

4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO, TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS, NANOINDENTAÇÃO.

4.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma ferramenta fundamental para caracterização de materiais já que permite não só visualizar morfologia como também permite identificar defeitos, estrutura cristalina, relações de orientação entre fases, entre outros. Acoplado com as técnicas espectroscópicas de dispersão de energia característica de raios γ (EDS) e de perda de energia de elétrons (EELS), o TEM se converte num instrumento poderoso para análise química, qualitativa e quantitativa, com alta resolução espacial. Na figura 4.1 se apresenta um esquema geral do TEM com os respectivos modos analíticos.

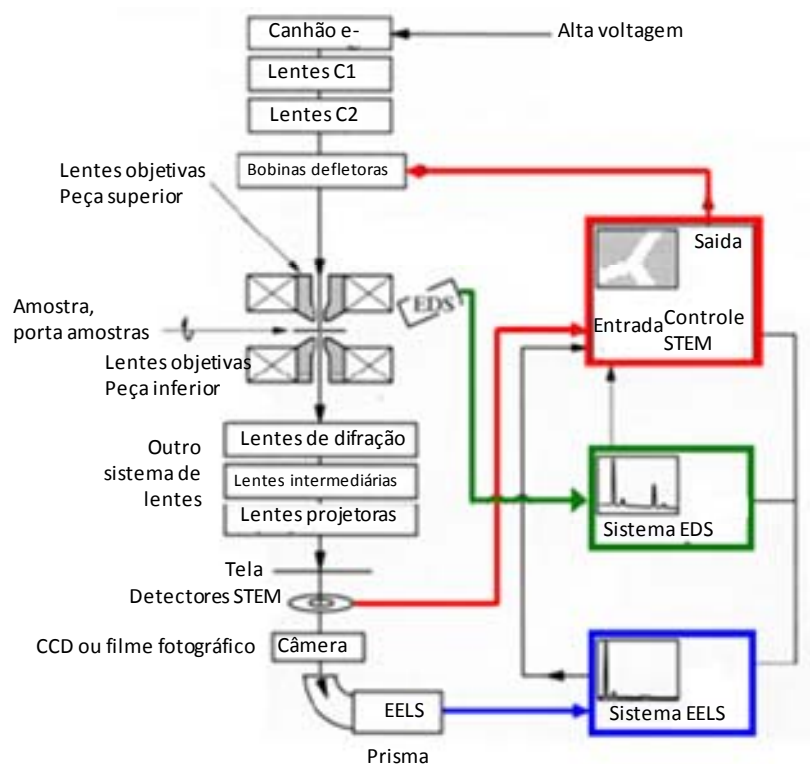


Figura 4.1 Esquema geral do TEM- STEM (Jeol), com respectivos modos analíticos EDS; EELS [111].

O fundamento do TEM consiste na geração de um feixe de elétrons, o qual é transmitido através de uma amostra suficientemente fina (transparente ao feixe).

Os feixes resultantes da interação com a amostra (figura 4.2), combinados através da lente objetiva vão trazer informação interna do material analisado como morfologia, estrutura cristalina, defeitos etc. Além disto, usando detectores especiais, os sinais gerados pela interação do feixe com a amostra podem ser coletados, por exemplo, para se obter informação composicional. O instrumento usa como fonte de iluminação elétrons devido a seu pequeno comprimento de onda que é inversamente proporcional a energia do feixe incidente na amostra, por exemplo, 0,0025 nm a 200 kV e 0,0017 nm a 300 kV, permitindo observar estruturas com resolução inclusive na escala atômica. No entanto, a resolução teórica se vê afetada pelos diferentes tipos de aberrações (esférica, cromática, astigmatismo, entre outras).

