

## 4

### Técnicas Espectroscópicas, Microscopia Eletrônica e Imagens Analíticas

Para entender melhor as propriedades dos nanotubos de carbono, e em particular as das amostras dopadas, muitos pesquisadores tentaram já fazer caracterização direta nos nanotubos de carbono. Porém, as amostras de SWNTs produzidas por todos os métodos disponíveis hoje em dia são formadas como misturas poli-dispersas com vários diâmetros e chiralidades. Em geral, o processo de síntese de nanotubos de um diâmetro só e chiralidade definida fica ainda longe de ser atingido. A dopagem controlada e sintonizável se encontram também nos estágios de pesquisa iniciais.

Para obter uma seletividade melhorada do diâmetro durante a produção de nanotubos, o primeiro passo de uma aproximação sistemática é obter uma caracterização confiável que proporcione informação da pureza do material sintetizado. Alguns métodos diferentes tem sido aplicados para obter este tipo de informação. A nível local a distribuição dos diâmetros dos SWNTs tem sido analisada utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

Porém, uma desvantagem das técnicas tais como TEM ou STM (Microscopia Eletrônica de Tunelamento), é que estamos considerando objetos nanométricos é neste caso podemos ter certeza somente até certo ponto de que o resultado seja realmente representativo. Neste caso pode ser feita unicamente uma análise estatística de imagens. Esta é a razão pela que outras técnicas sensíveis volumetricamente devam ser empregadas.

Em este capítulo são descritos os métodos experimentais empregados para determinar a qualidade das amostras e verificar a sua estrutura. Foram utilizadas técnicas espectroscópicas tais como espectroscopia Raman e espectroscopia de Raios X induzida por fotoelétrons a fim de determinar a qualidade das amostras, os diâmetros e distribuição de diâmetros dos tubos, a quantidade de nitrogênio e o ambiente químico em que este se encontra dentro dos tubos. No caso particular dos SWNTs as técnicas espectroscópicas são muito úteis para identificar a composição química.

#### 4.1

## Espectroscopia de raios X induzida por fotoelétrons

A maior parte do material sintetizado nesta Tese são nanotubos dopados com N. Por isto, XPS representa uma técnica de caracterização ideal devido à sua capacidade de fazer uma análise quantitativa e de determinar a natureza química dos diferentes elementos. Assim, os diferentes ambientes químicos e estados de ionização dos diferentes elementos podem ser identificados.

### 4.1.1

#### Breve Descrição Teórica

A espectroscopia de elétrons para análise química (Electron spectroscopy for chemical analysis-ESCA) foi desenvolvida nos anos sessenta por Kai Siegbahn quem recebeu o prêmio Nobel em 1981 em reconhecimento aos seus esforços no estabelecimento desta técnica como uma ferramenta analítica extremamente útil que foi chamada depois também como XPS. Esta técnica é baseada no efeito fotoelétrico. Este é um fenômeno quântico bem conhecido em que fotoelétrons são emitidos da matéria depois da absorção de energia da radiação eletromagnética tal como os raios X.

Em um experimento de XPS, os raios X de uma fonte definida são utilizados para irradiar amostras. Comumente são utilizados feixes de raios X de Mg  $K\alpha$  (1253.6eV) ou Al  $K\alpha$  1486.6eV). Estes fótons tem poder de penetração no sólido muito limitado (na ordem de 1-10 micrometros) e interagem principalmente com átomos da região superficial, produzindo a emissão de elétrons devido ao efeito fotoelétrico com uma profundidade de escape que vem dada pela curva universal de Hüfner (para o Al  $K\alpha$  está na ordem de 4 a 10nm). Assim, os elétrons emitidos têm energias cinéticas  $E_k$  dadas por

$$E_k = h\nu - E_B - \phi_s, \quad (4-1)$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton,  $E_B$  é a energia de ligação do orbital atômico no qual o elétron tem a sua origem, e  $\phi_s$  é a função trabalho do espectrômetro. Este sistema é excitado com uma luz monocromática, então a energia do fóton é conhecida. A função trabalho pode ser determinada facilmente medindo a borda de Fermi (Fermi edge) do metal. Com estes dois parâmetros, a energia cinética do fotoelétron deverá depender somente da sua energia de ligação na amostra.

Basicamente, a energia de ligação é a diferença entre os estados inicial e final depois que o fotoelétron deixa o átomo. O estado eletrônico final atingido na transição não é único como pode ser visto fig 4.1. Evidentemente existem muitos estados finais possíveis dos ions de cada tipo de átomo e em consequência deveria haver também uma variedade de energias cinéticas correspondentes dos

elétrons emitidos. Então, a distribuição das energias cinéticas dos elétrons que saem da amostra corresponde diretamente à densidade eletrônica de estados na amostra (ver fig 4.1). Por definição, o nível de Fermi corresponde ao valor de zero na energia de ligação, e logo a profundidade por baixo do nível de Fermi representa a energia relativa do íon que resta depois da emissão, ou energia de ligação do elétron.

Além dos fotoelétrons emitidos no processo fotoelétrico, podem ser também emitidos elétrons Auger devido à relaxação dos íons excitados depois da emissão. Dado que a emissão de um fóton de raio-fluorescente é um processo mínimo nesta faixa de energia, não foi feita espectroscopia Auger como parte de esta pesquisa.

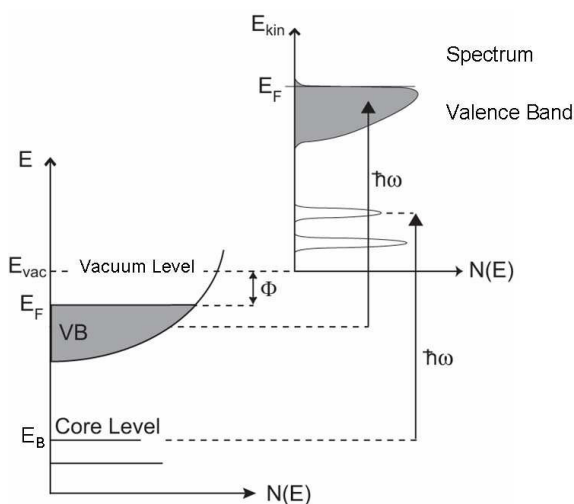


Figura 4.1: Isto ilustra a projeção da densidade de estados eletrônicos na amostra, sobre a distribuição de energia cinética dos fotoelétrons. Os elétrons em estados ocupados são detectáveis uma vez que são excitados acima do vácuo com elétrons de energia  $\hbar\omega$

#### 4.1.2 Identificação de estados químicos

Os vários processos de ionização têm diferentes probabilidades. Além disto existe uma diferente seção de choque para cada estado final. Devido a que cada elemento tem um conjunto único de energias de ligação, XPS pode ser utilizado para identificar e determinar a concentração dos elementos. As variações das energias de ligação elementares (deslocamentos químicos) aparecem devido às diferenças no potencial químico e a polarizabilidade dos compostos, o que é particularmente útil na análise das amostras descritas em este documento.

É importante reparar que as probabilidades de interação dos elétrons com a matéria são muito maiores que as dos fótons, assim, enquanto o comprimento do caminho dos fótons é da ordem dos micrómetros, o dos elétrons é de décimos de Angstroms. É por isto que enquanto a ionização acontece em uma

profundidade de poucos micrômetros, somente aqueles elétrons que têm origem aos décimos de Angstroms abaixo da superfície, conseguem sair da superfície sem perda de energia. Estes elétrons que conseguem sair sem perdas de energia produzem picos no espectro que são os mais úteis.

Algumas considerações cuidadosas devem ser levadas em conta quando medirmos as amostras estudadas em esta tese. O nitrogênio é um elemento com uma seção de choque muito pequena, além de esperar-se uma concentração muito baixa. Por isto, a sua identificação química, sua análise quantitativa e a deconvolução dos picos é extremamente sensíveis à localização precisa dos picos e o registro das formas das curvas de resposta. As varreduras devem considerar uma faixa suficientemente grande de maneira que inclua o ruído de fundo nos dos lados da região de interesse, e com tamanho de *step* suficientemente pequenos para permitir a identificação exata da posição do pico. Deve ser feita uma varredura suficiente em limites de tempo de análise para obter uma boa estatística.



