j \quad i, j = x, y, z \quad (7)$$

A polarizabilidade α aparece como um tensor de segunda ordem onde as componentes são coeficientes α_{ij} .

Caso a molécula passe por alterações, vibracionais ou rotacionais, sem modificar o α , o momento μ oscila com a mesma frequência de E. A radiação emitida, devido à modificação no dipolo, tem igual frequência ν_0 como o campo elétrico E. Este é o processo de espalhamento Rayleigh e a intensidade de acordo com a teoria do campo eletromagnético é dada por:

$$I = (16\pi^4 / 3C^3) \nu_0^4 \mu^2 = (16\pi^4 / 3C^3) V_0^4 \alpha^2 E^2 \quad (8)$$

Entretanto, se a molécula tem sua geometria modificada devido à vibração ou rotação, sua polarizabilidade varia periodicamente:

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \alpha \cos(2\pi\nu_i t + \Phi) \quad (9)$$

onde ν_i é a frequência de modificação periódica (vibracional ou rotacional) e ϕ é uma fase arbitrária do ângulo associado com o movimento da molécula:

$$\mu = \alpha(t)E = [\alpha_0 + \Delta\alpha \cdot \cos(2\pi\nu_i t + \Phi)] E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (10)$$

que pode ser arranjada como:

$$\mu = \alpha_0 \cos 2\pi\nu_0 t + (\Delta\alpha/2) E_0 \cos [2\pi(\nu_0 - \nu_i)t - \Phi] + (\alpha/2) E_0 \cos [2\pi(\nu_0 + \nu_i)t - \Phi] \quad (11)$$

A molécula excitada pode emitir três fótons diferentes: um de frequência ν_0 (efeito Rayleigh), o segundo de frequência $\nu_0 - \nu_i$ (espalhamento Raman Stokes) e um último de frequência $\nu_0 + \nu_i$ (espalhamento anti-Stokes). As radiações $\nu_0 - \nu_i$ e $\nu_0 + \nu_i$ são incoerentes devido a presença do fator de fase Φ .

2.2.3.1.1. Regra de Seleção e Intensidade

De acordo com a teoria clássica do efeito Raman, a vibração pode somente ser observada no espectro, quando ocorrer variação quanto a simetria das moléculas, definindo-a como Raman ativa quando a mesma mudar sua forma. Desta forma, as linhas Raman dependem da frequência de radiação, devido as leis de espalhamento e do processo de difusão serem proporcional à quarta potência da frequência, ν^4 , ao quadrado da polarizabilidade, $\Delta\alpha^2$, e a população referente aos níveis de energia E_i e E_0 . Com isto, é possível calcular a razão Stokes/anti-Stokes tendo como resultado:

$$I_{AS} / I_S = [(\nu_0 + \nu_i) / (\nu_0 - \nu_i)] \exp [(E_{\psi} - E_{\phi}) / kT] \quad (12)$$

Onde $E_{\phi} = h(\nu_0 - \nu_i)$ e $E_{\psi} = h(\nu_0 + \nu_i)$. Quando $\nu_0 \gg \nu_i$ a expressão pode ser simplificada para:

$$I_{AS} / I_S = \exp (h\nu_i / kT) \quad (13)$$

Sendo assim, as linhas anti-Stokes muito mais fracas do que as Stokes, quando ν_i é muito grande, não podendo desta forma ser observadas. (HIRSCHFELD, 1986)

2.2.3.2. Aspecto Quântico

Quando um fóton cuja energia é $h\nu_0$, colide com uma molécula de energia E_0 , a energia total deve ser constante durante o processo. Se após a colisão, a molécula recupera a energia E_0 , o fóton emergente deve também ter a energia inicial $h\nu_0$, porém sua direção ou seu momento angular pode ser modificado. Esta colisão ocorre elasticamente originando o efeito Rayleigh. Entretanto, se a energia da molécula é alterada para um valor E_i correspondendo a um novo estado quântico, a colisão ocorre inelasticamente e o fóton emergente apresentará uma frequência diferente ν_d :

$$h\nu_d = h\nu_0 - (E_i - E_0) = h\nu_0 - h\nu_i = h(\nu_0 - \nu_i) \quad (14)$$

Nesta expressão ν_i é a frequência vibracional ou rotacional de um nível de energia E_i . Este processo é chamado de espalhamento Raman Stokes e a molécula recebe energia extra do fóton, sendo, portanto, a energia deste decrescida. Em alguns casos a molécula pode estar num estado excitado e durante a colisão, perde energia e retorna ao estado fundamental. O fóton emergente adquire uma energia maior:

$$h\nu_d = h\nu_0 + h\nu_i = h(\nu_0 + \nu_i) \quad (15)$$

Este processo é chamado de espalhamento Raman anti-Stokes. A diferença de energia entre o fóton que colide ($h\nu_0$) e o emergente ($h\nu_d$) independe da radiação e sim dos níveis de energia rotacional e vibracional da molécula. O número de moléculas no estado excitado é muito menor do que as no estado fundamental. Assim, as linhas anti-Stokes são menos intensas em relação às linhas Stokes, mas de mesmo número (figura 17) (GRASSELLI; BULKIN, 1991).

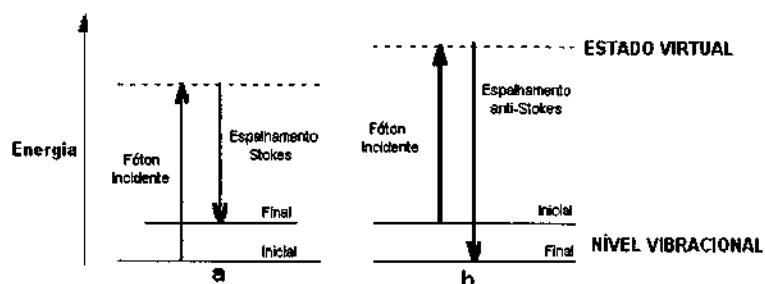


Figura 17 – Diagrama de Energia para espalhamento Raman. (a) espalhamento Raman Stokes e (b) espalhamento Raman anti-Stokes.

Podemos concluir que as frequências Raman estão relacionadas com a mudança de energia das excitações elementares de cada amostra. Mais especificamente, as frequências Raman correspondentes às transições entre estados quânticos de excitações elementares da matéria em estudo.

2.2.3.2.1. Espalhamento Raman em Redes Cristalinas

No caso de espalhamento Raman por vibrações de átomos da rede cristalina (fônons), o espectro Raman está associado às vibrações e rotações intra-moleculares e intermoleculares, dependendo assim da simetria do cristal e da intensidade das interações atômicas. Em monocristais, o espalhamento Raman pode variar com a geometria de espalhamento, isto é, com a direção e polarização de luz incidente e espalhada (KITTEL,1986).

O espectro observado experimentalmente em monocristais sempre exhibe picos de fônons Raman com largura finita. Para os picos de fônons Raman de primeira ordem, a largura da base resulta da interação entre os fônons, acoplamento de fônons com outras excitações, desordem e alargamento instrumental. A presença de desordem pode levar a uma perda da simetria translacional, a qual resulta na relaxação da regra de seleção. Um nível baixo de desordem pode resultar em um alargamento de deslocamento dos modos, assim como dar origem a modos adicionais, através da variação da constante de mola, os quais não estão presentes no cristal perfeito.

2.2.4. Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman

A técnica analítica de espectroscopia de espalhamento Raman tem sido largamente utilizada na caracterização de materiais carbonosos. Com recursos de microfocalização, as investigações são bastante precisas, identificando as diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor a amostra. Desta forma, de acordo com as suas possíveis aplicações, uma precisa caracterização de materiais carbonosos se faz necessário, de preferência por métodos não destrutivos, com análises não somente quanto a sua heterogeneidade, mas também quanto a sua forma estrutural.

Os espectros Raman de todos os materiais carbonosos exibem seus picos característicos de 1ª ordem, referentes à banda D e G, na região de 1000 a 1800 cm^{-1} para energia de excitação no visível e infravermelho. Onde o pico G (entre 1500 e 1600 cm^{-1}) é atribuído às ligações de estiramento de todos os pares de átomos sp^2 tanto em anéis quanto em cadeias. O pico D (entre 1200 e 1400 cm^{-1}) é devido aos modos de respiração dos átomos sp^3 nos anéis. A origem das linhas D em materiais carbonosos tem sido atribuída

como característica de desordem induzida devido ao efeito do tamanho finito de partículas ou distorção na rede. Em outras palavras, a intensidade relativa do pico D em relação ao G depende do tamanho do domínio planar do cristal de grafite (ROBERTSON;FERRARI,2001). Para filmes de diamante do tipo CVD as bandas D e G, respectivamente, apresentam a cristalinidade ($\sim 1333\text{ cm}^{-1}$), referentes as ligações do tipo sp^3 e bandas referentes à presença de grafite desordenado e carbonos amorfos (entre 1355 e 1550 cm^{-1}) (ETZ;HURST; 2001). A espectroscopia Raman determina propriedades úteis de filmes de diamantes do tipo CVD, entre estas, a medida de transmissão óptica e determinação da condutividade térmica, onde ambas são imensamente afetadas por defeitos estruturais e impurezas químicas. Entre as impurezas químicas estão incluídas, a presença de nitrogênio e hidrogênio, presentes no ambiente de crescimento. Os espectros Raman de DLC consiste em bandas largas, típicas de materiais amorfos desordenados, apresentam ligações C-C do tipo sp^3 , sp^2 e sp^1 , suas bandas D e G estão basicamente nas regiões de aproximadamente 1330 e 1350 cm^{-1} .

2.2.5. Sistemas Raman para a Aquisição dos Espectros

A seguir será apresentado o funcionamento das duas técnicas de espectroscopia Raman utilizadas neste trabalho.

2.2.5.1. Raman Dispersivo no Visível e Infravermelho Próximo

Para observar o espectro Raman, é necessário coletar e separar a luz espalhada em comprimentos de onda individuais. O instrumento Raman dispersivo, focaliza o sinal Raman em grades, no qual se espalha e separa em diferentes comprimentos de onda. Estes espalhamentos dispersados são coletados pela câmera CCD (Cooler Coupled Device). A eficiência do escaneamento é proporcional a $1/\lambda^4$ ocorrendo desta forma um forte realce com a excitação. Os comprimentos de ondas típicos utilizados para a excitação são 785 , 663 e 532nm , embora também possa se utilizar outros. Com isto sugere-se que todo espectro Raman deve ser feito utilizando comprimentos de ondas mais curtos. Um dos problemas que se enfrenta com esta prática é a emissão de fluorescência, sendo que a

mesma é uma emissão muito eficiente podendo sobrepor o sinal Raman característico da amostra. Geralmente a fluorescência ocorre quando há uma troca virtual dos níveis de energia e da camada eletrônica, e como a energia do laser é mais alta (comprimentos de onda curtos), aumenta a probabilidade de fluorescência.

O comprimento de onda do laser deve ser otimizado para que o instrumento seja devidamente projetado para o experimento, apresentando uma seleção rápida de múltiplos comprimentos de onda. As grades têm uma forte influência na resolução espectral do instrumento, sendo as grades responsáveis pela dispersão das linhas de emissão (feixes). Para uma grande resolução, são necessários maiores números de linhas (1800 a 2400 linhas/mm). Para uma baixa resolução do espectro o número de linhas está entre 300 a 600 linhas/mm. Para uma grande dispersão dos raios de saída, os diferentes comprimentos de ondas devem ser direcionados para a superfície do detector. Nos casos de uma grande dispersão (grande resolução) são necessários movimentações das grades ou do detector para a coleta seqüencial do espectro. A resposta da grade depende também do comprimento de onda, a dispersão torna-se maior com o aumento de números de ondas, cm^{-1} . Por este motivo a resolução espectral deve ser indicada para um específico número de ondas que sofrerá alterações espectrais. Finalmente, as grades são responsáveis por otimizar a potência de saída sobre uma escala muito estreita de comprimentos de onda, mas não são somente as grades que selecionam a resolução desejada, os comprimentos de onda do laser também são responsáveis. Usando uma única grade para mais de um comprimento de onda de um laser, ou definição da resolução, necessita de ajustes entre a potência de saída e a sensibilidade do instrumento. Idealmente, as grades devem ser especificamente combinadas com o laser e as condições do experimento (CHASE, 1990).

