
NANOFIBRAS DE CARBONO
VERTICALMENTE
ALINHADAS: ESTUDO DO
CRESCIMENTO POR
MICROSCOPIA ELETRÔNICA
DE TRANSMISSÃO

Daniel Bretas Roa

Daniel Bretas Roa

**NANOFIBRAS DE CARBONO
VERTICALMENTE ALINHADAS: ESTUDO
DO CRESCIMENTO POR MICROSCOPIA
ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO**

Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado do Instituto de Ciências
Exatas da Universidade Federal de
Minas Gerais, como requisito parcial
à obtenção do título de Mestre em
Ciências - Física.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Gribel
Lacerda

Belo Horizonte
Março de 2008

"Leia o livro."

Tim Maia

"Tudo sempre dá certo."

Daniel

Agradecimentos

Aos Meus pais e irmãos: Jorge, Ângela, Juan e Iara. Se sou o que sou, a culpa é deles. Obrigado!

A toda minha família, em especial à vovó Tita.

Profissionalmente e pessoalmente agradeço ao meu orientador Rodrigo, que não trato aqui como professor por considerá-lo antes de tudo um amigo.

À minha turma da graduação, mestrado, doutorado, de trabalho e ócio: Além, Ana Paula, André, Blanda, Caio, Camilla, Cheo, Clara, Diego, Érick, Eudes, Fred Dias, Fred Sacramento, Ingrid, Ivessauro, Jordana, Letícia, Léo Campos, Léo Gabriel, Léo Mesquita, Lucas, Luiz Orlando, Mário, Marquinhos, Paulinha, Papai Urso, Rafael Cheib, Sampaio, Wendell grande Moai. O pessoal só do ócio: André, Diego, Fábio, Lu, Lucas, Marcelo primo, Stéphano, Thiaguinho, família Morais, família Alvarenga, pessoal do bairro e os sumidos André e Gimenez.

Ao Prof. Rogério Paniago pela força ao final da dissertação e pelos trabalhos que ainda estão por vir.

Ao Prof. Maximiliano D. Martins e equipe do CDTN pela colaboração.

Ao pessoal do Laboratório de Nanomateriais, Laboratório de Microanálise da UFMG e ao pessoal do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em especial à equipe do Laboratório de Microscopia Eletrônica.

A todo o corpo docente, discente e técnico do Departamento de Física da UFMG. É muito bom trabalhar aqui graças a vocês.

Ao povo brasileiro, através das agências de fomento: CNPq, CAPES e FAPEMIG.

Acredito que todos sabem que gosto de cultivar amigos e, por sorte, tenho muitos. Espero que saibam e sintam o tanto que sou grato por tudo, às vezes pela simples convivência. Vocês são muito importantes para mim.

Resumo

O presente trabalho trata do estudo do crescimento de Nanofibras de Carbono - CNFs - verticalmente alinhadas crescidas por Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma - PECVD. Para tal, é necessário um estudo detalhado da partícula catalisadora e a utilização da Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM - é fundamental para este conhecimento. As principais técnicas analíticas associadas à TEM utilizadas foram: formação de Imagens por Campo Claro e Escuro; Difração de Elétrons de Área Seleccionada - SAD; Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução - HRTEM. Como técnicas auxiliares: Microscopia Eletrônica de Varredura - SEM; Espectroscopia Mössbauer; Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X - EDS. Um conjunto de séries de deposições otimizando os parâmetros do crescimento das CNFs utilizando *Ni* como catalisador é apresentado de forma a complementar a compreensão do crescimento. Foi possível caracterizar a estrutura cristalina da CNF como do tipo "esqueleto de peixe". A partícula proveniente de um filme catalisador de *Fe* é o foco das análises por TEM. Nos casos observados, a partícula tem fórmula química Fe_3C e estrutura cristalina do tipo ortorrômbica. Essa costuma ser constituída de um grande monocristal que parece obedecer uma orientação cristalográfica preferencial em relação à fibra. Há indícios de que a folha gráfitica surja em facetas particulares expostas pela partícula. A Espectroscopia Mössbauer ratifica a estrutura encontrada e mostra pequena quantidade de uma segunda fase de Ferro, Austenita - γ -*Fe*, que pode estar em partículas não encontradas por TEM. Por fim, o EDS mostra a composição química em vários pontos da partícula e alguns elementos, *Si* e *O*, parecem envolvê-la. As informações obtidas fornecem fatos que sugerem um possível mecanismo de crescimento apresentado ao final da dissertação.

Abstract

This work is about the growth of vertically aligned Carbon Nanofibers - CNFs - grown by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition - PECVD. Being so, a detailed study of catalyst particle is necessary and Transmission Electron Microscopy - TEM - is fundamental for this knowledge. Some analytical techniques associated to TEM were used: Bright and Dark Field Images; Selected Area Electron Diffraction - SAD; High Resolution Transmission Electron Microscopy - HRTEM. Additional techniques were also performed: Scanning Electron Microscopy - SEM; Mössbauer Spectroscopy; Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy - EDS. Series of depositions optimizing the parameters of CNFs growth using *Ni* as catalyst are presented for further understanding. It was possible to characterize the crystalline structure of CNF as herringbone type. Particles derived from a catalyst film of *Fe* is the focus of our analysis by TEM. The particles studied have chemical composition Fe_3C and orthorhombic crystal system. They usually consist on a single crystal obeying a orientation that it seems to have crystallographic relations with the fiber axis. There is evidence that the graphitic sheet arises in particular facets exposed by the particle. Mössbauer Spectroscopy ratifies the proposed structure and also shows a small amount of other Iron's phase, Austenite - γ -*Fe*, whose particles were not found on TEM. Finally, EDS showed the chemical composition in a few points of the particle and some elements, *Si* and *O*, seem to involve it. The information obtained provides facts suggesting a possible growth mechanism presented at the end of dissertation.

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros de uma deposição padrão	14
5.1	Parâmetros das deposições relativas às figuras 5.1(a), 5.1(b), 5.1(c) e 5.1(d)	69
5.2	Parâmetros das deposições relativas às figuras 5.2(a), 5.2(b), 5.2(c) e 5.2(d)	71
5.3	Parâmetros das deposições relativas às figuras 5.3(a), 5.3(b), 5.3(c) e 5.3(d)	72
5.4	Parâmetros das deposições relativas às figuras 5.4(a), 5.4(b), 5.4(c) e 5.4(d)	74
5.5	Parâmetros das deposições relativas às figuras 5.5(a), 5.5(b), 5.5(c) e 5.5(d)	75
5.6	Parâmetros das deposições relativas às figuras 5.6(a), 5.6(b), 5.6(c) e 5.6(d)	77
5.7	Parâmetros da deposição da amostra utilizando <i>Fe</i> como ca- talisador.	78
5.8	Tabela das medidas de distâncias e ângulos referentes aos pon- tos enumerados da figura 5.14.	89
5.9	Tabela das medidas de distâncias e ângulos referentes aos pon- tos enumerados da figura 5.15.	90

Lista de Figuras

2.1	A estrutura cristalina do (a) Diamante, (b) Grafite, (c) C_{60} : buckminsterfullerene e (d) nanotubo de Carbono de parede única. [13]	4
2.2	Micrografias de nanotubos de Carbonos em diferentes datas: (a) 1952, Radushkevich <i>et al</i> , (b) 1976, Oberlin <i>et al</i> e (c) 1991, Iijima. [12]	6
2.3	Modelos moleculares de SWCNTs exibindo diferentes quiralidades: (a) configuração armchair; (b) arranjo zigzag; (c) conformação quiral. (d) Folha de grafeno indexada. [13]	7
2.4	Uma definição esquemática de (a) CNT e (b) CNF. A estrutura em (b) lembra muito os MWCNTs chamados <i>herringbone</i> . [21]	9
2.5	Diagrama esquemático do sistema PECVD encontrado no Laboratório de Nanomateriais - UFMG.	12
2.6	Etapa pré-PECVD de substrato padrão: limpeza, deposição da barreira de difusão e do metal catalisador.	13
3.1	Rede de Bravais em duas dimensões.	18
3.2	(a) Base com as coordenadas de cada elemento. (b) Cristal formado pela repetição da base superposta à rede.	20
3.3	Representação esquemática de uma propriedade física de um cristal em uma dimensão. (a) Propriedade $f(x)$, (b) função rede, (c) $f(x)$ e função rede convoluídas.	21
3.4	Representação bidimensional da ação da função formato.	23
3.5	Função $f(x) = \sin \pi Ax / \pi x$	25

3.6	Plano com os seguintes interceptos: $x = 1$, $y = 2$ e $z = 3$	26
3.7	O ponto p é a projeção estereográfica do ponto P no disco diametral horizontal.	27
3.8	Monocristal cúbico centralizado na esfera com algumas projeções destacadas. Note como um grande círculo (com mesmo raio da esfera) é projetado no disco.	28
3.9	Projeção estereográfica da figura 3.8 vista de cima.	29
3.10	Espalhamento de um feixe de elétrons por um átomo.	30
3.11	Diagrama esquemático da interação de uma onda plana (linhas horizontais) com um centro espalhador. Os círculos representam frentes de ondas esféricas espalhadas em fase	33
3.12	Diagrama representando a diferença de caminho para ondas espalhadas por centros espalhadores separados de r	35
3.13	Diagrama esquemático da esfera de Ewald na rede recíproca em duas dimensões.	38
3.14	Efeito de lâmina fina. Somente alguns relrods em uma direção da rede recíproca perpendicular ao feixe incidente são representados. À direita temos o diagrama de vetores da equação 3.59.	40
3.15	Diagrama esquemático do cálculo da amplitude resultante em um ponto P com a aproximação da coluna.	43
4.1	(a) O perfil de intensidade do disco de Airy de duas fontes pontuais P_1 e P_2 define a resolução da lente. Em (b) os dois discos de Airy estão muito próximos e não podem ser distinguidos, mas em (c) estão separados tal que o máximo da imagem de P_1 se superpõe ao 1º mínimo de P_2 . Esta é a definição de resolução segundo o critério de Rayleigh.	50
4.2	Aberração esférica na lente provoca distorções nas frentes de ondas provenientes do objeto puntual P . O ponto tem como imagem um disco com raio mínimo no plano de confusão mínima e um disco maior em P' no plano imagem gaussiano. . .	51

-
- 4.3 Aberração cromática resulta em elétrons com variadas energias sendo focadas em diferentes planos. Elétrons provenientes da amostra sem perda de energia são menos convergidos do que aqueles que sofreram perda, desta forma um ponto tem como imagem um disco. 52
- 4.4 Diagrama esquemático representando astigmatismo. Note que feixes que passam por planos não paralelos tem distâncias focais distintas. 53
- 4.5 Diagrama esquemático de um TEM 56
- 4.6 Diagrama de feixes completo para um objeto finito, simetricamente posicionado no eixo óptico. Todos os feixes emergindo de um ponto no objeto (distância u da lente), que são reunidos pela lente, convergem em um ponto na imagem (distância v da lente). Todos os feixes paralelos são focalizados no plano focal (distância f da lente). 57
- 4.7 Os dois modos de operação básicos do TEM envolvem (A) projeção do padrão de difração na tela e (B) projeção da imagem do objeto na tela. Em cada caso a lente intermediária seleciona o plano focal ou plano imagem da lente objetiva como seu objeto. 58
- 4.8 Diagrama de raios mostrando formação de padrões de SAD. Apenas elétrons que atravessam a abertura virtual são permitidos para formação do padrão ou formação da imagem. Os elétrons restantes são barrados pelo diafragma SAD. 59
- 4.9 (a) Imagem antes de inserir a abertura no plano imagem da objetiva e (b) imagem após inserir a abertura. Note que a abertura está descentralizada. A barra de escala é de $500nm$ e a abertura em (b) é mediana. 60
- 4.10 À esquerda temos um exemplo de como vemos uma difração de área selecionada. À direita vemos duas possibilidades de posicionamento da abertura da objetiva: no alto temos um posicionamento para imagens BF e abaixo temos um posicionamento para imagens DF não centralizado. 61
-

4.11	Diagrama de raios mostrando posicionamento da abertura do plano focal para formação de imagens BF e DF. (a) Imagem BF é formada com o feixe direto, (b) imagem DF é formada com um feixe difratado e (c) imagem CDF é formada com o feixe incidente inclinado para que o feixe difratado se alinhe com o eixo óptico do microscópio.	62
4.12	Diagrama esquemático da relação entre o espaçamento R de pontos de difração e o comprimento de câmera L	64
5.1	Deposições com diferentes espessuras de SiO_2 : (a) $0nm$; (b) $10nm$; (c) $19nm$; (d) $33nm$. A deposição foi feita por <i>sputtering</i>	69
5.2	Deposições com diferentes espessuras de Ni : (a) $9nm$, (b) $11nm$, (c) $12nm$, (d) $19nm$. Os filmes de Ni foram depositados por evaporação.	70
5.3	Deposições com diferentes proporções no fluxo de Acetileno e Amônia: (a) $C_2H_2 : NH_3 = 10\%$, (b) $C_2H_2 : NH_3 = 20\%$, (c) $C_2H_2 : NH_3 = 30\%$, (d) $C_2H_2 : NH_3 = 40\%$	72
5.4	Deposições com diferentes temperaturas: (a) $300^\circ C$, (b) $450^\circ C$, (c) $750^\circ C$	73
5.5	Deposições com diferentes tensões aplicadas: (a) $0V$, (b) $-350V$, (c) $-560V$, (d) $-650V$	75
5.6	Deposições em diferentes tempos: (a) $5min$, (b) $30min$, (c) $45min$	76
5.7	Floresta de VACNF's	79
5.8	CNF's sobre <i>Lacey Carbon</i>	80
5.9	CNF isolado. A barra de escala corresponde a $500nm$	80
5.10	Imagem de campo claro. Regiões mais claras são regiões que espalham pouco os elétrons incidentes.	81
5.11	Imagem de campo escuro feita com dois feixes indexados como (002) do Grafite.	81
5.12	Detalhe ampliado de micrografia de HRTEM. No canto inferior esquerdo se encontra a micrografia com a parte ampliada em destaque e a indicação dos ângulos α e θ	83

5.13	Micrografia de HRTEM enfatizando um possível empacotamento orientado dos grafenos sobre a superfície da nanopartícula.	84
5.14	Difração de área selecionada somente da partícula. Note no diagrama como a abertura foi posicionada de forma que os elétrons que formaram o padrão de difração atravessaram majoritariamente a partícula.	88
5.15	Difração de área selecionada da partícula mais uma porção do corpo da CNF. Neste caso a abertura utilizada foi maior que a da figura 5.14.	90
5.16	Imagens de campo claro e campo escuro da partícula de Cementita ortorrômbica.	91
5.17	1ª análise por Espectroscopia Mössbauer do filme de CNF's usando <i>Fe</i> como catalisador	92
5.18	Micrografia de "Ilhas" formadas após o pré-tratamento térmico na presença de Amônia. Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura.	93
5.19	Análise do filme de <i>Fe</i> por Espectroscopia Mössbauer após o pré-tratamento térmico na presença de Amônia	94
5.20	2ª análise por Espectroscopia Mössbauer do filme de CNF's usando <i>Fe</i> como catalisador.	95
5.21	Imagem de campo claro da CNF utilizada na análise EDS. Em destaque estão as regiões onde foram feitas cada análise EDS.	96
5.22	EDS 1: Extremidade da CNF e da partícula.	97
5.23	EDS 2: Interior da partícula perto da extremidade.	97
5.24	EDS 3: Interior da partícula.	97
5.25	EDS 4: Interface lateral partícula/CNF.	97
5.26	EDS 5: Outra extremidade da partícula - "pescoço" da CNF.	97
6.1	Diagrama esquemático do crescimento das Nanofibras de Carbono por PECVD.	100

