

3

Técnicas Experimentais de caracterização

Este capítulo apresenta os principais conceitos referentes à Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS), Espectroscopia Raman (ER), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET).

3.1

Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A espectrometria por retroespalhamento Rutherford (RBS) é uma técnica de análise de superfícies não destrutiva que permite determinar a composição atômica de materiais em função da profundidade para regiões próximas à superfície (tipicamente para espessuras de até $1\mu\text{m}$). O conceito desta técnica é simples. Imaginemos que um feixe de partículas (projétil) com energia E , incide sobre uma amostra. Somente umas poucas partículas do feixe irão sofrer choque frontal com os núcleos dos átomos da amostra, sendo retroespalhadas com energia E_1 e detectadas em um detector localizado a um ângulo traseiro, no nosso caso de 165° , em relação ao feixe incidente. A figura 3.1 dá uma idéia deste processo. Para uma descrição detalhada da técnica pode-se utilizar um livro que é um clássico na área (Chu, 1978).

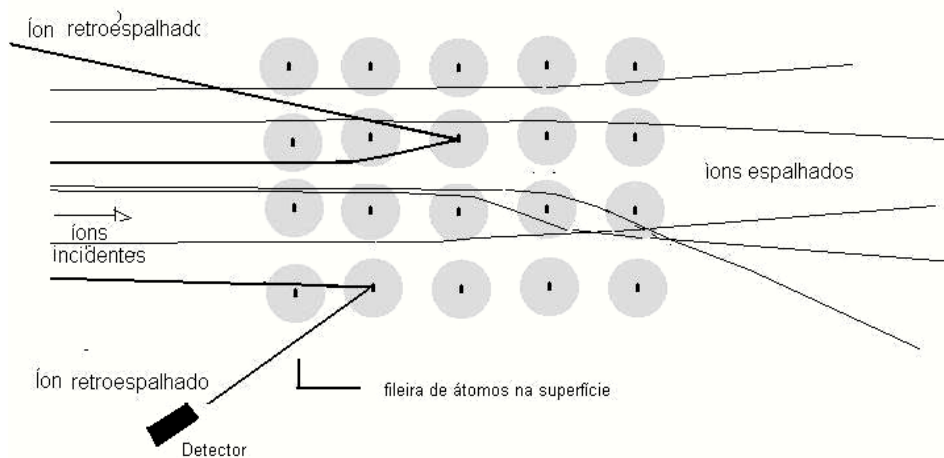


Figura 3.1. Espalhamento do feixe de íons pelos átomos da rede

O número total de íons retroespalhados detectados (A) é proporcional a secção de choque (σ) entre material e o íon projétil, a densidade de centros espalhadores (d_a), ao ângulo sólido visto pelo detector (Ω) e o número total de íons incidentes (Φ):

$$A = \sigma\Omega\Phi d_a. \quad (3.1)$$

Associando a densidade superficial (d_a) e a densidade volumétrica (ρ) do material temos:

$$h = d_a/\rho; \quad (3.2)$$

onde h é a espessura do filme. Conseqüentemente:

$$h = a/\sigma\Omega\Phi\rho. \quad (3.3)$$

3.2

Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras para a análise com MEV não necessitam de preparação especial, bastando apenas que elas sejam compatíveis com o carrossel de amostras do microscópio. Detalhes mais aprofundados da técnica de MEV e dos conceitos de formação de imagem podem ser encontrados em livros especializados (Lifshin, 1994; Goldestein, 1992) e apenas alguns aspectos da técnica serão discutidos aqui.

3.2.1

Obtenção do sinal

O elétron do feixe ao atingir a superfície da amostra irá interagir com os seus átomos. Como conseqüência da presença do potencial atômico e nuclear da amostra, este elétron sofrerá modificação na sua velocidade inicial. As interações

nas quais ocorre a mudança na trajetória do elétron, sem que ocorra variação na sua energia cinética, são ditas interações elásticas. Aquelas em que há transferência de energia do elétron primário (E_p) para os átomos da amostra são chamadas de interações inelásticas.