Geralmente na Câmara CCD, para o Raman dispersivo, utiliza dispositivos de silício, pois possui uma sensibilidade muito elevada. A superfície de detecção da câmara CCD é formada por uma camada bidimensional de elementos sensíveis a luz, chamado de pixels (geralmente cada pixel é $<30\mu\text{m}$). Cada pixel age como um detector individual, assim cada comprimento de onda dispersado é coletado por um pixel diferente (ou grupos de pixels). Todavia os detectores CCD têm uma região ampla de resposta aos comprimentos de onda, rotineiramente são estendidas de 400nm até valores próximos de

100nm. Detectores especializados tem sua resposta estendida a valores próximos de 1100nm ou para baixo do UV.

A espectroscopia Raman com microscopia óptica (Micro-Raman) pode ser considerada uma poderosa ferramenta analítica, com ampla aplicação para a caracterização de materiais, devido a melhor focalização na amostra. Utilizam-se como detectores câmeras CCD, oferecendo desta forma um aumento da sensibilidade e uma melhor relação sinal-ruído. Os filtros Halográficos, em substituição aos monocromadores, permitiram uma fácil remoção do laser. Desta forma permite a obtenção de espectros fracos com um baixo nível de potência e seleção de regiões de interesse para a coleta do espectro (YONG, 1999).

2.3.2. Raman por Transformada de Fourier no Infravermelho

Os instrumentos utilizados para a Espectroscopia FT-Raman são: 1 laser de excitação 1 μ m , um interferômetro, e um detector de infravermelho de alta sensibilidade. Utiliza-se um laser de excitação com um longo comprimento de onda, com menos energia armazenada, desta forma seu estado virtual é mais baixo, evitando que o mesmo suba para o estado superior com mais facilidade. Isto é extremamente bom para evitar a interferência de fluorescência. Tipicamente são utilizados detectores de Germânio na Espectroscopia FT-Raman. Se comparados aos detectores de CCD são menos sensíveis (SCHRADER ,1990).

As vantagens da técnica por transformada de Fourier é que fornece a sensibilidade necessária para extrair a informação espectral da intensidade mais baixa do sinal. Os espectros vibracionais são tipicamente apresentados sobre a forma de espectros de frequências (plotados pela intensidade e frequência individual), desde que o sinal medido do interferograma seja interpretado. As frequências individuais são codificadas utilizando técnicas matemáticas, Transformadas de Fourier. O computador executa esta transformação e a informação espectral desejada (CLARK; HESTER,1985).

3. Materiais e Métodos

A seguir serão descritas basicamente como foram preparadas ou adquiridas as amostras para a realização deste projeto.

3.1. Obtenção das Amostras

As amostras de materiais carbonosos foram cedidas pelos alunos do DIMARE (Diamantes e Materiais Relacionados) do Centro de Tecnologias Especiais (CTE) do Laboratório Associado de Sensores (LAS). A seguir serão resumidamente descritos como foram preparadas as amostras de matérias a base de carbono.

3.1.1. Diamante Monocristalino

Diamante monocristalino comercial, utilizado para a calibração do sistema Raman do INPE.

3.1.2. Diamante CVD

Os filmes foram crescidos usando o método da deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (HFCVD). O reator de filamento quente é constituído de um tubo de quartzo de 6 cm de diâmetro e 22 cm de comprimento, com passantes apropriados para o vácuo, alimentação do filamento, porta-substrato, instalação do termopar para a medida da temperatura do substrato e injeção dos gases reagentes. Utilizou-se como gases reagentes hidrogênio (H_2) e o metano (CH_4), nas proporções de 99,5% e 0,5% respectivamente. O filamento utilizado para o aquecimento e dissociação dos gases foi de tungstênio de 0,250mm de diâmetro, enrolado de forma helicoidal para obter uma maior área de aquecimento para com o substrato. A pressão interna do reator foi monitorada por um nanovacúmetro, esta pressão foi mantida em 50 torr. Monitorou-se a temperatura com um termopar em contato com o substrato, mantendo-a em torno de 570°C. Utilizou-se fonte de

corrente contínua, cujos parâmetros são: tensão de 25 Volts (V) e corrente de 12,5 Ampère (A). Os substratos foram polidos com pasta de diamante 250 μ m, por cerca de 4 horas.

3.1.3. Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de múltiplas camadas (Multiwall) foram crescidos em um Reator de Plasma de Microondas por um processo de duas etapas, as quais denominamos de **Pré-Tratamento e Deposição**. Utilizou-se, como substrato para o crescimento, vidro de quartzo 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 20 Torr aquecendo o porta substrato utilizando uma resistência elétrica até atingir uma temperatura aproximada de 525°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 700°C. A etapa de deposição teve duração de 2 minuto e, nela, 14 sccm de CH₄ foram adicionados como fonte de carbono, a 20 Torr de pressão, 800 W de potência e temperatura de 750°C.

3.1.4. Fibra de Carbono

As fibras de carbono foram produzidas pela Divisão de Materiais do Centro Técnico Aeroespacial (AMR/CTA). O precursor destas fibras foi a Poliacrilonitrila (PAN), a qual foi oxidada a uma temperatura de aproximadamente 300°C e carbonizada em um forno com atmosfera inerte (N₂). A carbonização foi feita elevando-se a temperatura numa taxa de 60°C/h até atingir 2000°C. A esta temperatura a fibra foi completamente grafitizada.

3.1.5. Filmes de Diamond-Like Carbon (DLC)

Foram utilizados duas amostras de filmes de DLC crescido sobre silício, sendo uma fornecida pela empresa Morgan Advanced Ceramics (produtos Diamonex) e, a outra, produzida no laboratório de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA).

A amostra do ITA foi produzida utilizando o processo de Magnetron “Sputtering” com descarga DC. Uma limpeza a plasma com fluxo de argônio a 13 sccm foi realizada num tempo de 25 minutos e potência de 200W. Para a deposição, foi usado um fluxo de argônio de 5 sccm e um fluxo de hidrogênio de 0,5 sccm. A pressão de fundo foi mantida na ordem de 10^{-5} Torr e a pressão de trabalho de 3 mTorr.

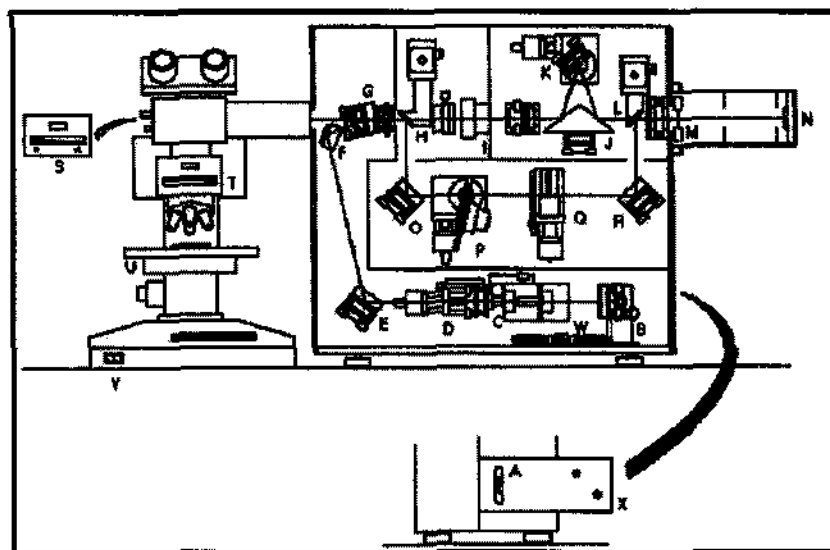
3.1.6. Grafite

O grafite foi adquirido na forma de tarugo da empresa Carbono Lorena S/A e foi triturado, formando um pó.

3.2. Descrições dos Sistemas Raman utilizados para a coleta dos espectros

3.2.1. Sistema Raman Dispersivo no Visível 514,5 nm

A figura 18 é um diagrama esquemático do Micro-Raman Renishaw 2000, encontrado no Laboratório Associado de Sensores (LAS) do Centro de tecnologias Especiais (CTE) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). As amostras são colocadas no microscópio e a lente objetiva é usada para focalizar o feixe laser e coletar a radiação dispersada. O feixe laser pode ser focalizado em um ponto, da ordem $5\mu\text{m}$ de diâmetro . Todo o sistema é controlado por um Microcomputador.



- | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| A Filtro Giratório de Atenuação do laser | N Chip CCD |
| B Espelho de Alinhamento do Laser | O Espelho Ajustável |
| C Lente Objetivo e pinhole de 10 μ m | P Disco de Filtros e Motores |
| D Ponto de foco e ajuste das lentes (x4 Objetiva) | Q Filtro etalon de Fabry-Perot |
| E Espelho Ajustável | R Espelho Ajustável |
| F Espelho Fixo | S Espelho controlador da luz laser |
| G Divisor de Feixe dicróico (Filtro Halográfico do tipo notch) e polarizador | T Luz branca 50:50 controlador do divisor de feixe |
| H Espelho Côncavo | U Estágio Mecânico |
| I Espelho espacial | V Plugue On/Off para luz branca |
| J Espelho Triangular isósceles | W Interruptores de bloqueio |
| K Grades | X Tubo do sistema óptico da entrega que contém o espelho de alinhamento |
| L Espelho Côncavo | |
| M Lente focalizadora | |

Figura 18 - Diagrama de Blocos do Sistema Micro-Raman Dispersivo 514,5 nm, descrevendo os componentes internos (cortesia Renishaw, Inc.).

3.2.2. Sistema Raman Dispersivo no Infravermelho Próximo 785nm

O experimento foi realizado com o sistema de Espectroscopia Raman, montado em uma mesa ótica no Laboratório de Espectroscopia Biomolecular do IP&D (Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento) da Universidade do Vale do Paraíba.

O diagrama de blocos do sistema Raman é mostrado na figura 19. Utiliza-se um laser de Argônio de 5W (Spectra Physics Modelo 2017-514,5 nm) de potência para bombear um laser de estado sólido de Ti: Safira (Spectra Physics Modelo 3900S),

sintonizado no comprimento de onda de 785nm na região do infravermelho próximo. Utiliza-se um filtro passa-faixa para selecionar o comprimento de onda desejado, os prismas (P1 e P2) são utilizados para direcionar o feixe passando por um pinhole onde há uma divergência do feixe laser e através de uma lente (L1) é focalizado na amostra. O sinal Raman espalhado na amostra é coletado à 90° por uma óptica de coleção (L2 e L3) onde se define uma distância focal de 10 cm entre o porta amostra e a lente (L2); filtros de rejeição do tipo Notch são utilizados para cortar a linha do laser na entrada da fenda do espectrógrafo (CROMEX 250IS). Os filtros Notch eliminam a luz Rayleigh espalhada e transmitem o sinal Raman para o espectrógrafo onde ocorre a dispersão. A luz dispersada pelo espectrógrafo é detectada por um CCD “Deep Depletion” refrigerado por nitrogênio líquido.

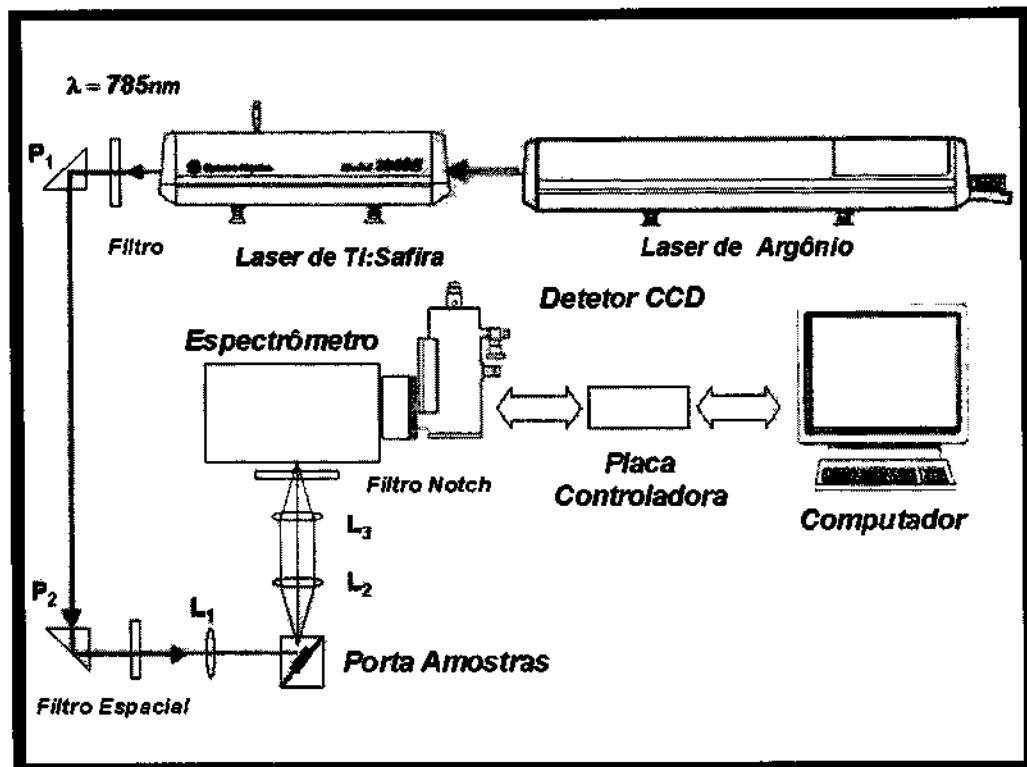


Figura 19– Diagrama de Blocos do funcionamento da Técnica Raman Dispersiva 785nm.

