

## 4 Técnicas de Caracterização

### 4.1. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma ferramenta experimental muito poderosa no estudo das propriedades dos nanotubos de carbono, uma vez que através dela é possível investigar os espectros vibracionais e também a estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono através do efeito Raman ressonante. Este efeito é o resultado do acoplamento da energia de excitação do laser às energias de transição entre as singularidades de van Hove na densidade de estados [65]. Como o *gap* entre as singularidades de van Hove na densidade de estados difere entre tubos com diâmetros e quiralidades diferentes, tubos específicos ( $n_1$ ,  $n_2$ ) podem ser estudados, sendo até possível determinar a sua natureza eletrônica, como por exemplo o caráter metálico ou semicondutor, bem como efeitos ambientais e químico-físicos como a dopagem por diferentes átomos de impureza [66].

Quando uma onda eletromagnética interage com a matéria, as órbitas eletrônicas das moléculas constituintes são perturbadas periodicamente com a mesma frequência do campo elétrico da onda incidente. Esta oscilação ou perturbação da nuvem eletrônica resulta na separação das cargas dentro das moléculas, o que é chamado de momento de dipolo induzido. Assim produto da interação dipolar elétrica entre o momento de dipolo induzido e a radiação eletromagnética tem como resultado o espalhamento da luz incidente. A maioria desta luz espalhada é emitida com a mesma frequência da luz incidente, mas parte desta luz é espalhada com frequências diferentes, processos estes conhecidos como espalhamento elástico e inelástico, respectivamente.

Precisamente o espalhamento Raman é um exemplo de espalhamento inelástico. O espalhamento inelástico pode ser descrito de um ponto de vista puramente clássico, a partir

da dependência do momento de dipolo elétrico  $\vec{P}$  induzido no material pelo campo elétrico  $\vec{E}$  da radiação incidente. O momento de dipolo induzido é dado por:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (4.1)$$

onde  $\alpha$  é a polarizabilidade eletrônica e  $\vec{E}$  o campo elétrico da radiação eletromagnética incidente. A polarizabilidade é uma propriedade do material que depende de sua estrutura molecular e da natureza de suas ligações e é uma função das posições instantâneas dos átomos constituintes da molécula. Assim, para pequenos deslocamentos dos átomos ao redor de suas posições de equilíbrio, podemos expandir a polarizabilidade em série de Taylor obtendo-se que

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} dQ, \quad dQ = Q_0 \cos \omega t \quad \text{e} \quad E = E_0 \cos \omega_0 t \quad (4.2)$$

sendo  $Q_0$  o máximo deslocamento ao redor da posição de equilíbrio e  $\omega$  a frequência do modo vibracional harmônico dos átomos. Então, na presença da radiação eletromagnética, a polarizabilidade terá o seu valor modulado pela frequência da radiação, bem como pelas frequências das vibrações moleculares. Substituindo (4.2) em (4.1) e usando algumas identidades trigonométricas pode-se obter para o momento de dipolo induzido que:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos \omega_0 t + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 E_0}{2} \right) (\cos(\omega_0 - \omega)t + \cos(\omega_0 + \omega)t) \quad (4.3)$$

Assim, a partir da interação da radiação incidente com o momento de dipolo induzido aparecem três frequências diferentes como resultado do espalhamento da radiação nessas mesmas frequências. O primeiro termo da equação 4.3 contém somente a frequência da radiação incidente e está relacionada ao espalhamento elástico (ou Rayleigh). Notando-se

que a condição necessária para que exista espalhamento Raman é que o termo  $\partial\alpha/\partial Q$  seja diferente de zero, ou seja, que os deslocamentos vibracionais dos átomos correspondentes a um modo vibracional particular ao redor de suas posições de equilíbrio devem resultar em uma variação da polarizabilidade.

Do ponto de vista quântico, o espalhamento Raman acontece devido à interação inelástica entre a luz incidente (de frequência  $\omega_0$ ) e a matéria, dando lugar a criação ou aniquilação de um fônon. Como o fônon é o “quantum” de energia das vibrações da rede cristalina, esta vai perder ou ganhar energia resultando em um aumento ou diminuição da frequência  $\omega_e$  do fóton espalhado ( $\omega_e = \omega_0 \pm \omega$ ),  $\omega$  é a frequência do fônon. Caso a frequência do fóton espalhado seja menor que a frequência do fóton incidente, um “quantum” de energia é adicionado à amostra e estamos em presença de um processo de espalhamento Stokes. Caso a frequência do fóton espalhado seja maior que a frequência do fóton da luz do laser incidente, um fônon é aniquilado da amostra e estaremos em presença de um processo anti-Stokes. O espalhamento Rayleigh ocorre quando o fóton incidente e o espalhado têm a mesma frequência e é o processo elástico. Os processos Stokes, anti-Stokes e Rayleigh está ilustrada na figura 4.1.

