

ESTUDO DE NANOTUBOS DE CARBONO (MWNTs) UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN DISPERSIVA E FT-RAMAN

Anderson de Oliveira Lobo¹, **Érica Freire Antunes**², **Airton Abrahão Martin**³, **Evaldo José Corat**⁴

¹Bolsista CNPq - PIBIC - INPE/ Graduação Engenharia Biomédica, Av. Shishima Hifumi, 2911-São José dos Campos – SP - Brasil, Av. Shishima Hifumi, 2.911 – Urbanova, São José dos Campos – SP, Brasil, 12444-000. Fone: +55 3947 1165, anderson@univap.br

^{2,4}Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais – INPE/Laboratório Associado de Sensores e Materiais, Av. dos Astronautas, 1758 – Jd. da Granja, São José dos Campos – SP - Brasil, 12245-970. Fone: 55-12-3945-6579, ericafa@las.inpe.br, corat@las.inpe.br

³Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento – UNIVAP/ Coordenador do Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica – LEVB, Av. Shishima Hifumi, 2911-São José dos Campos – SP - Brasil, Av. Shishima Hifumi, 2.911 – Urbanova, São José dos Campos – SP, Brasil, 12444-000. Fone: +55 3947- 1165, amartin@univap.br

Palavras-chave: Nanotubos de carbono, MWNTs, reator de plasma de microondas, espectroscopia Raman.
Área do Conhecimento: III - Engenharias

Resumo - Os nanotubos de carbono têm sido estudados com grande interesse devido às suas incríveis propriedades físicas e à possibilidade de aplicações tecnológicas. Existem inúmeras técnicas para sintetizar nanotubos, sendo uma delas o reator de plasma de microondas. A espectroscopia Raman é uma ferramenta experimental muito útil no estudo das propriedades unidimensionais dos nanotubos de carbono. Este trabalho objetivou estudar os comportamento de nanotubos de carbono MWNTs, comparando-os a outros materiais grafiticos, utilizando a espectroscopia Raman dispersiva e por transformada de Fourier. Os nanotubos foram crescidos sobre substrato de quartzo, utilizando o reator de plasma de microondas. Foram utilizados três espectrômetros Raman (514.5, 785 e 1064 nm), onde estudou o comportamento das bandas D e G de primeira ordem. Os espectros apresentaram grande dispersão das bandas D e G, onde desta forma concluiu-se que o comportamento dos MWNTs é muito parecido com os de outros materiais grafiticos, não sendo possível diferenciá-lo utilizando somente a espectroscopia Raman.

Introdução

Nanotubos de carbono são nanoestruturas únicas com propriedades mecânicas e eletrônicas notáveis. Essas novas moléculas, identificadas pela primeira vez por Iijima em 1991, são as mais rígidas, flexíveis e resistentes a tensões que já foram produzidas. Além disso, podem ser simultaneamente os melhores possíveis condutores, tanto de calor como de eletricidade. Atualmente está bem estabelecido que esses tubos constituem sistemas modelos ideais para estudar física de uma dimensão e apresentam destacável potencial como elementos básicos para um conjunto de dispositivos em nanoescala. Os nanotubos são também ideais para estudar as relações entre estruturas atômicas unidimensionais bem definidas e respectivas propriedades eletrônicas. Através de microscopia de varredura por efeito túnel, por exemplo, tornou-se possível revelar as estruturas atômicas de espaço real de nanotubos de carbono de diferentes quiralidades. Além disso, tais estudos têm permitido exames de interessantes fenômenos quânticos associados a tubos de comprimentos finitos com aplicações

fundamentais em propriedades de transporte eletrônico em nanotubos. [1]

Os nanotubos de carbono, por vezes também designados por fios quânticos, podem ser de paredes múltiplas (MWNTs) ou de parede única (SWNTs). Os MWNTs consistem em uma série de cilindros concêntricos e fechados separados por 3.45 Å, o que é ligeiramente maior que o espaçamento intercamada de grafite. Isto deve-se ao fato do número de carbonos aumentar à medida que passamos de um cilindro para outro mais externo sendo, conseqüentemente, impossível manter um empilhamento perfeito, como na grafite. Nos SWNTs existe apenas um único tubo sem outras camadas de grafite que o envolvam. [2]

Muitas têm sido as técnicas usadas para sintetizar nanotubos. Todavia, as principais formas de síntese são: a técnica Kratschmer-Huffman de arco elétrico, a pirólise catalítica de gases e a ablação laser. A pirólise catalítica tem-se revelado essencial na síntese de nanotubos alinhados.