Figura 4.2: Espectrometro de fotoelétrons por raios-X PHI6500 do IFW-Dresden

### 4.1.3 Instrumentação e Processos

O equipamento mostrado na fig 4.2 utilizado neste trabalho é um espectrómetro PHI5600-CI com uma fonte de raios-X de Mg  $K\alpha$  (1253.6eV) e outra de feixe monocromático Al  $K\alpha$  1486.6eV).

Em este espectrômetro, os parâmetros como distribuição de energia, resolução em energia e área de análise, são todas função do analisador. A figura 4.1.3 amostra um diagrama do aparelho ilustrando a relação entre os maiores componentes. Todas as amostras foram analisadas com a fonte monocromada

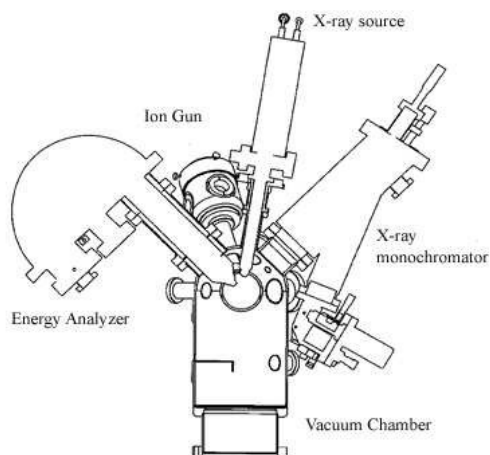


Figura 4.3: Diagrama esquemático do espectrômetro raios-X de fotoelétrons PHI5600-CI incluindo o analisador de energia de elétrons e a fonte de raios-X. A fonte de raios-X monocromática está localizada perpendicularmente ao eixo do analisador e a fonte standard está localizada a 54.7 graus em relação ao eixo do analisador.

de Al operando a 400W. As medidas foram feitas com um ângulo de saída dos elétrons de 45° medidos em relação ao plano da superfície. Para uma medição de XPS dos nanotubos, temos já uma idéia da composição das amostras. Porém, é necessária uma varredura aonde o espectro seja suficientemente largo para identificar outros possíveis elementos presentes nos catalisadores.

### O survey em XPS e a Composição da Amostra

Ter informação da pureza da amostra é muito importante para qualquer caracterização posterior. É por isto que o primeiro passo tem que ser uma varredura de *survey* que proporcione uma medida de baixa concentração de catalisadores presentes na amostra para que valha a pena qualquer caracterização posterior. Somente quando isto for feito, é razoável continuar com varreduras nas regiões específicas dos elementos procurados para obter um quadro completo do ambiente químico de cada um deles.

No espectro de XPS aparecem alguns picos: alguns são próprios da técnica, outros que dependem da natureza química e física das amostras, e outros que aparecem por efeitos instrumentais.

Especificamente para as amostras de nanotubos sintetizadas neste trabalho deveremos procurar por C, N, O e possíveis componentes dos catalisadores. Estes elementos têm seus principais picos de fotoelétrons por baixo dos 1100 eV. Então, uma varredura de 1300 a 0 eV em energia de ligação é suficiente para identificar os elementos provavelmente detectáveis. Os picos bem definidos se devem a elétrons que não sofreram uma perda de energia inelástica no momento de sair da amostra. Os elétrons que têm perdas de energia acrescentam o nível do fundo em energias de ligação mais altas do que a energia do pico. As respostas mais intensas de fotoelétrons são relativamente simétricas e são tipicamente as linhas mais finas e fortes observadas nos espectros. As

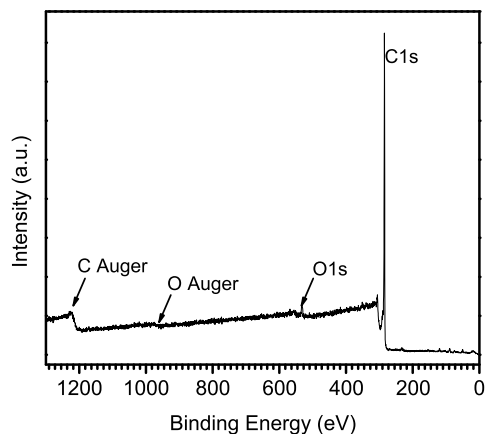


Figura 4.4: Varredura de XPS de *survey* de uma amostra que contém nanotubos de carbono.

linhas Auger são também visíveis e aparecem como grupos de linhas em distribuições complexas. Porém, como já foi mencionado, estas linhas não foram analisadas neste trabalho.

O pico mais pronunciado é o C1s aos 285eV. Associado com este pico, aparece o pico do carbono Auger, que se encontra no espectro nos 1217eV, o que corresponde a uma energia cinética de 267eV. Se a amostra tiver oxigênio, aparece também um pico em 537eV em valores energia de ligação e corresponde aos elétrons de nível de caroço 1s. Se não existir sinal de nenhum dos catalisadores, este pico não pode ser relacionado à presença de partículas metálicas oxidadas. Para o caso dos nanotubos de carbono puros, a presença do O é muito provavelmente devida a água ou óxidos de carbono absorvidos física ou quimicamente nas paredes dos nanotubos. Na figura 4.4 é apresentado um *survey* de XPS de SWNTs.

### O nível de caroço do C no XPS

A resposta C1s é um aspecto de muito interesse em esta tese devido à informação que pode ser obtida. A figura 4.5 mostra o pico C1s que é observado centrado na energia de ligação de 284.65eV.

Em princípio, os orbitais 1s não deveriam influenciar as propriedades de estado sólido em materiais de carbono já que a posição da energia dos níveis 1s fica muito longe da energia de Fermi em comparação com as bandas de valência. Dado que existe somente um pequeno *overlap* entre os orbitais 1s em sítios atômicos adjacentes no sólido, o espectro de energia dos níveis 1s em materiais tais como nanotubos de carbono é muito intenso e fino, e as energias

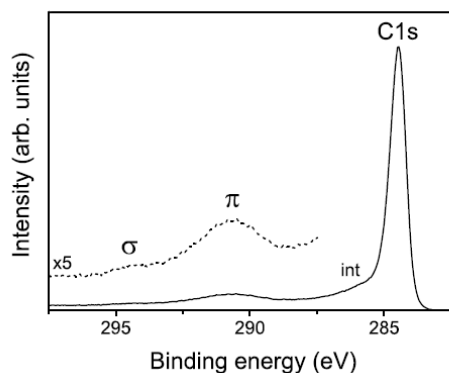


Figura 4.5: Pico de fotoemissão do C1s para SWCNT (58). A resposta dos SWCNTs é mostrada. A região satélite do mesmo espectro foi modificada por um fator de 10.

do nível de carvão aparecem perto de aquelas do átomo de carbono isolado. Esta diferença de energia é particularmente sensível à transferência de carga elétrica entre átomos de carbono. Especificamente, o nível 1s se desloca em valores de energia em relação ao vácuo por uma quantidade dependente da interação com os átomos vizinhos (57).

O pico C1s é o mais proeminente nas amostras aqui estudadas e fica em 285 eV de energia de ligação. Observemos a figura 4.5. No lado de valores altos de energia do pico C1s, a resposta apresenta um *kink* e depois um decrescimento devagar na intensidade em direção aos valores mais altos. Adicionalmente, se fizermos uma magnificação da região de alta energia de ligação, aparecem duas protuberâncias identificadas em  $\sim 290$  e  $\sim 294.7$ , que são chamadas satélites (59). Estas não correspondem ao estado atual do carbono perto do nível C1s, senão que aparecem devido ao espalhamento inelástico de alguns dos elétrons no momento que eles saem da amostra. Os três sinais têm a sua origem nas transições entre bandas e a excitação dos plasmons  $\pi$  e  $\sigma$  como se indica na figura. A excitação destes plasmons e as transições intra-banda produzem perda de energia cinética de alguns dos elétrons, fazendo com que eles apareçam como se tivessem uma energia de ligação maior do que a real.