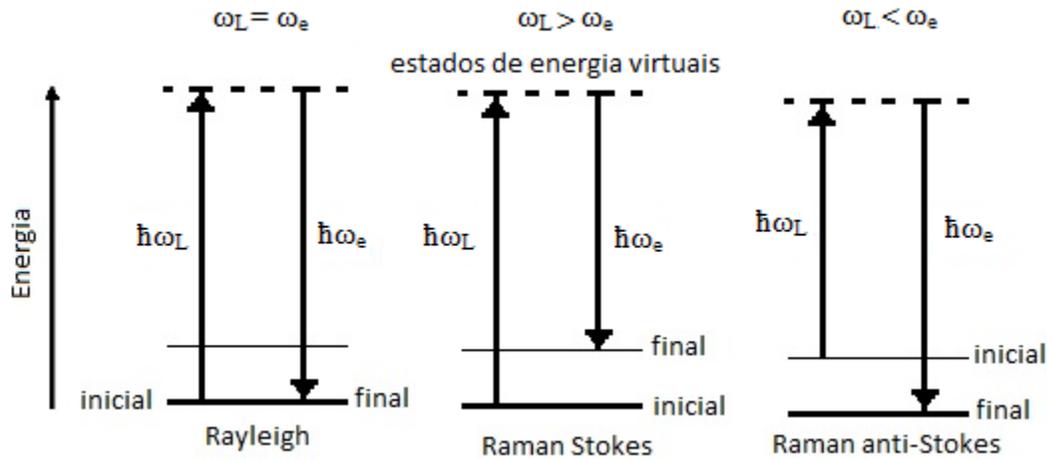


Figura 4.1. Representação esquemática dos processos de espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes.  $\omega_L$  é a frequência do fóton incidente. O efeito Raman representado é não ressonante porque a molécula é excitada somente a estados de energia virtuais e não a estados reais do sistema.

Então, medindo-se a intensidade da luz espalhada em função da frequência ganha ou perdida pela luz espalhada, obtemos uma medida exata das frequências dos fônons do material estudado:

$$\nu = \frac{1}{\lambda_{\text{incidente}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{espalhado}}} \quad (4.4)$$

Nesta  $\nu$  é a diferença energética entre os níveis vibracionais inicial e final ou o Raman *Shift* em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda_{\text{incidente}}$  e  $\lambda_{\text{espalhado}}$  são os comprimentos de ondas (em *cm*) dos fótons incidentes e espalhados, respectivamente.

Caso estejamos em presença de um processo de espalhamento Raman de segunda ou maior ordem, ou seja, quando mais de um fônon estão envolvidos no processo, igualmente deve-se obter uma expressão para a intensidade Raman em função da energia do laser e da soma das energias dos fônons.

#### 4.1.1. Raman Confocal

Na espectroscopia Raman convencional, para observar o espalhamento inelástico da luz incidente, existe um filtro que suprime a luz espalhada com comprimentos de onda próximos do comprimento de onda da excitação original. Como diferentes espécies químicas espalham a luz incidente com diferentes comprimentos de onda, a espectroscopia Raman proporciona informação química de uma amostra. Porém, espalhamentos Raman fora do ponto focal, podem ir também para o detector e neste caso o espectro inclui informação que não é desejada. Por isso, na espectroscopia Raman confocal, uma abertura com um pequeno orifício (*pinhole*) é colocada onde a luz espalhada da amostra será focalizada, assim toda a luz fora de foco será bloqueada. Somente a luz espalhada do alvo chegará ao detector.

O espectrômetro Raman utilizado neste trabalho foi um Raman Confocal (configuração *Upright*) da NT-MDT, tipo NTEGRA SPECTRA, equipado com um detector CCD (*charge couple device*) com sistema de resfriamento termoelétrico baseado no efeito Peltier (com temperatura de trabalho de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e um microscópio ótico com uma única lente objetiva de 100x de aumento e de grande abertura numérica (0,7), utilizada para focalizar o feixe do laser na amostra e para coletar a luz retroespalhada. O espectrômetro Raman está equipado com um laser azul de 473 nm de comprimento de onda e potência máxima de 50 mW e um sistema de quatro grades que permite obter espectros com diferentes resoluções espectrais, sendo uma destas grades, de tipo Echelle de ultra alta dispersão apresenta resolução espectral de 0,007 nm ( $< 0,1\text{ cm}^{-1}$ ). A figura 4.2 mostra uma fotografia do espectrômetro Raman existente no nosso laboratório e utilizado para fazer as medidas.