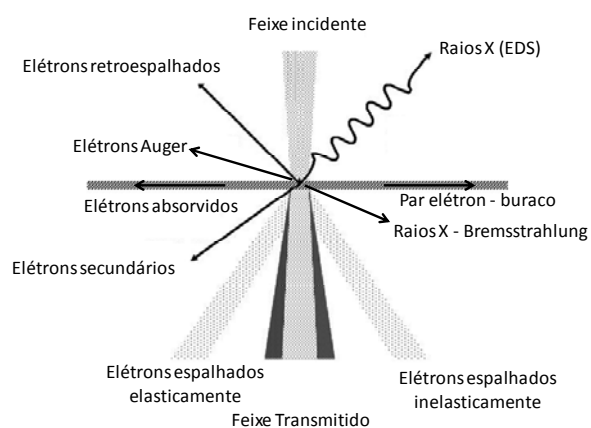


Figura 4.2 Sinais gerados quando um feixe incidente de alta energia interage com a amostra [110].

O TEM é constituído basicamente por um sistema de iluminação, uma coluna que contém o sistema de lentes, um sistema de aquisição de informação, o porta amostras, assim como detectores externos (EDS, EELS, etc.). O sistema de iluminação é encarregado de gerar o feixe de elétrons. As principais fontes de emissão de elétrons utilizadas são de emissão termiônica (filamento tungstênio e LaB_6) e de emissão de campo (FEG). Este último, pelas suas características de alto brilho e coerência, são desejados quando é necessária ultra-alta resolução de imagem e microscopia analítica.

Dentro da coluna está alocado o sistema de lentes condensadoras, objetivas, intermediárias e projetoras. Dependendo da excitação das lentes condensadoras junto com o “*Wehnnelt*” irá se formar um feixe fino, paralelo, convergente, dependendo do modo de operação a ser usado. Poderia se dizer que o coração do

TEM é a lente objetiva, pois é ela que basicamente limita o poder de resolução do microscópio, devido à aberração esférica. No entanto, hoje existem corretores não só para aberração esférica (hexapolo ou octupolo/quadrupolo), como também para aberração cromática (monocromador). As lentes intermediárias e projetoras são as encarregadas de projetar e magnificar seja a imagem ou o padrão de difração. Finalmente, a imagem é projetada numa tela fosforescente, podendo também ser impressa num filme fotográfico, ou capturada por uma câmera CCD. No geral parece um sistema simples, mas existe uma complexidade de elementos dentro do instrumento (figura 4.3).

Microscopia eletrônica de transmissão em modo paralelo (TEM).

A imagem no TEM corresponde ao mapeamento da distribuição de intensidade que resulta da interação dos feixes transmitido e espalhados através da amostra. Quando o feixe de elétrons interage com a amostra sofre mudanças que permitem ter diferentes tipos de contraste na imagem, como por exemplo, contraste por massa espessura, contraste por difração e por mudança de fase e amplitude. Deste modo, o contraste massa espessura depende do número atômico dos elementos dentro da amostra. No contraste por difração temos basicamente dois tipos de imagem: campo claro, quando a abertura da lente objetiva seleciona somente o feixe transmitido, e campo escuro, quando a abertura da lente objetiva seleciona apenas o feixe difratado da área limitada, por exemplo, pela abertura de área selecionada (figura 4.4). O contraste de mudança de fase se forma quando se introduz uma abertura maior, que permite a coleção de elétrons espalhados em ângulos maiores que o ângulo de Bragg. Alguns feixes que saem da amostra se recombinam para gerar uma imagem de tal forma que a diferença de fase entre esses feixes na saída da amostra são coincidentes com a diferença de intensidade da imagem [110].