Se o elétron penetra no átomo de maneira a alcançar o núcleo, o potencial coulombiano do núcleo carregado positivamente irá influenciar na velocidade do elétron. Classicamente, este mecanismo de interação é conhecido como espalhamento Rutherford. A força coulombiana que atua sobre o elétron é proporcional à carga do núcleo. Devido à massa dos núcleos serem muito maiores do que a massa dos elétrons, estes são pouco afetados pelo movimento do elétron, ou seja, a energia transferida para o núcleo (energia de recuo – *knock on*) é em geral muito pequena. Na faixa de energia utilizada para a microscopia eletrônica a interação entre o elétron e o núcleo é quase sempre do tipo elástica.

O elétron do feixe ao penetrar no sólido também irá interagir com os elétrons do mesmo, resultando principalmente em espalhamento inelástico do elétron e a subsequente transferência de energia para o átomo. Como resultado destas interações, elétrons das várias camadas do átomo poderão ser liberados e/ou excitados. A maioria dos elétrons das camadas externas do átomo sofre este tipo de interações inelásticas, pois requerem pouca energia para serem removidos. Estes elétrons irão se movimentar pelo material podendo sofrer novas interações inelásticas. Além disso, o átomo ionizado, aquele do qual foi retirado um elétron, poderá capturar um elétron que esteja se movendo na amostra, resultante de outras excitações ou elétrons provenientes do aterramento da amostra. Estes elétrons são pouco energéticos e somente aqueles que se encontram muito próximos à superfície e que possuem energia suficiente para ultrapassar a barreira superficial é que conseguem escapar do material.

A profundidade de penetração dos elétrons depende da composição do material, o que influencia tanto o espalhamento elástico quanto o inelástico. Em particular o espalhamento inelástico, que causa a redução da velocidade, é mais intenso para materiais com elevado número atômico (Z) do que para materiais com baixo número atômico. Isso significa que apesar do espalhamento elástico aumentar para materiais com elevado Z , a profundidade de penetração é menor do que para baixo número atômico. Através de simulações as direções aleatórias dos elétrons no interior da amostra podem ser calculadas e estatisticamente os

caminhos mais prováveis obtidos, resultando numa boa aproximação do volume de interações.

Como resultado das interações elásticas e inelásticas o elétron pode se tornar um elétron retroespalhado (ERE), com energia máxima igual a energia do elétron primário (neste caso ocorreu somente uma única colisão). Tem-se também a ocorrência de ionização, com a produção de elétrons em todo o volume de interação. Os elétrons produzidos na ionização próxima à superfície deixam o material com uma energia média de 2 a 5eV. Esses elétrons são chamados de elétrons secundários e são provenientes de uma região de muito pouca profundidade, cerca de 1nm para os metais e 10nm para o carbono. É importante observar que os elétrons retroespalhados produzidos em regiões mais profundas na amostra, também têm energia suficiente para originar elétrons secundários quando estão voltando para a superfície. Isto significa que os elétrons secundários (ES) podem também ser gerados fora do volume de interação do elétron primário. Quando este elétron secundário alcançar a superfície é necessário que o mesmo possua energia suficiente para transpor a barreira de potencial superficial (função trabalho), que requer energia da ordem de alguns elétrons-volt. Esta produção de elétrons secundários pode inclusive ocorrer fora da amostra, por exemplo, quando um elétron retroespalhado (ERE) atinge a parede da câmara da amostra ou a parte inferior da coluna. Estes efeitos estão representados esquematicamente na Fig. 3.2. De todos os sinais que podem ser usados para análise de amostras no MEV o sinal de elétrons secundários é o mais usado.

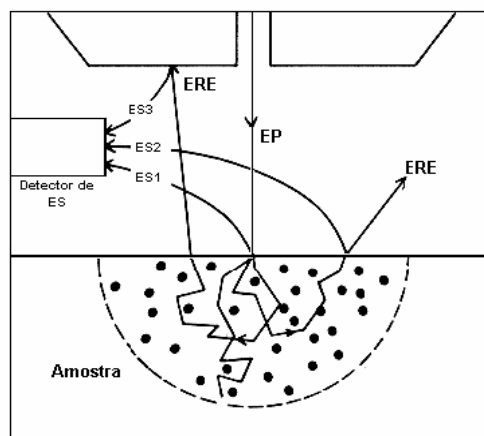


Figura 3.2. Esquema de produção de elétrons secundários e retroespalhados.