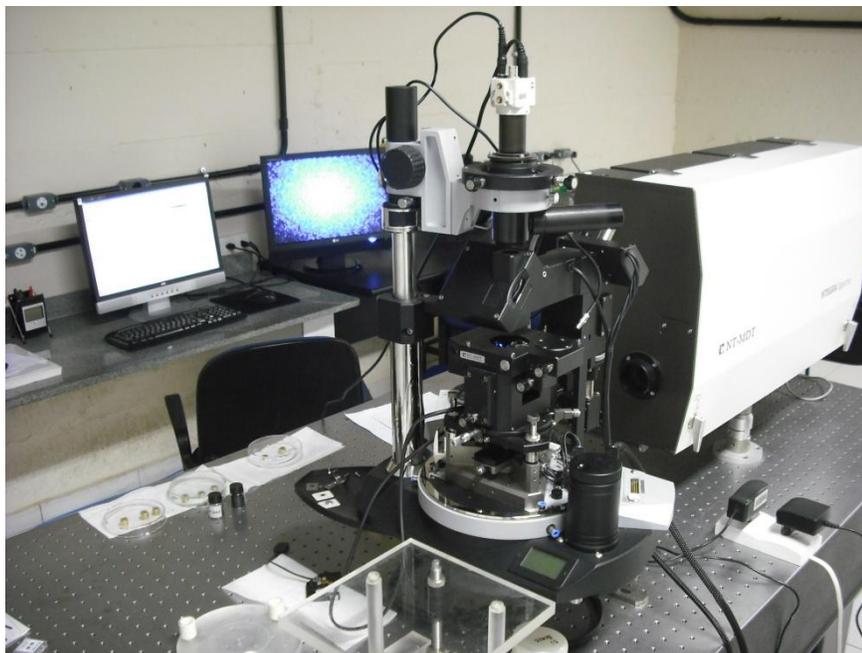


Figura 4.2. Fotografia do espectrômetro Raman da NT-MDT de configuração *Upright* utilizado para realizar as medições de espectroscopia Raman.

O espectrômetro Raman confocal da NT-MDT também oferece a possibilidade de fazer imagens ou mapas por Raman Confocal e está integrado com um microscópio de força atômica (AFM), de forma tal que podemos adquirir simultaneamente imagens por AFM e espectros Raman na mesma região da amostra.

#### 4.2.

#### **Microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês transmission electron microscopy)**

A microscopia eletrônica [67] é uma técnica muito poderosa na caracterização de nanoestruturas, pois permite a formação de imagens até com resolução atômica que permitem determinar estrutura cristalina, composição química e a forma e distribuição de

fases em uma determinada amostra. Um esquema de um microscópio eletrônico de transmissão pode ser visto na figura 4.3

Este está constituído por um sistema de iluminação, porta amostra, sistema de lentes objetivas, sistema de magnificação, sistema de aquisição de dados e sistema de análise química. O canhão eletrônico é o coração do sistema de iluminação, que tipicamente utiliza uma fonte de emissão termiônica (cristal de hexaborato de lantânio) ou uma fonte de emissão de campo, sendo os canhões de emissão de campo os melhores em aplicações que requerem alto brilho e coerência como na microscopia eletrônica analítica, microscopia eletrônica de alta resolução ou aplicações especiais como a microscopia de Lorentz ou a holografia eletrônica. O sistema de iluminação também inclui um sistema de lentes condensadoras que junto com um diafragma ou abertura são de vital importância para formar um feixe fino (de pequeno diâmetro) e controlar a sua coerência e paralelismo. As lentes objetivas são o coração do TEM, pois determinam o limite de resolução da imagem. O sistema de magnificação está constituído de lentes intermediárias e projetoras com as quais podem se alcançar aumentos de até 1,5 milhões de vezes. Muitas vezes o que se deseja enxergar é o padrão de difração em lugar da imagem, então é este quem é amplificado e projetado sobre a câmera CCD ou uma tela fosforescente para simples visualização. Sendo esta combinação de padrão de difração e de imagem a ferramenta mais poderosa para a caracterização de cristais e seus defeitos. Os dados geralmente são armazenados com o auxílio de uma câmera CCD que também permite o seu processamento e quantificação. Finalmente o sistema de análise química pode ser constituído por um detector de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) e um detector por perda de energia dos elétrons (EELS).