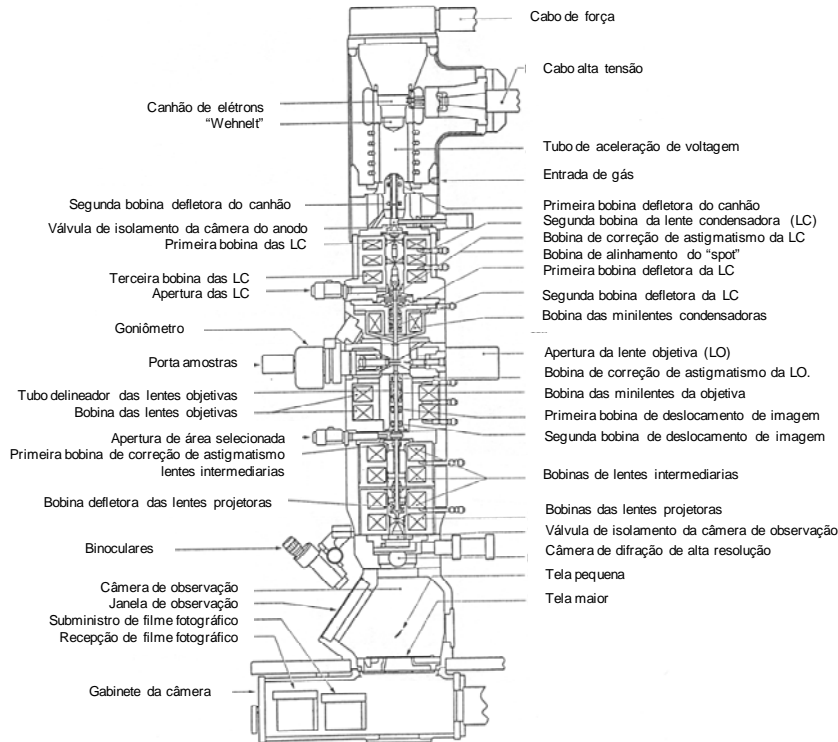


Figura 4.3 Esquema geral de um TEM [111].

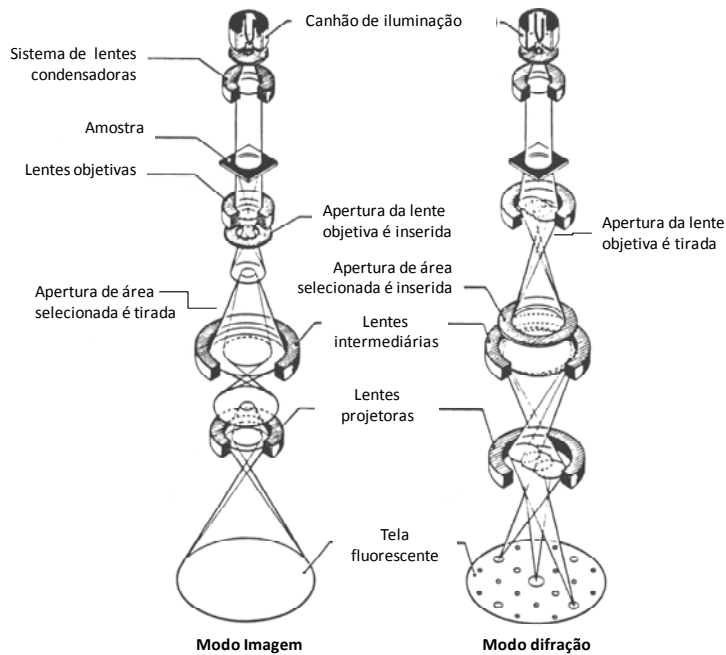


Figura 4.4 Esquema dos modos básicos de operação de um TEM [111].

Microscopia eletrônica por varredura- transmissão (STEM).

No modo de operação STEM (*"scanning transmission electron microscopy"*), o feixe incidente é focalizado de forma convergente formando um spot da ordem de poucos angstroms que varre a amostra sem variação de inclinação. Os equipamentos TEM - STEM geralmente usam fontes de elétrons FEG devido a

suas características de coerência e alto brilho. A resolução do STEM está determinada principalmente pelo diâmetro do feixe. Devido ao uso de bobinas (lentes) para focalizar o feixe, a resolução se vê limitada por aberração esférica. No entanto corretores de aberração para TEM - STEM já são incorporados na coluna do microscópio para minimizar esse problema.

Os feixes que saem produto de interação da amostra são coletados por detectores especiais, os quais processam a informação para formar a imagem ou obter informação composicional. Os detectores principais no modo STEM são de campo claro (BF), campo escuro anular (ADF) e campo escuro anular de alto ângulo (HAADF). Trabalhos recentes utilizando um novo detector de campo claro anular para análise de CNTs usando baixas voltagens (80 – 120 kV) têm apresentado bons resultados de alta resolução, permitindo até visualizar as posições dos átomos do carbono [112].