A teoria básica por trás de tudo isto está baseada no fato de nem todos os processos fotoelétricos serem simples gerando a formação de íons no estado base (ground state), senão que existe uma probabilidade finita de que o íon fique em um estado excitado alguns eV acima do nível base. Neste caso, a energia cinética do fotoelétron é reduzida com uma diferença correspondente a diferença de energia entre o estado basal e excitado. Como já foi dito, isto resulta na formação de um pico satélite alguns eV por baixo da energia cinética (mais alto em E de ligação) do que o pico principal. Por outro lado, com alguns materiais existe uma maior probabilidade de perdas específicas de energia devido à interação entre o fotoelétron e outros elétrons na região superficial da

amostra. O fenômeno de perda de energia produz um sinal intenso acima da energia de ligação da linha principal. Isto é diferente para cada sólido. Com metais o efeito é quase sempre mais drástico. As perdas de energia cedidas aos elétrons de condução ocorrem em quantos bem definidos que são característicos de cada metal. Então os plasmons aparecem de oscilações coletivas dos elétrons de condução. A linha do fotoelétron é constantemente *mirrored* em intervalos de energia de ligação mais alta com intensidade reduzida. O intervalo de energia entre o pico primário e o pico de perda é chamado como energia do plasmon, e os chamados *bulk plasmons* (plasmons volumétricos) são os mais proeminentes de todas estas linhas.

### Forma e Análise dos Picos

Uma vez coletados os dados das medições, o próximo passo é evidentemente a análise. Existem muitas formas diferentes da resposta em XPS dos níveis de caroço dos diferentes elementos e em contadas ocasiões pode ser utilizada uma deconvolução simples com uma função tipo Gaussiana-Lorenziana (Voigtiana) por não ser adequada. Os espectros podem apresentar padrões muito diferentes e com deslocamento em comparação com os espectros ideais devido a efeitos físicos e do instrumento. Adicionalmente, uma amostra em estado sólido medida em XPS contém sempre um fundo formado pelos fotoelétrons espalhados inelasticamente como já foi mencionado.

Para estimar a forma do pico e a estequiometria do espectro experimental, como primeiro passo, o fundo têm que ser subtraído. Diferentes modelos de fundo são aplicados geralmente. Para uma análise rápida é possível utilizar uma análise simples tipo linear. Porém, para uma análise mais precisa da forma e a estequiometria têm que ser utilizados métodos um pouco mais complicados. D.A. Shirley sugeriu uma forma de fundo considerando um espectro de energia constante de fotoelétrons espalhados e probabilidade de espalhamento constante na região do pico.

O fundo de Shirley tem a sua origem em um artigo de 1979 (60), onde ele investigou o espectro de fotoemissão por raios-X da banda de valência do ouro. Depois de suavizar o espectro removendo as variações sistemáticas pequenas na intensidade (de origem instrumental) e subtraindo a intensidade no nível de Fermi, ele observou que o espectro voltava para um valor constante tanto em energias de ligação altas quanto baixas. A intensidade na qual o espectro começou nivelar foi mais alta no lado de energia de ligação mais alta do que no lado da E mais baixa. Ele assumiu que a diferença aparecia completamente



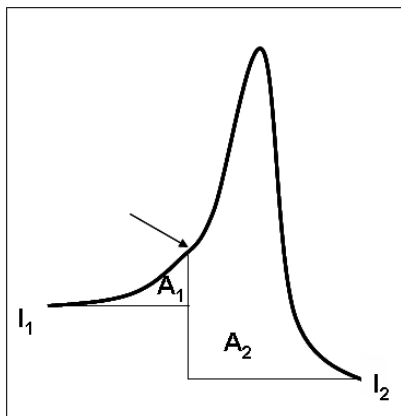


Figura 4.6: Esquema simplificado do método de Shirley. Depois de suavizar e remover as variações sistemáticas pequenas da intensidade, e de subtrair a intensidade no nível de Fermi, o espectro volta para um valor constante para valores de energia de ligação altas e baixas.

gerada nos elétrons da banda de valência que foram espalhados inelásticamente antes de sair da amostra. A intensidade do fundo  $S(E)$  na energia  $E$  foi depois obtida adicionando  $I_2$  a uma quantidade proporcional à área em valores de energia de ligação mais altos, normalizado para a área total.

$$S(E) = I_2 + (I_1 - I_2) \frac{A_2(E)}{A_2(E) + A_1(E)} \quad (4-2)$$

O método de Shirley é um processo iterativo, que começa com uma aproximação a  $S(E)$ , de maneira que  $A_1(E)$  e  $A_2(E)$  sejam conhecidos. A relativa simplicidade de uso faz com que este tipo de background seja muito comumente utilizado.

No que tem a ver com a forma do pico do nível de caroço é necessário levar em conta que ele depende do tipo de pico além da natureza metálica o isolante da amostra. Adicionalmente, alguns componentes de *overlapping* podem estar presentes no pico devido à co-existência de diferentes estados químicos do mesmo elemento. Praticamente na maioria dos casos (com exceção das medidas de alta resolução) a forma do pico pode ser bem descrita com um perfil de Gauss-Lorentz (Voigt) para semicondutores e isolantes, e pelo perfil de Doniach-Sunjic para metais.

A forma funcional da Voigtiana é utilizado como base da maioria das análises quantitativas feitas nos espectros de XPS. Porém, não existe uma forma analítica para fazer a convolução de uma Gaussiana com uma Lorentziana. Por esta razão, na prática os sistemas adotam duas aproximações à função Voigtiana verdadeira que são na verdade podem ser um produto Gaussiano-Lorentziano:

$$GL(x, F, E, m) = \exp(-4 \ln 2 (1 - m) \frac{(x - E)^2}{F^2}) / (1 + 4m \frac{(x - E)^2}{F^2}) \quad (4-3)$$

ou a forma de somatório Gaussiano-Lorentziano

$$SGL(x, F, E, m) = (1 - m) \exp(4 \ln 2 \frac{(x - E)^2}{F^2}) + m(1 + 4 \frac{(x - E)^2}{F^2}) \quad (4-4)$$

Dadas qualquer uma das linhas simétricas mencionadas acima, pode ser obtido um perfil assimétrico da função combinada.

O caso de Doniach-Sunjic é de certa maneira diferente (61). Esta forma de linha é uma combinação de:

**A Largura Lorentziana,  $\Gamma$** , que é a forma intrínseca do pico de fotoemissão dependente dos efeitos de tempo de vida

**A Largura Gaussiana,  $\gamma$** , que é uma convolução do alargamento instrumental (analisador e feixe de fótons) e a largura do espalhamento elétron-fônon;

**O índice de singularidade,  $\alpha$** , o que descreve o screening (dependente da energia) do caroço-buraco, mediante os elétrons de condução.

A forma resultante da linha de Doniach-Sunjic é dada pela seguinte equação:

$$DS(\alpha, \gamma, \epsilon) = \frac{\Gamma(1 - \alpha) \cos[\frac{1}{2} \pi \frac{\alpha}{2} + (1 - \alpha) \arctan(\frac{\epsilon}{\gamma})]}{(\epsilon^2 + \gamma^2)^{\frac{1-\alpha}{2}}} \quad (4-5)$$

Dependendo do tipo de interações e se a amostra for metálica ou semicondutora, a forma da linha aparece diferente. Por exemplo, no caso da resposta C1s para nanotubos de carbono, a aproximação correta pode depender também das características intrínsecas da amostra.

## 4.2 Espectroscopia Raman

A utilização da espectroscopia Raman é com muito uma das técnicas mais úteis na identificação da qualidade das amostras. Esta técnica está baseada no espalhamento inelástico, ou espalhamento Raman, da luz monocromática que geralmente provêm de um laser no visível, infravermelho próximo ou ultravioleta próximo.