A espectroscopia Raman proporciona importantes informações sobre a estrutura de nanotubos. A frequência dos modos de Raman permitidos depende do diâmetro do tubo e do

ângulo quiral, sendo o número de modos independente do diâmetro. Os espectros Raman de nanotubos de carbono têm sido amplamente estudados durante os últimos anos devido às importantes informações que podem ser obtidas através deles, tais como diâmetro dos tubos e características de condução elétrica [3, 4]. No entanto, estes estudos são mais desenvolvidos para os SWNTs, devido à maior simplicidade de se desenvolver teoria quando há apenas uma folha de grafeno. Para os nanotubos de paredes múltiplas há uma certa dificuldade em se estudar o espectro devido à sua grande similaridade com os espectros de outros materiais grafiticos [5].

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento de nanotubos de carbono MWNTs, comparando-os a outros materiais grafiticos, utilizando a espectroscopia Raman dispersiva e por transformada de Fourier.

2. Materiais e Métodos

Preparação das amostras

Os nanotubos de múltiplas camadas (MWNTs) foram crescidos em um Reator de Plasma de Microondas (Figura 1) por um processo de duas etapas, as quais denominamos de **Pré-Tratamento** e **Deposição**. Utilizou-se, como substrato para o crescimento, silício revestido por uma fina camada de níquel (~5nm). Na etapa de Pré-Tratamento, o objetivo foi criar nano-ilhas de níquel, a partir das quais os nanotubos puderam ser nucleados. Antes de iniciar esse processo, misturou-se 90 sccm de H₂ + 10 sccm de N₂ a uma pressão de 20 Torr aquecendo o porta substrato utilizando uma resistência elétrica até atingir uma temperatura aproximada de 525°C. Na fase de pré-tratamento, com duração de 5 minutos, a potência do Gerador de Microondas foi mantida em 800W e a temperatura atingiu cerca de 700°C. A etapa de deposição teve duração de 2 minuto e, nela, 14 sccm de CH₄ foram adicionados como fonte de carbono, a 20 Torr de pressão, 800 W de potência e temperatura de 750°C. Pode-se observar na Figura 2, utilizando a Microscopia Eletrônica de Varredura, o alinhamento dos nanotubos de carbono obtidos.

As amostras de pó de grafite e fibra de carbono foram cedidas pelos alunos do DIMARE (Diamantes e Materiais Relacionados) Centro de

Tecnologias Especiais (CTE) do Laboratório Associado de Sensores (LAS).

Figura 1 – Esquema Reator de Plasma de Microondas do laboratório de Diamantes e Materiais Relacionados (LAS/INPE)

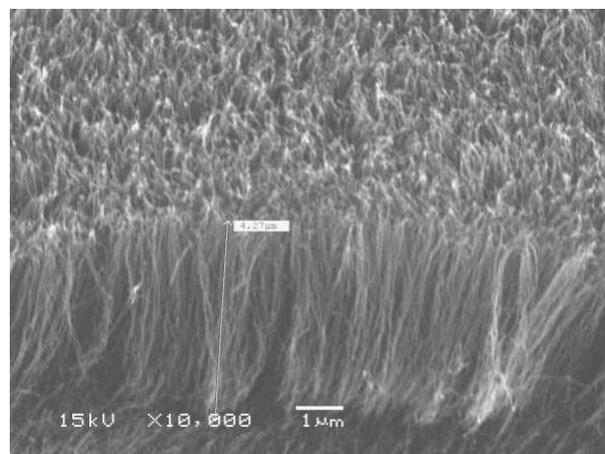


Figura 2 – Foto obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de nanotubos de carbono MWNTs.

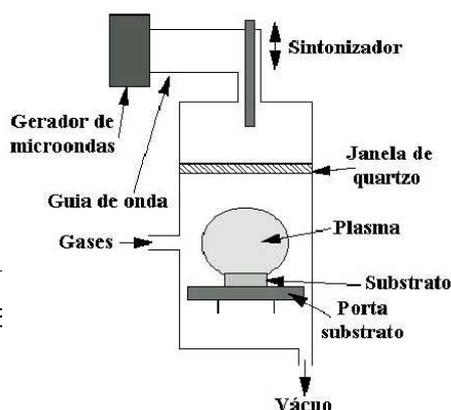
Instrumentação Raman

Sistema Raman Dispersivo no Visível 514.5 nm

O equipamento utilizado foi um sistema Micro-Raman Renishaw 2000, encontrado no Laboratório Associado de Sensores (LAS) do Centro de tecnologias Especiais (CTE) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Ajustou-se as grades para uma coleta estendida de 800 a 5000cm⁻¹. Foram feitas aquisições utilizando 3 acumulações em 30 segundo, totalizando 90 segundos de exposição por amostra.