Quando o feixe de elétrons interage com um potencial atômico da amostra, ocorre o fenômeno de espalhamento tipo Rutherford, onde feixes incoerentes são espalhados em altos ângulos. Estes feixes são coletados pelo detector HAADF e são de grande importância, pois trazem informação da composição química da amostra. O tipo de contraste que se forma é chamado contraste “Z”, já que a intensidade na imagem é proporcional ao quadrado do número atômico Z^2 . Este tipo de contraste também é sensível à variação de espessura do material.

Obtendo imagens em alta resolução em HAADF é possível identificar as posições reais de colunas atômicas, ao contrário da microscopia eletrônica em modo paralelo, na qual se tem um padrão de interferência a ser analisado cuidadosamente para determinar as reais posições dos átomos dentro do material.

Um dos problemas a ser resolvido nas amostras dos nanocompósitos Cu-CNT é a correta identificação dos nanotubos, uma vez que ao serem decorados por cobre durante a síntese e devido ainda à baixa fração em peso, pode ser difícil a sua detecção e visualização dentro da matriz. Para superar esta dificuldade, a modalidade STEM usando HAADF permitirá individualizar elementos pelo seu número atômico Z (Cu= 29 e C=6) facilitando a detecção do carbono. No entanto, será necessário complementar as análises com EELS, como é apresentado na seguinte seção.

Espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS) e microscopia eletrônica de transmissão por energia filtrada (EFTEM).

EELS é a análise da distribuição de energia dos elétrons que saem da amostra, produto da interação do feixe incidente com a estrutura interna do material. Esses elétrons podem sofrer ou não perda de energia (espalhamento inelástico). Esses eventos de perda de energia trazem informação valiosa da composição química da amostra, estrutura eletrônica dos átomos, obtendo detalhes como estado de valência, espessura do material, resposta dielétrica, “*gap*” de energia, entre outros. O EELS tem sido utilizado como um complemento para o EDS por possibilitar melhor informação, assim como detecção de elementos de baixo número atômico como o carbono, o qual é difícil de analisar por EDS. Um aspecto importante nessa técnica é a resolução em energia. A melhor resolução tem sido obtida com fontes FEG, por seu alto brilho e coerência. Usando detectores omega, por exemplo, a resolução de um microscópio convencional é de poucos eV. Por outro lado, usando monocromador em microscópios dedicados pode-se atingir resolução menor a 0,2 eV [113]. Para análise da perda de energia utiliza-se um prisma magnético que quando combinado com diferentes filtros, além da câmera CCD adequada, pode formar um espectro ponto a ponto. Ainda utilizando este princípio, é possível selecionar elétrons com perdas de energia específicas para visualizar a distribuição de um único elemento de interesse na amostra (mapeamento elementar por EFTEM). Um esquema experimental do EELS e EFTEM é apresentado na figura 4.5.

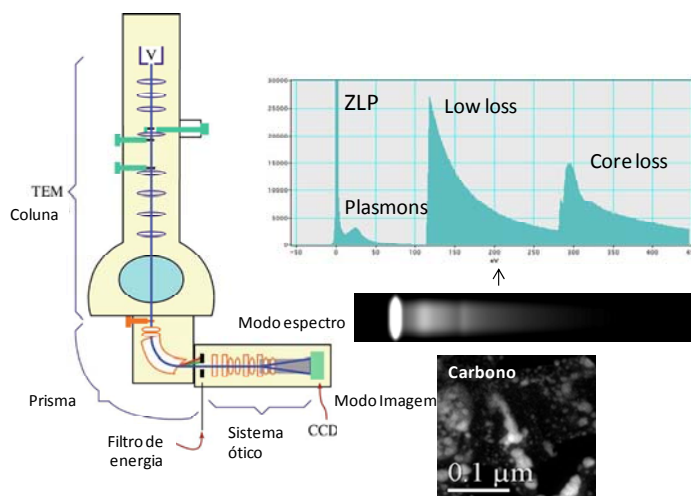


Figura 4.5. Esquema experimental EELS – EFTEM, destacando os modos espectro e modo imagem filtrada [110].