O processo Raman é um evento de três etapas como podemos ver na fig 4.7 e consiste em:

- a excitação de um elétron para um estado virtual

- a dispersão de um elétron excitado emitindo ou absorvendo fônons, e
- a relaxação do elétron à banda de valência emitindo um fóton

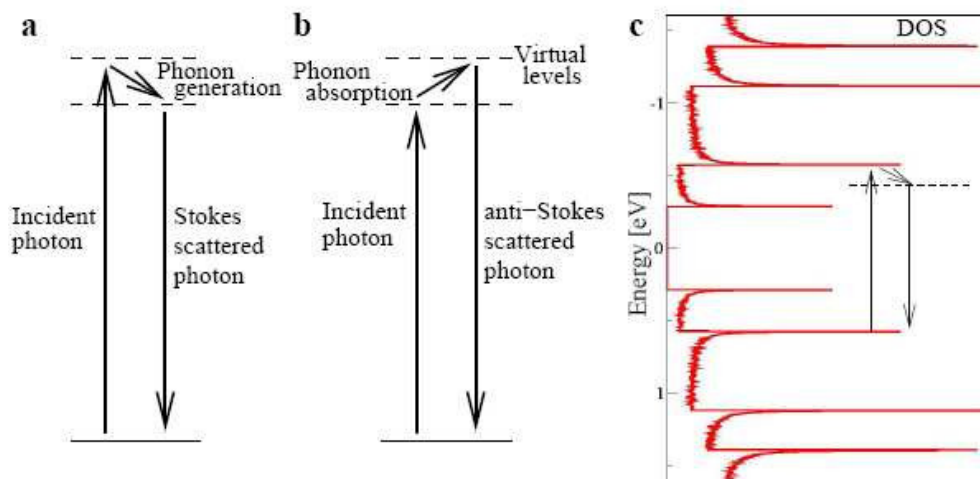


Figura 4.7: Diagrama de níveis de energia para o espalhamento Raman. (a) Processo Stokes, (b) Processo Anti-Stokes e (c) exemplo arquetípico do espalhamento Raman de Ressonância para o processo Stokes em SWNTs. DOS de um nanotubo semicondutor e um fóton incidente fazendo o *match* com a diferença de energia entre as segundas singularidades de Van Hove.

O espalhamento Raman pode acontecer para a emissão ou absorção de um fônon, e estes dois processos são chamados de Stokes e anti-Stokes, respectivamente. A molécula é excitada a um estado virtual e quase imediatamente desexcitada com uma diferença de energia correspondente a uma mudança na energia vibracional. No processo Stokes, o fóton incidente é absorvido, um fóton é gerado e a excitação é relaxada (recombinação par elétron-buraco) pela emissão de outro fóton (ver fig 4.7a). No processo anti-Stokes um fônon excitado termicamente é absorvido e um fóton com uma energia ligeiramente maior é emitido (ver fig 4.7b). A taxa entre as intensidades anti-Stokes e Stokes é uma medida da temperatura. Caso o fóton incidente ou o espalhado consigam fazer um *match* com uma transição ótica (que pode ser de natureza excitônica), então o processo de Raman é considerado com ressonância *enhanced* (espectroscopia Raman de ressonância). Um exemplo arquetípico de isto é mostrado na figura 4.7c.

Da mesma figura 4.7c podemos observar que os nanotubos de carbono são sistemas unidimensionais únicos com propriedades óticas e espectroscópicas peculiares devido às singularidades de van Hove na sua DOS, que sofre um forte *enhancement*. Isto será introduzido na seguinte seção.

### 4.2.1 Espectroscopia Raman em Nanotubos de Carbono

A espectroscopia Raman é uma técnica importante na caracterização de nanotubos de parede única. Os modos vibracionais dos nanotubos e a informação sobre as transições eletrônicas podem ser obtidas da energia do laser. As características do espectro de Raman dependem da estrutura do nanotubo definida pelos índices  $(n, m)$ .

As propriedades óticas e espectroscópicas observadas em nanotubos de carbono de parede única se devem em grande parte ao confinamento unidimensional dos estados eletrônicos e fonônicos, dando como resultado as já conhecidas singularidades de van Hove (vHs) na densidade de estados dos nanotubos (ver fig 4.7). As singularidades na DOS, e correspondentemente na JDOS (joint density of states) são de grande relevância para uma grande variedade de fenômenos óticos. Toda vez que a energia de um fóton incidente faz concordância com uma vHS na JDOS da banda de valência e de condução (sujeito às regras de seleção para transições óticas), encontra-se um acréscimo da ressonância do processo correspondente. Já que as vHs têm um caráter divergente em estes sistemas unidimensionais, tal acréscimo (enhancement) pode ser extremamente confinado em energia, aparecendo quase como transições em um sistema molecular. Observemos a fig 4.7, que é uma ressonância com grande *enhancement* cada vez que empata com uma vHs.

### 4.2.2 O espectro de Raman

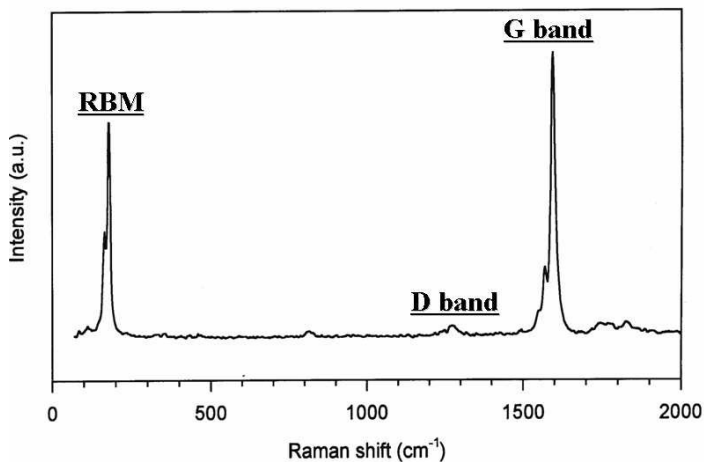


Figura 4.8: Espectro típico de Raman obtido de um nanotubo de parede única. Claramente aparecem o RBM e dois modos tangenciais, enquanto a banda D é dificilmente observável.

Um espectro típico de um nanotubo de carbono de parede única (ver fig 4.8) contém o modo de vibração radial (RBM), as bandas tangenciais G, e o modo D. Também o modo D faz parte deste espectro em 2700 números de onda (não mostrado na figura), o que representa um *overtone* da banda D. Na próxima seção explicarei a diferença entre estes modos e o que podemos aprender de cada um deles nos SWNTs.

### O modo de vibração radial

O chamado modo de vibração radial (radial breathing mode - RBM) é uma característica única dos nanotubos de parede única e pode ser utilizado para estudar os diâmetros dos nanotubos. São uma característica única dos nanotubo já que não existe um modo correspondente no grafite.

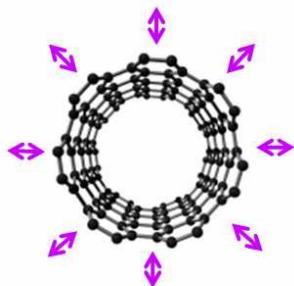


Figura 4.9: Os modos de vibração radiais(RBM) estão relacionados com as variações coerente dos átomos de C na direção radial. Como se o tubo estivesse respirando.

Os RBM estão relacionados com a vibração coerente dos átomos de C na direção radial, como se o tubo estivesse respirando. Estas características são únicas dos nanotubos de carbono e aparecem nas frequências  $\omega_{RBM}$  entre 120 e 350  $\text{cm}^{-1}$  para SWNTs para diâmetros na faixa de  $0.7 \text{ nm} < d_t < 2 \text{ nm}$ . Estas frequências dos RBM são muito úteis para identificar se o material caracterizado contém nanotubos e a distribuição dos diâmetros deles.

Uma relação proporcional inversa entre a energia e o diâmetro do nanotubo foi encontrada para a espectroscopia Raman, e é observada como picos intensos ao redor dos  $200\text{cm}^{-1}$  considerando a relação

$$\omega_{RBM} = A/d_t + B, \quad (4-6)$$

onde A e B são parâmetros que tem sido determinados experimentalmente e também por cálculos de primeiros princípios *ab initio*(62) com valores similares.A energia do RBM vem dada por  $A/d$  onde  $d$  é o diâmetro dos tubos. Para feixes típicos de SWNT na faixa de diâmetros  $d_t = 1.5 \pm 0.2\text{nm}$ ,  $A = 223\text{cm}^{-1}$ (63) (ou  $A = 234\text{cm}^{-1}$ (62)) e  $B = 10\text{cm}^{-1}$  tem sido encontrado. B é um *upshift* em  $\omega_{RBM}$  devido às interações tubo-tubo. Então, em princípio

no caso de um tubo isolado, B deveria ser 0. Porém, mesmo para o caso dos nanotubos isolados deve ser levado em conta um B de valor finito.