3.2.3. Sistema FT-Raman no Infravermelho 1064 nm

A figura 20 mostra o diagrama de blocos do funcionamento da técnica FT Raman (BRUKER RFS/100), encontrado no Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, no Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica.

O interferômetro utiliza um divisor de feixe para otimizar a radiação no infravermelho próximo, o qual divide o espalhamento Raman em dois feixes ópticos, um refletido e outro transmitido. O feixe refletido viaja e reflete fora o espelho liso, no qual é reparado. O feixe transmitido viaja e reflete fora de um espelho liso unido a um mecanismo móvel, permitindo desta forma que o mesmo fique a uma distância curta (tipicamente alguns milímetros) do divisor de feixe.

Os dois feixes, interferência destrutiva e construtiva, são recombinados no divisor de feixe. Desde que o espelho movente mande uma frequência constante e o sinal seja fixo, esta interferência é modulada. O resultado do interferograma tem a informação original da propriedade de cada ponto (função do espelho movente) sobre cada frequência do espalhamento Raman coletado da amostra.

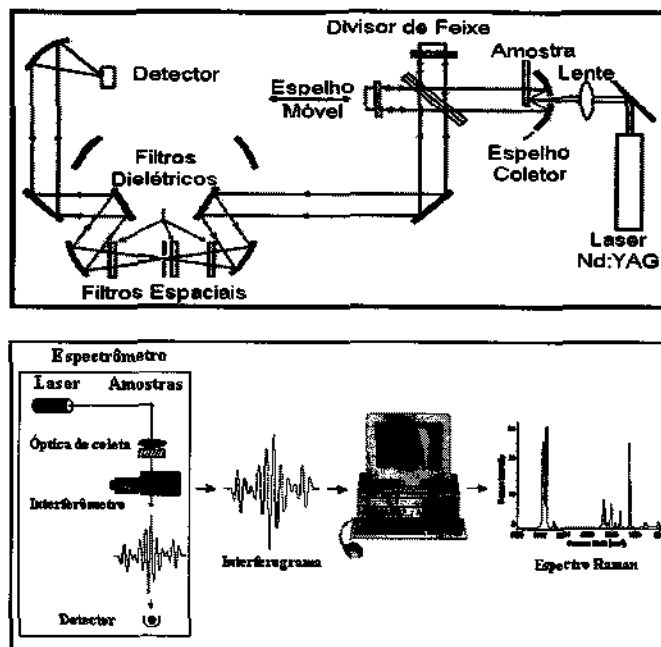


Figura 20 - Diagrama de Blocos do Funcionamento da Técnica FT Raman, mostrando a óptica de coleta e o processamento do sinal.

3.3. Coleta dos Espectros

3.3.1. Sistema Raman Dispersivo no Visível 514,5 nm

Para o alinhamento 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}), onde se retirou um espectro centralizado a 1500cm^{-1} , com uma acumulação em 30 segundos, figura 21. Feito esta etapa, ajustou-se o filtro de atenuação do laser na posição de 0,3, com resolução espectral de 4cm^{-1} . Posicionou-se o controlador de divisor de feixe na posição “luz branca” para focar as amostras com um aumento de 500 vezes no microscópio. Feita esta etapa posicionou-se o controlador de divisor de feixe na posição “laser”, sendo que o feixe laser focado na amostra possui um diâmetro de $5\mu\text{m}$. Após a etapa de ajuste do Sistema, os espectros foram controlados pelo microcomputador, onde, foram ajustadas as grades para uma coleta estendida de $800\text{ a }5000\text{cm}^{-1}$. 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.

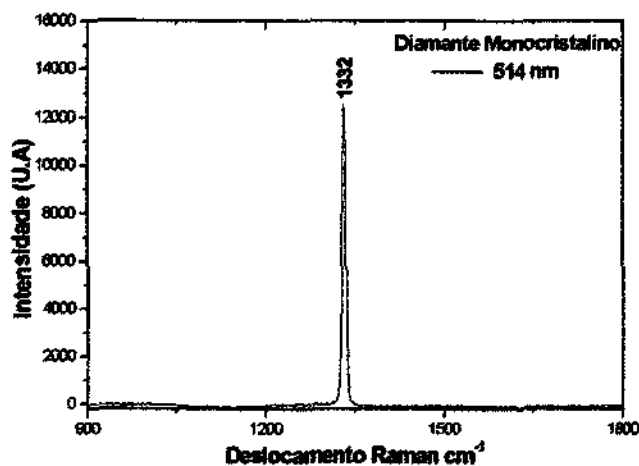


Figura 21 – Espectro característico do diamante, com pico a 1332cm^{-1} , utilizado para a calibração do sistema.

3.3.2. Sistema Raman Dispersivo no Infravermelho Próximo 785nm

Primeiramente ajustou-se o nível de potência no laser de Argônio a 6 W, com o auxílio de um medidor de Potência, mediu-se a potência de saída do laser de Ti: Safira, onde registrou-se 55mW; devido a perda de potência ao longo da trajetória do feixe laser até a amostra, mostrou-se necessário medir a potência na posição da mesma, onde se registrou 25mW de Potência.

Previamente à aquisição dos espectros das amostras alinhou-se a ótica do sistema com a aquisição de espectros da substância Indino (C_9H_6) por apresentar um sinal Raman forte com bandas bem espaçadas e picos característicos.

Através do controlador do CCD, ajustou-se a grade em 870 nm, abertura do diafragma em $200\mu m$, resolução de $8cm^{-1}$ e coletou-se o espectro do Indino para posterior calibração em cm^{-1} de todos os espectros. O frasco contendo o solvente Indino (C_9H_6) foi posicionado no porta-amostra e foram feitas 10 acumulações em 1 segundo cada, totalizando 10 segundos por espectro adquirido. Logo após foram posicionadas as amostras no porta amostras ajustado a uma distância focal de 10 cm das lentes (L2 e L3). Para a obtenção dos espectros Raman das amostras foram necessários modificar o número de acumulações onde se ajustou no programa 60 acumulações em 5 segundos, totalizando 300 segundos de exposição da amostra por espectro adquirido.

A coleta de dados foi controlada com microcomputador (Magitronic 486 100 Mhz) através do software WINVIEW[®].

3.3.3. Sistema FT-Raman no Infravermelho 1064nm

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, figura 22. Após esta etapa ajustou-se a potência de saída do laser, verificando sempre a potência que estava chegando na amostra. Como se obteve dificuldades para fazer a aquisição do espectro, pelo fato do sistema ser menos sensível, não foi possível estimar a potência e o tempo de escaneamento das amostras no

geral, onde, os valores dos referidos parâmetros serão declarados nos resultados para cada amostra. A resolução espectral foi fixada em 5 cm^{-1} .

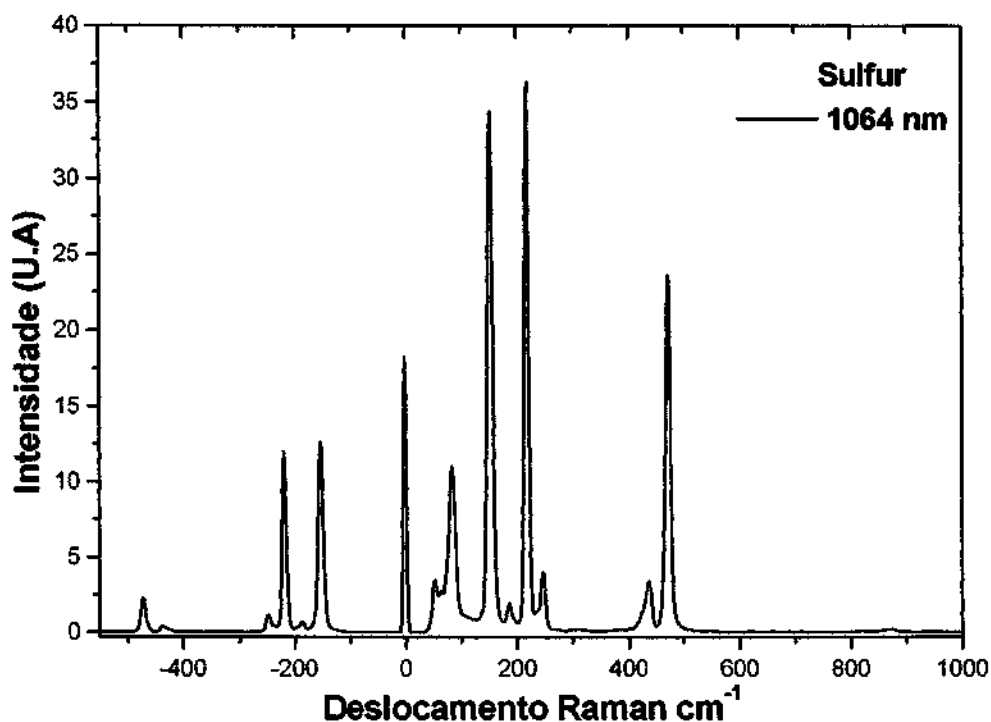


Figura 22 – Espectro do Sulfur, utilizado para a calibração do sistema, observa-se espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes.

3.4. Ajuste dos Espectros

Pelo fato do sistema Raman Dispersivo no Infravermelho Próximo (785nm) não fornecer os dados em Deslocamento Raman (cm^{-1}), necessitou-se ajustar os espectros para as análises.

3.4.1. Sistema Raman Dispersivo no Infravermelho Próximo 785nm

Após a aquisição dos espectros Raman os dados foram convertidos do formato binário (extensão. spe) para o formato ASCII xy (extensão. pm).

Abriam-se os arquivos dos dados coletados do Indino (C_9H_6), calibração do sistema, no EXCEL 2000 (Microsoft) para que fossem feitos a transformação dos dados de Pixels para cm^{-1} (figura 23a) . Anotou-se os valores de oito picos (A a H), obtidos pelos autores Wollman e Bohn de referência em cm^{-1} (figura 23b) relacionando-os com os mesmos obtidos em Pixels, em seguida fez-se o ajuste polinomial de ordem 3 (figura 23c) para a calibração dos espectros, onde a correlação dos valores deve ser do tipo linear. A remoção da fluorescência (Background) e correção de linha de base dos espectros (Baseline Correction), foram realizado através de subtração do tipo linear, com filtro de grau 3, para a diminuição da relação sinal-ruído, melhorando a análise espectral dos materiais (WOLLMAN;BOHN,1993).

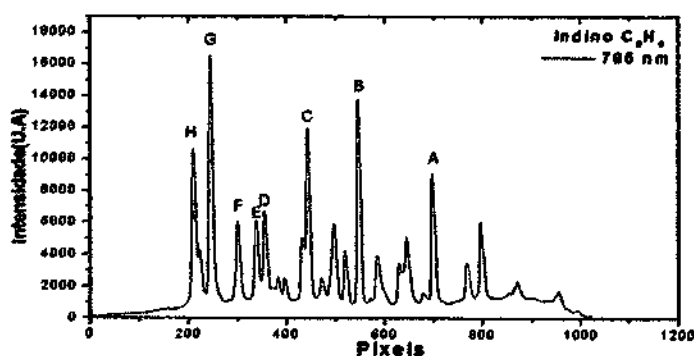


Figura 23a - Espectro do Indino dado em Pixels, formato original obtidos em todos os espectros coletados pelo sistema.