O espectro EELS pode ser dividido em regiões específicas, como pode ser observado na figura 4.5. O ZLP (*zero loss peak*) corresponde ao feixe transmitido que não sofre perda de energia. Analisando o espectro, no “*core-loss*” é possível identificar os elementos presentes, assim como obter a quantificação de esses elementos, estado de valência e energia de ligação. No “*low loss*” é possível se estudar transições entre bandas, além da possibilidade da obtenção de imagens de mapeamento de ligações químicas.

O EFTEM é realizado no modo paralelo e é geralmente utilizado para mapeamentos elementares da amostra. Algumas características a serem consideradas são a distribuição de elementos, os movimentos da amostra durante as análises que podem ser corrigidos pós-processamento de imagens, além da possibilidade de causar menor dano à amostra. O modo STEM-PEELS é realizado no modo convergente e é otimizado para amostragem espectral ponto a ponto e mapeamento elementar. Algumas características são: permite estudar picos característicos dos elementos (digital), pode causar dano à amostra [113].

Na figura 4.6 são apresentados espectros EELS padrão do cobre e carbono (digital).

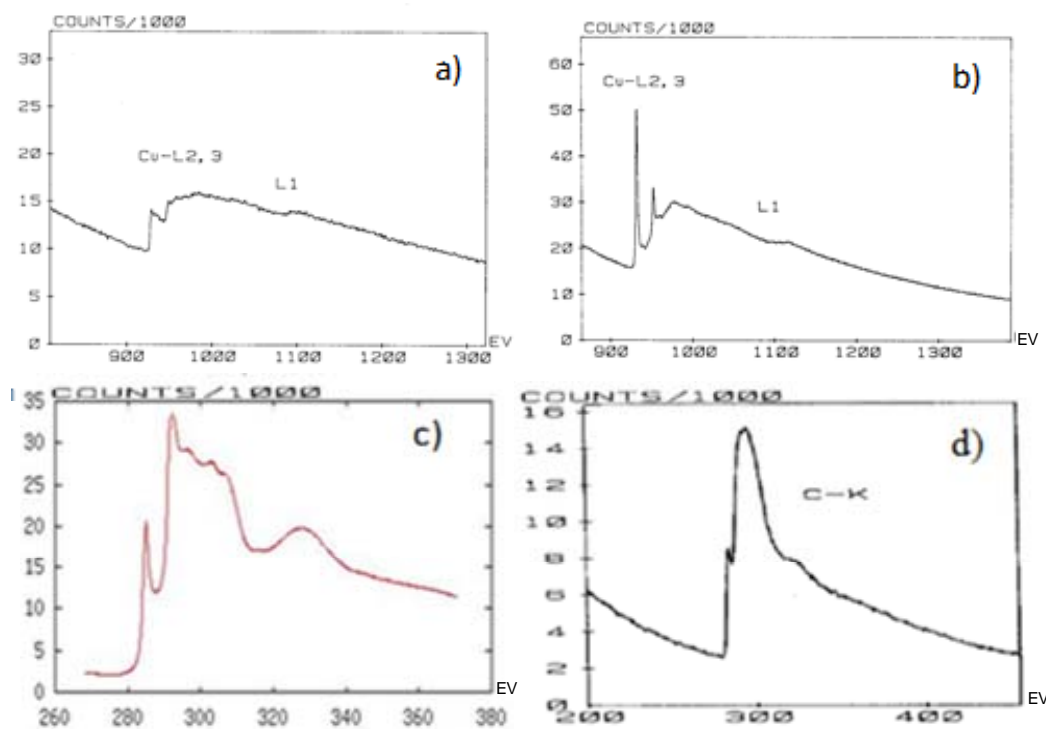


Figura 4.6 Espectros padrão EELS da região *core loss* do: a) cobre metálico, b) óxido de cobre CuO e da região *low loss* do: carbono grafítico c) e carbono amorfo d) [128].