Devido à grande diferença entre a energia dos elétrons do feixe e a dos elétrons da amostra, somente uma pequena parcela de sua energia cinética é transferida para os elétrons secundários. A grande maioria dos elétrons secundários possui energias muito menores em relação à energia do feixe. A posição exata do pico de energia varia para os diferentes materiais. Para o tipo de detector mais usado, Everhart-Thornley, a posição exata do pico não afeta o sinal coletado, como será visto mais adiante.

O coeficiente de emissão dos elétrons secundários é praticamente insensível com a variação do número atômico dos elementos, mas aumenta com a diminuição da energia do feixe incidente. Este comportamento ocorre porque os elétrons secundários escapam da amostra de uma região muito superficial, na ordem de nanômetros, de tal maneira que todos os elétrons originados em regiões mais profundas são retidos na amostra e não contribuem para esse sinal.

Portanto, as interações elétron-amostra produzem elétrons secundários em todo o volume de interação, mas somente aqueles que são produzidos bem próximos à superfície é que escaparão da amostra e contribuirão para o sinal, já que a probabilidade de escape diminui exponencialmente com a profundidade. O coeficiente de emissão é mais baixo para os metais, porque a formação de elétrons secundários ocorre principalmente devido às interações inelásticas entre o elétron primário e elétrons da camada de condução, que no caso dos metais são muito abundantes, diminuindo então o livre caminho médio. No caso dos isolantes a quantidade destes elétrons é muito reduzida, o que causa um aumento do livre caminho médio.

3.2.2

Formação da imagem

A imagem observada no MEV é o resultado da variação de contraste que ocorre quando um feixe de elétrons varre a superfície da amostra em análise ponto a ponto. De maneira geral, as variações de contraste ponto a ponto ocorrem devido à variação do número de elétrons que são emitidos da amostra e que atingem o detector.

O detector mais usado na microscopia eletrônica de varredura é o detector do tipo Everhart-Thornley (ET). O detector é formado por cintilador, tubo de luz e fotomultiplicadora. O detector é isolado eletricamente do resto do microscópio e possui na sua frente uma grade com potencial positivo. Os elétrons secundários, que possuem energia inferior a 50eV, são atraídos por esta grade carregada positivamente. Este sistema permite coletar com muita eficiência os elétrons secundários provenientes da amostra, sua trajetória sendo inclusive defletida em direção ao detector. Os elétrons colidem com o cintilador produzindo fótons que, através de um guia de luz, são conduzidos a uma fotomultiplicadora onde são transformados em um sinal elétrico.

O sinal elétrico produzido está sincronizado com o sistema de deflexão do feixe primário (varredura). Assim obtém-se informações ponto-a-ponto da amostra para formar a imagem em uma tela. Mas as informações contidas numa imagem só podem ser corretamente interpretadas se o mecanismo que originou a variação de tonalidade (contraste) for corretamente entendido.

O tipo de contraste é mais facilmente entendido analisando uma amostra de superfície rugosa. Os elétrons que são emitidos dos pontos mais altos não sofrem obstrução no seu caminho em direção ao detector, sendo praticamente todos captados e dão grande contribuição para o sinal. Já os elétrons emitidos nos pontos mais baixos têm seu caminho obstruído em direção ao detector, podendo ser reabsorvido pela amostra. O resultado é que as regiões que estão direcionadas para o detector aparecem mais claras do que aquelas que se encontram escondidas.

Outro tipo de contraste é o gerado pelos diferentes mecanismos de produção dos elétrons secundários, ou seja, elétrons secundários produzidos diretamente pelo feixe primário ou pelos elétrons retro-espalhados.

Neste trabalho usamos o Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss, modelo DSM 960, da PUC-Rio; JEOL do IME e JEOL, modelo SEM-FEG JSM 6330F, de alta resolução, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

3.3

Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras de nanotubos foram preparadas em grades de cobre próprias para microscopia eletrônica do tipo *holey Carbon Films* (400mesh) da EMS.

O filme de nanotubos é retirado do substrato de SiO₂ através de raspagem e misturado com iso-propanol. Esta solução então passa por um tratamento em agitador ultrassônico por 30 minutos. Este tratamento é necessário pois deseja-se que os aglomerados se rompam. Desta forma obtendo nanotubos individualizados. Também é importante separar os nanotubos do material do substrato que tenha ficado junto ao material raspado. Após a solução passar pelo ultrassom, ela é pipetada na grade de microscopia e deixada por quinze minutos para evaporar o iso-propanol. Feito isso, ela já pode ser analisada no microscópio.