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Lista de Tabelas	vii
Lista de Figuras	ix
1 Introdução	1
2 Nanoestruturas de Carbono: o Estado da Arte	3
2.1 Carbono e suas várias facetas	3
2.2 Métodos de síntese de Carbono nanoestruturado	9
2.2.1 Ablação por laser	10
2.2.2 Descarga por arco	10
2.2.3 Deposição química na fase vapor	11
2.3 Nanotubos/Nanofibras de Carbono por PECVD	11
2.3.1 Estrutura de um sistema PECVD	12
2.3.2 Preparação do substrato	13
2.3.3 Crescimento de CNFs padrão	14
3 Cristalografia, Espalhamento e Difração	17
3.1 Cristalografia Estrutural	17
3.1.1 Cristais ideais	17
3.1.2 Cristais finitos	23

3.1.3	Representação de Miller e projeção estereográfica	25
3.2	Espalhamento	29
3.3	Difração	34
3.3.1	Considerações geométricas da difração	34
3.3.2	Amplitude de ondas difratadas	41
4	Microscopia Eletrônica de Transmissão	49
4.1	Aspectos básicos em TEM	49
4.1.1	Poder de resolução e defeitos de lentes	49
4.1.2	Estrutura do TEM	55
4.2	Formação de padrões de difração e técnicas de formação de imagens no TEM	59
4.2.1	Difração de área selecionada	59
4.2.2	Imagens de campo claro e campo escuro	61
4.3	Indexação de padrões de difração em TEM	63
5	Resultados e Discussões	67
5.1	Otimização do crescimento das CNFs por PECVD	67
5.2	Nanofibras de Carbono utilizando <i>Fe</i> como catalisador	77
5.2.1	Identificação da fase da nanopartícula catalisadora por difração de elétrons	85
5.3	Análises complementares	91
5.3.1	Espectroscopia Mössbauer	91
5.3.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	95
6	Conclusão	99
	Referências Bibliográficas	103

Capítulo 1

Introdução

A nanociência e a nanotecnologia já não são novidades no meio acadêmico. Em breve, não serão para toda a sociedade. O trabalho presente nesta dissertação foi motivado pela busca da compreensão do mecanismo pelo qual ocorre o crescimento das Nanofibras de Carbono e pela curiosidade em manipular uma poderosa ferramenta de análise de materiais muito conveniente para a pesquisa de base em nanomateriais: o Microscópio Eletrônico de Transmissão. De certa forma, é uma continuidade de um trabalho anterior em que foi implementada uma nova técnica de crescimento de Nanotubos/Nanofibras de Carbono no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG. Aproveitou-se o material resultante da técnica - Nanofibras de Carbono - para se especializar em microscopia.

A dissertação foi dividida em 6 capítulos.

O Capítulo 1 é a introdução aqui presente e mostra como a dissertação é organizada.

O capítulo 2 é uma breve abordagem histórica sobre os materiais nanoestruturados de carbono que levaram ao *boom* da nanociência e nanotecnologia. Inclui uma descrição das formas alotrópicas de carbono e suas propriedades, métodos de síntese mais comuns e o sistema de deposição *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* implementado no Laboratório de Nanomateriais.

No capítulo 3 temos algumas das teorias necessárias para o bom entendimento da análise de cristais por Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Objetivou-se ser didático com uma linha de raciocínio mais comum a livros especializados em microscopia e difração.

O capítulo 4 trata de alguns conceitos associados à microscopia, estrutura de um microscópio eletrônico e descrição de algumas técnicas analíticas possíveis com o instrumento.

O capítulo 5 contém a otimização do crescimento de Nanofibras de Carbono utilizando Níquel como catalisador, análise da partícula catalisadora por Microscopia Eletrônica de Transmissão (imagens de campo claro, campo escuro, Difração de Elétrons de Área selecionada - SAD - e Microscopia Eletrônica de Alta Resolução - HRTEM) e análises químicas/estruturais auxiliares (Espectroscopia Mössbauer e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X - EDS). A discussão dos resultados estão inseridas à medida que são apresentados.

Por fim, o capítulo 6 é a conclusão da dissertação.

Capítulo 2

Nanoestruturas de Carbono: o Estado da Arte

Desde a descoberta dos fulerenos^[1] e, posteriormente, dos nanotubos de Carbono^[2], a ciência ganhou um impulso gigantesco. O que foi visto desde então foi um grande esforço da comunidade científica como um todo para desenvolver o que hoje chamamos de **Nanociência** e **Nanotecnologia**. Em paralelo, houve um grande avanço nos equipamentos de análise durante os últimos vinte anos e estes novos materiais nanoestruturados, que são a grande promessa tecnológica do século XXI, podem agora ser explorados até um ponto jamais visto. Acredita-se que o impacto decorrente da nanocorrída científica na sociedade será imenso e ocorrerá num futuro mais próximo do que imaginamos.

2.1 Carbono e suas várias facetas

Na escola de base, aprendemos que o Carbono é o elemento da vida. Não é à toa. O Carbono, além de ser muito abundante, é provavelmente o elemento mais versátil da natureza e, desde que a ciência se entende como ciência, há uma demanda enorme para estudá-lo. Sua versatilidade é decorrente de sua capacidade de hibridização. Com quatro elétrons de valência, o Carbono pode apresentar seus orbitais ligantes de várias formas e fazer jus à fama de polivalente.

As formas mais conhecidas do Carbono sólido puro são Diamante e Grafite, porém, há uma vasta literatura científica a respeito de Carbono amorfo e suas outras formas alotrópicas nanoestruturadas, que têm sido intensamente estudadas nas últimas duas décadas. A variedade de compostos contendo Carbono é imensa, fornecendo vasto material de estudo para a chamada Química Orgânica.

No diamante, os átomos de Carbono estão hibridizados na forma sp^3 e todos os orbitais ligantes se apresentam idênticos. O resultado disso é uma estrutura muito rígida em que as ligações inter-Carbono são do tipo covalente, conhecida como ligação σ , com uma característica fortemente direcional. A rede formada em três dimensões é do tipo cúbica de face centrada (*Face Centered Cubic - FCC*). A distância das ligações Carbono-Carbono é $1,56\text{\AA}$ e a separação angular entre elas é de $109^{\circ}28'$. Ao analisar as propriedades eletrônicas do diamante, podemos classificá-lo como um isolante ou um semicondutor de banda proibida larga.

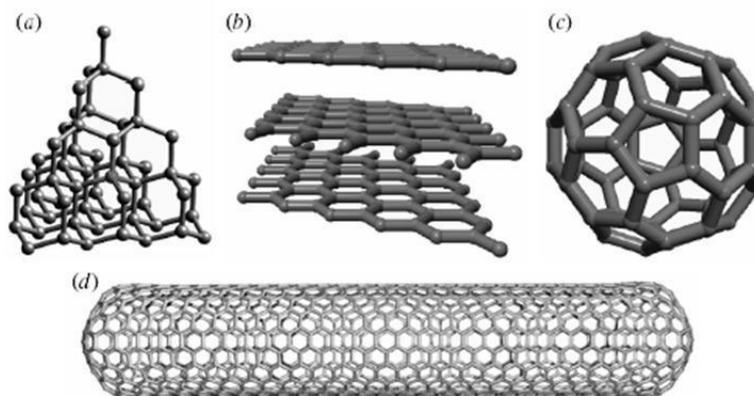


Figura 2.1: A estrutura cristalina do (a) Diamante, (b) Grafite, (c) C_{60} : buckminsterfullerene e (d) nanotubo de Carbono de parede única. [13]

O Grafite é a forma alotrópica do Carbono puro mais abundante. Nessa forma, a hibridização dos átomos de Carbono é do tipo sp^2 . Essa hibridização permite fazer três ligações do tipo covalente e uma quarta de caráter mais delocalizado. As ligações covalentes são do tipo σ como no diamante, porém com espaçamento de $1,42\text{\AA}$ e separação angular de 120° definindo um plano. A quarta ligação é conhecida como tipo π - trata-se do quarto orbital tipo p

não hibridizado - e ocorre no eixo normal ao plano das ligações covalentes. A estrutura gerada consiste em várias redes hexagonais sobrepostas. As redes são chamadas grafenos, muitas vezes referidas como folhas de grafeno, e a ligação entre elas é denominada *interação de van der Waals*. Essa interação é mais fraca que a covalente permitindo um espaçamento de $3,35\text{Å}$ e uma certa liberdade para os elétrons dos orbitais não hibridizados. Essa delocalização dos elétrons explica o fato do grafite conduzir eletricidade. O grafite é classificado como semi-metal.

Apesar da distância da ligação σ ser de $1,56\text{Å}$ no diamante e $1,42\text{Å}$ no grafite, o diamante é um material que macroscopicamente apresenta dureza efetivamente maior, pois somente possui ligações covalentes tornando a rede muito rígida em todas as direções. As ligações tipo π do grafite permitem fácil cisalhamento entre as folhas e proporciona-lhe maleabilidade. De qualquer forma é importante ressaltar que as ligações tipo σ do grafite são mais compactas, tornando o material muito resistente à tração e compressão na direção paralela aos planos dos grafenos. As diferentes hibridizações também explicam porque as propriedades eletrônicas de diamante e grafite são distintas.

Carbono amorfo é a estrutura formada quando temos um aglomerado sólido de Carbono sem que haja ordenamento de longo alcance. Em geral temos uma mistura de Carbonos hibridizados nas formas sp^2 e sp^3 e uma certa ordem de curto e médio alcance proporciona aos compostos amorfos de Carbono características semelhantes as fases diamante e grafite^[3]. Uma terceira hibridização do tipo sp , onde um orbital do tipo s se hibridiza com somente um orbital do tipo p , é mais recorrente em moléculas de hidrocarbonetos.

O admirável mundo nano

No intuito de entender os mecanismos pelos quais grandes cadeias de Carbono são formadas no espaço, Harold Walter Kroto *et al* descobriram em 1985 que aglomerados com sessenta Carbonos eram muito prováveis e, portanto, bastante estáveis^[1]. O experimento consistia na vaporização de grafite na presença de uma atmosfera de Hélio utilizando laser. Foi proposto que esse aglomerado, o C_{60} , seria um icosaedro truncado com Carbonos do

tipo sp^2 , um polígono de sessenta vértices e trinta e duas faces, dozes das quais pentagonais e vinte hexagonais tal qual uma bola de futebol. Um dos chutes mais certos da História*, pois cinco anos depois veio a confirmação experimental da estrutura proposta^[4] e a produção do então novo material em escala macroscópica juntamente com a síntese de cristais de fulerenos^[5]. O nome de batismo do novo material: *Buckminsterfullerene*, em homenagem ao arquiteto Richard Buckminster Fuller, que projetou domos geodésicos com topologia análogos a então recente forma de estruturação de carbono. A nome **fulereno** foi então designado para a nova classe de materiais constituídos de Carbono estruturado como polígonos similares ao C_{60} .

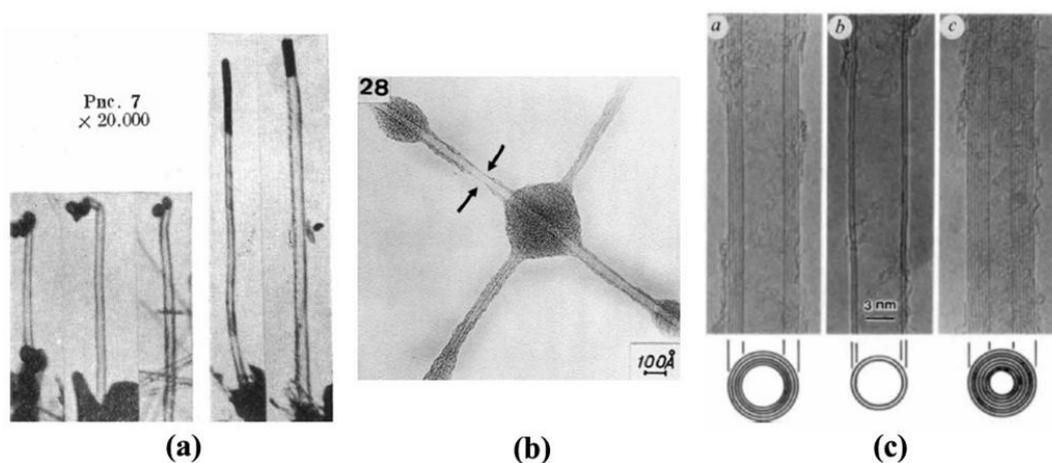


Figura 2.2: Micrografias de nanotubos de Carbonos em diferentes datas: (a) 1952, Radushkevich *et al*, (b) 1976, Oberlin *et al* e (c) 1991, Iijima. [12]

Em 1991 uma nova "descoberta" de impacto. Sumio Iijima, estimulado pela descoberta dos fulerenos, identifica os **nanotubos de Carbono**[†] (*Carbon Nanotubes - CNTs*) em amostras produzidas pela vaporização de grafite por descarga de arco[‡], num processo semelhante aos métodos de obtenção de fulerenos^[2]. Inicialmente foram identificados CNTs de algu-

*Prêmio Nobel[®] de Química de 1996 pela proposta da estrutura molecular do C_{60}

[†]Primeiramente Iijima os denominou "helical microtubules of graphitic carbon", porém, no mesmo ano a comunidade científica os chamava de "carbon nanotubes".

[‡]Os métodos para obtenção de nanoestruturas de Carbono serão descritos ainda neste capítulo.

mas camadas, os **nanotubos de Carbono de múltiplas paredes** (*Multi-Wall Carbon Nanotubes - MWCNTs*). Em 1993 S. Iijima e D. S. Bethune identificaram*, independentemente, **nanotubos de Carbono de parede única**^[6,7] (*Single-Wall Carbon Nanotubes - SWCNTs*). Vale ressaltar que apesar dos SWCNTs terem sido identificados pela primeira vez em 1993, provavelmente as primeiras imagens de CNTs não foram obtidas em 1991 por Iijima^[8-13], como pode ser visto na figura 2.2. De qualquer forma é inegável o valor dos trabalhos de S. Iijima, a primeira pessoa a identificar os nanotubos de Carbono como folhas de grafeno enroladas, para a explosão da pesquisa em nanociência.