Em geral, para se obter uma boa análise por EELS e EFTEM é necessária uma adequada preparação da amostra, fazendo com que ela seja o mais fina possível visando evitar fenômenos de recombinação de feixes.

4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem se mostrado uma das técnicas necessárias para identificar a qualidade de materiais, em especial de nanotubos de carbono. O princípio da técnica está baseado no espalhamento inelástico (espalhamento Raman) de uma luz monocromática incidente (de frequência ν_0) com a matéria (frequência ν_m), gerando ou eliminando um fônon de energia. O fóton vai perder ou ganhar energia, resultando no aumento ou diminuição da frequência (ν_e) do fóton espalhado.

Se a frequência do fóton espalhado é menor que a frequência do fônon incidente, um “quantum” de energia é adicionado, processo chamado de espalhamento “Stokes” ($\nu_e = \nu_0 - \nu_m$). No caso contrário, se a frequência do fóton espalhado é maior que a frequência do fóton incidente ($\nu_e = \nu_0 + \nu_m$), um fônon é eliminado da amostra (Figura 4.6). Este processo é chamado de anti-Stokes. As etapas que ocorrem no espalhamento Raman são descritas como excitação de um elétron para um estado virtual, dispersão de um elétron excitado, emitindo ou absorvendo fônons, e a relaxação do elétron à banda de valência, emitindo um fóton [18].

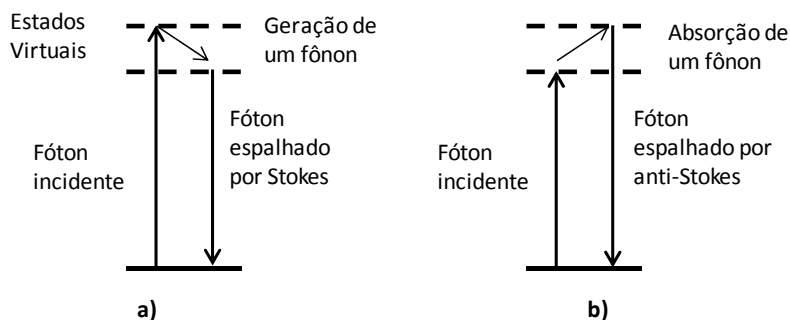


Figura 4.7 Esquema dos processos de espalhamento Raman: a) Stokes e b) anti-stokes.

No esquema da figura 4.7 o efeito Raman é considerado não ressonante, já que a molécula é excitada a estados de energia virtuais e não reais. Se o fóton

incidente ou espalhado consegue-se equiparar com uma transição ótica, o processo Raman é considerado ressonante [20].

Algumas fontes de radiação incidente usadas são o laser de He-Ne com luz vermelha ($\lambda=633$ nm), laser de Ti-Safira com luz vermelha ($\lambda=785$ nm) e laser de Ar com luz verde ($\lambda=514,5$ nm). Os feixes espalhados com menor energia tem menor comprimento de onda (recíproco de λ). Medindo a diferença da intensidade da luz espalhada em função da frequência recebida ou emitida se obtém a medida exata da frequência dos fônons da amostra. Esta diferença é conhecida como Raman Shift a qual se expressa em cm^{-1} .

A espectroscopia Raman tem um amplo uso na identificação de nanotubos de carbono em materiais nanocompósitos devido a seu caráter não destrutivo, assim como por não precisar de uma preparação da amostra. O espectro Raman característico dos nanotubos de carbono é apresentado na figura 4.8