Já que a resposta de Raman é fortemente acrescentada por ressonância, este modo é sujeito à forte dependência na energia do laser usado no experimento de Raman. De ai que o espalhamento por ressonância fotoseletiva seja responsável pela estrutura fina dos RBM e do comportamento oscilatório dos momentos espectrais. Conseqüentemente, a análise de Raman dos dados obtidos com diferentes linhas de laser é também utilizado com frequência como ferramenta para analisar o diâmetro meio dos SWNT e a distribuição de diâmetros em grande escala e também a nível nanométrico utilizando o chamado *Kataura Plot* (64).

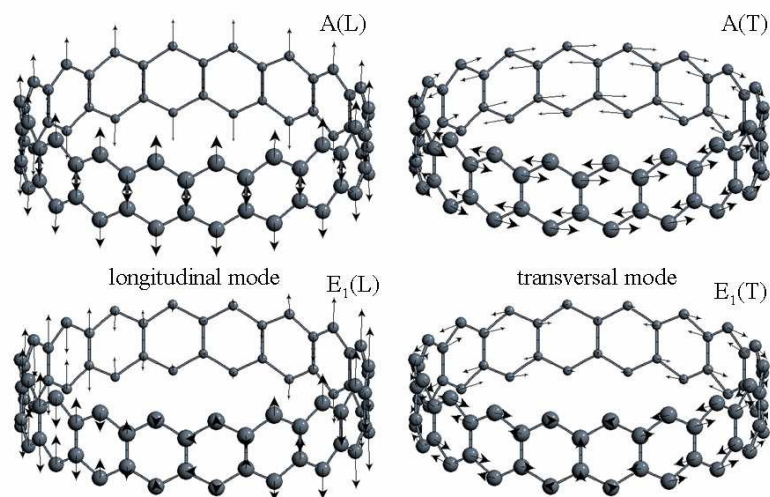


Figura 4.10: Modos Tangenciais. Padrão de deslocamento dos modos A e E<sub>1</sub>.

### A banda G

Existe um conjunto de modos chamados *modos tangenciais* (TM) que são encontrados também no grafite, mas que são dependentes do diâmetro e o ângulo nos nanotubos de carbono.

Para os CNTs uma análise de simetria mostra que existem em princípio 6 modos tangenciais G (com simetria A, E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub>). Na fig 4.10 são representados os modos longitudinal e transversal.

A banda G consiste em dois componentes principais, uma centrada em 1590 (*G+*) e a outra entorno de 1570 (*G-*). A primeira é associada com as vibrações dos átomos de carbono ao longo do eixo dos nanotubos (modo fonônico LO). A linha *G+* está associada com as vibrações dos átomos ao longo

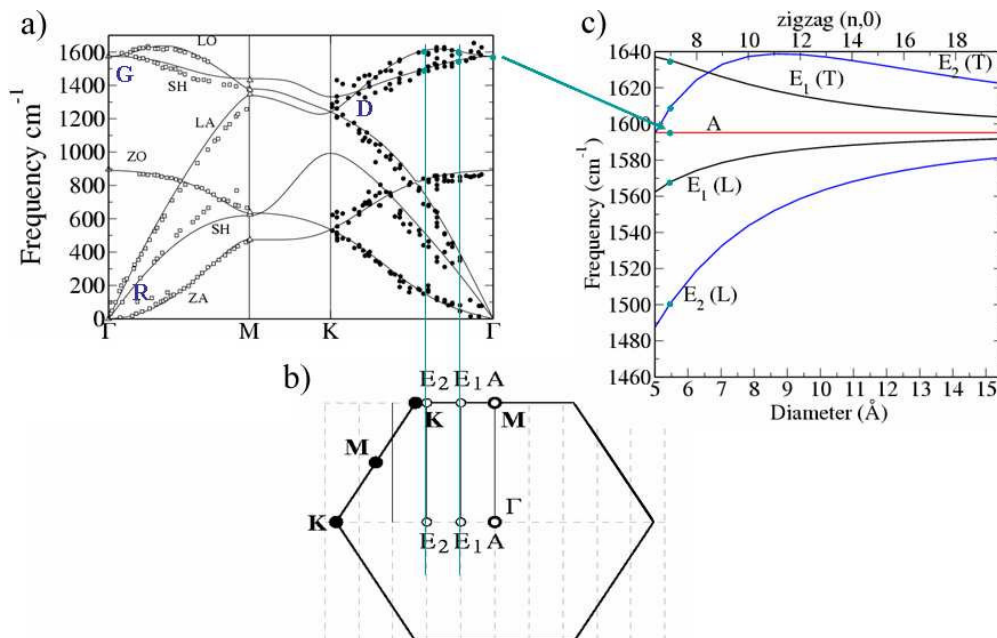


Figura 4.11: (a) Dispersão de fónons no grafite (b) Célula unitária de um nanotubo Zigzag (c) Dependência do diâmetro dos diferentes modos tangenciais de um SWNT

da direção circunferencial do SWNT (fônons TO) e sua forma é muito sensível à se o nanotubo é metálico ou semicondutor (Breit-Wiegner-Fano lineshape).

Adicionalmente, estes modos fonônicos dependem do diâmetro. Isto é relacionado a dispersão dos fônons no grafeno como está representado em um exemplo típico para nanotubos tipo zigzag na figura 4.11. Especialmente, a forte atenuação dos modos longitudinais  $E_1$  e  $E_2$  tem sido utilizados com sucesso para diferenciar entre os tubos internos e externos dos nanotubos de parede dupla.

### A banda D

Esta característica representa o modo induzido pelos defeitos da zona de contorno e envolve um processo de ressonância dupla. Este modo é geralmente utilizado para caracterizar a concentração de defeitos. Uma pequena linha D é geralmente interpretada como indicativo da boa qualidade das amostras. Por exemplo, em um cristal de grafite não existe a linha D. Adicionalmente, o chamado *modo G prima* que é o segundo modo mais intenso nas amostras de grafite, é o *overtone* da linha D. Este modo não pode ser utilizado para caracterizar a concentração relativa e não foi analisado em detalhe nesta tese.

### 4.2.3 Instrumentação

Durante este trabalho foi utilizado um espectrômetro de FT-Raman como primeiro teste de qualidade da amostra. O instrumento utilizado é um espectrômetro comercial de FT-Raman IFS100 Bruker FT-Raman-Spectrometer e é mostrado na figura 4.12. Contem uma câmara de medida em *front*, além de um microscópio de Raman. A excitação é induzida por um laser de Nd:YAG (1064nm) e a resolução do espectrômetro é de dois números de onda.

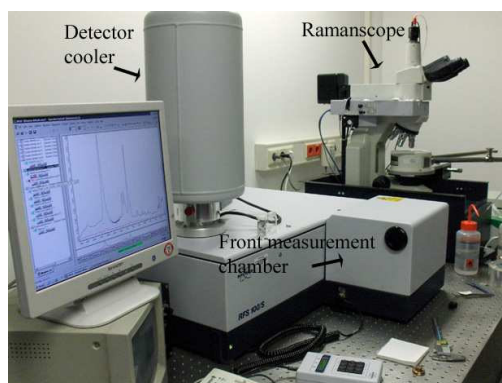


Figura 4.12: Espectrômetro de FT-Raman-Spectrometer IFS100 Bruker do IFW-Dresden

O segundo sistema de Raman em esta tese foi utilizado para fazer caracterização em multifrequência com diferentes lasers. Neste caso, foi empregado um espectrômetro Dilor xy com triplo monocromador da universidade de Vienna (ver fig 4.13). Em este espectrômetro é possível operar seja em resolução normal (NR) ou em alta resolução(HR). A resolução é dependente do comprimento de onda do laser e do modo de operação. O modo HR pode dar medidas

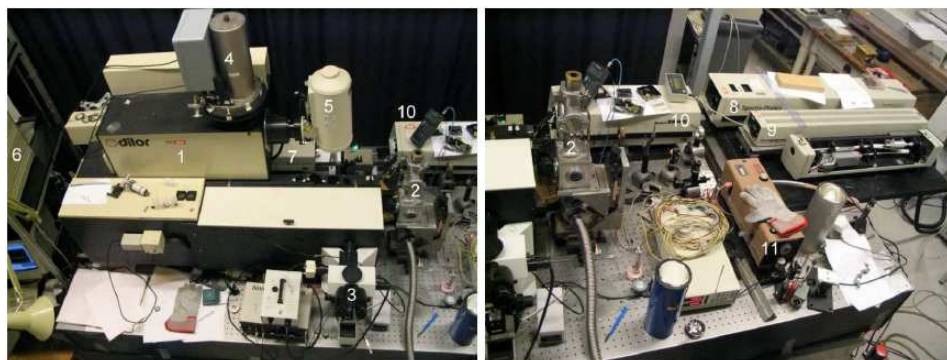


Figura 4.13: Espectrômetro Dilor xy com monocromador triplo da universidade de Vienna.

com 0.5 números de onda de precisão. Entre 458 e 676nm as amostras podem ser excitadas com as linhas discretas de um laser de íons de Ar<sup>+</sup>/Kr<sup>+</sup> (Spectra



Tabela 4.1: Energia e comprimento de onda das linhas de laser utilizadas no espectrômetro Dylor usado para caracterizar as amostras de Benzilamina descritas no capítulo 7.