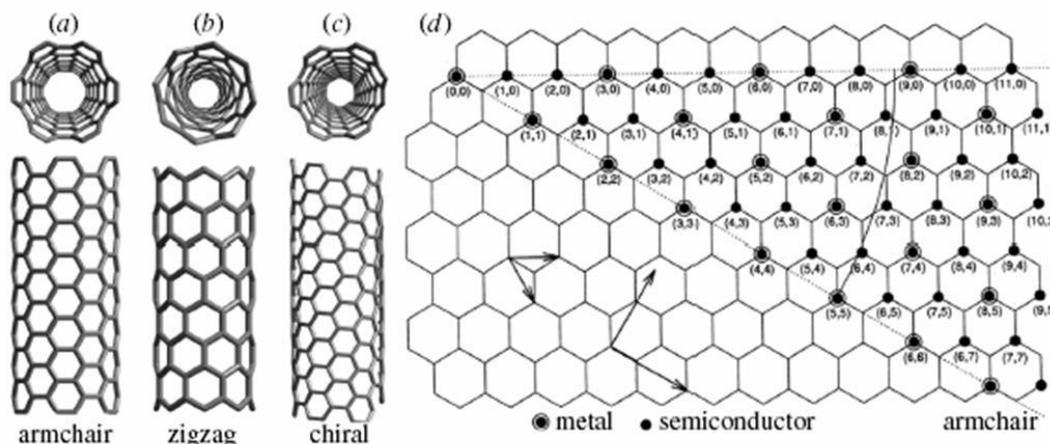


Figura 2.3: Modelos moleculares de SWCNTs exibindo diferentes quiralidades: (a) configuração armchair; (b) arranjo zigzag; (c) conformação quiral. (d) Folha de grafeno indexada. [13]

Os CNTs são constituídos de Carbonos sp^2 e, como um fulereno alongado, contêm pentágonos de átomos nas extremidades quando essa se apresenta fechada como na figura 2.1(d). Como já foi dito, CNTs são folhas de grafeno enroladas. O grafeno pode ser indexado com dois índices m e n conforme mostra a figura 2.3(d) e esses índices são usados para classificar a forma como

*Uma curiosidade: a identificação dos SWCNTs foram em datas tão próximas que os artigos estão na mesma publicação da revista *Nature* de 17 de junho de 1993 e inclusive estão em seqüência. A submissão do artigo de S. Iijima foi em 23 de abril, enquanto a do artigo de D. S. Bethune foi em 24 de maio do mesmo ano.

o SWCNT foi enrolado. Um SWCNT pode ser do tipo **quiral** ou **não quiral**. Os nanotubos não quirais podem ser do tipo "*armchair*" (quando $m = n$) e "*zig-zag*" (quando $n = 0$). Dentre os nanotubos quirais, temos os de caráter semicondutor e os de caráter metálico: os últimos somente ocorrem quando $m - n$ é um múltiplo de três, os restantes são semicondutores com a largura do *GAP* inversamente proporcional ao diâmetro do tubo^[14]. Como podemos ver, resultados surpreendentes que revelam uma versatilidade do Carbono muito maior do que se imaginava.

Os MWCNTs apresentam algumas propriedades mais parecidas com o grafite. Desde o famoso artigo de Iijima em 1991^[2], os experimentos indicam que MWCNTs são constituídos de folhas de grafeno concêntricas. Como no grafite, as interações entre as folhas são do tipo *van der Waals* e dessa forma, todos os MWCNTs podem conduzir carga, possuindo um caráter metálico. Há uma relaxação do espaçamento de folhas adjacentes em relação ao grafite, pois o valor medido é normalmente em torno de $3,4\text{Å}$ ^[15], havendo muita variação nessa medida. Esse valor aproxima-se mais do espaçamento entre os grafenos do **grafite turbostrático** ($3,44\text{Å}$ ^[15]), no qual não há correlação cristalográfica na direção normal às folhas e, dessa forma, MWCNTs constituem-se de vários SWCNTs com quiralidades a princípio distintas. De fato, relatos de correlação cristalográfica entre os tubos do MWCNTs são bastante incomuns^[16-18].

Se possuem alta qualidade cristalina, tanto SWCNTs quanto MWCNTs podem ter módulo de Young da ordem de *TPa*, comparável ou maior ao diamante^[19,20]. Quando enovelados ou com muitos defeitos na estrutura cristalina, possuem módulo de Young da ordem de poucos *GPa* até centenas de *GPa*, comparável a fibra de Carbono^[20]. Essa propriedade os torna extremamente atraentes como substitutos em compósitos de alta resistência mecânica.

As **Nanofibras de Carbono** (*Carbon Nanofibers - CNFs*) podem ser consideradas como pertencentes a uma terceira classe de Carbono nanoestruturado, além dos fulerenos e nanotubos. No entanto não se trata de uma estrutura bem definida. Muitas vezes são classificadas como MWCNTs com estrutura tipo bambu (*bamboo-like*), do tipo esqueleto de peixe (*herringbone*), ou tipo empilhamento de copos (*stacked-cup*). No entanto, tanto

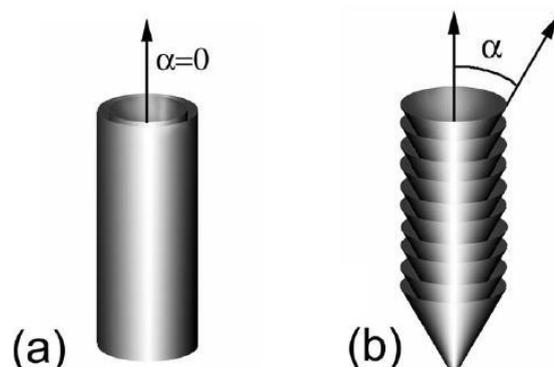


Figura 2.4: Uma definição esquemática de (a) CNT e (b) CNF. A estrutura em (b) lembra muito os MWCNTs chamados *herringbone*. [21]

nanotubos quanto nanofibras de Carbono são filamentos com uma das dimensões na faixa de $1 - 100nm$ baseados em Carbonos hibridizados do tipo sp^2 e, em alguns casos, é difícil classificar uma estrutura como MWCNT ou CNF. A grande diferença entre CNFs e MWCNTs é a desordem na estrutura cristalina ao longo do filamento. As CNFs não se apresentam como um conjunto de SWCNTs concêntricos como no desenho esquemático da figura 2.4 e possuem muitas ligações pendentes (*dangling bonds*) em sua superfície que possivelmente são preenchidas com hidrogênio. Essa classe de materiais, à primeira vista menos nobre, possui vasta aplicação, visto que possuem algumas vantagens estruturais e de síntese em relação aos MWCNTs: temperatura de deposição menor, maior controle de deposição, maior capacidade de funcionalização e decoração ^[21].

Podemos estabelecer uma espécie de graduação dos materiais de Carbono sp^2 que vão do fulereno até o grafite: fulerenos, SWCNTs, MWCNTs, CNFs, fibras de Carbono, Grafite.

2.2 Métodos de síntese de Carbono nanoestruturado

Nesta seção serão apresentados os principais métodos de síntese de materiais de Carbono nanoestruturado.

2.2.1 Ablação por laser

A técnica de produção de Carbono nanoestruturado utilizada no profético artigo de Sir Harry Kroto^[1] é a **ablação por laser** (*laser ablation*) e, com algumas variações, foi usada por T. Guo *et al* para sintetizar MWCNTs^[22] e SWCNTs^[23]. A técnica é baseada na irradiação de um alvo de grafite utilizando laser em um ambiente de temperatura e pressão controlada na presença de um gás inerte - em geral hélio ou argônio. Esse processo resulta numa fuligem que é carregada pelo gás injetado e coletada numa superfície resfriada do forno. A síntese de SWCNTs apresenta uma diferença: um composto de grafite e metais catalisadores é irradiado em detrimento de grafite puro.

A fuligem é composta de fulerenos e SWCNTs muito enovelados, podendo gerar até mesmo cristais bidimensionais com centenas de nanotubos^[24]. De acordo com as condições de síntese, podemos controlar a proporção entre CNTs e fulerenos produzida. Com esta técnica é possível a obtenção de CNTs de alta qualidade cristalina.

Apesar de ser possível um bom rendimento de síntese (~70% em massa) e um certo controle de quiralidade^[24], a produção em larga escala é proibitiva do ponto de vista financeiro devido à sofisticação do aparato experimental necessário.

2.2.2 Descarga por arco

O método de produção de Carbono nanoestruturado por **descarga por arco** (*arc discharge*) é o mais apropriado para implementação da síntese em larga escala de fulerenos^[25] e CNTs^[26-28], podendo fornecer miligramas de material em uma única deposição.

Numa atmosfera controlada, aplica-se uma diferença de potencial de algumas dezenas de volts entre dois eletrodos de grafite separados por alguns milímetros e é gerado um arco voltaico. Os eletrodos são continuamente vaporizados à medida que um motor de passo os mantém a uma distância constante. Um material semelhante a fuligem é depositado em toda a parte interna da câmara que geralmente apresenta a parede resfriada. O gás presente na deposição pode variar^[29], mas muitos trabalhos utilizam Hélio

em pressões sub-atmosféricas. Dependendo do local de onde foi retirada a fuligem, podem ser encontrados diferentes proporções de fulerenos e CNTs.

Assim como no método de ablação por laser, o diferencial da síntese de SWCNTs é a presença de metais catalisadores, que são inseridos na parte central de um dos eletrodos.

2.2.3 Deposição química na fase vapor

O método de **deposição química na fase vapor** (*Chemical Vapour Deposition - CVD*) é conhecido desde o final da década de 60^[30] e, ao longo dos últimos 30 anos, se tornou técnica chave na deposição de filmes finos na indústria de semicondutores. À partir de 1993^[31], o crescimento CNTs/CNFs por CVD mostrou-se o mais adequado para aplicações comerciais, principalmente em micro-eletrônica*, pois é o método que pode utilizar todo o aparato já existente na indústria de semicondutores. O método CVD possui muitas variações e está intimamente ligado aos processos de micro-fabricação.

De forma geral, o processo de crescimento de CNTs/CNFs por CVD baseia-se na dissociação de um hidrocarboneto sobre um substrato na presença de metais catalisadores. O metal catalisador pode ser previamente depositado sobre o substrato ou ser proveniente da pirólise de algum organometálico na forma gasosa. Os hidrocarbonetos utilizados como precursores podem variar bastante e algumas técnicas necessitam de um gás auxiliar reativo sendo que NH_3 ou H_2 são bastante comuns.

O enfoque desta dissertação é sobre CNFs crescidas por **deposição química na fase vapor assistida por plasma** (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition - PECVD*) primeiramente utilizado por Z. F. Ren^[32] et al. Esse método de deposição será descrito com mais detalhes na seção 2.3.

2.3 Nanotubos/Nanofibras de Carbono por PECVD

A engenharia de dispositivos eletrônicos utilizando materiais nanoestruturados tem se mostrado um grande desafio. Protótipos em nível de pesquisa são frequentemente reportados, porém é necessário que o crescimento de

*Nano-eletrônica?

CNTs/CNFs seja de forma satisfatoriamente controlada para que tanto a estrutura, o posicionamento e a orientação possam ser pré-definidos. O método PECVD é um forte candidato para o crescimento de CNTs/CNFs verticalmente alinhados.

2.3.1 Estrutura de um sistema PECVD

Um sistema PECVD consiste em uma câmara de ambiente controlado na qual temos um porta-substrato que pode ser aquecido e submetido a uma diferença de potencial em relação à carcaça da câmara. A figura 2.5 mostra um diagrama esquemático do sistema PECVD do nosso laboratório.

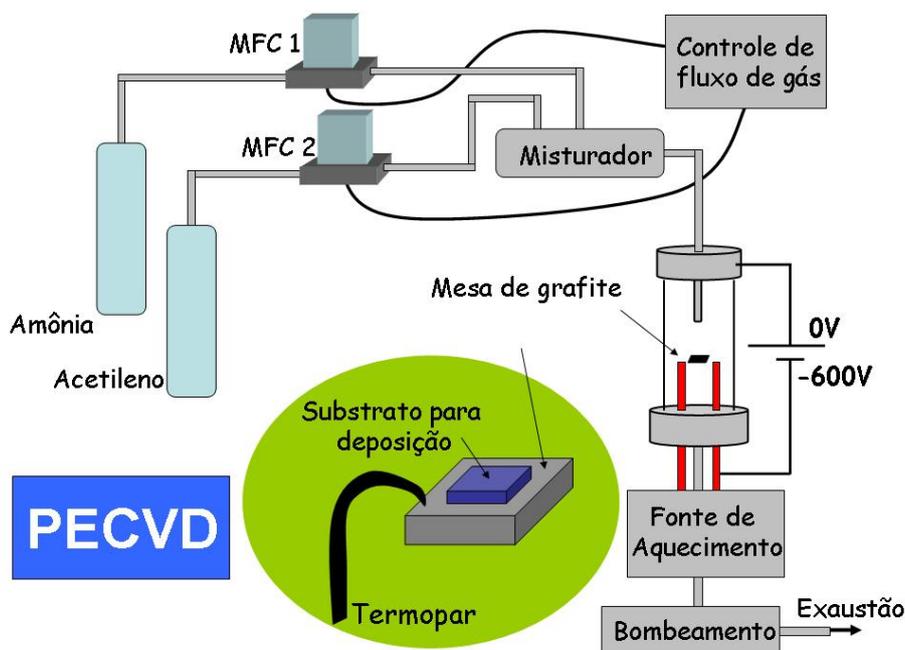


Figura 2.5: Diagrama esquemático do sistema PECVD encontrado no Laboratório de Nanomateriais - UFMG.

Em nosso sistema aplicamos uma diferença de potencial do tipo **corrente direta** (*Direct Current- DC*) entre a carcaça - anodo - e o porta substrato - catodo -, no entanto, em muitos sistemas se encontra tensão aplicada do tipo **corrente alternada** (*Alternating Current- AC*). O porta substrato - uma "mesa" de grafite - é o próprio elemento resistivo e a monitoração de sua

temperatura é feita por meio de um termopar. A fonte de aquecimento é um transformador variável de corrente alternada (variac). Os gases são injetados na câmara por um ducto aterrado e controlados por meio de **controladores de fluxo de massa** (Mass Flow Controllers - MFCs). A injeção dos gases ocorre cerca de 6cm acima da amostra. A pressão na câmara é controlada pela relação entre a taxa de entrada de gases através dos MFCs e pela taxa de exaustão dos gases através de um bombeamento mecânico.

2.3.2 Preparação do substrato

O crescimento de CNFs demanda a deposição de um filme de metal catalisador sobre o substrato escolhido, uma etapa pré-PECVD. A variedade de catalisadores utilizados é enorme, sendo os mais comuns *Ni*, *Fe* e *Co*. A princípio, é possível crescer CNTs/CNFs em qualquer superfície*. Se necessário, é depositado sobre o substrato base um filme de material que seja barreira de difusão para o metal catalisador. A barreira de difusão se faz necessária pois em muitos casos a temperatura de deposição é suficiente para que o metal catalisador difunda facilmente na estrutura do substrato base.

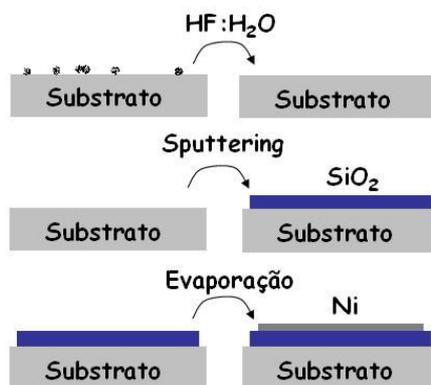


Figura 2.6: Etapa pré-PECVD de substrato padrão: limpeza, deposição da barreira de difusão e do metal catalisador.

*Em nosso laboratório já obtivemos resultados positivos de crescimento de CNFs por PECVD sobre um pedaço de pano constituído de fibras de Carbono.

Nosso substrato padrão é constituído de um substrato base de *Si*, barreira de difusão de *SiO₂* da ordem de *50nm* de espessura depositada por *sputtering* e um filme de *Ni* com espessura de cerca de *10nm* depositado por evaporação. O substrato base padrão é um pedaço de *Si* fortemente dopado - tipo *p* ou *n* - proveniente de amostras de bolachas (*wafers*) padrões encontradas em indústrias de semicondutores. Para se obter o controle da espessura de material necessária para barreira de difusão, o substrato base é submetido à agitação manual de alguns minutos em solução de *HF : H₂O = 1 : 9* para retirada de *SiO₂* nativo e eventuais sujeiras.