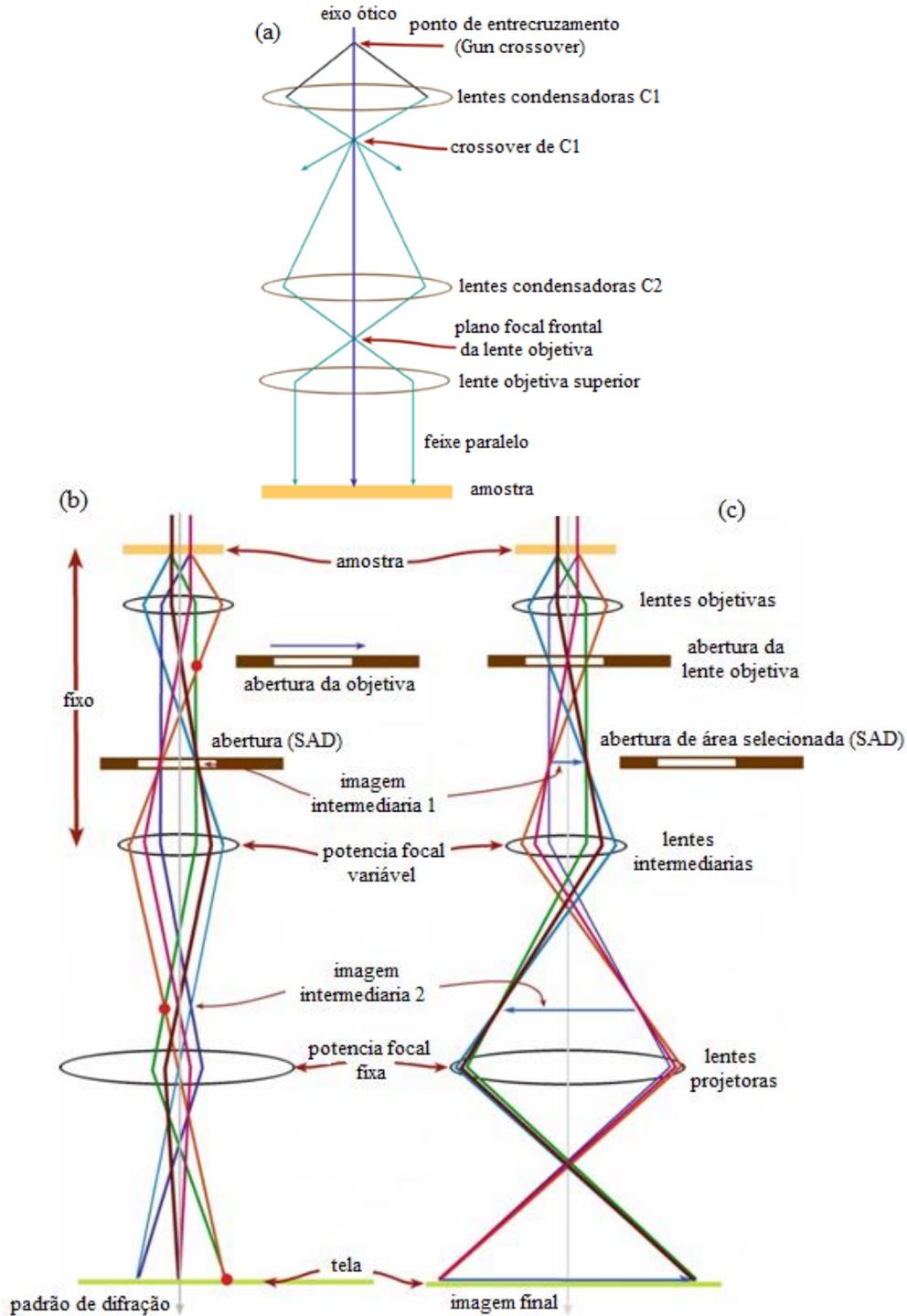


Figura 4.3. Estrutura esquemática de um microscópio eletrônico de transmissão. Em (a) é mostrado o sistema de iluminação e em (b) e (c) são mostrados os dois modos básicos de operação, o modo de difração e o modo imagem, respectivamente [67].

Estes são utilizados de modo complementar para quantificar a composição química da amostra, por conta da difícil detecção dos elementos de baixo número atômico ( $Z < \text{Na} = 11$ ) por EDS.

Em qualquer microscópio eletrônico, a resolução está limitada pelo comprimento de onda do feixe incidente como descrito pelo critério de Rayleigh, mas devido a sua alta energia, os elétrons incidentes têm um comprimento de onda muito menor que a luz visível (0,0022 nm para elétrons a 200 kV contra 450 nm para a luz azul). Desta forma, na microscopia eletrônica de transmissão este comprimento de onda menor permite muito maior resolução espacial, chegando-se até a se observar uma simples coluna de átomos, o que é dezenas de milhares de vezes menor que o menor objeto que pode ser resolvido com um microscópio óptico. Porém, até o fim do século passado o fator limitante em um TEM não era o comprimento de onda dos elétrons, mas sim as aberrações das lentes (tais como as aberrações esféricas e as cromáticas) magnéticas cilíndricas [68, 69]. Com a chegada do século 21 os corretores de aberrações esféricas viraram realidade, primeiro em microscópios dedicados de varredura por transmissão (*dedicated STEM*) causando uma revolução no campo da microscopia [70]. As aberrações esféricas podem ser corrigidas utilizando um corretor de aberração constituído tanto de uma configuração de lentes em hexapolo quanto em octupolo/quadrupolo [71] para criar uma aberração esférica negativa que cancele a aberração esférica original positiva. A aberração cromática pode ser corrigida com o simples uso de um monocromador colocado após a fonte de elétrons para produzir um feixe de elétrons altamente monocromático, como já existe nos melhores microscópios de transmissão, como o Titan de fabricação da FEI, que alcança resoluções de até 0,5 Å no modo TEM e no modo STEM chega perto de 0,6 Å [72, 73].