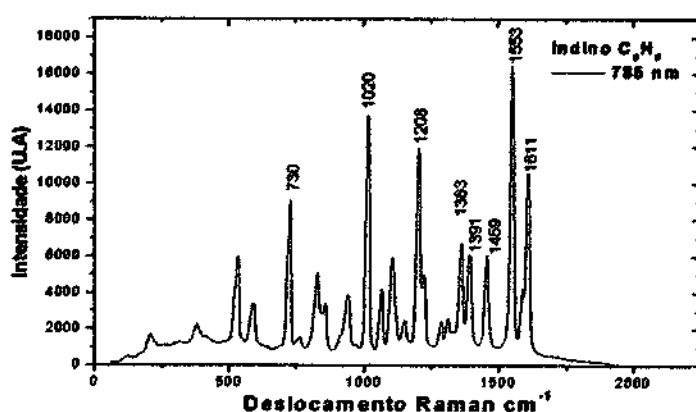


Figura 23b - Espectro do Indino (C_9H_6), observa-se picos característicos de 200 a $1800cm^{-1}$, com baixa linha de fluorescência, tomando-o referência para a calibração do sistema (WOLLMAN;BOHN,1993).

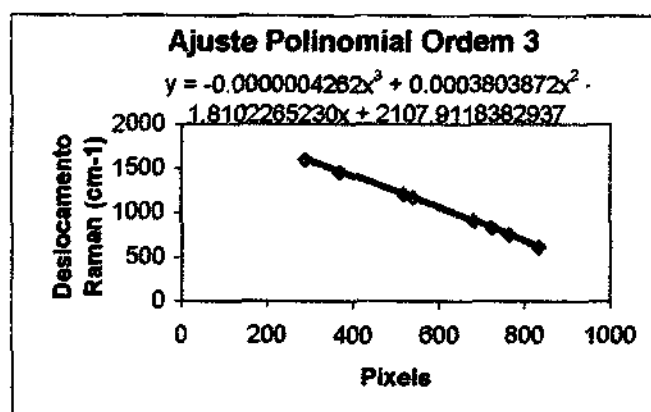


Figura 23c--Ajuste Polinomial de Ordem 3, correlacionando os valores em pixels com cm^{-1} , para a calibração dos espectros obtidos pelo sistema no Infravermelho Próximo (785 nm).

3.4.2. Sistemas Raman Dispersivo no Visível 514nm e FT-Raman no Infravermelho 1064 nm

Estes sistemas não necessitam do ajuste polinomial para a análise dos dados, pois os valores já são apresentados em Deslocamento Raman (cm^{-1}). Para a análise dos espectros coletados do sistema 1064 foram necessários utilizar a correção com linha de base (Baseline Correction) para a retirada da banda de aquecimento das amostras.

Para todos os ajustes utilizou-se o programa Microcal Origin (versão 5.0).

4. Resultados e Discussões

Nos resultados serão apresentadas apenas as regiões dos espectros referentes aos picos de primeira ordem, banda D e G, sendo que também serão demonstrados espectros onde foram feitos tratamentos para uma melhor análise. Serão apresentadas as diferenças dos espectros de filme de diamante e diamante CVD quando excitados no Infravermelho (785, 1064 nm), comparados com a excitação no Visível (515 nm). Os dados serão apresentados individualmente para cada amostra analisada.

Para a análise das Bandas D e G, assim como a razão I_D/I_G dos espectros, foram necessários fazer a deconvolução de cada espectro, utilizando o Peak Fitting 5.0 do Origin. Selecionou-se a região de 1000 a 1800 cm^{-1} , onde foram identificadas as bandas, aplicando-

se a função Gaussiana. Para um melhor "Fitting", ajustou-se o coeficiente de correlação entre 0,97 e 0,99, onde desta forma pode-se considerar confiáveis os resultados.

Para a demonstração dos resultados, os materiais serão divididos em três grupos: Diamantes, materiais grafiticos e filmes de Carbono amorfos. As análises dos espectros serão apresentadas de uma forma geral, descrevendo o comportamento de cada grupo.

4.1. Diamantes

4.1.1. Diamante Monocristalino

Para a coleta do espectro no sistema no infravermelho, 1064 nm (FT-Raman), ajustou-se a potência de saída do laser a 105 mW, chegando na amostra 77 mW. Foram feitos 400 scans, com um tempo aproximado de 4 minutos.

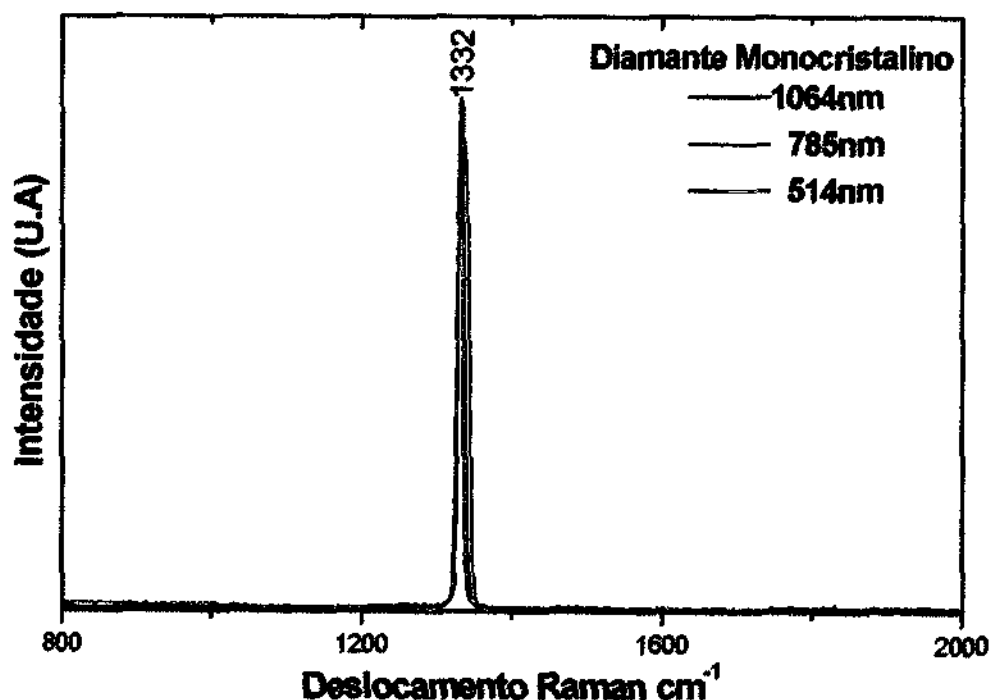


Figura 24- Espectro Raman de Diamante Cristalino excitados com três diferentes comprimentos de onda.

Observa-se a presença do pico característico do diamante a 1332 cm^{-1} (figura 24), referente a ligação C-C do tipo sp^3 . Como o detector do sistema FT-Raman é menos sensível, necessitou-se multiplicar a Intensidade do sinal por um fator de 10^3 , para que fossem plotados numa mesma escala.

4.1.2. Filme de diamante CVD sem substrato

Para a coleta do espectro no sistema no infravermelho, 1064 nm (FT-Raman), ajustou-se a potência de saída do laser a 40 mW , chegando na amostra 33 mW . Foram feitos 2000 scans, com um tempo aproximado de 40 minutos.

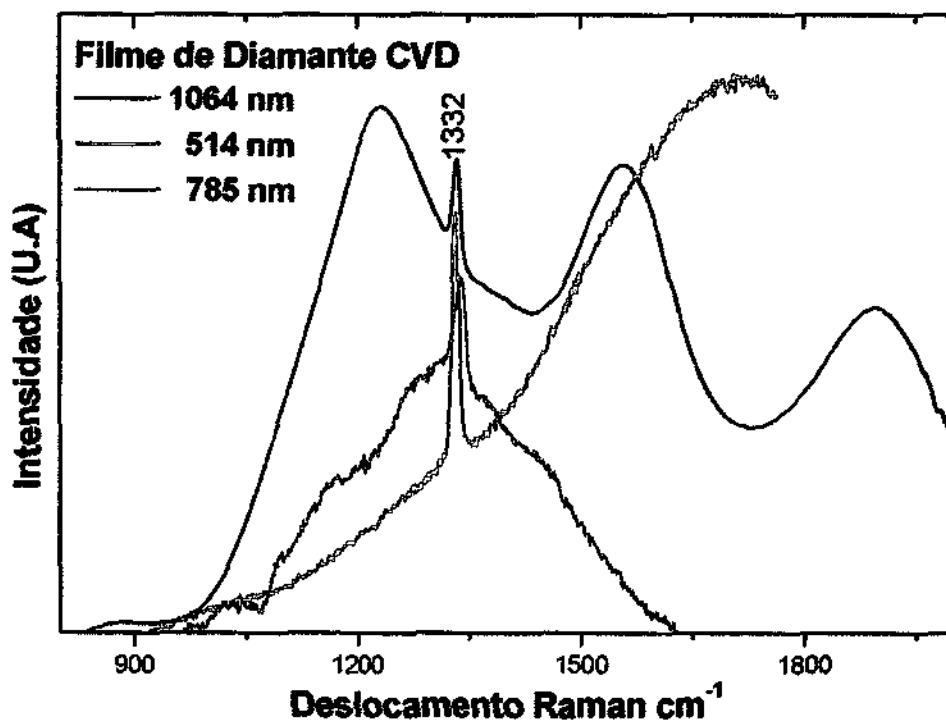


Figura 25 - Espectro Raman de filmes de diamante excitados com três diferentes comprimento de onda.

Observa-se a presença bem nítida do pico do diamante aproximadamente a 1332 cm^{-1} (figura 25) nos três sistemas, referente as ligações C-C do tipo sp^3 . As bandas que

aparecem com a excitação no Infravermelho próximo (785 nm), região de 1287 e 1374 cm^{-1} estão associados à presença de carbono não-diamante, não detectados no espectro quando excitados no visível (ETZ;HURST, 2001). Para o espectro coletado no sistema de 1064 nm observam-se bandas características nas regiões de 1234, 1554 e 1895 cm^{-1} , não sendo possível ainda definir suas origens.

4.2. Materiais Grafíticos

4.2.1. Grafite em Pó

Para a coleta do espectro no sistema no infravermelho, 1064 nm (FT-Raman), ajustou-se a potência de saída do laser a 35 mW, chegando na amostra 35 mW. Foram feitos 2000 scans, com um tempo aproximado de 40 minutos.

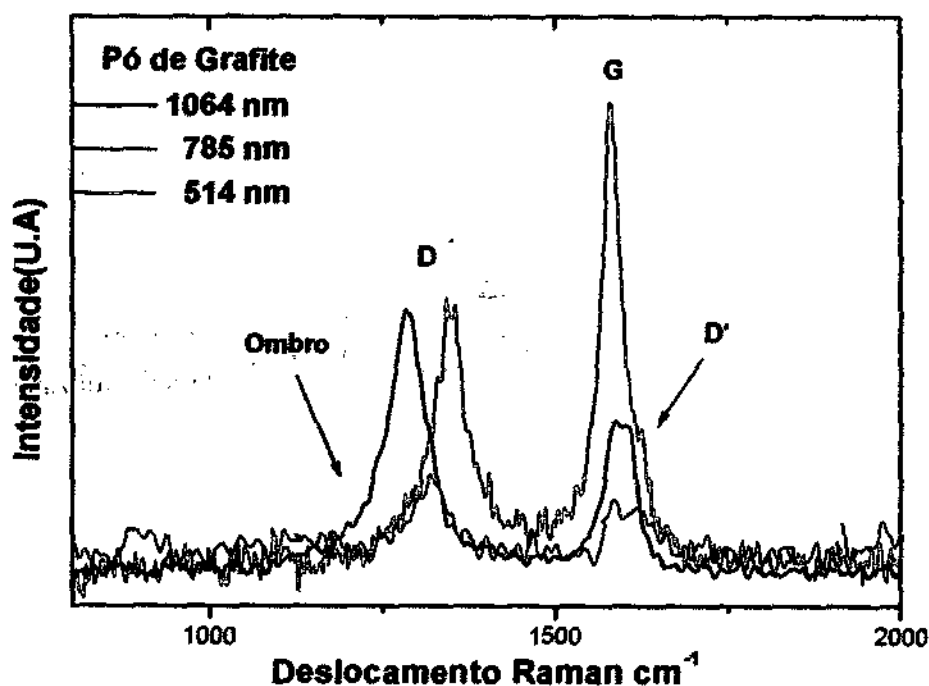


Figura 26 - Espectro Raman de Pó de Grafite, excitados com três diferentes comprimentos de onda.