2.3.3 Crescimento de CNFs padrão

Depois de preparado, o substrato é posto sobre a mesa de grafite. A câmara é evacuada até uma pressão de base em torno de *50mTorr*. Em seguida, Amônia (*NH₃*) é injetada a fluxo constante na câmara e o porta-substrato é aquecido. Após a estabilização da pressão da câmara em atmosfera de Amônia e da temperatura no substrato, iniciamos o crescimento. Injeta-se Acetileno (*C₂H₂*) a fluxo constante aplicando a diferença de potencial entre o ducto - juntamente à carcaça da câmara - e o porta-substrato com conseqüente formação do plasma. Após alguns minutos temos o retorno à temperatura ambiente, com manutenção do fluxo de Amônia, simultâneo ao fim da tensão aplicada e injeção de Acetileno caracterizando o fim do crescimento.

Parâmetros	valores otimizados
<i>Espessura de SiO₂ (nm)</i>	~50
<i>Espessura de Ni (nm)</i>	~10
<i>Fluxo de NH₃ (sccm)</i>	<i>x</i>
<i>Fluxo de C₂H₂ (sccm)</i>	~ $\frac{1}{5}x$
<i>Temperatura (°C)</i>	~600
<i>Pressão (mTorr)</i>	~1000 – 5000
<i>Tensão aplicada (V)</i>	~500
<i>Tempo (min)</i>	5 – 40

Tabela 2.1: Parâmetros de uma deposição padrão

Foi realizado um estudo das variáveis envolvidas no crescimento de CNFs por PECVD de forma a elucidar um pouco o papel de cada parâmetro no mecanismo de crescimento que ainda é uma questão em aberto na literatura. Esse estudo juntamente com uma discussão a respeito do mecanismo de crescimento está presente no capítulo 5 e 6.

Capítulo 3

Cristalografia, Espalhamento e Difração

3.1 Cristalografia Estrutural

Cristais são conhecidos desde a antiguidade e a idéia de um cristal como um sólido de estrutura ordenada remete a essa mesma época, porém a descrição teórica e as técnicas experimentais, que alavancaram a pesquisa relativa a eles, só ocorreram a partir do final do século XIX.

3.1.1 Cristais ideais

Um sólido é classificado como **cristalino** ou **amorfo** de acordo com o grau de ordenamento de seus átomos em sua microestrutura. Os materiais cristalinos, por sua vez, são sub-divididos em **monocristais** e **policristais**.

Um material amorfo apresenta um ordenamento de curto e médio alcance, ou seja, poucos átomos vizinhos preservam o mesmo estado de ligação e orientação espacial dentro da rede que é, portanto, considerada desordenada.

Um monocristal é um sólido que apresenta um arranjo periódico ordenado de seus átomos e um policristal nada mais é que um conjunto de monocristais que comumente são chamados de grãos.

A cristalografia é o ramo da ciência dos materiais que procura descrever os cristais e um maneira didática de estudá-la é por meio de algumas definições.

Rede de Bravais: Rede infinita abstrata de pontos distribuídos no espaço de forma que todos os pontos são equivalentes entre si. Existem operações de simetria que levam um ponto a outro dentro de uma rede de Bravais em particular.

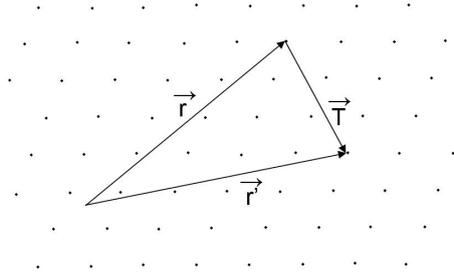


Figura 3.1: Rede de Bravais em duas dimensões.

Um ponto pode ser levado a outro por simetria de translação, isto é

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{T}, \quad (3.1)$$

no qual

$$\vec{T} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3. \quad (3.2)$$

O vetor \vec{T} é chamado **vetor de translação do cristal**. Os vetores \vec{a}_i são vetores linearmente independentes que conectam quaisquer dois pontos da rede tal que não haja um terceiro ponto localizado sobre o segmento de reta que os ligam. Estes vetores são denominados **vetores primitivos** e o paralelepípedo definido pelos três vetores é chamado **célula primitiva**. Os escalares u , v e w podem ser qualquer número inteiro. Dessa forma, \vec{T} é um vetor que liga quaisquer dois pontos da rede. É importante ressaltar que a escolha dos \vec{a}_i 's não é única, muito pelo contrário, temos infinitas escolhas não equivalentes e, portanto, temos também uma infinidade de células primitivas possíveis.

A cada célula primitiva temos associado um único ponto da rede. Esta célula preenche todo o espaço por repetição através de todas as operações de translação associadas a \vec{T} . Uma célula primitiva especial é construída da

seguinte maneira: traçam-se segmentos de retas ligando um ponto da rede a seus primeiros vizinhos; os planos normais a esses segmentos, posicionados na metade do mesmos, formam um poliedro que pode ser tomado como uma célula primitiva para essa rede. Essa é a chamada **célula de Wigner-Seitz**, que possui toda a simetria da rede associada. A célula de Wigner-Seitz é importante no estudo de estrutura de bandas no contexto de transporte de carga em sólidos.

É comum o uso de vetores não primitivos para descrever um cristal. As redes conhecidas como FCC (*Face Centered Cubic*) e BCC (*Base Centered Cubic*), por exemplo, são descritas por vetores de uma célula cúbica. A escolha de vetores não primitivos costuma apresentar vantagens na descrição de algumas estruturas cristalinas, apesar da necessidade de se utilizar uma base com um número maior de átomos. A célula definida pelos vetores escolhidos para descrever o cristal é chamada **célula unitária**, sejam os vetores primitivos ou não.

Uma rede de Bravais descrita por \vec{T} , pode ser representada por uma somatória de deltas de Dirac conhecida como função rede^[33]

$$L(\vec{r}) = \sum_{u,v,w=-\infty}^{+\infty} \delta(\vec{r} - \vec{T}). \quad (3.3)$$

Base (ou Motivo): Conjunto de elementos associado a cada ponto da rede de Bravais

A base é o elemento físico que se repete e, quando se trata de cristais, é um átomo ou um conjunto de átomos.

A posição de cada átomo j de uma base é dada por

$$\vec{r}_j = x_1 \vec{a}_1 + x_2 \vec{a}_2 + x_3 \vec{a}_3, \quad (3.4)$$

com x_j , y_j e z_j não necessariamente inteiros.

BASE + REDE = CRISTAL

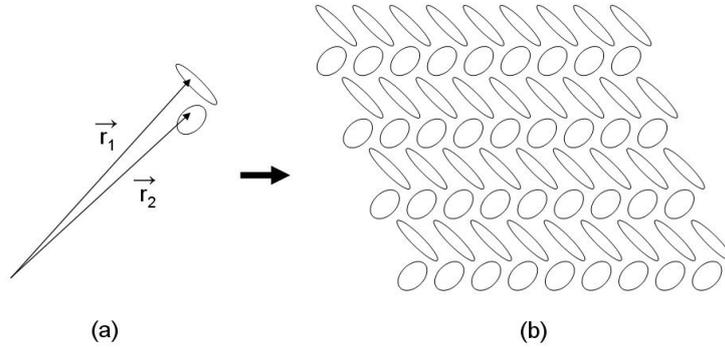


Figura 3.2: (a) Base com as coordenadas de cada elemento. (b) Cristal formado pela repetição da base superposta à rede.

Uma representação matemática adequada de uma propriedade física local que se repete ao longo do cristal* pode ser feita convoluindo a função que representa esta propriedade com a função rede

$$f_{\infty}(\vec{r}) = f(\vec{r}) * L(\vec{r}) = f(\vec{r}) * \sum_{u,v,w=-\infty}^{+\infty} \delta(\vec{r} - \vec{T}). \quad (3.5)$$

Essa representação não é única.

Uma outra forma de representação matemática de uma propriedade periódica pode ser feita expandindo a função que a representa em uma série de Fourier. A idéia de espaço recíproco surge neste ponto. Dissemos que a todo cristal estão associadas duas redes: a **rede direta (ou real)** e a **rede recíproca**. A rede direta é a rede de Bravais do cristal e a rede recíproca é uma rede abstrata de pontos - é também uma rede de Bravais - que está interligada com a rede direta de acordo com a expansão em série de Fourier da propriedade periódica.

Se a função $f_{\infty}(\vec{r})$ tem a periodicidade do cristal, então^[34]

$$f_{\infty}(\vec{r} + \vec{T}) = f_{\infty}(\vec{r}). \quad (3.6)$$

*A aproximação feita aqui leva em consideração o fato de muitas propriedades de cristais poderem ser consideradas apenas repetições das propriedades da base sem alterações significativas. Nesse exemplo temos uma propriedade escalar, porém, a idéia também é válida para propriedades vetoriais.

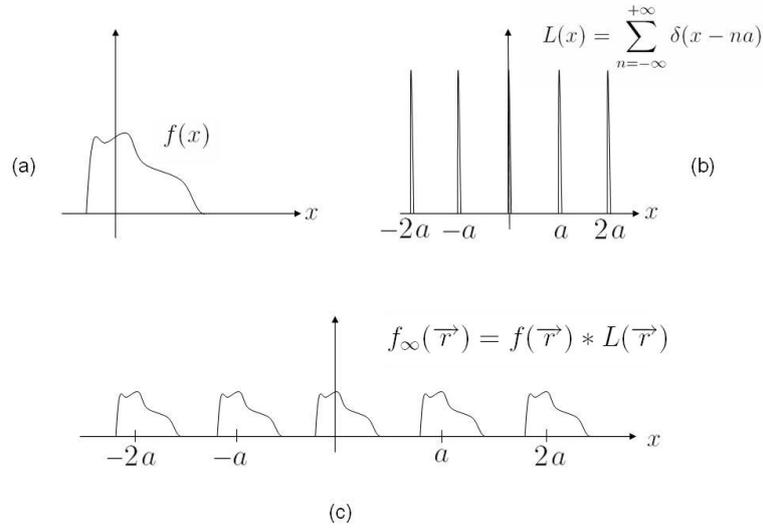


Figura 3.3: Representação esquemática de uma propriedade física de um cristal em uma dimensão. (a) Propriedade $f(x)$, (b) função rede, (c) $f(x)$ e função rede convoluídas.

Expandindo a função em uma série de Fourier

$$f_{\infty}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}, \quad (3.7)$$

em que \vec{G} é para a rede recíproca o análogo de \vec{T} para a rede direta e os $f_{\vec{G}}$ são os coeficientes de Fourier associados aos \vec{G} 's

$$f_{\vec{G}} = \frac{1}{V} \int f(\vec{r}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} dv. \quad (3.8)$$

A integral é realizada dentro do volume V da célula unitária.

Da mesma forma

$$f_{\infty}(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{T})}, \quad (3.9)$$

$$f(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}}. \quad (3.10)$$

Comparando as equações 3.6, 3.7 e 3.10 temos que

$$e^i \vec{G} \cdot \vec{T} = 1. \quad (3.11)$$

Isso nos leva aos vetores do espaço recíproco em termos dos \vec{a}_i 's*

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad (3.12)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi \vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad (3.13)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi \vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad (3.14)$$

Dessa forma temos

$$b_i \cdot a_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (3.15)$$

e

$$\vec{G} = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3 \quad (3.16)$$

com h , k e l inteiros.

O conjunto dos coeficientes $f_{\vec{G}}$ forma a "imagem" no espaço recíproco da função $f_{\infty}(\vec{r})$. Num formalismo mais rigoroso, usando propriedades de transformada de Fourier temos^[34]

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}\{f_{\infty}(\vec{r})\} &= \mathfrak{F}\{f(\vec{r}) * L(\vec{r})\} \\ &= \mathfrak{F}\{f(\vec{r})\} \mathfrak{F}\{L(\vec{r})\} \\ &= f_{\vec{G}} \hat{L}(\vec{q}), \end{aligned} \quad (3.17)$$

no qual

$$f_{\vec{G}} \hat{L}(\vec{q}) = \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} f_{\vec{G}} \delta(\vec{q} - \vec{G}). \quad (3.18)$$

Podemos identificar a imagem de $f_{\infty}(\vec{r})$ no espaço recíproco como sendo uma rede na qual temos pontos com "amplitudes" proporcionais a $f_{\vec{G}}$.

*Muitos autores deixam o fator 2π fora da definição dos vetores \vec{b}_i 's

3.1.2 Cristais finitos

Cristais finitos podem ser descritos matematicamente definindo a função formato $\Phi(\vec{r})$ ^[34]

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{dentro do cristal} \\ 0 & \text{fora do cristal.} \end{cases} \quad (3.19)$$

Qualquer propriedade física do cristal poderá ser descrita pela multiplicação da função formato $\Phi(\vec{r})$ pela função $f_\infty(\vec{r})$ (equação 3.5)

$$\begin{aligned} f_{cristal}(\vec{r}) &= f_\infty(\vec{r})\Phi(\vec{r}) \\ &= \left\{ f_\infty(\vec{r}) * \sum_{u,v,w=-\infty}^{+\infty} \delta(\vec{r} - \vec{T}) \right\} \Phi(\vec{r}). \end{aligned} \quad (3.20)$$

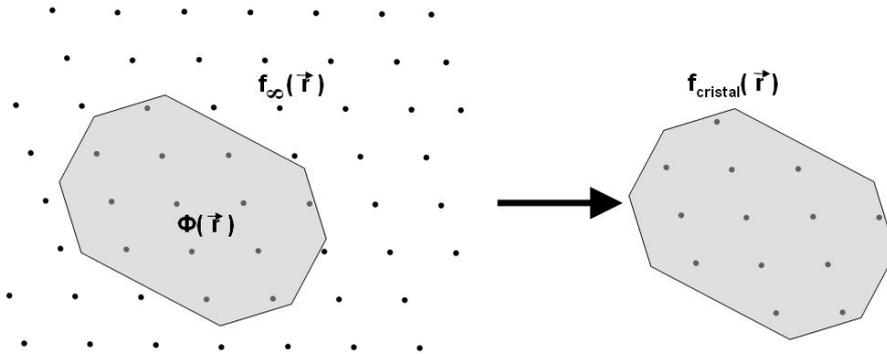


Figura 3.4: Representação bidimensional da ação da função formato.

Usando o mesmo formalismo do final da seção anterior, podemos descrever a imagem no espaço recíproco de uma propriedade física de um cristal finito

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}\{f_{cristal}(\vec{r})\} &= \mathfrak{F}\{f_\infty(\vec{r})\Phi(\vec{r})\} \\ &= \frac{1}{2\pi} \mathfrak{F}\{f_\infty(\vec{r})\} * \mathfrak{F}\{\Phi(\vec{r})\} \\ &= \frac{1}{2\pi} \left[\sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} f_{\vec{G}} \delta(\vec{q} - \vec{G}) \right] * D(\vec{q}). \end{aligned} \quad (3.21)$$

Repare que o fator $f_{\vec{G}}$ não é função de \vec{q} . A convolução de cada ponto da rede com a transformada de Fourier do formato do cristal fornece

$$\begin{aligned}\mathfrak{F}\{f_{\text{cristal}}(\vec{r})\} &= \frac{1}{2\pi} \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} f_{\vec{G}} \left[\delta(\vec{q} - \vec{G}) * D(\vec{q}) \right] \\ &= \frac{1}{2\pi} \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} f_{\vec{G}} D(\vec{q} - \vec{G}).\end{aligned}\tag{3.22}$$

A equação 3.22 mostra que, para um cristal finito, não teremos uma rede recíproca de pontos como anteriormente visto e sim uma rede de elementos de tamanho finito que dependem exclusivamente do formato do cristal. Em TEM, esses elementos são denominados **relrods** (*Reciprocal Lattice Rods*).