Para pequenos aumentos, o contraste da imagem no TEM é devida a absorção diferenciada dos elétrons por diversas regiões no material, devido a espessura e composição do material (imagem por contraste de massa-espessura). Neste modo de imagem só uma pequena porção dos elétrons transmitidos através da amostra é utilizado na formação da imagem. Para grandes aumentos, praticamente todos os elétrons são utilizados na formação da imagem, tanto os transmitidos quanto os espalhados com grandes mudanças de fases, de forma tal que, esses elétrons vão interferir entre eles (construtiva ou destrutivamente)

formando-se assim um padrão de interferência, sempre que a condição de Bragg para haver coerência seja satisfeita. Como resultado o contraste na imagem é dependente da fase dos feixes transmitidos e espalhados, recebendo o nome de imagem por contraste de fase. Este tipo de imagem requer de habilidade para ser analisada, sendo esta a chamada microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM). Modos alternados de operação permitem ao operador mudar o contraste e com isso observar orientações cristalográficas, estrutura eletrônica, mudanças de fase e imagens obtidas pela simples absorção de elétrons.

### 4.3.

#### **Microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM)**

A microscopia eletrônica de varredura por transmissão difere da TEM convencional. Em STEM, o feixe de elétrons é focalizado para formar uma sonda de alto brilho com diâmetros que podem ser menores que 0,2 nm para ser varrida através da amostra. Dependendo dos elétrons transmitidos que são usados para formar a imagem, uma imagem em campo claro ou escuro pode ser formada com o uso de detectores anulares (ADF). A vantagem principal do STEM é que o operador pode focalizar a sonda em regiões específicas da amostra para obter imagens bem localizadas ou informação espectroscópica. Desta forma, no modo STEM de um microscópio eletrônico de transmissão, é possível fazer análise composicional e de estrutura cristalina de nanopartículas com resolução atômica. A resolução da imagem por STEM está determinada principalmente pelo diâmetro do feixe incidente, a estabilidade do microscópio e por propriedades inerentes dos processos de geração do sinal.

Quando os elétrons entram no material, eles interagem com o potencial atômico do material através das forças eletrostáticas. Alguns elétrons são espalhados, porém a maioria simplesmente passa através da amostra sem sofrerem espalhamento. Por outro lado, alguns elétrons sofrem um espalhamento quase-elástico incoerente devido a interação com fônons no material sendo assim espalhados ângulos maiores. Este espalhamento tipo Rutherford é utilizado para obter imagens de campo escuro de alto ângulo em STEM (HAADF-STEM). Este tipo de imagem proporciona informação sobre variações estruturais através da amostra em nível atômico. Nas imagens por HAADF-STEM somente os elétrons que são

espalhados para grandes ângulos pela amostra (espalhamento tipo Rutherford) são coletados no detector anular. Este tipo de imagem também é conhecida como imagem por contraste de número atômico  $Z$ , já que, assim como no espalhamento de Rutherford, a intensidade da imagem é aproximadamente proporcional ao quadrado do número atômico ( $Z^2$ ) e a espessura da amostra. Assim, as imagens por HAADF-STEM são sensíveis tanto quimicamente quanto por espessura. É possível obter-se maiores resoluções que por STEM de campo claro ou no modo imagem do TEM utilizando-se as mesmas lentes [74, 75], já que aumentando o ângulo de coleção dos elétrons espalhados, os contrastes de fase e de difração diminuem e o contraste por número atômico passa a ser o dominante.

Espectroscopias por perda de energia dos elétrons (EELS) e por energia dispersiva de raios X (EDX), também podem proporcionar dados quantitativos descrevendo mudanças na composição elementar, estrutura eletrônica ou estados de oxidação associados com estruturas não homogêneas dentro da amostra.

#### **4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM, do inglês scanning electron microscopy)**

A microscopia eletrônica de varredura permite obter imagens da superfície de uma amostra com alta resolução e elevada profundidade de foco. Também possibilita a combinação da análise estrutural com a análise química, fatores estes que tem contribuído para o amplo uso desta técnica. A elevada profundidade de foco dá uma aparência tridimensional às imagens obtidas que é muito útil para a compreensão da estrutura superficial das amostras.