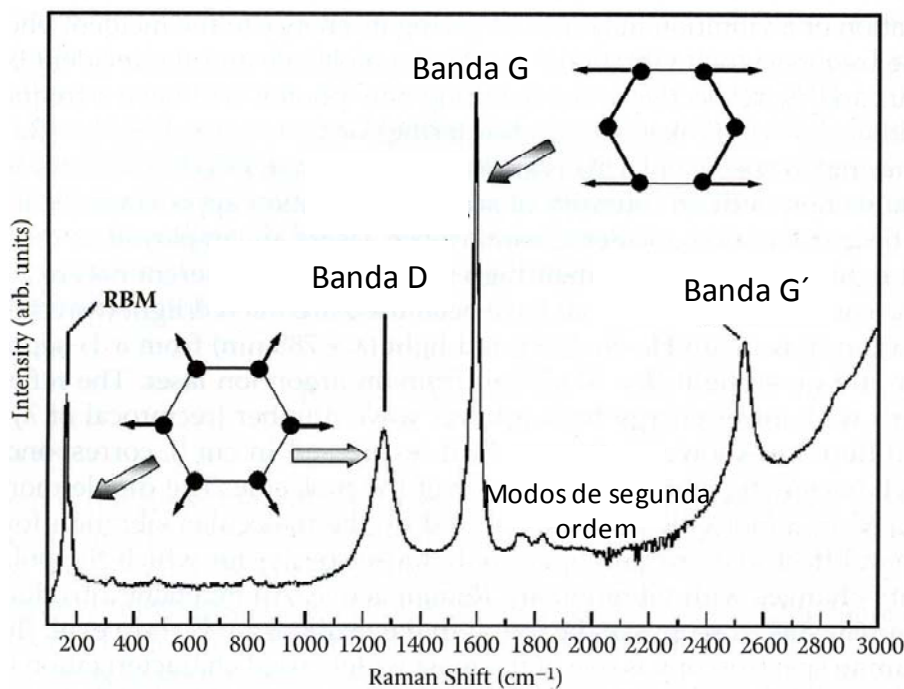


Figura 4.8. Esquema do espectro Raman para nanotubos de carbono [54].

O pico a 1575 cm^{-1} é chamado de banda G, o qual esta associado a vibrações dos átomos de carbono ao longo do eixo do nanotubo. Desordem e defeitos dos nanotubos (ligação sp^3) levam a um modo “radial breathing”, conhecido como banda D, a 1348 cm^{-1} . Um pico de segunda ordem da banda D é observado a 2691 cm^{-1} , chamado de banda G'. Em nanotubos de parede simples existe um

pico característico a 180 cm⁻¹, conhecido como RBM (“radial breathing mode”) onde pode se obter informação sobre os diâmetros dos CNTs.

4.3

Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

O XPS é uma técnica baseada no efeito fotoelétrico. Quando um fóton com alta energia (raios X ou ultravioleta) incide num átomo, a energia pode ser absorvida tendo como resultado a excitação do átomo e emissão de um elétron chamado de fotoelétron, descrito por:



A energia cinética do elétron emitido E_k é dada por:

$$E_k = E_i - E_b \quad (4.2)$$

Onde E_i e E_b são as energias da radiação incidente e a energia de ligação do elétron respectivamente. Medindo a energia dos fotoelétrons emitidos pode se determinar a energia de ligação dos elétrons, que depende do átomo do qual foi originado, dos seus vizinhos mais próximos e do seu estado de oxidação.

Experimentalmente, as amostras são colocadas em uma câmara a ultra alto vácuo e são irradiadas pelo feixe de raios X. Os fotoelétrons que são emitidos são separados pela sua energia cinética e capturados por um detector. Por comparação com tabelas padrão de energias de ligação, as respectivas conclusões podem ser tiradas das ligações entre os átomos. Como o efeito fotoelétrico é um fenômeno que ocorre na superfície, essa técnica é fundamental para analisar a composição química de superfícies.

Em nanocompósitos, tem sido utilizada para analisar a eficiência da oxidação dos CNTs no processo de funcionalização covalente [31], assim como para identificação de compostos intermetálicos na interface CNT – alumínio, formada durante o processamento [114].