Para a análise de padrões de difração em TEM, o resultado da equação 3.22 é de suma importância, pois as amostras, em geral, têm uma das dimensões muito reduzida. É interessante nesse caso analisar a transformada de Fourier da função formato $\Phi(\vec{r})$ de uma amostra na forma de paralelepípedo de volume V com dimensões A_1 , A_2 e A_3 ^[34,35]

$$\begin{aligned}D(\vec{q}) &= \int_V \Phi(\vec{r}) e^{i\vec{r} \cdot \vec{q}} dv \\ &= \int_{-A_1/2}^{A_1/2} \int_{-A_2/2}^{A_2/2} \int_{-A_3/2}^{A_3/2} e^{i(xx^* + yy^* + zz^*)} dx dy dz \\ &= \frac{\sin(\pi A_1 x^*)}{\pi x^*} \frac{\sin(\pi A_2 y^*)}{\pi y^*} \frac{\sin(\pi A_3 z^*)}{\pi z^*}\end{aligned}\tag{3.23}$$

A equação 3.23, junto com a equação 3.22, mostra como o formato do cristal reflete em **todos** os relrods. Uma dimensão mais reduzida no cristal resultará em maior alongamento dos relrods na mesma direção e, quanto maior o cristal, mais sua rede recíproca se aproximará de uma rede de pontos. O gráfico da figura 3.5 mostra o comportamento em uma variável dos termos da função senoidal encontrada na equação 3.23.

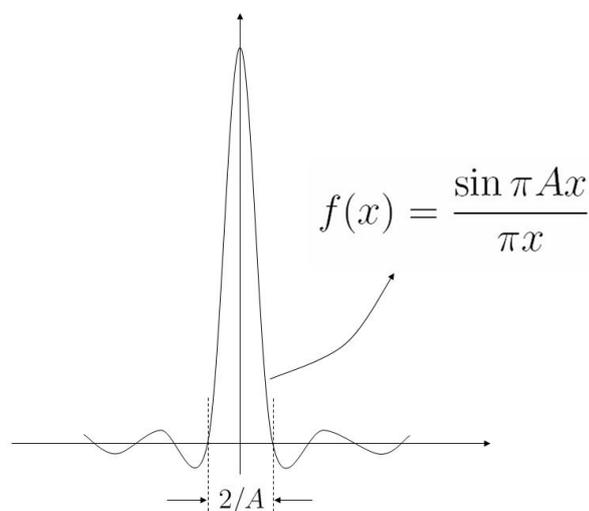


Figura 3.5: Função $f(x) = \sin \pi Ax / \pi x$

3.1.3 Representação de Miller e projeção estereográfica

Dada uma rede de Bravais, três pontos não colineares definem um plano da rede. Uma **família de planos** é o conjunto de planos paralelos espaçados de d , que juntos contêm todos os pontos da rede. Existe uma conexão entre planos da rede direta e os pontos da rede recíproca que é de fundamental importância para o bom entendimento da teoria da difração. De fato, para cada família de planos da rede direta existe um conjunto de vetores na rede recíproca normais a esta família. Uma maneira conveniente de indexar um plano é usando a **notação de Miller**.

Os **índices de Miller** de um plano da rede direta são as coordenadas do menor vetor da rede recíproca normal ao plano, considerando um conjunto específico de vetores primitivos da rede recíproca^[36]. Da mesma forma, um plano na rede recíproca é indexado de acordo com as coordenadas do menor vetor da rede direta normal ao plano.

Os índices de Miller têm uma interpretação geométrica: o intercepto do plano de uma rede com o eixos da mesma rede são inversamente proporcionais aos índices de Miller. Muitas vezes os índices de Miller de um plano são definidos como o conjunto de inteiros sem divisores em comum - exceto o

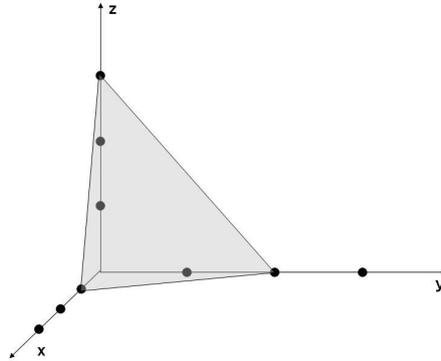


Figura 3.6: Plano com os seguintes interceptos: $x = 1$, $y = 2$ e $z = 3$.

número um -, inversamente proporcionais aos interceptos do plano com os eixos do cristal.

Um ponto deve ficar claro: a convenção de Miller para indexação de planos não especifica uma posição física para o mesmo. A definição a partir de um vetor normal apenas revela a orientação do plano em relação a um eixo de coordenadas.

A título de exemplo, considere a figura 3.6, na qual um plano intercepta os eixos x , y e z em 1, 2, e 3 respectivamente. Os índices de Miller (hkl) do plano destacado podem ser encontrados invertendo os valores dos interceptos e racionalizando-os sem que tenham divisores em comum

$$\begin{aligned}
 1, 2, 3 &\longrightarrow 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3} \\
 \Rightarrow &6 \times \left(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}\right) \\
 \Rightarrow &(6, 3, 2)
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

Os mesmos índices de Miller seriam encontrados se considerássemos um plano com interceptos em $x = n$, $y = 2n$ e $z = 3n$, com n podendo assumir qualquer valor real.

A notação adotada para indexar planos, e portanto direções na rede recíproca, é a utilização dos índices de Miller entre parêntesis sem separação por vírgulas: (hkl). Direções na rede direta, e conseqüentemente planos na rede recíproca, são denotadas similarmente entre colchetes: [uvw]. Se uma das coordenadas for negativa, escreve-se da seguinte forma: ($\bar{h}kl$) ou [$u\bar{v}\bar{w}$]. Usa-se chaves para especificar tanto uma família de planos da rede direta

(direções da rede recíproca), quanto todas as outras famílias que são equivalentes em virtude da simetria do cristal: $\{hkl\}$. Seguindo a mesma idéia, usa-se *brackets* para especificar direções na rede direta (planos na rede recíproca) equivalentes por simetria: $\langle uvw \rangle$. Vale ressaltar que apenas em simetrias cúbicas sempre existe a coincidência do plano $(h'k'l')$ ser perpendicular a direção $[h'k'l']$.

Uma maneira de descrever em duas dimensões a orientação no espaço de um cristal tridimensional é através da **projeção estereográfica**. Uma projeção estereográfica é a projeção de uma superfície esférica em um plano qualquer. Um exemplo de construção dessa projeção, utilizado em cristalografia, pode ser visualizado na figura 3.7, na qual uma determinada direção, que passa pela origem O , projeta um ponto P no hemisfério superior de uma esfera com centro posicionado na mesma origem. Uma projeção estereográfica do ponto P no plano do disco diametral horizontal pode ser feita traçando-se um diâmetro vertical para localizar os pólos norte - ponto N - e sul - ponto S - da esfera. O segmento de reta que liga os pontos S e P passa pelo ponto p do disco diametral. Diz-se que o ponto p é uma projeção estereográfica do ponto P .

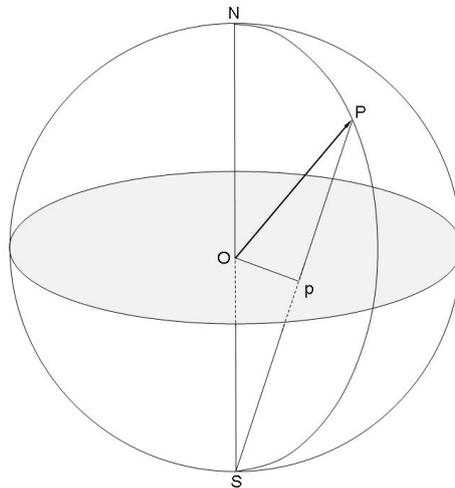


Figura 3.7: O ponto p é a projeção estereográfica do ponto P no disco diametral horizontal.

Para descrever um cristal usando a projeção estereográfica citada, deve-

mos posicioná-lo de forma que um dos pontos de sua rede de Bravais seja a origem O . Dessa forma as direções $[uvw]$ projetarão pontos no hemisfério superior e inferior da esfera. Todos os pontos do hemisfério superior são projetados no disco diametral conforme foi descrito e temos em mãos um mapa bidimensional da orientação do cristal. Ao girarmos o cristal, mudamos a posição dos pontos na projeção estereográfica. Na figura 3.8 temos um monocristal de simetria cúbica orientado de forma que a direção $[001]$ projete um ponto no pólo norte e conseqüentemente um ponto no centro da projeção estereográfica. A figura 3.9 mostra a projeção estereográfica das direções de índice menor ou igual a um do cristal da figura 3.8.

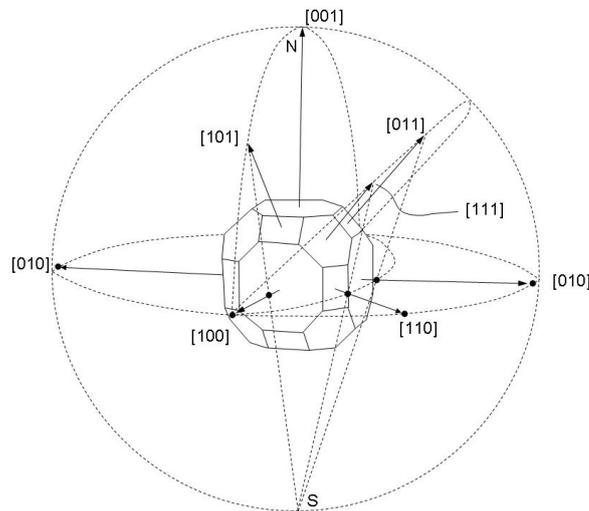


Figura 3.8: Monocristal cúbico centralizado na esfera com algumas projeções destacadas. Note como um grande círculo (com mesmo raio da esfera) é projetado no disco.

Ao realizar experimentos de difração, é importante conhecer a orientação do cristal no espaço. Em se tratando de difração de elétrons de monocristais, podemos simular qualquer padrão de difração de feixes monocromáticos incidindo numa direção particular do cristal. Verificando o padrão de difração para uma certa orientação e usando a projeção estereográfica como um mapa, é possível - com aparato experimental adequado - reorientar o cristal em relação ao feixe de qualquer forma. A projeção estereográfica se mostra extremamente útil para orientar monocristais em relação ao feixe incidente e

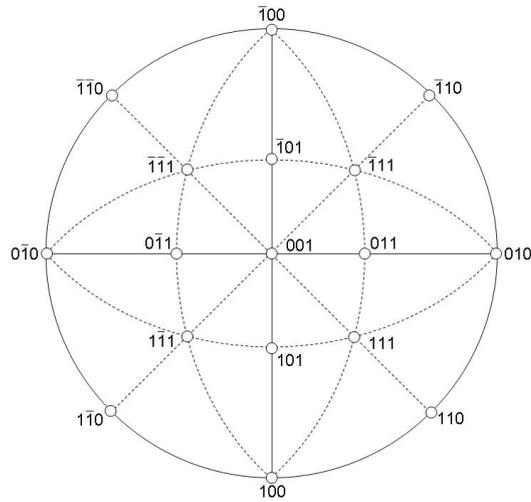


Figura 3.9: Projeção estereográfica da figura 3.8 vista de cima.

possibilita, por exemplo, estabelecer relações de orientação entre diferentes grãos numa amostra.

3.2 Espalhamento

As técnicas de análise de materiais sempre envolvem a interação entre dois entes. Frequentemente trataremos da interação elétron-matéria e um bom entendimento de uma técnica analítica que envolva partículas/ondas requer o conhecimento do conceito de espalhamento.

Espalhamento pode ser tratado do ponto de vista de partícula, como também do ponto de vista ondulatório. Usaremos ambos os tratamentos para fazer uma conexão posterior com intensidades de feixes difratados.

Em uma aproximação simples^[35], considere um elétron sendo lançado nas proximidades de um átomo. A chance deste elétron sofrer alguma interação com o átomo é determinada pela **seção de choque de espalhamento** σ . Podemos definir a seção de choque de espalhamento em termos do raio efetivo do centro espalhador r

$$\sigma = \pi r^2, \quad (3.25)$$

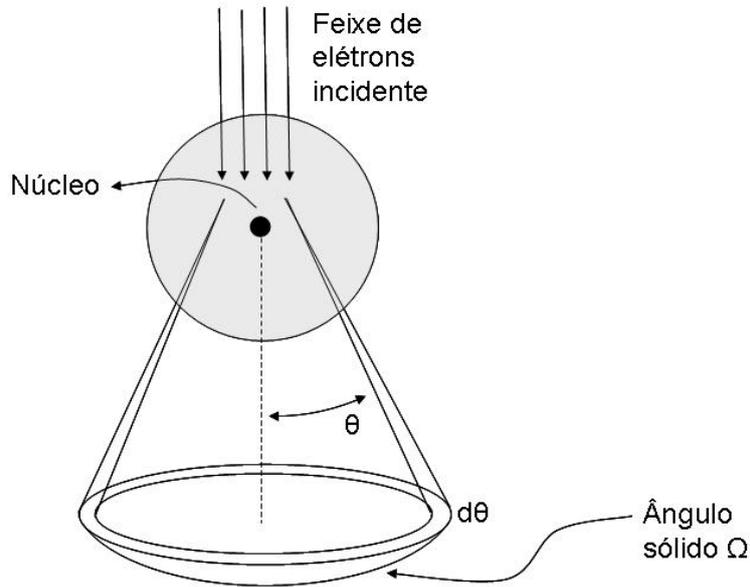


Figura 3.10: Espalhamento de um feixe de elétrons por um átomo.

no qual r possui diferentes valores para cada processo de espalhamento que podem ser didaticamente separados em dois: elásticos* e inelásticos. Os processos elásticos são os de interesse quando se trata do fenômeno da difração.

Para o caso de espalhamento elástico de elétrons, temos dois mecanismos de espalhamento nos quais o elétron pode ser espalhado pela nuvem eletrônica ou pelo núcleo. Num modelo tipo bola de bilhar, cada processo pode ser caracterizado pelos raios efetivos da nuvem eletrônica e do núcleo^[35]

$$r_{\text{el\u00e9tron}} = \frac{e}{V\theta}, \quad (3.26)$$

$$r_{\text{n\u00facleo}} = \frac{Ze}{V\theta}, \quad (3.27)$$

em que V é o potencial de aceleração do elétron incidente de carga e^\dagger , que é espalhado por ângulos maiores que θ por um átomo de número atômico Z . Quanto maior o potencial do elétron e maior o ângulo de espalhamento, menor a chance dele ser espalhado.

*Estas interações podem não ser verdadeiramente elásticas

[†]Note que a carga e deve ser dada em **esu** ($esu = \sqrt{g \cdot cm^3/s^2}$) para que a equação seja dimensionalmente correta

Considerando apenas interações elásticas, a seção de choque de espalhamento σ pode ser escrita como

$$\sigma = \sigma_{el\acute{e}tron} + \sigma_{n\acute{u}cleo} \quad (3.28)$$

Note que a seção de choque de espalhamento tem unidade de área, porém não representa uma área física. Quando σ é dividida pela área do átomo, representa a probabilidade de um espalhamento ocorrer. Quanto maior a seção de choque, maior a chance de ocorrer espalhamento.