Em um microscópio eletrônico de varredura o canhão de elétrons envia um feixe fino de elétrons de alta energia através de uma série de lentes magnéticas que controlam a sua focalização na superfície da amostra e à medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra vai produzindo elétrons secundários e retroespalhados, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Os elétrons secundários fornecem uma imagem da topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção

das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem uma imagem característica da variação de composição. A amplificação da imagem pode ser controlada variando a distância da qual o feixe está sendo varrido na amostra. Além disso, para examinar objetos muito pequenos localizados perto da superfície da amostra, tais como nanopartículas, pode-se aumentar a profundidade de penetração do feixe, aumentando a sua voltagem de aceleração [76]. Em geral a resolução no SEM está determinada pelo diâmetro do feixe de elétrons, quanto menor seja este, maior será a resolução alcançada, tendo como limitante o valor teórico imposto pelas lentes objetivas e o fato de que à medida que se diminui o diâmetro do feixe, diminui-se simultaneamente a sua corrente, produzindo-se imagens com ruído muito alto. Este último problema é minimizado com o uso de canhões de elétrons por emissão de campo (FEG) que produzem um feixe com alta corrente e com diâmetros entre 5-10 nm. Conseqüentemente, a combinação de um canhão de elétrons por emissão de campo com uma lente objetiva de maior desempenho proporciona uma resolução extremadamente alta [76].

O microscópio eletrônico de varredura utilizado para fazer as medições foi um JSM-6701F, da JEOL, com canhão de elétrons com emissão por efeito de campo (FEG) de catodo frio operando em ultra alto vácuo e integrado a uma sofisticada tecnologia digital para a obtenção de alta resolução e imagens de microestruturas de alta qualidade. Com dois detectores de elétrons secundários (SEI e LEI) alcança resoluções de 1,0 nm em 15 kV e 2,2 nm em 1 kV com voltagem máxima de trabalho de 30 kV, permitindo aumentos de até 650.000 vezes. Este microscópio também está equipado com um sistema de microanálise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS, Noran), porta-amostra motorizado nos eixos (x,y,z) e câmara de introdução de amostras com tamanho máximo de 8 polegadas. Também permite fazer imagens por STEM em campo claro e escuro a 30 kV a uma distância de trabalho de 8 a 1,5 mm da amostra, pois possui detectores anulares. Uma fotografia do microscópio presente no nosso laboratório e utilizado para a caracterização das amostras pode ser visto na figura 4.4.



Figura 4.4. Fotografia do microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons com emissão por efeito de campo, modelo JSM-6701F da JEOL, com detector anular de campo escuro (ADF) para fazer imagens por STEM e detectores para EDS, utilizado para caracterizar as amostras.

Este microscópio também está equipado com um compensador de campo magnético modelo MK4 EMI da *Integrated Dynamics Engineering* (IDE), gaiola de bobinas de Helmholtz ao redor do microscópio na figura 4.4, constituído de um arranjo de três pares de bobinas perpendiculares entre si, capazes de produzir um campo eletromagnético homogêneo entre elas que cancela os distúrbios ambientais e interferência eletromagnética detectadas pelo sensor colocado em seu interior. Os parâmetros mais relevantes dos microscópios eletrônicos utilizados neste trabalho estão mostrados na tabela 4.1. Os microscópios JEM 2100 e JEM 3010 foram utilizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas, São Paulo.

Tabela 4.1. Parâmetros em condições de operação normal dos microscópios eletrônicos utilizados neste trabalho.

Microscópio	JEM 2100	JEM 3010	JSM-6701F
Voltagem de aceleração (kV)	200	300	30
Comprimento de onda (pm)	2.508	1.969	7.176
Fonte de elétrons	Cristal de LaB <sub>6</sub>	Cristal de LaB <sub>6</sub>	FEG
Resolução pontual (nm)	0.24	0.17	1.0 em 15 kV
Gravação de imagem	filme, CCD	filme, CCD	display de cristal líquido
Detectores STEM	BF, ADF	-	BF, ADF
Adicionais	EDS	EDS	EDS

#### 4.5.

#### Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X é uma técnica de análise superficial amplamente utilizada no estudo de camadas superficiais de diferentes materiais. Com esta técnica é possível detectar todos os elementos na tabela periódica exceto o H e o He devido à sua falta de elétrons de caroço [77]. Esta técnica desenvolvida por Kai Siegbahn nos anos cinquenta baseia-se na aplicação do efeito fotoelétrico pelo qual Einstein ganhou o Nobel de Física em 1921 [78]. O efeito fotoelétrico descreve o fenômeno em que se a energia da radiação incidente for suficiente, um átomo ao absorvê-la terá como resultado de sua excitação a emissão de um elétron do material, chamado de fotoelétron. Esta descrição pode ser vista da seguinte maneira:



onde M é o átomo em seu estado fundamental (contendo  $n$  elétrons),  $h\nu$  é a energia de excitação,  $M^+$  é o átomo em seu estado excitado após ser fotoionizado (contendo  $n-1$  elétrons) e  $e^-$  é o fotoelétron emitido. Quando um feixe de raios-X é focalizado sobre a superfície da amostra, o efeito fotoelétrico pode ser utilizado para determinar os elementos presentes nela simplesmente analisando a energia dos fotoelétrons ejetados. A energia dos fotoelétrons depende do elemento do qual foi originado, dos elementos vizinhos mais

próximos e do orbital do estado fundamental no qual o elétron se encontrava [77]. As energias associadas com esta excitação, descritas pelo efeito fotoelétrico, podem ser representadas como:

$$h\nu = KE + BE + \Phi_{amostra} \quad (4.6)$$

onde  $h\nu$  é a energia do raio-X absorvido,  $KE$  é a energia cinética do fotoelétron após ser ejetado pelo átomo,  $BE$  é a energia de ligação do elétron, e  $\Phi_{amostra}$  é a função de trabalho da superfície (é a energia mínima necessária para retirar um elétron do material,  $\Phi_{amostra} = E_{v\u00e1cuo} - E_{Fermi}$ ) [77, 79]. Este processo de excitação de um átomo levando a produção de um fotoelétron está representado no esquema da figura 4.5.