Laser excitação (nm)	Visível 514 nm	Infravermelho Próximo 785 nm	Infravermelho 1064 nm
Banda D (cm⁻¹)	1350	1320	1286
Banda G (cm⁻¹)	1581	1609	1593
Ombro (cm⁻¹)	1279	-----	1201
Banda D' (cm⁻¹)	1627	-----	-----
I_D/I_G	0,5	1,5	1,6
A_D/A_G	0,8	1,5	2,1

Tabela 1 - Descrição dos valores referentes às bandas D e G, mostrando as dispersões, um pequeno ombro e relação das intensidades (I_D/I_G).

Identificou-se um ombro, no espectro com excitação no Visível (514 nm), centralizado a 1279 cm⁻¹ e na região de 1201cm⁻¹no Infravermelho (1064 nm). Também apresentam a Banda D', centralizada a 1627 cm⁻¹, somente expressada no espectro do sistema excitado no Visível, já reportadas pelos autores ROBERTSON e FERRARI. Vale ressaltar que o sinal coletado Sistema Dispersivo no Infravermelho Próximo (785 nm) apresentou-se muito ruidoso, devido ao baixo espalhamento.

Observa-se diferenças consideráveis nos picos de 2ª ordem (figura 27a), onde a banda de aquecimento, fornecida pelo sistema FT-Raman (1064 nm), foi retirada utilizando linha de correção (figura 27b).

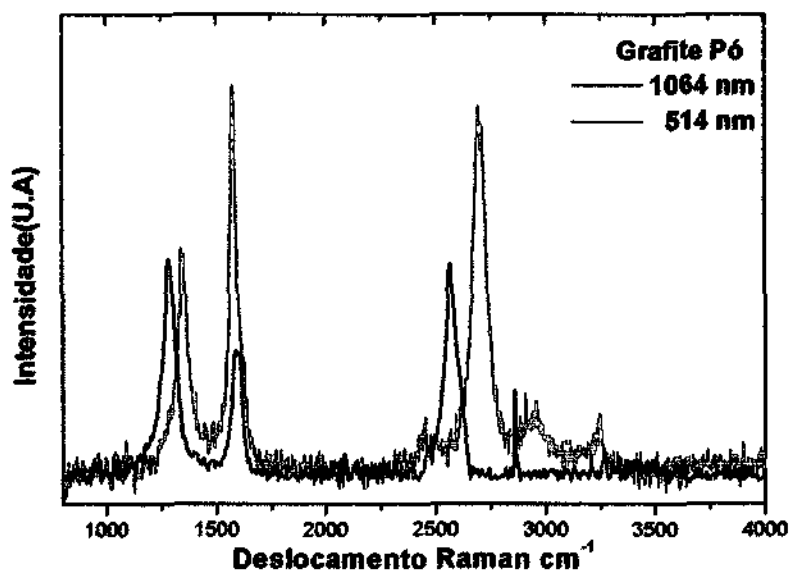


Figura 27a- Espectro de Grafite em Pó excitados com dois comprimentos de onda, no Visível (514 nm) e no Infravermelho (1064 nm), ressaltando diferenças notáveis também nos picos de segunda ordem.

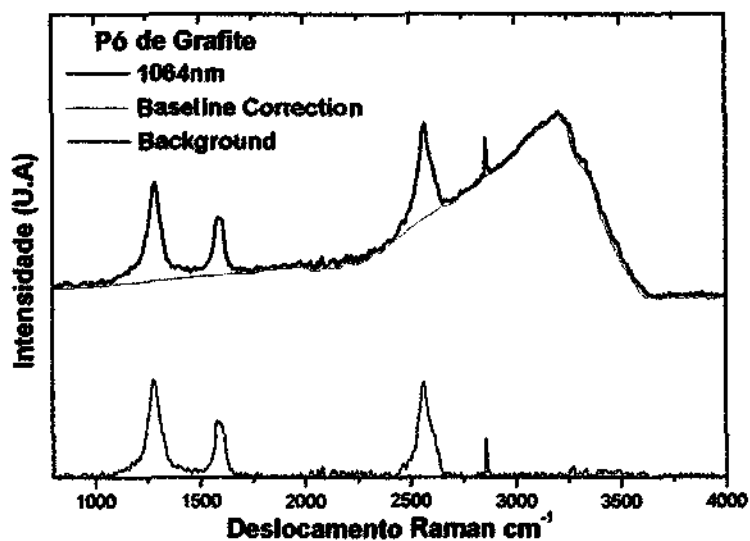


Figura 27b- Espectro de Pó de Grafite excitados com comprimento de onda no Infravermelho (1064 nm), mostrando o tratamento utilizado para retirar a banda de aquecimento.

Não foi possível plotar o espectro, referente aos picos de primeira e segunda ordem, coletado do sistema no Infravermelho Próximo (785 nm) devido a ajustes das grades de dispersão. Nota-se que também são necessários estudos mais detalhados.

4.2.2. Nanotubos de Carbono com Múltiplas Camadas (Multiwall)

Para a coleta do espectro no sistema no infravermelho, 1064 nm (FT-Raman), ajustou-se a potência de saída do laser a 105 mW, chegando na amostra 77mW. Foram feitos 2000 scans, com um tempo aproximado de 40 minutos.

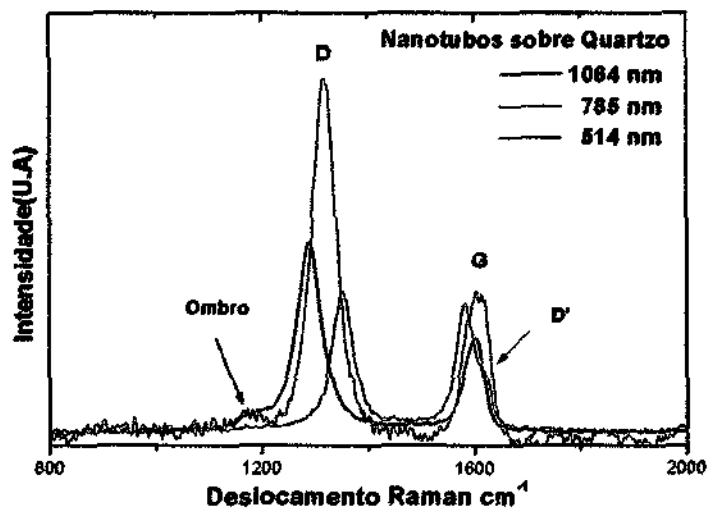


Figura 28- Espectro Raman de Nanotubos de Carbono (Multiwall) excitados com três diferentes comprimentos de onda.

Laser excitação (nm)	Visível 514 nm	Infravermelho Próximo 785 nm	Infravermelho 1064 nm
Banda D (cm ⁻¹)	1354	1319	1290
Banada G (cm ⁻¹)	1585	1605	1598
Ombro (cm ⁻¹)	1296	1267	1207
D'(cm ⁻¹)	1628	-----	-----
I _D /I _G	1,1	2,1	2,0
A _D /A _G	1,1	2,1	2,8

Tabela 2 – Descrição dos valores referentes as bandas D e G, relação das intensidades (I_D/I_G), das áreas (A_D/A_G) e outros deslocamentos encontrados.

Observa-se um ombro nos três espectros, centralizado na região de 1296 cm^{-1} para o sistema no Visível (514 nm), 1267 cm^{-1} no Infravermelho Próximo (785 nm) e 1207 cm^{-1} no Infravermelho (1064 nm) (figura 28), sendo que não foram encontradas as origens de sua formação. Identificou-se a formação de um pico na região de 1628 cm^{-1} no espectro excitado no Visível, referente a banda D', atribuída como característica de desordem induzida devido ao efeito do tamanho finito de partículas ou distorção na rede sendo sua origem já reportada.

Apenas para ressaltar, serão apresentados os espectros coletados de nanotubos mostrando as posições dos picos de 1º e 2ª ordem (figura 29a), excitados apenas com os comprimento de onda no Visível (514 nm) e Infravermelho (1064 nm), já que não é possível coletar todas as informações com o sistema no Infravermelho Próximo (785 nm) devido as suas grades de dispersão serem fixas. Para uma melhor estudo do espectro no Infravermelho (1064 nm), fez-se uma linha de correção (Baseline Correction) para retirar a banda de aquecimento e fluorescência (figura 29b).

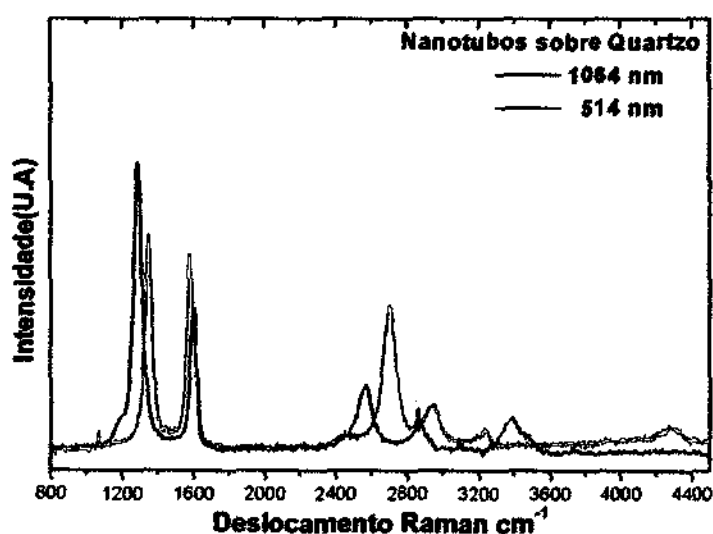


Figura 29a- Espectro de nanotubos de carbono (Multiwall) excitados com comprimento de onda no Visível (514 nm) e Infravermelho (1064 nm), mostrando os picos de 1º e 2º ordem

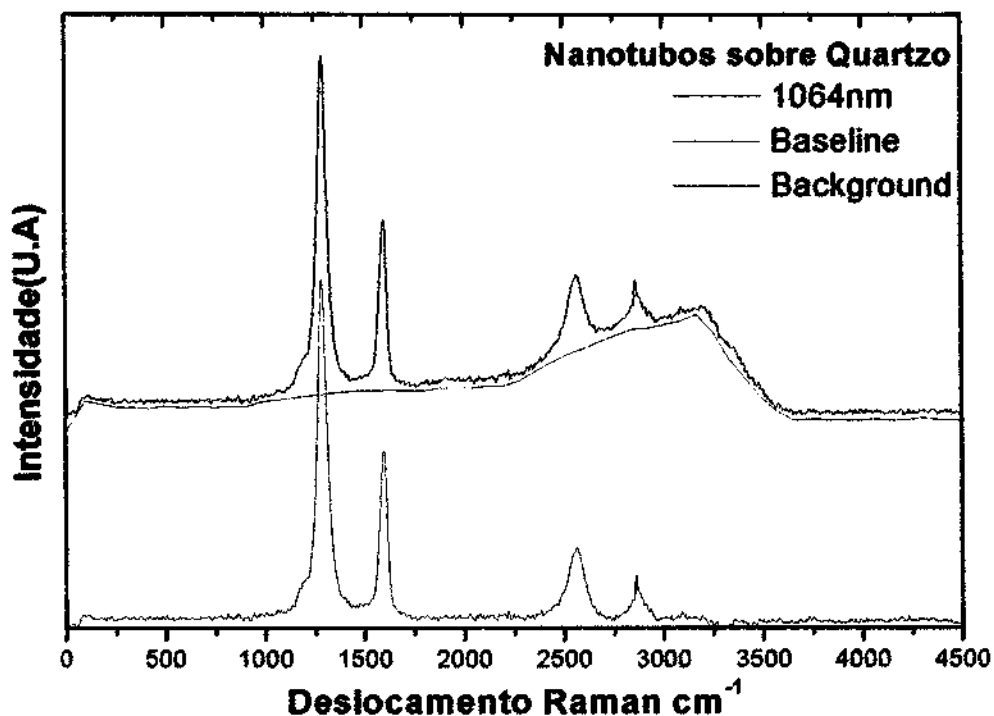


Figura 29b- Espectro de nanotubos de carbono (Multiwall) excitados com comprimento de onda no Infravermelho (1064 nm), mostrando o tratamento utilizado para retirar a banda de aquecimento.