Se considerarmos uma amostra monoatômica com N átomos por unidade de volume, podemos definir a **seção de choque total** Q_T para espalhamento nesta amostra como

$$Q_T = N\sigma_T = \frac{N_0\sigma_T\rho}{A}, \quad (3.29)$$

em que σ_T é a soma de todas as seções de choque envolvidas, N_0 é o número de Avogadro e A é o peso atômico dos átomos da amostra de densidade ρ . A seção de choque total tem unidade de inverso de distância e, portanto, se tivermos uma amostra de espessura t , a probabilidade de espalhamento $P(t)$ por essa amostra será

$$P(t) = Q_T t = \frac{N_0\sigma_T\rho t}{A}. \quad (3.30)$$

O efeito de dobrar a densidade ou dobrar a espessura do material, dobra a probabilidade de ocorrer espalhamento.

Com a seção de choque total podemos definir o **livre caminho médio** λ_*

$$\lambda_* = \frac{1}{Q_T} = \frac{A}{N_0\sigma_T\rho}. \quad (3.31)$$

O livre caminho médio para um elétron é uma distância típica que esse atravessa um material sem sofrer espalhamento. Valores típicos de λ_* para elétrons acelerados por centenas de volts são da ordem de dezenas de nanômetros e por esse motivo as amostras utilizadas em TEM devem ter espessuras da mesma ordem de tamanho. A espessura do material dividido pelo livre caminho médio t/λ_* fornece a probabilidade de espalhamento assim como $Q_T t$.

Um outro conceito é definido quando se trata de espalhamento: a **seção de choque diferencial** $d\sigma/d\Omega$. É um termo importante pois descreve a distribuição angular de espalhamento de um átomo, que é fisicamente mensurável. Na figura 3.10 podemos considerar elétrons espalhados de um ângulo θ num ângulo sólido Ω . A relação geométrica entre θ e Ω é

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos \theta). \quad (3.32)$$

Conseqüentemente

$$d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta. \quad (3.33)$$

A seção de choque diferencial é portanto

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2\pi \sin \theta} \frac{d\sigma}{d\theta}. \quad (3.34)$$

Usando a seção de choque diferencial podemos estabelecer o comportamento funcional de σ em relação a θ

$$\sigma_\theta = \int_\theta^\pi d\sigma = 2\pi \int_\theta^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \theta d\theta \quad (3.35)$$

Calculando a integral da equação 3.35 verificamos que σ decresce com o aumento de θ . O cálculo da integral com os limites 0 e π juntamente com a densidade do material fornecem a seção de choque total do material e, por conseqüência, o livre caminho médio do mesmo.

Todos os argumentos até agora pressupõem espalhamento de partículas. A seção de choque exata não pode ser encontrada dessa maneira pois ignora a natureza ondulatória do espalhamento. O aspecto ondulatório que vem à tona fazendo conexão com os conceitos abordados é o **fator de espalhamento atômico** $f(\theta)$, também chamado **fator de forma atômico** ou simplesmente **fator de forma**.

O fator de forma $f(\theta)$ é a amplitude da onda espalhada de um átomo isolado e $|f(\theta)|^2$ é proporcional a intensidade. Está relacionado à seção de choque diferencial da seguinte maneira

$$|f(\theta)|^2 = \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}. \quad (3.36)$$

O fator de forma descreve melhor espalhamento de baixo ângulo que o modelo de partículas*.

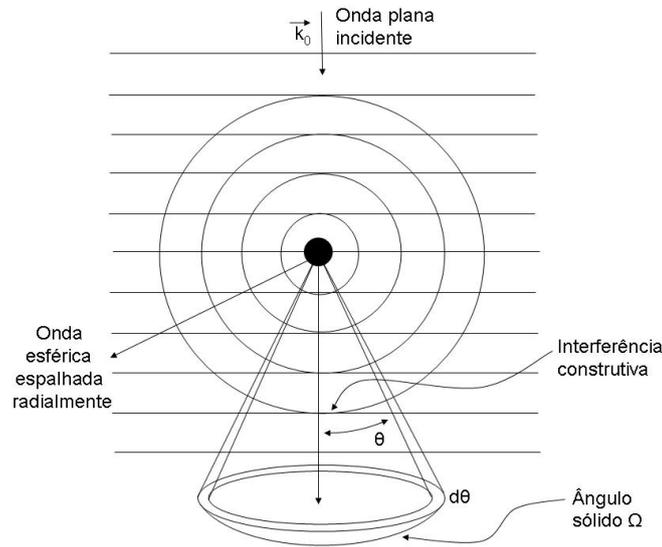


Figura 3.11: Diagrama esquemático da interação de uma onda plana (linhas horizontais) com um centro espalhador. Os círculos representam frentes de ondas esféricas espalhadas em fase

A origem do fator de forma pode ser entendida com o modelo simplificado da figura 3.11, que mostra uma onda incidente de vetor de onda \vec{k}_0 sendo espalhada por um ponto. A amplitude da onda incidente pode ser assim descrita

$$\psi = \psi_0 e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}}, \quad (3.37)$$

em que ψ_0 é a amplitude da onda antes do espalhamento, $k_0 = 2\pi/\lambda$ é o módulo do vetor de onda - λ é o comprimento de onda - e \vec{r} é o vetor posição a partir do centro espalhador. O termo $\vec{k} \cdot \vec{r}$ é a fase da onda em relação ao plano horizontal onde se localiza o centro espalhador.

*Modelo de espalhamento de Rutherford

Quando a onda incidente é espalhada pelo ponto, uma onda esférica é criada com amplitude ψ'

$$\psi' = \psi_0 f(\theta) \frac{e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}}}{r}, \quad (3.38)$$

na qual \vec{k} é o vetor de onda espalhado e $f(\theta)$ é o fator de forma que mostra o poder espalhador do ponto na direção de ângulo θ com eixo vertical. Após uma distância r a onda esférica espalhada terá uma fase $\vec{k} \cdot \vec{r}$ e, se o espalhamento for elástico, teremos $k = k_0$.

3.3 Difração

3.3.1 Considerações geométricas da difração

O fenômeno da difração por um cristal pode ser tratado matematicamente, do ponto de vista geométrico, de uma maneira elegante de acordo com a formulação de Max Theodore Felix von Laue (1879-1960)*.

Na figura 3.12 temos dois centros espalhadores da mesma natureza O e O' separados de uma distância r . Consideramos ondas incidentes com vetor de onda \vec{k}_0 e ondas espalhadas com vetor de onda \vec{k} . A diferença de caminho óptico entre as ondas espalhadas por O em relação as ondas espalhadas por O' é $\delta = \varepsilon + \varepsilon'$. Essa análise tem algumas considerações primordiais:

1. As ondas incidentes são provenientes de fontes muito distantes dos centros espalhadores;
2. A interferência das ondas espalhadas é analisada igualmente em regiões distantes dos centros espalhadores;
3. O espalhamento é elástico, isto é, não há perda de energia;

A duas primeiras considerações implicam na condição de **difração de Fraunhofer**, em que consideramos ondas planas interagindo com o objeto

*Prêmio Nobel[®] de Física de 1914 pela descoberta da difração de raios-X por cristais.

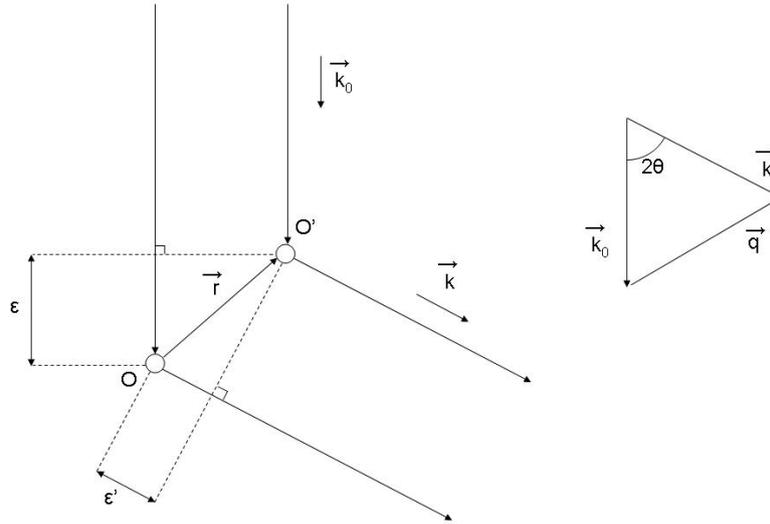


Figura 3.12: Diagrama representando a diferença de caminho para ondas espalhadas por centros espalhadores separados de r .

que são posteriormente analisadas em pontos suficientemente distantes para serem consideradas ondas planas novamente. A terceira consideração implica que $\|\vec{k}_0\| = \|\vec{k}\|$.

Os vetores de onda são dados por

$$\vec{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\vec{k}_0}{\|\vec{k}_0\|} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{k}_0, \quad (3.39)$$

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\vec{k}}{\|\vec{k}\|} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{k}, \quad (3.40)$$

em que λ é o comprimento de onda.

Pelo diagrama da figura 3.12, podemos ver que

$$\varepsilon = \vec{r} \cdot (-\hat{k}_0) \quad ; \quad \varepsilon' = \vec{r} \cdot (\hat{k}) \quad (3.41)$$

e

$$\Rightarrow \delta = \varepsilon + \varepsilon' = \vec{r} \cdot (-\hat{k}_0 + \hat{k}). \quad (3.42)$$

Substituindo \widehat{k}_0 e \widehat{k} das equações 3.39 e 3.40 em 3.42

$$\delta = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{r}' \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{r}' \cdot \vec{q}. \quad (3.43)$$

Se a diferença de caminho óptico for algum múltiplo inteiro m do comprimento de onda, teremos interferência construtiva

$$\delta = m\lambda = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{r}' \cdot \vec{q}, \quad (3.44)$$

$$\Rightarrow 2\pi m = \vec{r}' \cdot \vec{q}, \quad (3.45)$$

$$\Rightarrow e^{2\pi m} = e^{\vec{r}' \cdot \vec{q}}, \quad (3.46)$$

$$\Rightarrow e^{\vec{r}' \cdot \vec{q}} = 1. \quad (3.47)$$

A equação 3.47 é, portanto, condição para que haja interferência construtiva numa direção \widehat{k} quando se trata de dois centros espalhadores.

Em um cristal, o vetor que liga quaisquer duas células unitárias é o vetor \vec{T} e estas células podem ser consideradas centros espalhadores da mesma natureza. Assim, substituindo \vec{r}' por \vec{T} na equação 3.47

$$e^{\vec{T} \cdot \vec{q}} = 1 \quad (3.48)$$

e comparando com a equação 3.11 concluímos que para haver interferência construtiva em ondas espalhadas por um determinado cristal devemos ter

$$\vec{G} = \vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0. \quad (3.49)$$

Ou seja, para que haja interferência construtiva é necessário que a mudança no vetor de onda seja um vetor da rede recíproca!

Da mesma forma que Max von Laue, porém de forma independente, William Lawrence Bragg e seu pai William Henry Bragg* fizeram uma formulação para difração por cristais assumindo reflexões especulares de planos. As formulações são equivalentes como pode ser observado a seguir.

*Pai e filho ganhadores do Prêmio Nobel[®] de Física de 1915 por seus estudos em estrutura de cristais por raios-X

Tomando o módulo na equação 3.49 temos

$$\|\vec{G}\| = \|\vec{g}\| = \|\vec{k} - \vec{k}_0\|. \quad (3.50)$$

Escolhendo um \vec{G} em particular que seja o múltiplo de índice n da direção no espaço recíproco (hkl) de uma família de planos espaçados de d_{hkl}

$$n \frac{2\pi}{d_{hkl}} = \sqrt{2k_0^2 - 2k_0^2 \cos 2\theta}, \quad (3.51)$$

$$\Rightarrow n \frac{2\pi}{d_{hkl}} = \sqrt{2k_0^2 - 2k_0^2 \cos^2 \theta + 2k_0^2 \sin^2 \theta}, \quad (3.52)$$

$$\Rightarrow n \frac{2\pi}{d_{hkl}} = \sqrt{2k_0^2 - 2k_0^2 + 2k_0^2 \sin^2 \theta + 2k_0^2 \sin^2 \theta}, \quad (3.53)$$

$$\Rightarrow n \frac{2\pi}{d_{hkl}} = \sqrt{(2k_0 \sin \theta)^2}, \quad (3.54)$$

$$\Rightarrow n \frac{2\pi}{d_{hkl}} = 2k_0 \sin \theta = 2\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \sin \theta, \quad (3.55)$$

$$\Rightarrow \boxed{n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta}. \quad (3.56)$$

A equação 3.56 é a famosa **Lei de Bragg**, na qual θ também costuma ser chamado **θ de Bragg**.

Há uma construção geométrica muito útil para visualizar quando a condição de difração é satisfeita. Chama-se **construção de Ewald** e é creditada a Paul Peter Ewald (1888-1985), um dos pioneiros nos métodos de determinação de estruturas por difração de raios-X.

A construção da esfera de Ewald pode ser visualizada na figura 3.13 em que pressupomos que a onda incidente e o cristal têm uma orientação relativa fixa. O vetor de onda incidente \vec{k}_0 é posicionado de forma que a "ponta" esteja sobre um ponto da rede recíproca. A base do vetor \vec{k}_0 define o centro da esfera de raio igual a $\|\vec{k}_0\|$. Essa é a esfera de Ewald e somente pontos da rede recíproca que estejam na superfície dessa esfera satisfarão a condição de difração dada pela equação de von Laue, também chamada condição de Bragg.

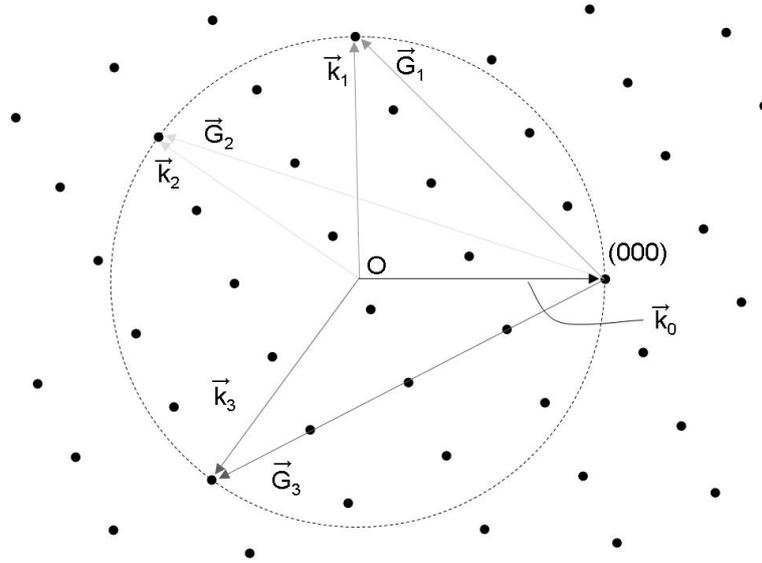


Figura 3.13: Diagrama esquemático da esfera de Ewald na rede recíproca em duas dimensões.

Na figura 3.13, temos quatro pontos satisfazendo a condição de difração*. Basta colocar anteparos/detectores sensíveis adequados nas direções \vec{k}_0 , \vec{k}_1 , \vec{k}_2 e \vec{k}_3 para visualizar **pontos** (*spots*) de difração. Cada ponto de difração revela um ponto da rede recíproca e assim conseguimos reconstruí-la por partes - medindo ângulos e distâncias - para depois reconstruir a rede direta.