4.4 Nanoidentação.

Nanoidentação (ou dureza instrumentada) é uma técnica sensível para determinar a dureza localizada de um material (H) e seu módulo de elasticidade (E) em escala nanométrica. Durante a indentação a carga e profundidade de penetração são medidas com alta precisão durante os estágios de aplicação de carga e descarga, gerando curvas correspondentes. A inclinação da curva de descarga na carga máxima aplicada é governada pelo módulo de elasticidade do material. Os equipamentos atuais tem sensibilidade para ter resolução de carga na ordem de 10^{-9} N (um nanoNewtons) e resolução de profundidade em nanômetros. Uma curva característica desse processo é mostrada na figura 4.9.

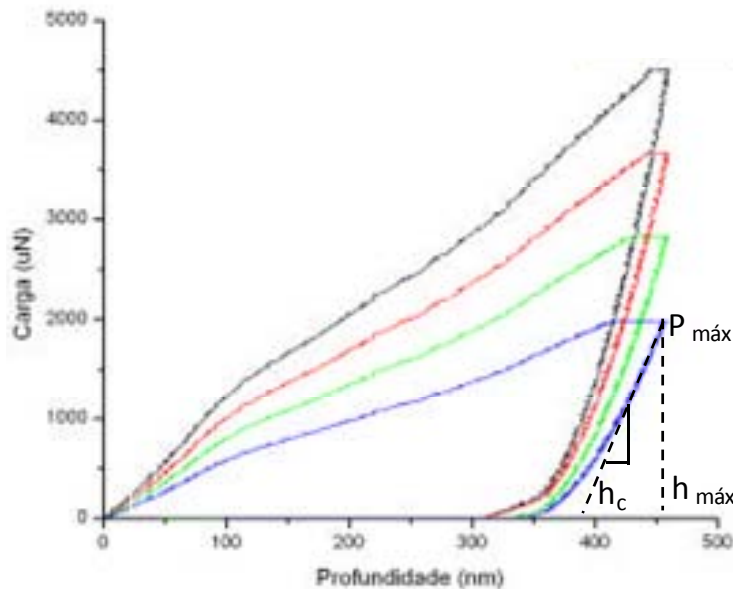


Figura 4.9. Curvas características do ensaio de nanoindentação, variando a profundidade de penetração [109].

Da figura 4.9, $P_{máx}$, é a máxima carga aplicada, $h_{máx}$ a máxima profundidade que atinge a ponta do nanoindentador, h_c a profundidade de contato, e S a rigidez do material, calculada pela inclinação da tangente na curva. A ponta geralmente usada para este tipo de teste é chamada Berkovich, a qual tem formato piramidal de três lados com ângulo de $65,3^\circ$. A dureza e o módulo de elasticidade são calculados pelo método proposto por Oliver e Phar [115] seguem as seguintes equações:

$$A = 24.5h_c^2 \quad (4.3)$$

Onde A é a área de contato e h_c a profundidade de contato na curva de descarga. A rigidez de contato inicial da ponta sem usar a carga $S = (dP/dh)$ é a inclinação da parte inicial da curva, a qual é dada por:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (4.4)$$

Onde E_r é o módulo de elasticidade reduzido, o qual leva em conta que para as medições é incluída a amostra e o indentador. O módulo de elasticidade real do material é calculado pela fórmula:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \quad (4.5)$$

Onde:

E_r : módulo de elasticidade reduzida (medido pelo nanoindentador)

E_i : módulo de elasticidade do diamante (indenter) = 1140GPa

E_s : módulo de elasticidade da amostra a medir

ν_i : razão de Poisson do diamante = 0,07

ν_s : razão de Poisson da amostra (Cobre = 0,33)

A dureza H é calculada por:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (4.6)$$

onde P é a força máxima de indentação e A é a área de contato projetada resultante da carga.

As medições usando nanoindentação tem sido de grande potencial em nanocompósitos de matriz metálica, uma vez que permitem obter informação de clusters de nanotubos ou de fases intermetálicas nas interfaces CNT-metal. Novas técnicas de nanoindentação de maior precisão em relação ao ponto da amostra onde vai ser realizado o teste tem sido desenvolvidas de forma *in situ* em microscópios eletrônicos SEM e TEM [116].