$\lambda(nm)$	E(eV)
514.532	2.41
487.986	2.541
568.188	2.182
647.088	1.916

Physics, modelo Stabillite 2018) e com a linha de 633nm de um laser de He/Ne (Spectra Physics, model 127).

Com a finalidade de identificar os diferentes diâmetros dos SWNTs e DWNTs sintetizados da fonte de benzilamina (como será descrito mais tarde neste documento), quatro lasers diferentes do espectrômetro Dylor foram usadas e resumidas na tabela 4.1. Os espectros foram coletados com um detector CCD resfriado com N<sub>2</sub>.

### 4.3

#### Microscopia Eletrônica e Análise Química por Imagem

Em esta tese, dois tipos de amostras foram produzidas como já foi explicado claramente nos capítulos anteriores. Claramente, em alguns casos, fazer imagens tridimensionais de nanotubos é importante, enquanto que em outros casos, simplesmente uma caracterização que dê uma visão geral será necessária. Por isto é muito importante encontrar as técnicas adequadas de registro de imagem dependendo da amostra. Os microscópios eletrônicos são instrumento científicos que utilizam um feixe de elétrons altamente energéticos para examinar objetos nas escalas aqui requeridas.

Por razões práticas, obter imediatamente a idéia do que se tem na amostra pode ser sumamente útil. Para este tipo de objetivo, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV ou SEM de Scanning Electron Microscopy SEM) é particularmente útil. Por outro lado a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) representa não somente uma das técnicas mais úteis na caracterização de nanoestruturas senão que envolve um grande número de técnicas que permitem caracterização local o que é fundamental neste trabalho. Estas técnicas estão relacionadas não somente com o processo de imagem em alta resolução, senão também com técnicas de química analítica para a identificação dos elementos componentes das estruturas. Este capítulo proporciona uma breve introdução a estes métodos e as aplicações práticas nas amostras estudadas em este trabalho.

#### 4.3.1

## Microscopia Eletrônica de Varredura

O primeiro microscópio eletrônico de varredura apareceu em 1942, e o primeiro equipamento comercial no ano 1965. Porém, este não foi o primeiro microscópio eletrônico construído. Na verdade, a demora no desenvolvimento desta técnica foi devida à eletrônica que era necessária para fazer a varredura do feixe de elétrons em cima da amostra. Um SEM é capaz de produzir imagens de alta resolução e devido à maneira em que as imagens são feitas, as imagens de SEM têm uma aparência tridimensional e são muito úteis para considerar e julgar a estrutura superficial de uma amostra.

Dependendo do microscópio, a fonte de elétrons é diferente. Primeiro, os elétrons são emitidos da fonte e depois enfocados com uma ou duas lentes condensadoras em um feixe com um tamanho de spot muito fino. Quando o feixe primário de elétrons interage com a amostra, os elétrons perdem energia por repetidos espalhamentos e absorção dentro do chamado *volume de interação* da amostra, que pode ir de menos de 100 nm até entorno de 5  $\mu\text{m}$  dentro da superfície. O tamanho do volume de interação depende da voltagem de aceleração do feixe, do número atômico da amostra e da densidade da amostra. O intercâmbio de energia entre o feixe e a amostra dá como resultado a emissão de elétrons e radiação eletromagnética que podem ser detectados para produzir a imagem.

Em este trabalho foi utilizado um microscópio FEI Nova Nanosem 200 (ver fig 4.14) de baixo vácuo e fonte de elétrons FEG. Este microscópio foi principalmente utilizado para obter uma idéia geral do produto obtido em vários tipos de amostras. Na maior parte dos casos, foi utilizado para observar: substratos multicamada antes e depois do crescimento dos nanotubos, NTs crescidos com catalisadores depositados por *drop coating* e algumas grades de TEM com filmes de carbono com MWNTs. A vantagem de utilizar SEM em



Figura 4.14: FEI Nova Nanosem 200 SEM do IFW-Dresden. Este microscópio trabalha em um modo de baixo vácuo.

este trabalho é principalmente a capacidade de fazer imagens em uma área comparativamente grande da amostra e em materiais volumétricos. Em SEM, a resolução espacial depende do tamanho do *spot* do feixe de elétrons. Tanto o tamanho do *spot* quanto a medida em que o material interage com o feixe

de elétrons são muito maiores em comparação às distâncias entre átomos, por isto a resolução do SEM não é suficientemente grande para fazer imagens em escala atômica. Para isto é necessário um TEM.

### 4.3.2

#### Imagens de Nanotubos de Carbono com TEM

Nos nanotubos de carbono TEM proporciona informação crucial sobre o diâmetro, o material encapsulado, o material revestidor e se trata-se de um tubo só ou de um feixe deles. A versatilidade de esta técnica faz com que ela seja uma das mais importantes para interpretar a morfologia básica dos tubos de uma maneira simples. Por exemplo, em microscopia eletrônica de alta resolução (HREM) observam-se sempre franjas de rede paralelas (002), que representam uma visão das paredes do tubo que encontram-se na direção tangencial ao feixe de elétrons. Isto acontece para todas as orientações dos tubos já que em todas as posições existem partes do tubo que satisfazem a condição de Bragg. A figura 4.15 mostra isto claramente. As imagens de nanotubos individuais SWNTs são duas linhas paralelas (segmentos de uma camada simples) separadas por um espaço que representa o caroço vazio do tubo. Quando aparecem o mesmo numero de franjas de rede em cada lado do caroço, isto quer dizer que as estruturas são vazias e têm morfologia tubular.

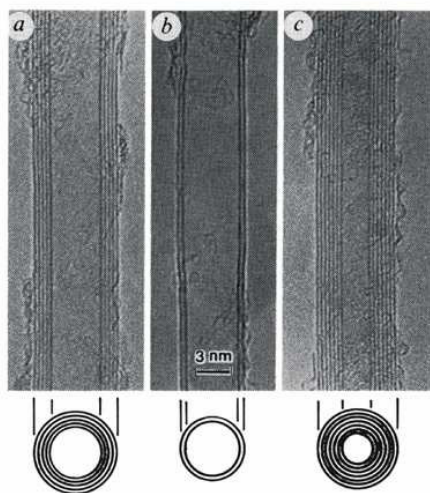


Figura 4.15: Imagens em alta resolução de Nanotubos de Carbono de S.Iijima, (1). As linhas paralelas se relacionam com as imagens de rede (002) do grafite. A seção transversal dos tubos mostrada corresponde a tubos com (a) cinco paredes - 6.7nm (b) duas parede - 5.5 e (c) sete paredes - 6.5nm

Mas vamos nos concentrar na técnica novamente. TEM é uma técnica de fazer imagens onde um feixe de elétrons é transmitido a través de uma amostras. Com isto, uma imagem é formada, magnificada e dirigida (com lentes magnéticas ou eletrostáticas) para a aparecer em uma tela fluorescente, iluminar um filme fotográfico ou ser detectado por um sensor como uma câmera

CCD. Nos microscópios eletrônicos de hoje em dia uma grande variedade de métodos de imagem e contraste são utilizados. A parte de esta tese que tem a ver com imagens de nanotubos envolve o registro em campo claro (BF) em alta resolução como técnica principal. A figura 4.16 é um diagrama simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão mostrando o modo de operação em BF e de difração de elétrons. Para BF, a ajuste das lentes é feita de maneira que a amostra seja visualizada na tela fluorescente do microscópio. O caso de padrões de difração é mais complicado. De fato, da análise de difração é possível derivar a estrutura exata de um nanotubo individual. As seções do SWNT utilizadas para os experimentos de difração de elétrons em um microscópio eletrônico de transmissão contêm somente um pequeno número de átomos idênticos que interagem fracamente com o feixe de elétrons. Por esta razão, obter um padrão de difração de um nanotubo de parede única isolado, é um desafio.