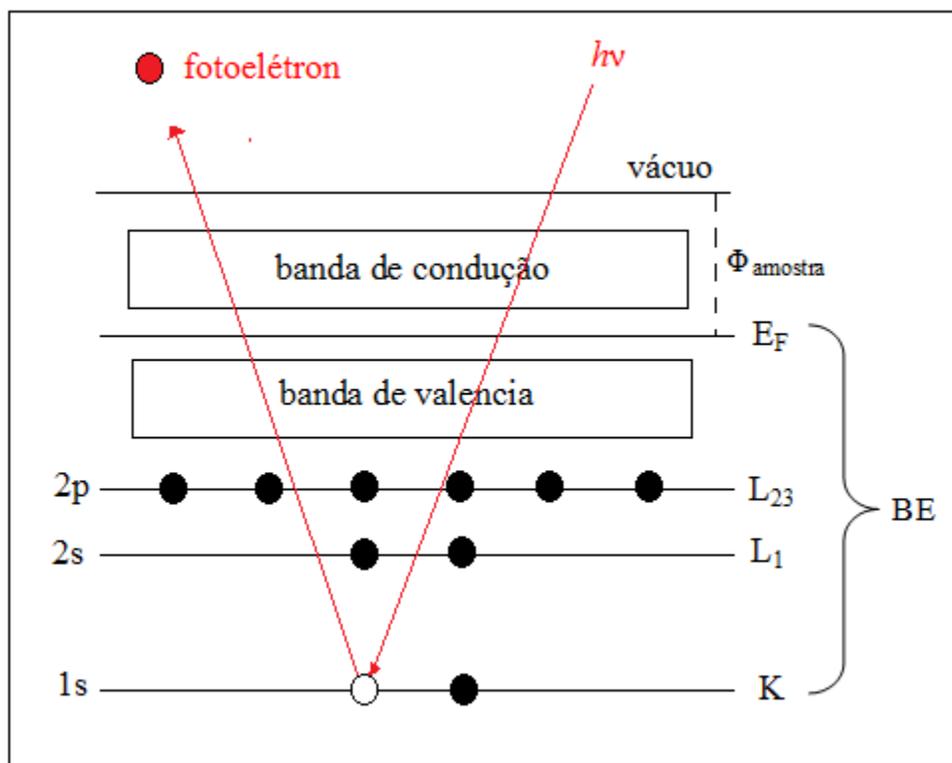


Figura 4.5. Representação esquemática da excitação de um átomo com a consequente emissão de um fotoelétron do orbital K.

A energia de ligação BE pode ser definida como a energia necessária para retirar um elétron de um orbital no seu estado fundamental até acima da energia de Fermi  $E_F$  ou como a diferença de energia entre o estado fundamental contendo  $n$  elétrons e o estado final após a fotoionização contendo  $n-1$  elétrons [79].

Em um experimento de XPS as amostras são colocadas em uma câmara de ultra alto vácuo e são irradiadas por um feixe de raios-X. Quando a energia do feixe incidente ( $h\nu$ ) é maior ou igual que a energia de ligação (BE) de um elétron do nível de caroço de um átomo, estes elétrons são emitidos da superfície da amostra. Estes fotoelétrons emitidos são subsequentemente separados de acordo a sua energia cinética e contados com ajuda de um analisador eletrostático e recolhidos por um detector.

No equipamento de XPS utilizado neste trabalho os fotoelétrons são filtrados em energia com um analisador hemisférico modelo *Alpha 110*, da *VG Thermo*, posteriormente são detectados por 7 detectores tipo “channeltron” que transforma os elétrons em um pulso de corrente amplificado de modo a poderem ser analisados em um sistema multicanal até resultar em um aumento significativo da relação sinal-ruído após ser otimizado o número de contagem. Finalmente, o espectro é registrado como intensidade (contagens por segundos) vs. energia cinética dos fotoelétrons ou de sua energia de ligação [79]. A fonte de raios-X utilizada para gerar os fotoelétrons na amostra foi um canhão de elétrons de anodo duplo, que em sua configuração padrão, um deles está coberto de Alumínio e o outro de Magnésio. O feixe de elétrons tem energia suficiente para ionizar a camada K desses elementos produzindo então um feixe estável de raios-X com dispersão em energia inferior a 1eV.