Detalhes da técnica de MET e dos conceitos de formação de imagem podem ser encontrados em livros especializados (Williams, 1966; Hirsch, 1977).

Em primeiro lugar, deve ser ressaltado que elétrons acelerados com um potencial de 200kV possuem um comprimento de onda de De Broglie = 0,0254nm. Isto significa que tais partículas podem se comportar como onda, difratando em planos cristalinos segundo a lei de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda, \quad (3.4)$$

da mesma forma que a difração de raios-x. Nesta expressão, d é a distância entre os planos cristalinos hkl , λ é o comprimento de onda e θ é o ângulo de difração.

Contudo a interação dos elétrons com os centros espalhadores do material (átomos) é várias ordens de grandeza mais forte do que a interação dos raios-x. Isto significa, no caso dos elétrons, que um pequeno conjunto de átomos pode produzir uma intensidade de feixe difratado comparável à intensidade do feixe incidente. Justamente devido a este fato é que é possível obter informações de alta resolução espacial. A figura 3.3 mostra dois casos onde um feixe mono-energético incide sobre uma amostra suficientemente fina. Em (a) pelo fato da rede cristalina da matriz estar orientada de tal forma que o feixe incidente não encontre planos que satisfaçam a lei de Bragg, não ocorre difração e conseqüentemente a maioria dos elétrons atravessa o material. Por terem alta velocidade, as energias empregadas na

microscopia de transmissão são muito maiores que na microscopia de varredura, a probabilidade de sofrerem espalhamento é pequena. Em (b), supondo que a orientação de seus planos satisfaça a lei de Bragg, haverá uma fração significativa de elétrons que ao atravessarem estes planos terão sua trajetória modificada por um ângulo 2θ .

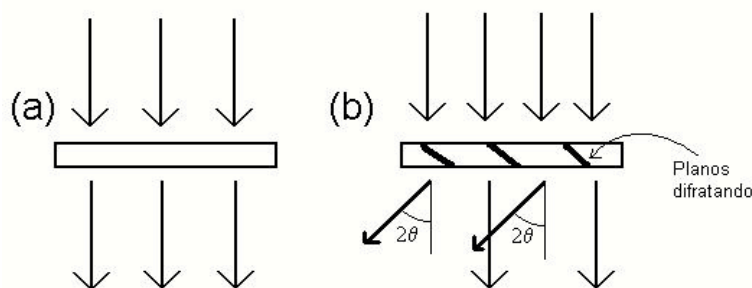


Figura 3.3. Diagrama esquemático do contraste de difração. Em (a) a intensidade do feixe transmitido é praticamente igual a do feixe incidente quando não há nenhum elemento difratando. Em (b) a intensidade do feixe transmitido diminui significativamente nas regiões onde existem planos difratando.

A técnica de formação de imagens via contraste de difração utiliza os conceitos descritos acima. A idéia básica desta técnica é justamente registrar o número de elétrons que atravessa cada região da amostra. Assim, nas regiões onde não há planos que satisfaçam a lei de Bragg não há difração e conseqüentemente um grande número de elétrons atinge a tela do microscópio (imagem clara). Por outro lado, nas regiões onde o feixe atravessa um precipitado cristalino ocorre o desvio de trajetória de um grande número de elétrons que não irão atingir a tela (imagem escura). A resolução típica proporcionada pelo contraste de difração é da ordem de 1nm.

Imagens com poucos nanômetros de diâmetro não são obtidas por contraste de difração, e sim por contraste de fase. A idéia básica da técnica de contraste de fase pode ser explicada com base na figura 3.4. Nela é representada uma região de pequenas dimensões com material, como, por exemplo, nanotubos de carbono e a região em volta sem material. O feixe de elétrons “enxerga” o entorno do aglomerado como sendo uma região vazia. Neste sentido a coluna da amostra contendo o aglomerado de material pode ser considerada como uma região de espessura maior do que as colunas adjacentes, onde não existe material. Isto pode provocar uma diferença de fase entre as frentes de onda adjacentes. Assim, pode haver interferência construtiva ou destrutiva caso tais frentes de onda se

sobreponham. A imagem do átomo na forma de um disco claro circulado por um anel escuro pode ser entendida como uma consequência dos efeitos de interferência obtidos quando se coloca a lente objetiva do microscópio em sobre-foco. Utilizando esta idéia pode-se formar a imagem das paredes dos NTC, pois elas apresentam dimensões na ordem de nanômetros.