Sistema Raman Dispersivo no infravermelho próximo 785 nm

O experimento foi realizado com o sistema de Espectroscopia Raman, montado em uma mesa ótica no Laboratório de Espectroscopia Biomolecular do IP&D (Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento) da Universidade do Vale do Paraíba. O diagrama de blocos do sistema Raman é mostrado na Figura 4. Utiliza-se um laser de Argônio de 5W (Spectra Physics Modelo 2017-514,5 nm) de potência bombeando um laser de estado sólido de Ti:Safira (Spectra Physics Modelo 3900S), sintonizado no comprimento de onda de 785 nm na região do infravermelho próximo. Para a coleta dos espectros ajustou-se



o nível de potência no laser de Argônio a 6 W, ajustou-se a potência de saída do laser de Ti:Safira a 55mW, obtendo 25mW de potência nas amostras. Os espectros foram coletados com 60 acumulações em 5 segundos, totalizando 300 segundos de exposição da amostra por espectro adquirido

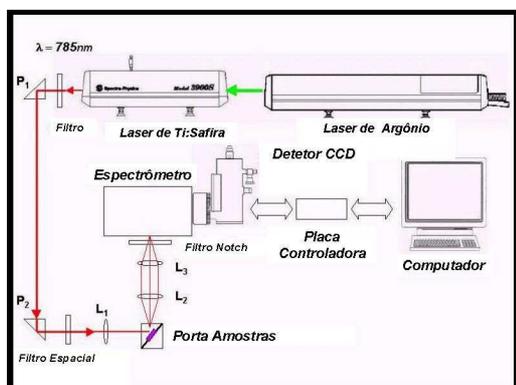


Figura 4– Diagrama de Blocos do funcionamento da Técnica Raman Dispersiva 785nm.

Sistema FT -Raman no Infravermelho 1064 nm

O equipamento utilizado foi o sistema FT-Raman (BRUKER RFS/100 S), encontrado no Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, no Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica. Ajustou-se a potência de saída do laser a 40 mW, obtendo 33 mW de potência na amostra. Foram feitos 2000 scans, com um tempo aproximado de 40 minutos. A resolução espectral foi fixada em 5 cm^{-1} .

Resultados

Para a demonstração dos resultados selecionou-se a região do espectro ($800\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$) referente aos picos de primeira ordem (banda D e G), identificando outras bandas e ombros expressados na região de interesse.

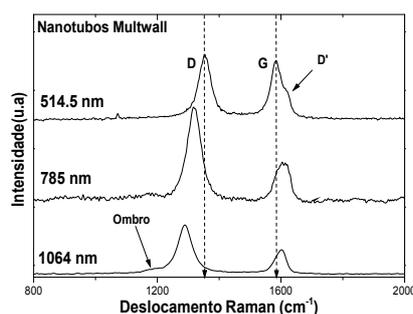


Figura 6 – Espectro nanotubos de carbono

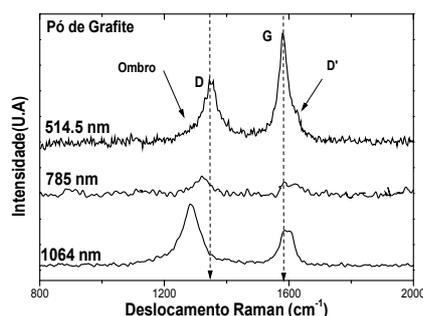


Figura 7 – Espectro de pó de grafite

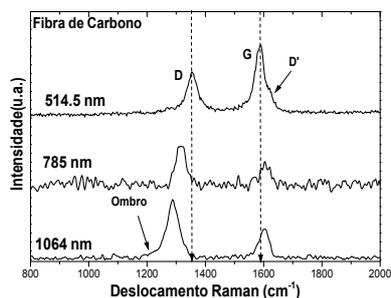


Figura 8 – Espectro de Fibra de Carbono

Nas Figuras 6, 7 e 8, estão demonstrados os espectros dos materiais estudados. O pico G (entre $1500 \text{ e } 1600 \text{ cm}^{-1}$), é atribuído às ligações de estiramento de todos os pares de átomos sp^2 tanto em anéis quanto em cadeias. O pico D (entre $1200 \text{ e } 1400 \text{ cm}^{-1}$) é devido aos modos de respiração dos átomos sp^3 nos anéis. A origem das linhas D' em materiais carbonosos tem sido atribuída como característica de desordem induzida devido ao efeito do tamanho finito de partículas ou distorção na rede. Em outras palavras, a intensidade relativa do pico D em relação ao G depende do tamanho do domínio planar do cristal de grafite. [6]

Discussões

Comparando, os espectros Raman de nanotubos de carbono com outros materiais

grafíticos (pó de grafite e fibra de carbono), todos apresentaram deslocamentos das bandas D e G.