Os espectros composicionais tipo *survey* mostrando todos os elementos presentes nas amostras foram adquiridos utilizando uma energia de passagem de 50 eV, enquanto que para os espectros de alta resolução do C1s, P2p, Fe2p e O1s utilizou-se uma energia de passagem menor de 20 eV, ajustando-se em ambos casos o número de varreduras feitas para otimizar a relação sinal-ruído. A fonte de radiação utilizada foi a linha  $K\alpha$  do alumínio de energia de excitação 1486,6 eV. A análise dos dados foi feita com o programa CasaXPS

(da *Casa Software Ltd.*), tomando-se como referência para as energias de ligação o pico do carbono em 284,6 eV.

#### 4.6. Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma técnica não destrutiva, utilizada para determinar estrutura cristalográfica, identificação qualitativa e quantitativa de fases e determinar o tamanho das nanopartículas [80]. Nesta técnica, a amostra é bombardeada por raios-X para produzir um padrão de difração que é coletado com ajuda de um detector de raios-X. Os átomos no cristal funcionam como centros de espalhamento dos raios X. Quando o feixe de raios-X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é  $d$ , os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração. Sempre que a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva e um feixe de raios-X será observado, caso contrário haverá superposição destrutiva e não se observará qualquer sinal de raios X. A condição de interferência construtiva está determinada pela lei de Bragg [81]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.7)$$

onde  $\theta$  é o ângulo de incidência,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X, e  $n$  é um número inteiro (ordem de difração). Desta forma, se medindo o ângulo  $\theta$  e sendo o comprimento de onda conhecido a distância interplanar pode ser determinada e assim a estrutura cristalina. O comprimento de onda dos raios-X utilizado é tipicamente da ordem da distância interplanar no cristal. A linha  $K\alpha$  do cobre de  $\lambda = 0,154059$  nm foi a utilizada nas medições neste trabalho, em um difratômetro tipo *Bruker D8 Advanced*. Este equipamento pode ser operado em diferentes geometrias como as de Bragg-Brentano (podendo ser convertido da geometria  $\theta$ - $2\theta$  para a  $\theta$ - $\theta$  no local) e de feixe paralelo, sem necessidade de remover, substituir ou realinhar óticamente nenhum dos componentes.

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características

específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado. Assim, para identificar os compostos cristalinos analisados, sejam eles orgânicos ou inorgânicos utilizam-se bancos de dados como o ICDD (*International Center for Diffraction Data*) que contém informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos.

#### 4.7. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) permite medir a variação em peso de um material em função da temperatura ou do tempo em condições de atmosfera controlada. O seu principal uso inclui medições de estabilidade térmica e composição de um material [82, 83]. O instrumental básico da termogravimetria consiste em uma balança de precisão de braço duplo (um braço para a amostra e outro para uma referência) acoplada a um forno que permite programar aumentos de temperatura de forma linear com o tempo. Em nossos experimentos o SDT Q600 (da *TA Instruments*) foi o equipamento utilizado e que permite medir a variação da massa de um material simultaneamente com a diferença de energia (fluxo de calor) fornecida ao material de estudo e a um material de referência, ambos em função da temperatura. A medida é feita com uma rampa de temperatura programada previamente e em atmosfera controlada. Também pode-se obter uma curva termogravimétrica derivada, onde a primeira derivada da curva TGA é desenhada em função da temperatura ou do tempo. As perdas de massa e o fluxo de calor (análise por varredura diferencial de calorimetria) estão associados a transições de fase e reações no material no intervalo de temperatura estudado.

O equipamento tem uma sensibilidade de 0,1 µg com uma capacidade máxima de trabalho de 200 mg por amostra e o intervalo de temperatura utilizado pode variar desde temperatura ambiente até 1500 °C em função do cadinho utilizado como suporte.

Baseado no fato de que diferentes alótropos do carbono se oxidam a diferentes temperaturas, a análise por TGA pode ser utilizada para verificar as transformações que a amostra sofre ao longo do seu aquecimento e determinar as porcentagens de impurezas tais

como carbono amorfo e camadas grafíticas presentes nos nanotubos de carbono de paredes múltipla.

Utilizando uma atmosfera de ar seco, a uma dada temperatura os alótropos do carbono reagem com o oxigênio formando CO e CO<sub>2</sub> gasosos, assim este processo produz uma diminuição na massa total que é medida pelo instrumento. Também pode ser obtida a temperatura ótima de oxidação para eliminar o carbono amorfo. Um análise em atmosfera inerte de nitrogênio também pode ser feita para determinar a estabilidade térmica dos nanotubos.

No instrumento termogravimétrico SDT Q600 amostras de massas entre 5 e 15 mg foram colocadas numa balança de braço dupla de platina e aquecidas até 900 °C em um fluxo de ar seco e nitrogênio de 30 ml/min.