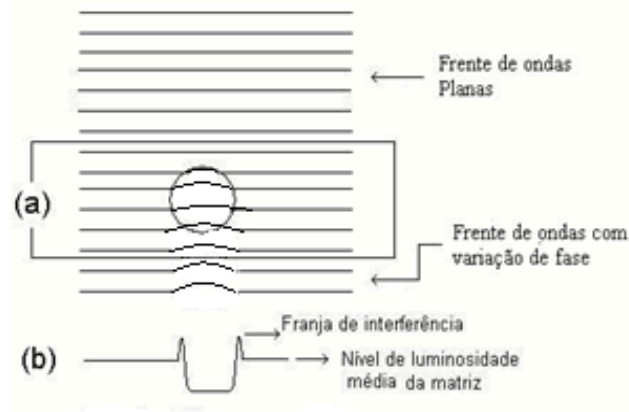


Figura 3.4. Esquema da formação da imagem de uma bolha por difração de fase. Em (a) o diagrama da amostra atravessada pelas frentes de onda. Em (b) o diagrama de níveis de luminosidade da tela provocados por estas frentes de onda ao atravessarem a bolha (cavidade vazia).

Neste trabalho foram utilizados o Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL, modelo 2010 da Puc Rio e o JEOL, modelo 3010 do Laboratório Nacional de Luz Sincontron.

3.4

Análise por Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman tem sido largamente utilizada na caracterização de materiais à base de carbono. As investigações são bastante detalhadas, permitindo identificar as diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor as amostras. De acordo com as suas possíveis aplicações, uma rápida caracterização dos materiais de carbono se faz necessária, de preferência por métodos não destrutivos, com análises não somente quanto a sua heterogeneidade, mas também quanto a sua forma estrutural.

O espalhamento Raman é dividido em três etapas. Quando um fóton de luz incide com energia $h\nu_0$ muito maior que a diferença entre dois níveis vibracionais da rede, alguns fótons são espalhados e neste processo cedem energia para os elétrons, excitando-os a um nível proibido. Ele imediatamente perde energia com uma mudança na energia vibracional na rede e a emissão de um fônon subsequente decai para a banda de valência, emitindo um fóton com energia inferior a do fóton incidente. Esta diferença chama-se deslocamento Stokes. Temos ainda a situação em que o elétron absorve um fônon térmico e, ao decair para a banda de valência, emite um fóton com energia maior que a do fóton incidente, chamado de deslocamento anti-Stokes. A energia deste fóton emitido depende da transição realizada pelo elétron. Caso o fóton incidente ou espalhado faça uma transição entre bandas ópticas, o processo é chamado de espectroscopia Raman ressonante. Um esquema deste processo é mostrado na figura 3.5.

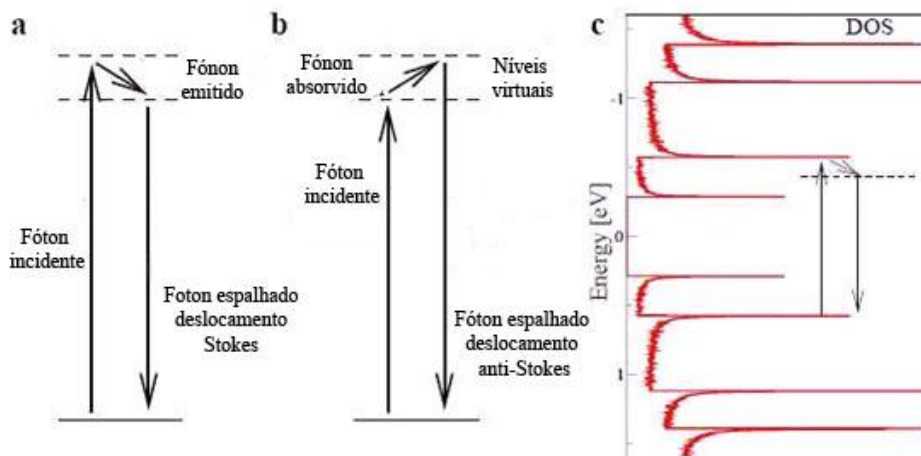


Figura 3.5: Diagrama de níveis de energia para o espalhamento Raman. (a) Processo Stokes, (b) Processo anti-Stokes e (c) exemplo arqueológico do espalhamento Raman de ressonância do processo Stokes em SNTC. DOS de um nanotubo semicondutor e um fóton incidente fazendo o salto com diferença de energia entre as segundas singularidades de Van Hove.