O raio R da esfera é inversamente proporcional ao comprimento de onda λ da onda incidente, assim como um vetor da rede recíproca é inversamente proporcional aos espaçamentos entre planos da rede direta

$$R = \|\vec{k}_0\| = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (3.57)$$

$$\|\vec{G}\| \simeq \frac{2\pi}{d_{hkl}}. \quad (3.58)$$

O comprimento de onda típico de raios-X é da ordem de ângströms ($10^{-10}m$), ou décimos de ângströms, e o comprimento típico de espaçamento interplanar é da ordem de ângströms. Dessa forma a superfície da esfera de Ewald nunca toca muitos pontos em experimentos com raios-X, visto que $R \gtrsim \|\vec{G}\|$, sendo

*Sempre ocorre espalhamento na direção de \vec{k}_0 .

necessário a utilização de técnicas que giram o cristal em relação a amostra ou utilização de vários comprimentos de onda. Essas técnicas, do ponto de vista da construção de Ewald, giram a esfera de Ewald em relação a rede recíproca ou variam seu raio durante o experimento, obrigando que em algum momento haja uma coincidência de sua superfície com os pontos da rede.

Comprimento de onda muito grande, cristal muito pequeno

Em TEM se encontra um caso especial de difração. Os elétrons gerados são acelerados por centenas de volts e a amostra possui pelo menos uma das dimensões reduzida a dezenas de nanômetros. Alguns efeitos são decorrentes desses aspectos.

O comprimento de onda típico de elétrons acelerados por centenas de volts é da ordem de picômetros ($10^{-12}m$). Assim, o raio da esfera de Ewald ($\sim 1000nm^{-1}$) é centenas de vezes maior que um vetor da rede recíproca ($\sim 10nm^{-1}$), aumentando substancialmente a chance de ocorrer difração em um experimento de feixe monocromático e orientação fixa. No entanto, vê-se vários pontos que não respeitam exatamente a lei de Bragg em um padrão de difração de TEM. É o **efeito de lâmina fina** (*thin-foil effect*).

Conforme já foi visto, ocorre difração quando a superfície da esfera de Ewald toca algum ponto da rede recíproca do cristal. Porém, em um cristal finito os pontos da rede recíproca são substituídos por volumes finitos, os relrods, que trazem informação do formato do cristal. Para ocorrer difração, basta que a esfera de Ewald "corte" os relrods. Temos então uma condição de difração relaxada, que pode ser quantificada pelo **erro de excitação** \vec{s} .

A condição de von Laue estabelece que, para haver difração, a diferença dos vetores espalhado e incidente deve ser um vetor da rede recíproca. Com o erro de excitação devemos reformular a condição necessária para haver difração

$$\vec{G} + \vec{s} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (3.59)$$

A equação 3.59 não é muito precisa, visto que depende fortemente do formato do cristal e da posição onde a esfera de Ewald corta o relrod. Na figura 3.14 temos um diagrama de vetores para a equação 3.59.

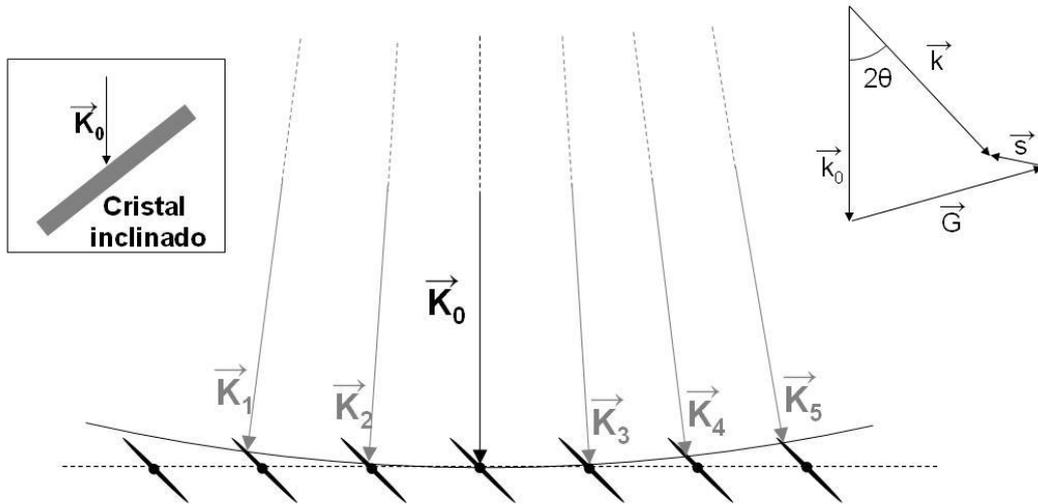


Figura 3.14: Efeito de lâmina fina. Somente alguns relrods em uma direção da rede recíproca perpendicular ao feixe incidente são representados. À direita temos o diagrama de vetores da equação 3.59.

Se um cristal tiver apenas uma das dimensões reduzidas, os relrods serão alongados na mesma direção dessa dimensão. A figura 3.14 mostra bem o efeito de lâmina fina para um cristal onde somente uma das dimensões é reduzida. Note que foram representados somente alguns relrods pertencentes à uma direção do espaço recíproco. De acordo com a condição de Bragg, nenhuma das direções \vec{k}_n , com $n \neq 0$, deveria haver feixe difratado.

Os relrods da rede recíproca dispostos no plano perpendicular ao feixe incidente que cortam a esfera de Ewald conforme a figura 3.14 são ditos pertencentes a **zona de Laue de ordem zero** (*Zero-Order Laue Zone - ZOLZ*). Relrods que cortam a esfera de Ewald dispostos no plano paralelo exatamente acima da ZOLZ são, por sua vez, pertencentes a **zona de Laue de primeira ordem** (*First-Order Laue Zone - FOLZ*). Em seguida temos a **zona de Laue de segunda ordem** (*Second-Order Laue Zone - SOLZ*) e então as **zonas de Laue de ordens superiores** (*Higher-Order Laue Zones - HOLZ*).

Quanto menor o comprimento de onda do feixe incidente, maior o raio da esfera de Ewald e mais pontos no padrão de difração associados à ZOLZ são adquiridos. Como pontos (relrods) da rede recíproca podem ser associados

a planos da rede direta, na prática, quanto maior a esfera de Ewald, mais informação teremos em relação a planos com uma direção em comum. A direção comum a planos relacionados a ZOLZ é chamada de **eixo de zona**. Esta direção é, obviamente, paralela ao feixe incidente. O eixo de zona é uma direção na rede recíproca, portanto um plano na rede direta, e quando possui baixo índice de Miller, maior a quantidade de relrods da ZOLZ contribuindo para pontos no padrão de difração.

3.3.2 Amplitude de ondas difratadas

Regime cinemático

Se os vetores escolhidos para descrever o cristal forem primitivos, a base for monoatômica, o cristal for ideal e só ocorrer espalhamento elástico, estamos quase no céu. As ondas difratadas pelo cristal só terão amplitudes distintas devido ao fator de espalhamento atômico $f(\theta)$, isto é, o estudo de como uma onda interage com um único átomo explica o fato de existir amplitudes diferentes para diferentes θ_B . Mas essa afirmação ainda leva uma premissa implícita: a de que uma onda não é redifratada. Este é o regime cinemático, no qual uma onda interage com o cristal uma única vez.

Para uma base poliatômica, não é necessário analisar o cristal como um todo. Cada célula unitária contribuirá com o mesmo fator.

A figura 3.12 pode ser utilizada para analisar a interferência de ondas provenientes de átomos de uma mesma base.

Seguindo a mesma lógica da discussão final da seção 3.2, em cada centro espalhador é criada uma onda esférica com amplitude

$$\psi_{\star} = \psi_0 \left[\underbrace{f_i(\theta) e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_i}} \right] \frac{e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}}}{R} = \psi_0 \left[\underbrace{f_i(\theta) e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}_i}} \right] \frac{e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}}}{R}, \quad (3.60)$$

na qual $f_i(\theta)$ é o fator de forma do átomo localizado em r_i e \vec{R} é vetor que liga o centro espalhador até o ponto de análise da interferência. O fator $f_i(\theta) e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}_i}$ leva em consideração a diferença de fase devido à posição dos centros espalhadores.

A contribuição de uma única célula unitária com n átomos para a amplitude de uma onda difratada na direção \vec{k} será

$$A_{célula} = \psi_0 \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{R} F(\theta), \quad (3.61)$$

com

$$F(\theta) = \sum_{i=1}^n f_i(\theta) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i}. \quad (3.62)$$

O termo $F(\theta)$ é chamado **amplitude de espalhamento** ^[33,34] ou **fator de estrutura** ^[36,37] da célula unitária. Note que θ deve ser $2\theta_B$ na direção de um feixe difratado.

Para descrever completamente a amplitude de feixes difratados é necessário adotar um modelo para o fator de forma, no entanto, a análise do fator de estrutura pode ser útil em alguns casos. Algumas estruturas podem ter amplitude nula para feixes difratados em algumas direções específicas. Isso ocorre quando os elementos da base são arranjados de tal forma que haja completa interferência destrutiva nessas direções. é um fenômeno bastante comum quando se adota o sistema cúbico para descrever cristais do tipo FCC e BCC.

A detecção dos feixes direto e difratados ocorre efetivamente em regiões distantes da amostra, num contexto próximo à difração de Fraunhofer. No entanto, em TEM, é conveniente analisar a amplitude dos feixes direto e difratados em um ponto P justamente abaixo da amostra. Torna-se também necessária a análise das amplitudes no contexto da difração de Fresnel, pois as contribuições das células do cristal no ponto P não podem mais serem consideradas ondas planas.

A contribuição $d\psi$ de uma frente de onda proveniente do elemento de área dS para a amplitude resultante em P pode ser dada como

$$d\psi_G = \frac{A(\theta)}{i\lambda} \psi_0 \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{R} dS \quad (3.63)$$

na qual $A(\theta)$ descreve a dependência da amplitude da onda com o ângulo θ entre as direções dos feixes incidente e espalhado e R é a distância entre dS e P .

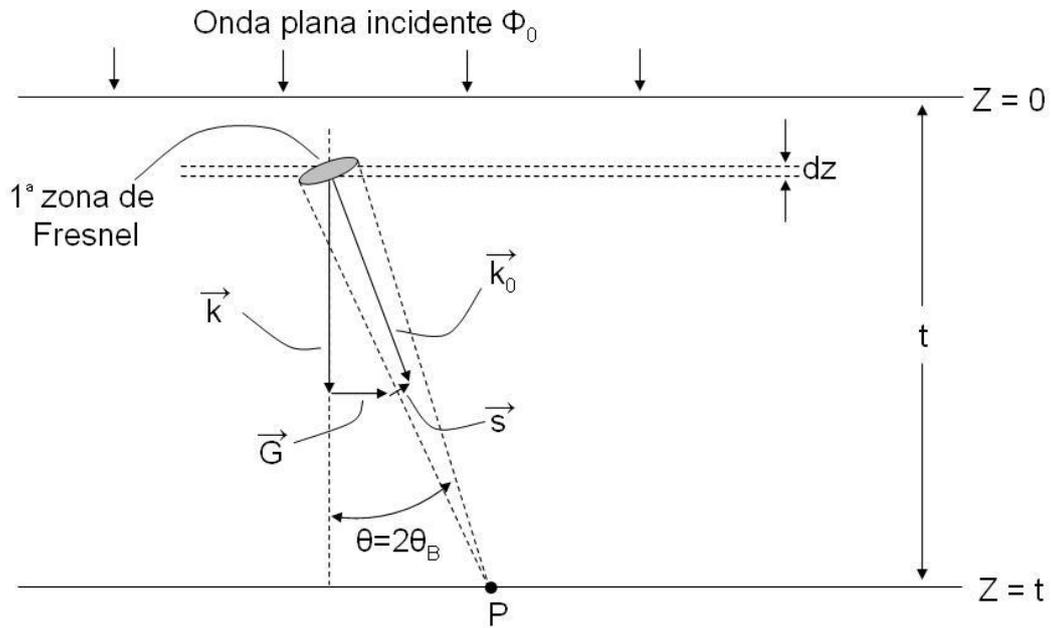


Figura 3.15: Diagrama esquemático do cálculo da amplitude resultante em um ponto P com a aproximação da coluna.

Existem dz/V_c células unitárias por unidades de área com volume V_c em um elemento de espessura dz , cada uma espalhando com fator de estrutura $F(\theta)$. A contribuição $d\psi_G$ proveniente de uma camada dz para um feixe difratado particular será portanto

$$d\psi_G = \psi_0 \frac{dz}{V_c} \int_S F(\theta) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{R} dS \quad (3.64)$$

com $dS = 2\pi R dR$ para a geometria da figura 3.15.

$$d\psi_G = 2\pi\psi_0 \frac{dz}{V_c} \int F(\theta) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} dR \quad (3.65)$$

A rigor, a integração da equação 3.15 deve ser feita em toda a região com incidência da onda plana inicial. No entanto, a maior contribuição para o cálculo da integral vem da **primeira zona de Fresnel**. Isso leva a uma aproximação em que os limites inferior e superior da integral podem ser considerados a distância R_0 do centro da primeira zona de Fresnel até o ponto P e a distância $R = R_0 + \lambda/2$ que liga pontos que limitam a primeira zona

até o mesmo ponto P . É a chamada **aproximação da coluna**, visto que o disco indicado na figura 3.15 e uma posterior integração dos dz 's resultará na contribuição de somente um pequeno cilindro para a amplitude em P . Valores típicos de tensão de aceleração dos elétrons e espessura das amostras indicam que a coluna que contribui para a difração de um feixe particular tem poucos nanômetros de diâmetro $(1 - 2nm)$ ^[38].

$$\begin{aligned} d\psi_G &= 2\pi\psi_0 \frac{dz}{V_c} \int_{R_0}^{R_0+\frac{\lambda}{2}} F(\theta) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} dR = 2\pi\psi_0 \frac{dz}{V_c} \frac{iF(\theta)}{k} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_0} \\ &= i\psi_0 \frac{\lambda F(\theta)}{V_c} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_0} dz = \frac{i\pi}{\xi_G} \psi_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_0} dz \end{aligned} \quad (3.66)$$

em que

$$\xi_G = \frac{\pi V_c}{\lambda F(\theta)} \quad (3.67)$$

O parâmetro ξ_G é chamado **distância de extinção**. Esse parâmetro deve ser entendido apenas como uma distância característica no regime cinemático da difração.

A amplitude em P é finalmente obtida integrando todas as camadas de espessura dz . Uma última consideração é feita para calcular a amplitude e consequentemente a intensidade de um feixe difratado logo abaixo da amostra: o erro de excitação \vec{s} é paralelo ao eixo z . Usando $R_0 = t - z$ e lembrando que $\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{G} + \vec{s}$, temos

$$\begin{aligned} \psi_G &= \frac{i\pi}{\xi_G} \psi_0 e^{ik_0 t} \int_0^t e^{i(\vec{G} + \vec{s})\cdot\vec{z}} dz \\ &= \frac{i\pi}{\xi_G} \psi_0 e^{ik_0 t} \int_0^t e^{-isz} dz \\ &= \frac{2\pi}{is\xi_G} \psi_0 e^{i(k_0 - s/2)t} \sin \frac{st}{2} \end{aligned} \quad (3.68)$$

Nessa passagem foi feita a aproximação que o erro de excitação \vec{s} está na direção de z , o que normalmente não ocorre. A intensidade I_G do feixe

difratado no ponto P , considerando $\|\psi_0\|$ igual a unidade, é encontrada tomando o módulo ao quadrado da amplitude ψ_G

$$I_G = \|\psi_g\|^2 = \psi_G \psi_G^\dagger = \frac{(2\pi)^2 \sin^2(st/2)}{\xi_G^2 s^2} \quad (3.69)$$

A equação 3.69 mostra que a intensidade do feixe difratado é função da espessura do material e do erro de excitação. Assim, como tínhamos casos de intensidade nula devido ao fator de estrutura, podemos também ter intensidades nulas para situações nas quais a espessura e o erro de excitação assumem valores tais que $st/2 = n\pi$ com n inteiro. Se utilizarmos apenas um feixe difratado para formar uma imagem da amostra, podemos observar franjas devido à variação de espessura*.