Nota-se que também houve dispersões dos valores dos picos, sendo interessante uma análise dos picos de 2ª ordem.

4.2.2. Fibras de Carbono

Para a coleta do espectro no sistema no infravermelho, 1064 nm (FT-Raman), ajustou-se a potência de saída do laser a 35 mW, chegando na amostra 35 mW. Foram feitos 2000 scans, com um tempo aproximado de 40 minutos. Analisou-se amostras com 1000 e 2000°C de carbonização.

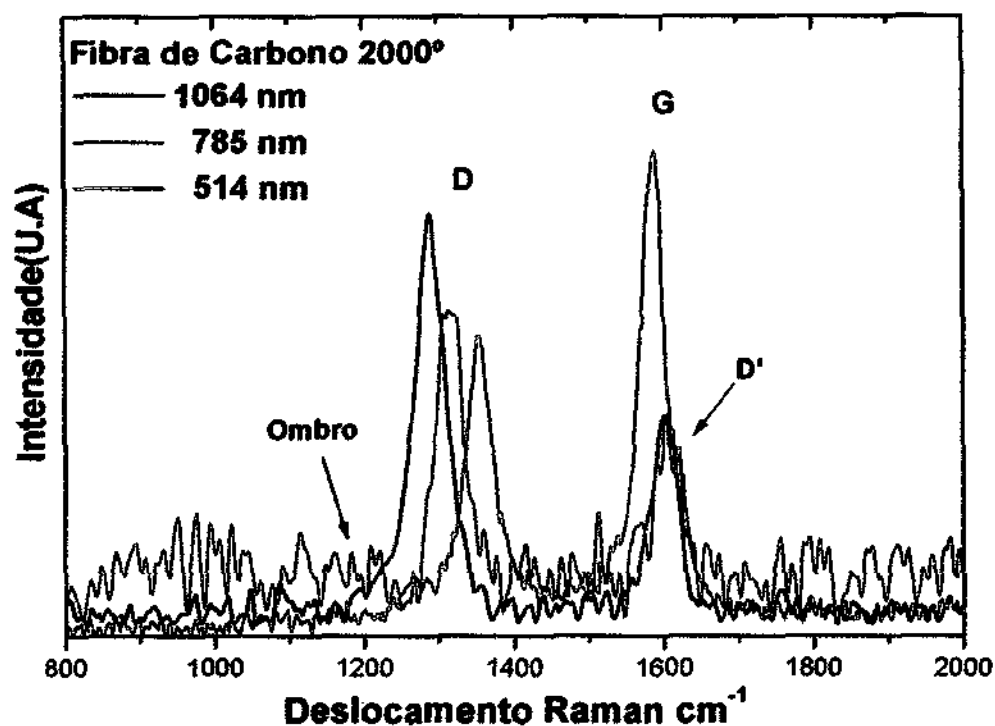


Figura 30 - Espectro Raman de Fibra de Carbono carbonizada a 2000°, excitados com três diferentes comprimentos de onda.

Laser excitação (nm)	Visível 514 nm	Infravermelho Próximo 785 nm	Infravermelho 1064 nm
Banda D (cm ⁻¹)	1355	1316	1289
Banda G (cm ⁻¹)	1586	1605	1601
Ombro (cm ⁻¹)	-----	-----	1224
Banda D' (cm ⁻¹)	1627	-----	-----
I _D /I _G	0,6	2	1,9
A _D /A _G	0,6	1,97	2.4

Tabela 3- Descrição dos valores referentes as bandas D e G, relação das intensidades (I_D/I_G), das áreas (A_D/A_G) e outros deslocamentos encontrados

Novamente observa-se um ombro no espectro, centralizado na região de 1224 cm^{-1} para o sistema no Infravermelho (1064 nm), podendo ser considerado ruído, já que o espectro se apresenta muito ruidoso. Também identificou a banda D' no espectro do sistema Visível (514 nm) centralizado a 1627 cm^{-1} (figura 30).

Observaram-se também diferenças nos picos de 2ª ordem (figura 31a), comparando o sistema no Visível (514 nm) e Infravermelho (1064 nm), onde será apresentado o tratamento feito no espectro excitado no Infravermelho (1064 nm) para a retirada da banda de aquecimento e fluorescência (figura 31b).

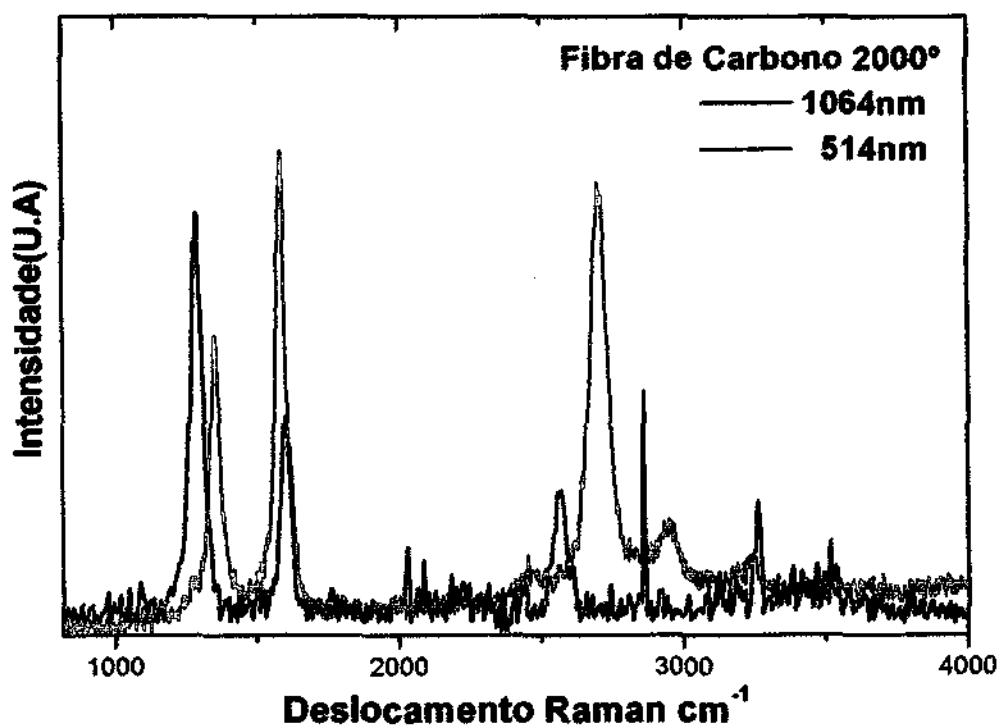


Figura 31a- Espectro de fibra de Carbono carbonizada a 2000°C excitados com dois comprimento de onda, no Visível (514 nm) e no Infravermelho (1064 nm), ressaltando diferenças notáveis também nos picos de segunda ordem.

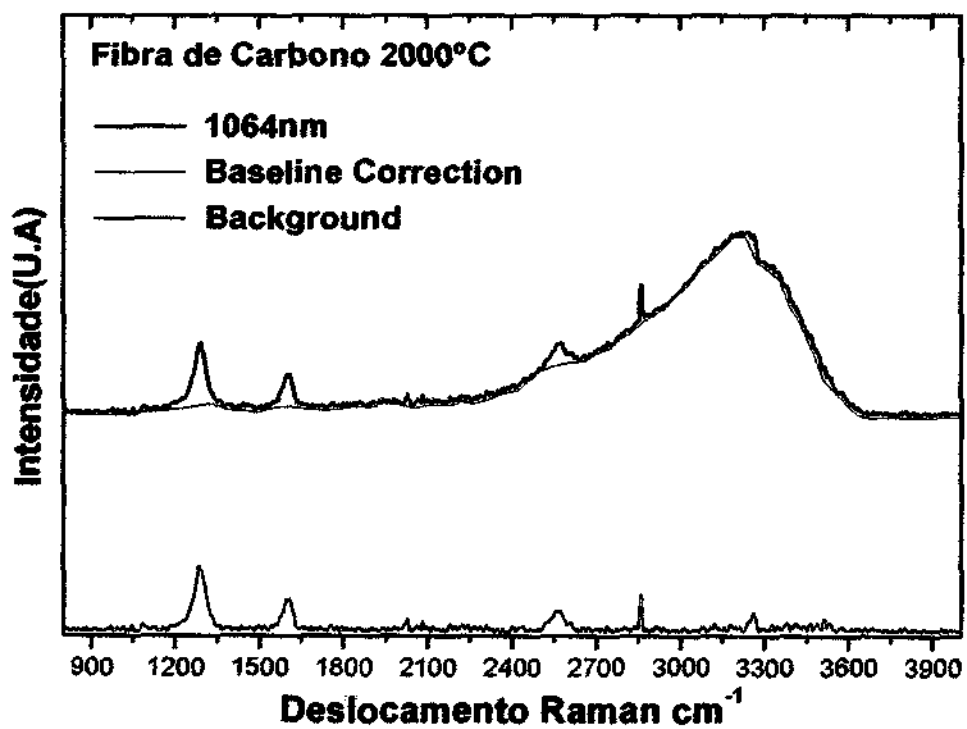


Figura 31b- Espectro de fibra de Carbono carbonizada a 2000°C excitados com comprimento de onda no Infravermelho (1064 nm), mostrando o tratamento utilizado para retirar a banda de aquecimento.

Nota-se que apresenta deslocamento também nos picos de segunda ordem, necessitando desta forma uma análise mais completa.

4.3. Filmes de Carbonos Amorfos

4.3.1. Filme de DLC

Para a coleta do espectro no sistema no infravermelho, 1064 nm (FT-Raman), ajustou-se a potência de saída do laser a 60 mW, chegando na amostra 53mW. Foram feitos 2000 scans, com um tempo aproximado de 40 minutos. Analisou-se amostra bem grafítica (Processo Sputtering) e com um grau de grafitização menor.

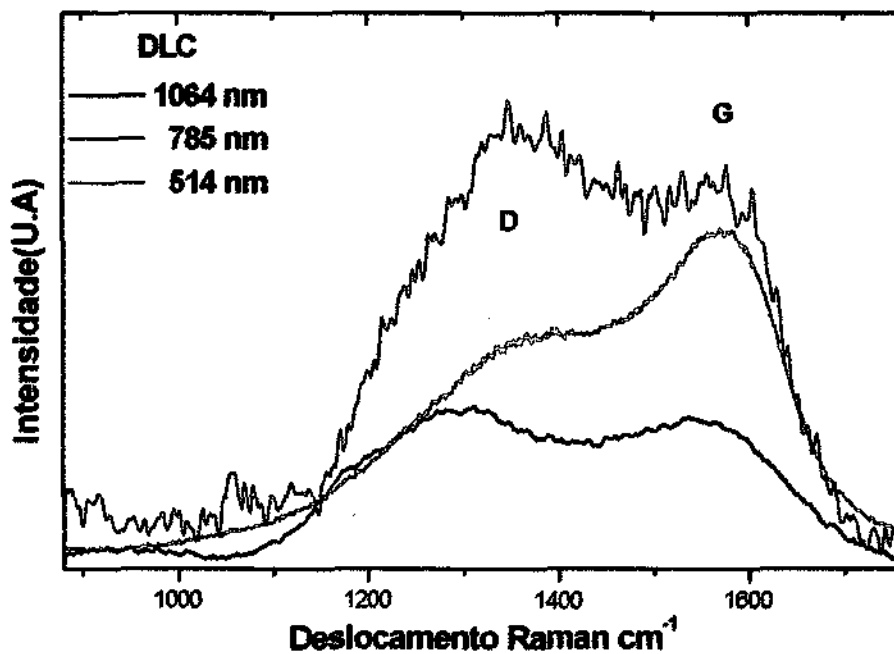


Figura 32- Espectro Raman do Filme de DLC hidrogenado, excitados com três comprimentos de onda.

Laser excitação (nm)	Visível 514 nm	Infravermelho Próximo 785 nm	Infravermelho 1064 nm
Banda D (cm ⁻¹)	1407	1369	1295
Banda G (cm ⁻¹)	1581	1578	1546
I _D /I _G	0,9	1,5	1,1
A _D /A _G	2,9	3,1	1,3

Tabela 4- Descrição dos valores referentes às bandas D e G, relação das intensidades (I_D/I_G), das áreas (A_D/A_G).