3.4.1

O espectro Raman

Os espectros Raman de todos os materiais de carbono exibem seus picos característicos de 1ª ordem na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} para energia de excitação no visível e infravermelho. Para os materiais gráfiticos, como os

nanotubos, essa região é referente às bandas G e D, onde a banda G (1500 a 1600 cm^{-1}) é atribuída às ligações de estiramento de todos os pares de átomos sp^2 tanto em anéis quanto em cadeias, também chamados de modos tangenciais. A origem das bandas D (1200 a 1400 cm^{-1}) em materiais de carbono tem sido comumente atribuída à característica de desordem induzida devido ao efeito de distorção na rede, defeitos, ou do tamanho finito de partículas (Li, 1997; Nemanich, 1979). A relação entre as intensidades destas bandas indica a densidade de defeitos existente na rede dos nanotubos. A figura 3.6. mostra um espectro Raman de amostras de nanotubos de parede simples, duplas e multiparedes.

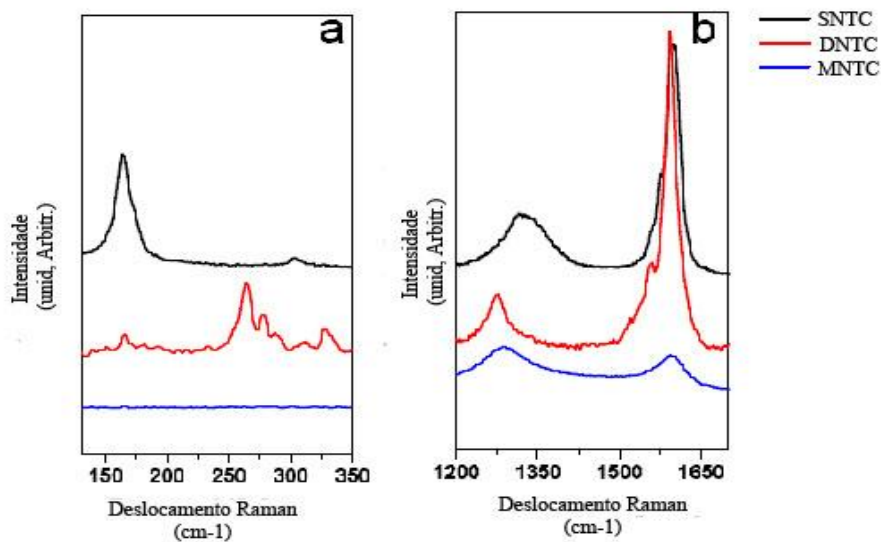


Fig. 3.6. Diferenças nos espectros Raman obtidos de SNTC, DNTC e MNTC (a) RBM e (b) bandas D e G (excitação de 785 nm).

A relação das intensidades das raiais é menor nos MNTC do que nos SNTC e DNTC pois o maior número de camadas provoca o aparecimento de um maior número de defeitos estruturais.

O modo de vibração radial (*radial breathing mode* – RBM) é uma característica da forma cilíndrica dos nanotubos e estão relacionados com a vibração coerente dos átomos de carbono na direção radial. Estas frequências (ω_{RBM}) estão compreendidas entre 100 e 350 cm^{-1} . Para nanotubos de uma única parede temos a relação:

$$\omega_{RBM} = A/d_{\tau} + B ; \quad (3.5)$$

onde A e B são parâmetros que têm sido determinados experimentalmente e A/d (d - diâmetro do tubo) é a energia do RBM. Nos nanotubos de paredes múltiplas, devido à variação dos raios das paredes, este modo de vibração não apresenta diferenças apreciáveis em relação ao grafite. Como visto na fig. 3.8-a, a intensidade deste modo em MNTC é desprezível em relação à intensidade das outras bandas.

As medidas Raman foram feitas no Microscópio Confocal modelo NTIntegra da ND-MDT.