Agora, voltando ao modo de alta resolução, é claro que conseguir resolução atômica do carço dos tubos para ver as distâncias atômicas no plano é ainda mais difícil, apesar de que isto deveria ser mais fácil com microscópios de maiores voltagens (400keV), os que possuem melhor resolução espacial. Porém, observar a estrutura da rede correspondente aos planos ( $hk0$ ) e ( $h0l$ ) é possível. Algumas imagens feitas em TEM feitas desde o início em este tipo de pesquisa mostram pontos de simetria hexagonal dentro do carço (65) e hoje em dia ainda de melhor maneira com a utilização dos microscópios com correção de aberração esférica (ver fig 4.17).

O problema de observar a rede hexagonal dentro das regiões do carço aparece principalmente devido à desviação (rotação) de planos individuais do empilhamento ideal (*stacking*) e também do deslocamento entre a parte de cima e de baixo do tubo colocado perpendicular ao feixe. Esta desordem entre panossucessivos dá como resultado as franjas de Moiré.

Em este trabalho, grande parte das imagens de HREM do capítulo 8 foram feitas em um microscópio de transmissão JEOL JEM 4000EX de Arizona State University. Este é um microscópio de transmissão de 400kV de ultra alta resolução com uma resolução de ponto-por-ponto de 0.17nm, um porta amostras de  $\pm 25^\circ$  de dupla possibilidade de inclinação, e uma câmera CCD disponível somente para registro quantitativo com condições de baixa dose de elétrons.

As imagens de campo claro dos MWNTs (também do capítulo 8) foram feitas em um microscópio JEOL2010. Enquanto as imagens em campo claro dos SWNTs e outras amostras, foram feitas no FEI Tecnai F30 do IFW-Dresden operado com até 300keV.

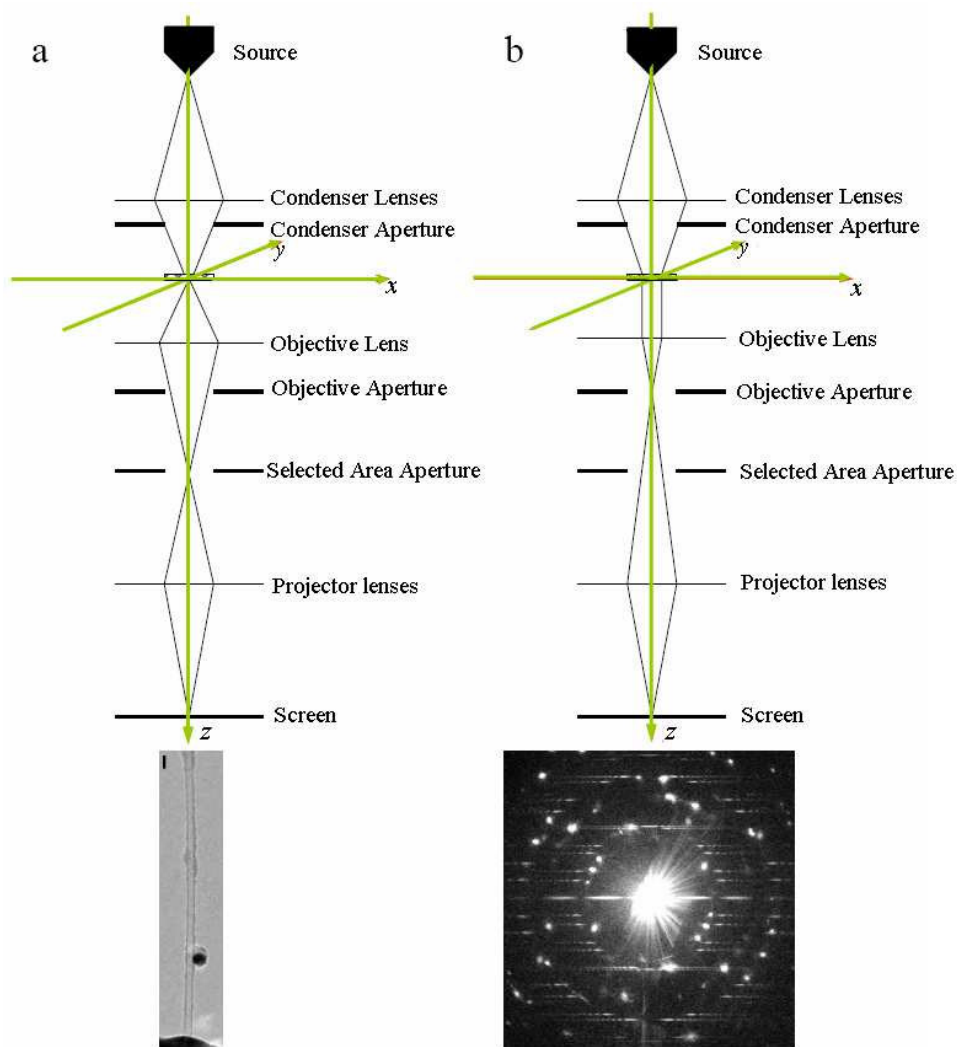


Figura 4.16: Diagrama simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão mostrando: (a) modo de operação em campo claro, e (b) modo de difração de elétrons.

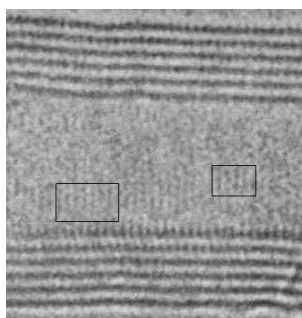


Figura 4.17: Micrografia de HREM de um nanotubo de carbono aonde algumas regiões do carço aparecem. Não é possível observar uma imagem completa em alta resolução da parede toda devido ao *overlap* das franjas de Moiré devidas à desordem rotacional dos planos.

### Alguns dados sobre preparação de amostra

Na hora de fazer imagens de nanotubos (como de qualquer outra amostra) a amostra têm que ser o suficientemente fina para quem seja transparente ao feixe de elétrons. Como o nome indica, TEM precisa de que os elétrons transmitidos sejam capazes de atingir o detector e para isto são necessárias amostras muito finas.

Quando se faz imagens de nanotubos de parede única, aparece mais um problema porque os nanotubos aparecem agrupados em feixes e preparar a amostra para TEM deixa de ser uma trivialidade. Porém em esta tese, a maior parte da análise de amostras é feita no *bulk* e as observações dos SWNTs são de caráter estatístico. Foi por isto que neste caso a utilização de grades de *lacey carbon* (ver fig 4.18a) foi o mais adequado. No caso dos materiais compósitos descritos no capítulo 8, a utilização de filmes de *holey carbon* (ver fig 4.18b) deu melhores resultados. O material sempre foi dispersado em isopropanol.

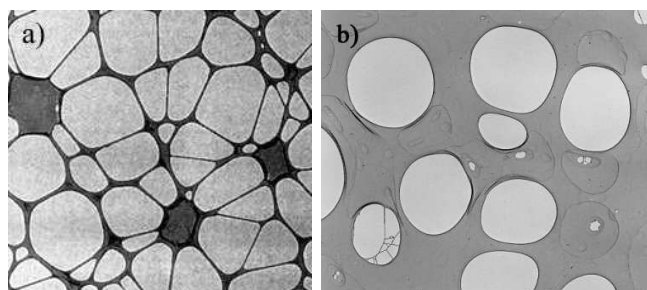


Figura 4.18: (a) Filme tipo *lacey carbon* na grade de TEM. (b) Filme tipo *holey carbon*.