Nos espectros obtidos, das amostras de pó de grafite (Figura 7), identificou-se um ombro, no espectro com excitação no Visível (514.5 nm), centralizado a 1279 cm^{-1} e na região de 1201 cm^{-1} no Infravermelho (1064 nm). Também apresentam a banda D', centralizada a 1627 cm^{-1} (figura 8), somente expressada no espectro do sistema excitado no Visível, já reportadas pelos autores ROBERTSON e FERRARI [6]. Vale ressaltar, que o sinal coletado no sistema Dispersivo no Infravermelho Próximo (785 nm) apresentou-se muito ruidoso, devido ao baixo espalhamento. Identificou-se um ombro nos três espectros de nanotubos de carbono (figura 6), centralizado na região de 1296 cm^{-1} para o sistema no Visível (514.5 nm), 1267 cm^{-1} no Infravermelho Próximo (785 nm) e 1207 cm^{-1} no Infravermelho (1064 nm), ainda em estudo. Identificou-se a formação de um pico na região de 1628 cm^{-1} no espectro excitado no Visível, referente à banda D', atribuída como característica de desordem induzida devido ao efeito do tamanho finito de partículas ou distorção na rede sendo sua origem já reportada. Para os espectros de Fibras de Carbono (figura 7), novamente observa-se um ombro no espectro, centralizado na região de 1224 cm^{-1} para o sistema no Infravermelho (1064 nm), podendo ser considerado ruído, já que o espectro se apresenta muito ruidoso. Também identificou a banda D' no espectro do sistema Visível (514.5 nm) centralizado a 1627 cm^{-1} .

Analisou-se as razões I_D/I_G (Figura 8), onde verificaram grandes dispersões, principalmente comparando os dados obtidos pelo sistema Visível (514.5 nm) e Infravermelho Próximo (785 nm). Para as amostras de nanotubos de carbono, a razão I_D/I_G apresentou-se um aumento de 90%. A maior discrepância da relação foi obtida pela amostra de fibra de carbono, onde registrou-se um aumento aproximado de 233%. Todas as amostras grafíticas apresentaram um comportamento bem parecido, sendo importante destacar a inversão das intensidades dos picos da fibra de carbono e do pó de grafite quando excitados na região do Infravermelho. O aumento da razão I_D/I_G com o aumento do comprimento de onda de excitação (Figura 8) implica que a eficiência de excitação para carbonos amorfos é diretamente proporcional ao comprimento de onda, expressado pelas inversões dos picos nos espectros obtidos (aumento da banda D).

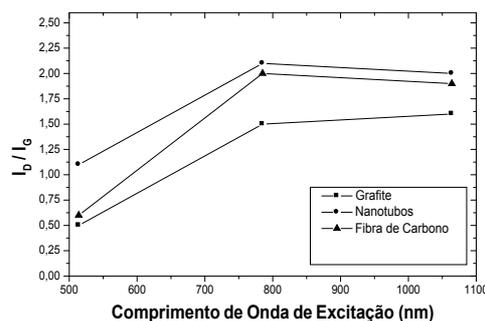


Figura 8 – Razão I_D/I_G dos espectros obtidos

Conclusão

Todos os espectros apresentaram dispersões das bandas D e G, tornando desta forma importante utilizar vários comprimentos de onda para estudar o comportamento de cada material. O comportamento dos nanotubos de carbono foi bem semelhante aos dos outros materiais grafíticos, não sendo possível desta forma diferenciá-lo de outros materiais grafíticos utilizando a espectroscopia Raman.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPESP pelo suporte financeiro e aos alunos do grupo DIMARE – LAS/INPE por fornecerem as amostras estudadas neste trabalho.

Referências

- [1] IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, pp354-356, 1991.
- [2] EBBESEN, T.W.; AJAYAN, P.M. Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes. *Nature*, pp.220-258, 1992.
- [3] TSANG, S.C.; CHEN, Y.K.; HARRIS, P.J.F.; GREEN, M.L.H. A Simple Chemical Method of Opening and Filling Carbon Nanotubes. *Nature* 1994, 372, 159.
- [4] DELMOTTE, J. P. S.; RUBIO, A. *Mechanical Properties of Carbon Nanotubes :a fiber digest for beginners*. *Carbon*, Vol.40,pp.1729 -1734, 2002.
- [5] LI, W. Z.; ZHANG, H.; WANG, C. Y.; ZHANG, Y. L.; XU, W. ; ZHU, K. and XIE, S. Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor. *Applied Physics Letters*, 70, 2684-2686, 1997.
- [6] FERRARI, A.C.;ROBERTSON,J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical Review B*, vol. 64, pp.075414-1.