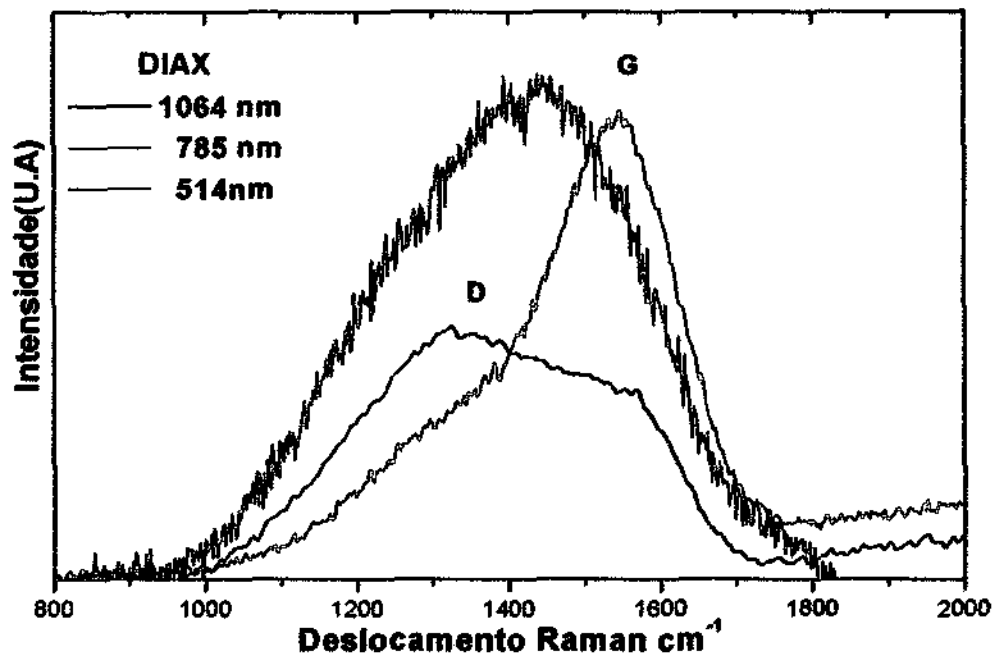


Figura 33- Espectro Raman do Filme de DLC, excitados com três comprimentos de onda

Laser excitação (nm)	Visível 514 nm	Infravermelho Próximo 785 nm	Infravermelho 1064 nm
Banda D (cm ⁻¹)	1320	1275	1322
Banda G (cm ⁻¹)	1541	1489	1560
I _D /I _G	0,3	1,5	1,3
A _D /A _G	0,3	0,7	1,3

Tabela 5- Descrição dos valores referentes às bandas D e G, relação das intensidades (I_D/I_G), das áreas (A_D/A_G)

Estão demonstrados os espectros referentes ao filme de DLC (figura 32) e DIAX (figura 33), onde ambos apresentam bandas largas, referentes aos carbonos amorfos. O espectro coletado no sistema 785 nm apresentou-se muito ruidoso, devido ao baixo espalhamento.

4.4. Análise dos Espectros

Como os materiais foram divididos em grupos, primeiramente serão analisados os materiais gráficos, onde as nomenclaturas utilizadas foram: pó de grafite (G), Nanotubos sobre Quartzo (NQ) e Fibra de Carbono carbonizada a 2000° (P2). Para os materiais carbonosos amorfos as nomenclaturas seguem como estão descritas no texto.

4.4.1. Banda D

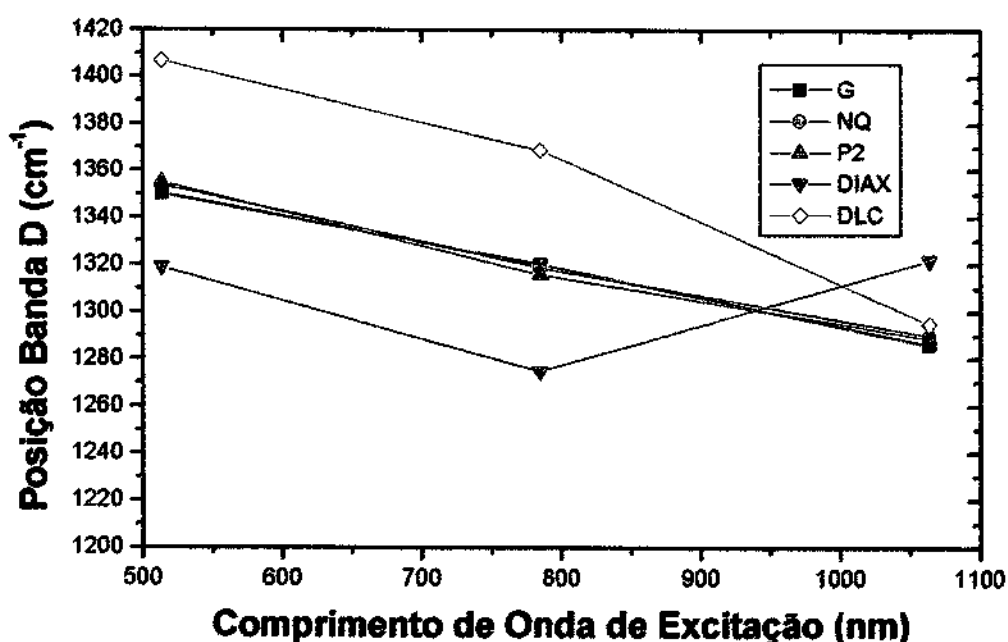


Figura 34- Correlação da banda D (cm^{-1}) com o Comprimento de onda de excitação (nm).

Analisando os resultados obtidos percebe-se que houve um comportamento semelhante entre os materiais gráficos (G, NQ e P2). Sendo que a posição da banda D (cm^{-1}) apresentou um decréscimo quase linear quando se aproximou da região do Infravermelho, apresentando uma variação de 64 cm^{-1} ($1290\text{-}1354 \text{ cm}^{-1}$), não podendo desta forma diferenciar os materiais pelo seu comportamento. Para os materiais carbonosos

mais amorfos (DLC E DIAX) o comportamento foi variado. A amostra de DLC, teve um deslocamento para valores menores de 112 cm^{-1} ($1295\text{-}1407 \text{ cm}^{-1}$) com o aumento do comprimento de onda. Vale ressaltar que o deslocamento não foi linear, tendo uma variação de 38 cm^{-1} ($1369\text{-}1407 \text{ cm}^{-1}$) da excitação no Visível (514 nm) para o Infravermelho Próximo (785 nm) e uma variação de 74 cm^{-1} ($1295\text{-}1369\text{cm}^{-1}$) quando se aproxima do Infravermelho (1064 nm). A amostra denominada DIAX teve um comportamento diferenciado se comparada ao DLC, tendo um deslocamento de 87 cm^{-1} ($1320\text{-}1407 \text{ cm}^{-1}$) quando excitados no sistema Visível e 94 cm^{-1} quando excitados no Infravermelho Próximo (785 nm). Observou-se um deslocamento diferenciado quando excitado no Infravermelho (1064 nm), onde houve um aumento de 47 cm^{-1} ($1275\text{-}1322 \text{ cm}^{-1}$) se comparado à excitação no Infravermelho Próximo (785 nm) e 27 cm^{-1} ($1295\text{-}1322 \text{ cm}^{-1}$) se comparada a amostra de DLC. Estas variações podem estar associadas ao processo de crescimento dos filmes ou mesmo na definição dos picos para fazer a deconvolução (anexo 1) já que esta banda não se apresentou bem definida no espectro coletado do sistema no Infravermelho Próximo (785 nm).

No geral, os resultados foram bem próximos se comparados aos dos autores Robertson e Ferrari, somente diferenciando-se à amostra denominada DIAX, pelos fatos já abordadas, ou mesmo pelo fato de utilizar um sistema com excitação no Infravermelho (1064 nm), fator diferencial apresentado neste trabalho. Vale ressaltar que a banda D refere-se a desordem das ligações devido aos modos de respiração dos átomos sp^2 nos anéis.

4.4.2. Banda G

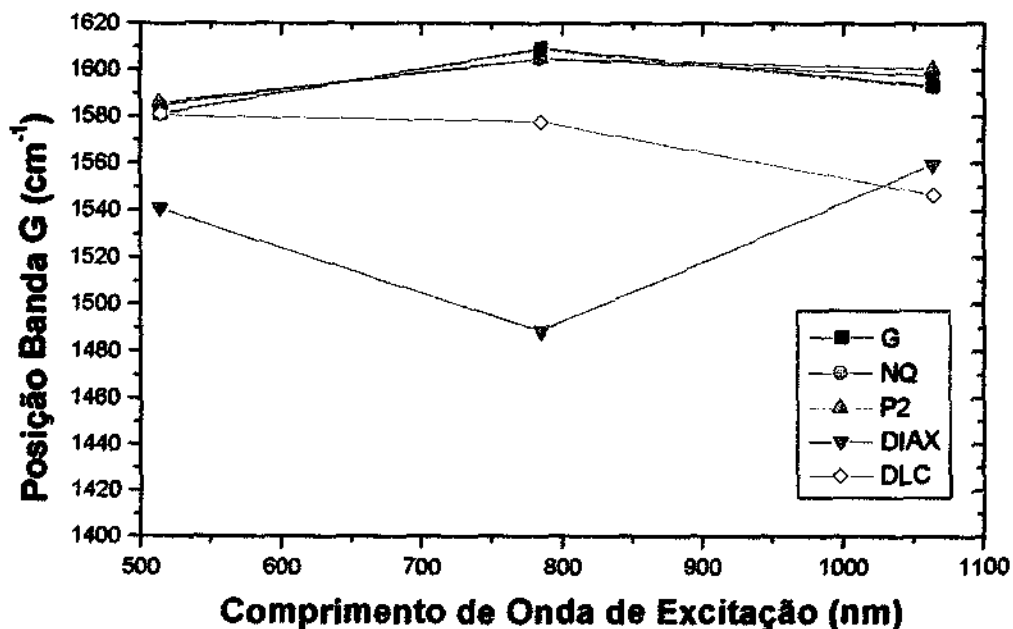


Figura 35- Correlação da banda G (cm^{-1}) com o Comprimento de onda de excitação (nm).

Para o grupo dos materiais grafiticos (G, NQ e P2) o comportamento foi semelhante, sendo que não houveram discrepâncias nos valores. Ao contrário do comportamento da Banda D, não podemos prever a diminuição da posição (cm^{-1}) com o aumento do comprimento de onda. No geral, os valores desta banda, não sofreram alterações da posição nos três materiais grafiticos analisados com um único comprimento de onda. Identificaram-se alterações entre os comprimentos de onda de excitação (514,785 e 1064 nm), onde os valores dos picos sofreram uma variação de 24 cm^{-1} (1581-1605 cm^{-1}). Considerando a variação entre o sistema Visível (514nm) e o Infravermelho Próximo (785 nm) houve um aumento de aproximadamente 20 cm^{-1} . Já entre o sistema no Infravermelho Próximo e Infravermelho houve um decréscimo de aproximadamente 27 cm^{-1} . Para os materiais amorfos (DLC e DIAX) o comportamento novamente foi

diferenciado. A posição para os filmes de DLC teve um comportamento similar aos grafíticos, apenas modificando o grau de decaimento centralizado a aproximadamente 35 cm^{-1} . Novamente observou-se uma decaída acentuada das posições comparando o sistema no Infravermelho Próximo (785 nm) e Infravermelho (1064 nm) de aproximadamente 32 cm^{-1} (1546-1578 cm^{-1}). Novamente a amostra denominada DIAX apresentou um comportamento diferenciado dos outros materiais, apresentando um deslocamento de 48 cm^{-1} (1541-1589 cm^{-1}), onde teve um decaimento acentuado na comparação entre o sistema Visível e Infravermelho Próximo(785 nm), de aproximadamente 29 cm^{-1} (1489-1560 cm^{-1}).

Os valores referentes a amostra de filme DIAX podem estar diferenciados pelo fato das bandas não estarem bem definidas no espectro coletado pelo sistema no Infravermelho Próximo (785 nm).

A origem da banda G está associada a ligação de estiramento do tipo sp^2 de todos os pares dos átomos em anéis e cadeias. Os resultados estão próximos aos já reportados pelos autores Robertson e Ferrari, onde se estima que quanto mais carbono desordenado estiver presentes nas amostras, maior será a dispersão (para valores menores) com o aumento do comprimento de onda.