### 4.3.3 EELS e EFTEM

A microscopia de transmissão por filtração de energias (Energy-filtered transmission electron microscopy-EFTEM) é uma técnica muito útil e bastante

exata na análise química. Permite fazer uma imagem em alta resolução identificando os elementos presentes nas diferentes regiões da amostra. Com isto, a imagem é formada somente com elétrons de determinadas energias que sofrem uma perda de energia característica dos elementos de interesse. É possível obter informação eletrônica estrutural das amostras tal como informação de ligação. Para entender o processo de imagem é antes necessário entender a técnica de espectroscopia de elétrons por perda de energia (energy-loss spectroscopy-EELS).

Em princípio, em um experimento de EELS a amostra (muito fina) é iluminada com um feixe de elétrons de energias primárias maiores a 100 keV. A maioria dos elétrons passam sem obstrução diretamente em transmissão mas muitos interagem com a amostra sofrendo interações elásticas e espalhamento inelástico (espalhamento fonônico, espalhamento plasmonico, ou ionização do caroço atômico). Os elétrons espalhados inelásticamente são detectado e a perdas de energia detectadas correspondem às energias de excitação no sólido.

Existem muitos tipos de espectrômetros diferentes para a detecção por EELS. Estes equipamentos produzem o espalhamento dos elétrons dentro das suas diferentes componentes de energia utilizando campos magnéticos ou elétricos. No caso da técnica de TEM, muitos microscópios já vêm equipados com fontes de elétrons de emissão de campo com dispersões de energia entre 0.3-1 eV. Por isto, para aplicações em microscopia eletrônica, o espectrômetro tem que ser capaz de dispersar elétrons de 100 keV ou mais, de forma linear e ter um ângulo de coleção muito eficiente. O detector eletrônico incorporado deve ter uma alta eficiência quântica na detecção e ser capaz de considerar a grande faixa dinâmica que caracteriza ao espectro de EELS (tipicamente de 0 e 2000eV em perda). A tecnologia de ultima geração em TEM-EELS tem mostrado resultados bem sucedidos para alguns tipos de amostras. Porém, os espectrômetros ainda tem que ser melhorados para poder controlar a alta resolução à que estes equipamentos são capazes de chegar. No momento são desenvolvidos monocromadores com resoluções que podem chegar em breve até os 0.1eV (66).

Agora enfatizando um pouco na produção de imagens por EFTEM, um aspecto relevante é encontrar a maneira como detectar os elétrons dispersados por um elemento específico na amostra para gerar depois mapas de intensidade identificando cada elemento. Se o feixe de elétrons que emerge da amostra passar através de um prisma magnético, o caminho de vôo dos elétrons varia dependendo da energia deles. Esta é a técnica utilizada para formar espectros em EELS mas também é possível colocar uma grade ajustável para permitir o passo de elétrons em uma certa faixa de energias e assim formar uma imagem

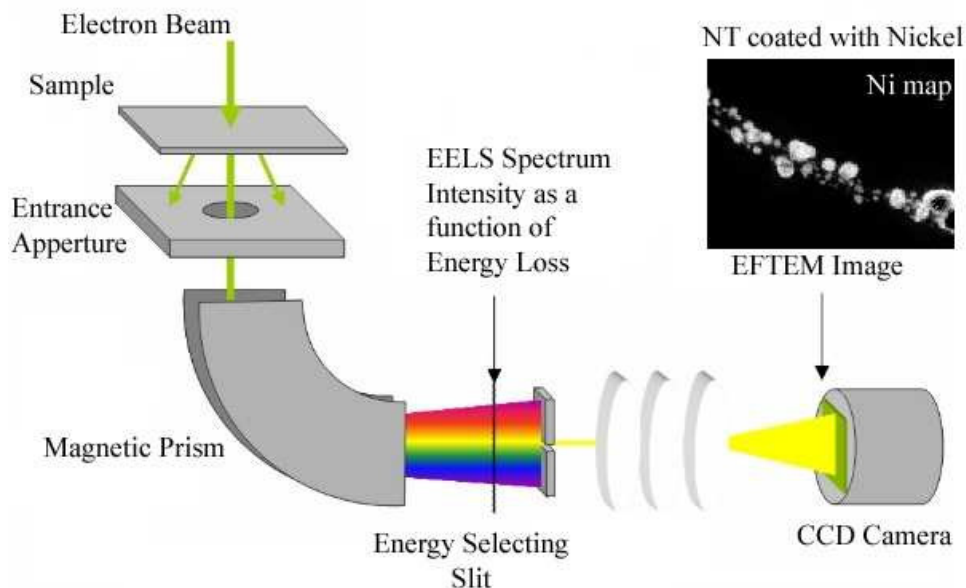


Figura 4.19: Esquema experimental de EELS e EFTEM utilizando um filtro de imagem Gatan(GIF). Os elétrons são coletados na região pos-espécime e espalhados utilizando um prisma magnético. Um espectro de EELS é um traço através do plano de dispersão. Uma janela de energia pode ser selecionada utilizando uma fenda e a imagem é depois reformada utilizando uma combinação de lentes. A imagem é depois registrada com uma câmera CCD.

utilizando estes elétrons em um detector. A grade pode ser ajustada de maneira que somente possam passar os elétrons que não tem perdido energia e assim formar uma imagem. Isto serve para prevenir que o espalhamento inelástico contribua à imagem, e assim se produz uma imagem com contraste melhorado (ver fig 4.3.3).

Imagens dos elementos componentes da amostra podem ser obtido ajustando a grade para que somente elétrons que perderam uma quantidade específica de energia passem. Devido a que o sinal de ionização é significativamente menor que o fundo, é necessário obter mais do que uma imagem com diferentes energias para remover o efeito do fundo. Um dos métodos menos difíceis é a técnica de *jump ratio technique*, aonde uma imagem feita utilizando elétrons com a energia do máximo pico de absorção causado pela ionização de uma camada interna em particular, é dividida por uma imagem feita justamente antes da energia de ionização. Em muitos casos é necessário fazer uma co-análise de imagens para compensar o drift relativo entre a amostra e as imagens.

Mapeos elementares podem ser feitos registrando séries de imagens,



permitindo assim uma análise quantitativa e melhor precisão aonde se tem mais de um elemento presente. Fazendo uma série de imagens, também é possível o perfil de EELS de formas estruturais particulares. Um conjunto de dados é produzido de maneira que tenha dimensões espacial(x,y) e de perda de energia, de maneira que o *espectro de imagens* de EEL esteja presente em cada pixel da imagem. Esta é a razão pela que uma série de imagens a través da borda de ionização oferece a possibilidade de melhorar a quantificação dos limites energéticos (*edges*), enquanto os efeitos de multi-espalhamento e a restauração de uma distribuição de espalhamento simples é possível.

Os microscópios utilizados em esta tese e que tem a capacidade de fazer este tipo de técnicas são o TecnaiF30 do IFW e o Tecnai F20 de ASU. Ambos estes microscópios são de fabricação de FEI e têm um filtro patenteado pela tipo GIF (Gatan Image Filter) que permite fazer registro de imagens em TEM filtrando diferentes faixas de energia.

#### 4.3.4

#### **Microscopia Eletrônica de Transmissão de Varredura**

No capítulo dedicado aos compósitos metálicos com nanotubos (capítulo 8), algumas análises foram feitas por microscopia de eletrônica de transmissão de varredura (STEM) no departamento de ciencia dos materiais do MIT. Eles utilizaram um microscopio especializado VGHB603 e fizeram algumas imagens que serão apresentadas no capítulo mencionado. Porém, esta técnica não foi utilizada no resto do trabalho e por esta razão esta secção é simplesmente uma introdução ao método.

Um microscópio eletrônico de transmissão por varredura é um tipo de microscópio eletrônico. A característica especial vem dada pelo fato da ótica eletrônica focar o feixe em um pequeno ponto que faz uma varredura sobre a amostra. Com isto, o microscópio se torna útil para técnicas de análise tais como mapeo por dispersão de energia de raios X (EDX), EELS e registro de imagens de campo escuro anular (Annular dark field - ADF). Os sinais podem ser obtidos simultaneamente permitindo uma correlação direta da imagem e dados quantitativos. Estas imagens se formam coletando os elétrons espalhados com um detector de ADF em STEMs feitos para este propósito.