4.4.3. Razão I_D/I_G

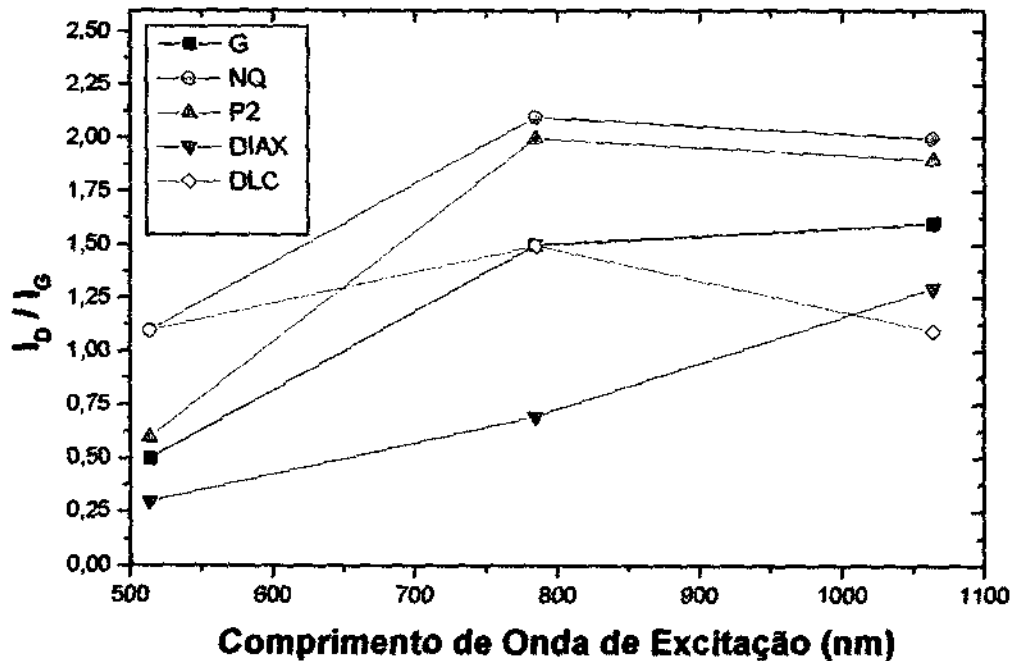


Figura 36- Razão I_D/I_G com o Comprimento de onda de excitação (nm).

As razões foram analisadas de uma forma geral, onde verificaram grandes dispersões, principalmente comparando os dados obtidos pelo sistema Visível (514 nm) e Infravermelho Próximo (785 nm). Onde apresentou-se um aumento de 90 (nanotubos sobre quartzo) a aproximadamente 233% (fibra de carbono a 2000°C). Todas as amostras gráficas apresentaram um comportamento bem parecido, sendo importante destacar a inversão das intensidades dos picos da fibra de carbono (P2) e do pó de grafite (G) quando excitados na região do Infravermelho.

As amostras de carbonos amorfos apresentaram uma relação diferenciada. As relações variaram até aproximadamente 260% (0,3-1,3) para a amostra DIAX, o interessante é que houve a inversão da intensidade do pico quando excitados no Infravermelho (1064 nm). Esta amostra apresentou dispersão para valores maiores com o aumento do comprimento de onda, fato já evidenciado na literatura (ROBERTSON, FERRARI, 2001). Para a amostra DLC o comportamento apresentou variedade, apresentando uma proximidade dos materiais

grafíticos, tendo uma variação de 90% (1,1-2,1). Os valores da razão tendem a aumentar com o comprimento de onda (nm), mas não de forma quase linear, como apresentou o DIAX. Houve uma inversão das intensidades dos picos D e G quando excitados na região do Infravermelho.

Desta forma torna-se inviável a utilização da razão I_D/I_G para estimar o tamanho planar do cristal de grafite e distorções na rede.

4.4.4. Razão A_D/A_G

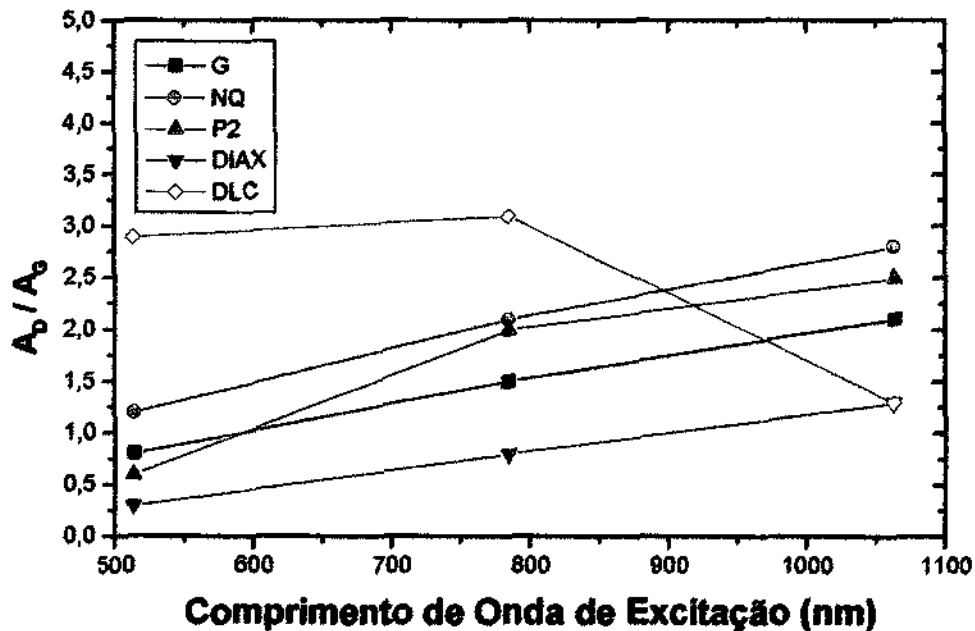


Figura 37- Razão A_D/A_G com o Comprimento de onda de excitação (nm).

Utilizou-se a razão da área apenas para ilustrar, sendo que os resultados estão proporcionais as relações das intensidades (I_D/I_G) já descritas, onde desta forma torna-se viáveis os resultados das relações.

5. Conclusão

O filme de Diamante CVD apresentou-se com um comportamento bem diferenciado, sendo que se considera de extrema importância um estudo envolvendo outros comprimentos de onda de excitação (nm). Observou-se outros deslocamentos (cm^{-1}) referentes não somente a ligação do tipo sp^3 , mas sim ligações do tipo sp^2 referentes aos carbonos não-diamantes, onde desta forma se faz um estudo mais detalhado quanto a deposição.

Para se fazer uma análise mais precisa dos materiais carbonosos por espectroscopia Raman, deve-se utilizar vários comprimentos de excitação, pois a dispersão na posição dos picos D e G, e a razão de suas intensidades são características de cada material. Mesmo os resultados não tenham apresentado características individuais para cada amostra, foram identificados comportamentos diferenciados entre os materiais grafiticos e filmes amorfos, podendo dessa forma ser um fator diferencial para caracterização.

Mostrou-se bem diferenciado o comportamento dos picos de segunda ordem nos espectros dos materiais grafiticos, sendo um estudo complementar para se fazer uma análise mais completa, obtendo desta forma mais informações das ligações presentes em cada material. Quanto ao surgimento de novos picos (ombros), referentes as bandas de primeira ordem, seria interessante coletar novos espectros de outras amostras para realmente comprovar sua existência.

Como trabalhos futuros, espera-se poder compreender melhor as causas dos deslocamentos ocorridos, referentes às bandas de primeira ordem. Também se espera, que para realizar um estudo mais centralizado, possa utilizar-se das técnicas de deposição, para que se prepare um maior número de amostras. Dessa forma não só entenderia os efeitos físicos envolvidos na caracterização, e as limitações de cada sistema Raman, mas também poderia se familiarizar com os métodos químicos de crescimentos de filmes e nanofilamentos.

6. Referências Bibliográficas

- ANDERSON, A. "The Raman Effect", v. 2, c. 1-2, pp.406-428, New York, 1973.
- AZEVEDO A.F. , "Estudo do crescimento de filmes finos de diamante CVD de baixa rugosidade para aplicações tribológicas usando a técnica surfatron" - Tese apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Materiais-FAENQUIL para a obtenção do título de Mestre Em Engenharia de Materiais, 2001.
- BUHL, H. – "Advanced Aerospace Materials", Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- ATKINS, P.W. "Físico-Química". 6ª edição, volume 2, páginas 33-45;136-162;162-166,1997.
- CHASE B., JOHN WILEY & SONS."Raman Spectroscopy: From the visible to the infrared". 1990.
- CLARK, R.J.H., HESTER,R.E. "Advances in Infrared and Raman Spectroscopy", v.12,c.6,pp.273-298, Heyden 1985.
- DELMOTTE, J. P. S.; RUBIO, A. ; "Mechanical Properties of Carbon Nanotubes : a fiber digest for beginners", Carbon, Vol.40,pp.1729-1734, 2002.
- EBBESEN, T.W.; AJAYAN, P.M. "Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes", Nature, pp.220-258, 1992.
- ETZ ES, HURST WS, FELDMAN A "Correlation of the Raman spectra with the thermal conductivity of a set of diamond wafers prepared by chemical vapor deposition", JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, 16 (6): 1694-1711, 2001
- FERRARI, A.C.;ROBERTSON,J. "Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon". Physical Review B, vol. 64, pp.075414-1 –
- GRASSELLI, J.G., BULKIN,B.J. "Analytical Raman Spectroscopy", v. 114, c. 6-7,pp.137-251, England 1991
- HEATH, J.R.; ZHANG, Q.; O'BRIEN, S.C.; CURL, R.F.; KROTO, H.W.; SMALLEY, R.E. "The Formation of Long Carbon Chain Molecules During Laser Vaporization of Graphite", J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 359.
- HIRSCHFELD T., CHASE D. B. "Raman spectroscopy in the near infrared – a most capable method of vibrational spectroscopy". Appl. Spectrosc. 40, 133 (1986).
- IJIMA, S. "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", Nature, pp354-356, 1991.

- IMELIC, B.; VEDRINE, J.C. **"Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials"** Fundamental and applied catalysis. Pp 734,1994
- JENKINS, G. M. E KAWAMURA, K., **"Polymeric Carbons"**, Cambridge Univ. Press. Cambridge, UK, 1976.
- KITTEL,C. **"Introduction to solid state physics"**. Sixth Edition, Cap.4, p. 81-95. United States, 1984.
- KRÄTSCHMER, W.; LAMB, L.D.; FOSTIROPOULOS, K.; HUFFMAN, D.R. **"Solid C: A New Form of Carbon"**, Nature 1990, 347, 354.
- PARDINI,L.C.,**"Apostila de Tópicos Avançados em Carbonos Estruturais"**, Capítulo 1.Física e Química de Materiais Aeroespaciais. Departamento de Engenharia Aeronáutica e Mecânica. P.2-35.
- PIERSON, H. O. – **"Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes: Properties, Processing and Applications"**, 1st ed., Noyes Publications, USA, 1993.
- SALA, O., **"Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho"**. Páginas 14-30. São Paulo,1997.
- SCHRADER, B. **"Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy"** (J. R. Ferraro and K. Krishnan, eds.) Academic Press. 1990.
- TAYLOR, R.; HARE, J.P., ABDUL-SADA, A.K.; KROTO, H.W. **"Isolation, Separation, and Characterization of the Fullerenes C₆₀ and C₇₀: The Third Form of Carbon"**, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1990, 1423.
- TSANG, S.C.; CHEN, Y.K.; HARRIS, P.J.F.; GREEN, M.L.H. **"A Simple Chemical Method of Opening and Filling Carbon Nanotubes"**, Nature 1994, 372, 159.
- TWARDOWSKI,J.;AZENBACHER,P. **"Raman and IR spectroscopy in biology and biochemistry"**. New York: Ellis Horwood, 1994. p. 269
- WOLLMAN,S.T.;BOHN,P.W.. **"Evaluation of Polynomial Fitting Functions for Use with CCD Arrays in Raman Spectroscopy"**. APPLIED SPECTROSCOPY, volume 47, nº1, p125-126, 1993.
- YOUNG,R.J., BROADBRIDGE, A. B. L. **Analysis of SiC fibres and composites using Raman microscopy**. Journal of Microscopy, Vol. 196, Pt 2, pp. 257-265, 1999. 075414-13, 2001.