Se tivéssemos considerado uma condição de difração sem erro de excitação, teríamos

$$I_G = \frac{\pi^2 t^2}{\xi_G^2} \quad (3.70)$$

A equação 3.70 mostra que a intensidade do feixe difratado aumenta com a espessura. No entanto, é necessário que a intensidade do feixe direto diminua para que isso aconteça. Essa equação estabelece um limite para a espessura do cristal, pois é necessário que a intensidade de um feixe difratado seja muito menor que a intensidade do feixe direto, de forma que todos os feixes difratados interfiram igualmente. Assim temos $t \ll \xi_G$ para que as considerações em regime cinemático sejam satisfeitas. As amostras em TEM são em geral da ordem de típicas distâncias de extinção, o que torna necessário um tratamento matemático mais adequado ao problema.

Regime dinâmico

A teoria de difração cinemática ignora vários fatos. À medida que uma onda atravessa um cristal, sua amplitude diminui devido a energia perdida para excitar ondas secundárias além de perda por absorção. No entanto, o fator mais importante ignorado é o múltiplo espalhamento com consequente acoplamento dinâmico entre ondas geradas dentro do material. Os feixes

*Posteriormente na seção 4.2 veremos como formar imagens com um feixe difratado

difratados interferem entre si e com o feixe incidente. De qualquer forma, a aproximação cinemática é suficiente para interações com baixa seção de choque total. Nesses casos, os feixes incidente e difratados não têm suas intensidades expressivamente alteradas por absorção e nem é significativo o múltiplo espalhamento.

Uma maneira de estimar um limite no qual o regime cinemático é válido, é quando as intensidades dos feixes difratados são muito pequenas comparadas a intensidade do feixe incidente. Uma estimativa dada por Vainshtein^[34] mostra que a espessura do cristal na direção do feixe incidente no caso de difração de raios-X deve ser menor que micrômetros e no caso de difração de elétrons deve ser menor que dezenas de nanômetros.

O estudo das amplitudes dos feixes difratados em TEM é importante não só para compreender fenômenos recorrentes em padrões de difração de elétrons, como também para entender aspectos relacionados ao contraste na formação de imagens. O tratamento mais adequado para ondas em um potencial periódico é fazendo uso de **ondas de Bloch**, porém é possível descrever essas amplitudes de forma menos rigorosa utilizando algumas simplificações. Alguns termos comumente utilizados por microscopistas, por exemplo distância de extinção, são provenientes desse tratamento. Uma descrição mais detalhada do fenômeno utilizando tratamentos simplificados ou ondas de Bloch (incluindo absorção pelo material) pode ser encontrada nas referências [35] e [38].

Uma onda, após interagir com o cristal, deve conter todos os feixes difratados^[35]

$$\Psi^T = \psi_0 e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + \psi_{G_1} e^{i\vec{k}_{G_1} \cdot \vec{r}} + \psi_{G_2} e^{i\vec{k}_{G_2} \cdot \vec{r}} + \dots \quad (3.71)$$

A idéia fundamental sobre difração dinâmica em TEM é que a variação nas amplitudes do feixe direto e dos feixes difratados ao longo do caminho que esses percorrem no cristal dependem das amplitudes de todos os feixes, ou seja, todas as amplitudes estão **dinamicamente acopladas!** Um tratamento simplificado do problema envolve a **aproximação de dois feixes** (*two-beam approximation*), na qual considera-se apenas o feixe direto e um dos feixes difratados. Essa configuração pode ser quase totalmente alcançada num TEM ao se inclinar o cristal em relação ao feixe incidente de forma que

a esfera de Ewald toque apenas um segundo relrod da rede recíproca. Na prática, é uma condição nunca atingida, mas, para efeito de estimativas e compreensão do problema, trata-se de uma aproximação muito proveitosa.

Em um tratamento similar ao realizado no regime cinemático, considere uma onda incidente de amplitude ψ_0 e uma onda difratada de amplitude ψ_G passando por uma camada dz dentro de um cristal. As amplitudes são alteradas de $d\psi_0$ e $d\psi_G$ após atravessarem essa camada. Esse tratamento leva a um sistema linear de equações diferenciais chamado **equações de Howie-Whelan** ^[38].

$$\frac{d\psi_0}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_0}\psi_0 + \frac{i\pi}{\xi_G}\psi_G e^{isz} \quad (3.72)$$

$$\frac{d\psi_G}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_0}\psi_0 e^{-isz} + \frac{i\pi}{\xi_G}\psi_G$$

O termos adicionais que acoplam as amplitudes ψ_0 e ψ_G em ambas as equações acima são oriundos de um segundo espalhamento. Este tratamento pode ser facilmente estendido para o acoplamento de múltiplos feixes.

A solução das equações de Howie-Whelan resulta em uma intensidade para o feixe difratado análoga ao resultado encontrado na equação 3.70

$$I_G = \psi_G \psi_G^\dagger = \frac{(2\pi)^2 \sin^2(s_{ef}t/2)}{\xi_G^2 s_{ef}^2}, \quad (3.73)$$

em que s_{ef} é um **erro de excitação efetivo** dado por

$$s_{ef} = \sqrt{s^2 + \left(\frac{2\pi}{\xi_G}\right)^2} \quad (3.74)$$

A solução encontrada tem um comportamento senoidal assim como no regime cinemático. Porém, com a introdução do erro de excitação efetivo s_{ef} , observa-se que mesmo quando a condição de Bragg é satisfeita ($s = 0$), ainda temos oscilação da intensidade quando $s_{ef}t/2 = n\pi$, com n inteiro. É interessante notar que no caso $s = 0$, temos

$$s_{ef} = \sqrt{s^2 + \left(\frac{2\pi}{\xi_G}\right)^2} = \frac{2\pi}{\xi_G}, \quad (3.75)$$

e assim, quando a espessura do material assumir valores múltiplos inteiros de ξ_G , teremos valores nulos - ou extinção - da intensidade. Daí a denominação distância de extinção.

O presente tratamento também fornece a intensidade do feixe direto de forma complementar

$$I_0 = 1 - I_G = 1 - \frac{(2\pi)^2 \sin^2(s_{ef}t/2)}{\xi_G^2 s_{ef}^2}, \quad (3.76)$$

sendo coerente com a fenomenologia, isto é, à medida que a intensidade de um feixe difratado aumenta, a intensidade do feixe direto diminui.

O feixe direto não é, literalmente falando, transmitido, ele sofre um espalhamento na mesma direção de propagação (*forward scattering*). Da mesma forma ocorre com o feixe difratado.

A equação 3.73 também mostra que feixes difratados com fator de estrutura nulo têm intensidade nula. De fato, pontos de difração relacionados a esses feixes frequentemente não são encontrados. No entanto, com o acoplamento de muitos feixes, é possível observar intensidades não nulas mesmo para feixes difratados com fator de estrutura igual a zero.

Capítulo 4

Microscopia Eletrônica de Transmissão

Neste capítulo trataremos sobre alguns aspectos da Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy* - TEM*). Este capítulo é baseado nas referências [35] e [39].

4.1 Aspectos básicos em TEM

4.1.1 Poder de resolução e defeitos de lentes

A necessidade de "enxergar" o pequeno, além da necessidade de desenvolver técnicas analíticas para os mesmos, motivou e impulsionou até os dias atuais a fabricação de sofisticados equipamentos denominados microscópios eletrônicos. Os microscópios aumentam o poder de resolução espacial do olho humano e, portanto, para entender o que é "enxergar" algo pequeno, devemos entender o que é resolução espacial.

Resolução espacial é o limite da capacidade de distinguir completamente dois "pontos". A imagem de um ponto formada por uma lente resulta

*Há uma certa confusão nesta sigla, pois TEM é usado tanto para *Transmission Electron Microscopy* quanto para *Transmission Electron Microscope*, ou seja, é usada tanto para o equipamento quanto para a técnica. Manteremos esta confusão contando com o bom entendimento do contexto quando a sigla TEM for utilizada.

em um disco - disco de Airy - devido a difração decorrente do tamanho finito da mesma. De um ponto de vista mais técnico, usando o critério de Rayleigh: podemos dizer que conseguimos distinguir completamente dois pontos quando a posição do máximo de intensidade de um dos discos de Airy não ultrapassa a posição do mínimo do outro disco, gerando uma superposição de imagens conforme a figura 4.1(c).

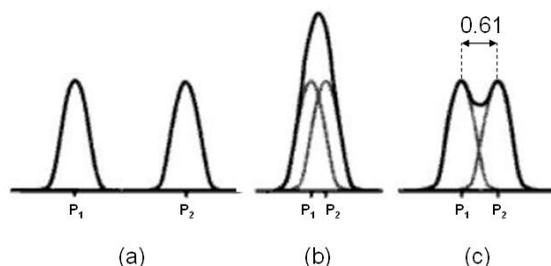


Figura 4.1: (a) O perfil de intensidade do disco de Airy de duas fontes pontuais P_1 e P_2 define a resolução da lente. Em (b) os dois discos de Airy estão muito próximos e não podem ser distinguidos, mas em (c) estão separados tal que o máximo da imagem de P_1 se superpõe ao 1º mínimo de P_2 . Esta é a definição de resolução segundo o critério de Rayleigh.

Esse é um bom critério para definir quando dois pontos podem ser resolvidos espacialmente, ainda que não tenha uma motivação física. É uma regra prática - em inglês costuma-se dizer "*rule of thumb*" que numa tradução livre seria algo como "regra do dedão". O uso do critério de Rayleigh para definir o poder de resolução espacial de uma lente não leva em consideração defeitos ou problemas intrínsecos de lentes reais, tais como aberração esférica ou astigmatismo.

$$r_{th} = 0.61 \frac{\lambda}{\beta}, \quad (4.1)$$

no qual r_{th} é a resolução teórica usando o critério de Rayleigh, λ é o comprimento de onda e β é o ângulo de coleção (veja figura 4.2). É importante ressaltar que se considerarmos o diâmetro do "ponto", teremos a constante 1,22 ao invés de 0,61.

Mesmo quando tentamos distinguir dois pontos usando apenas nosso olho, estamos usando uma lente - o cristalino - para formar uma imagem na retina.

Usando o critério de Rayleigh, estima-se que conseguimos distinguir pontos distanciados de poucas centenas de micrômetros quando estamos enxergando algo a olho nu. Ocorre então a necessidade de microscópios.

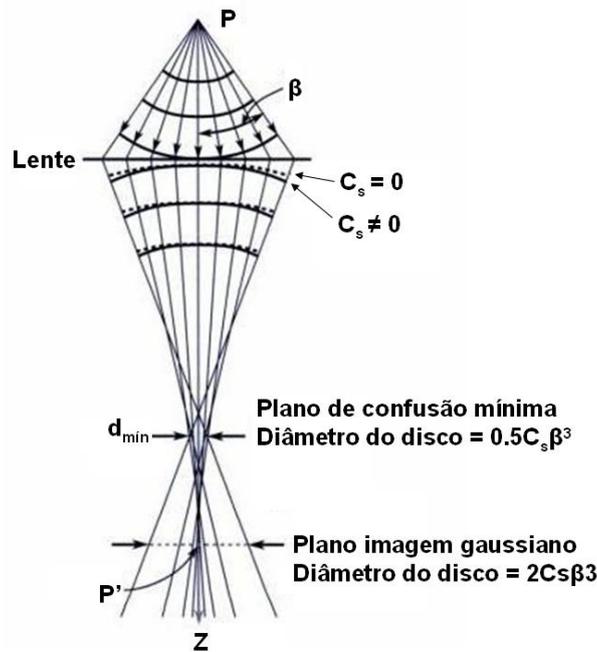


Figura 4.2: Aberração esférica na lente provoca distorções nas frentes de ondas provenientes do objeto puntual P . O ponto tem como imagem um disco com raio mínimo no plano de confusão mínima e um disco maior em P' no plano imagem gaussiano.

Deve-se levar em consideração os defeitos das lentes e da técnica empregada para definir o limite de resolução espacial. Os principais defeitos de formação de imagem em um microscópio eletrônico são: aberração esférica, aberração cromática e astigmatismo.

Aberração esférica é um problema intrínseco de lentes eletromagnéticas e atualmente é o grande limitador da resolução dos microscópios eletrônicos modernos. Esse defeito é causado pela não-homogeneidade do campo magnético das lentes. Feixes de elétrons muito distantes do eixo óptico do microscópio são focalizados mais próximos da lente e dessa forma perde-se resolução.

O limite de resolução r_{sph} imposto pela aberração esférica é expresso como

$$r_{sph} = C_s \beta^3, \quad (4.2)$$

em que C_s é a constante de aberração esférica da lente (ou conjunto de lentes) e β é o ângulo de coleção.

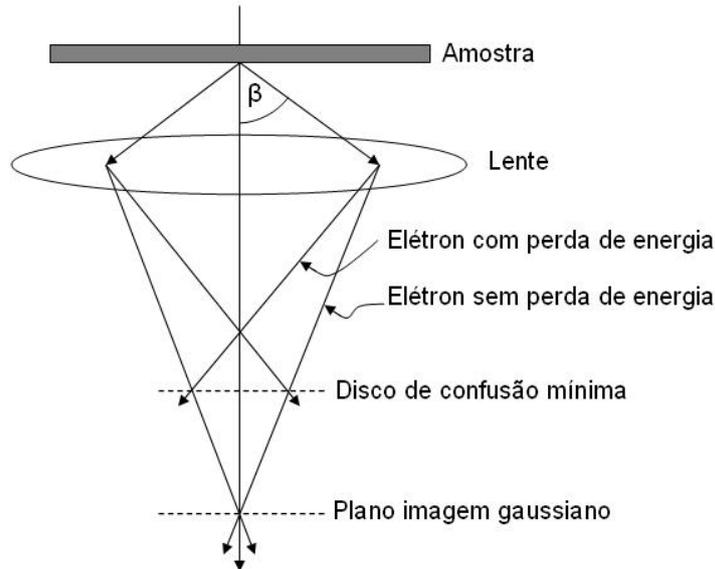


Figura 4.3: Aberração cromática resulta em elétrons com variadas energias sendo focadas em diferentes planos. Elétrons provenientes da amostra sem perda de energia são menos convergidos do que aqueles que sofreram perda, desta forma um ponto tem como imagem um disco.

Aberração cromática está relacionada à variação de energia que o feixe de elétrons - a princípio monocromático - pode ter. Fontes de tensão usadas em TEM costumam ter uma variação de energia menor que uma em um milhão, porém, perdas de energia devido à interação do feixe com a amostra sempre farão com que um ponto forme um disco como imagem. Feixes de elétrons com energia menor são mais defletidos conforme podemos ver na figura 4.3.

O disco oriundo de um ponto qualquer formado na imagem, devido a aberração cromática, tem raio r_{chr} dado por

$$r_{chr} = C_c \frac{\Delta E}{E_0} \beta, \quad (4.3)$$

no qual C_c é o coeficiente de aberração cromática, ΔE é a variação em energia do feixe, E_0 é a energia inicial do mesmo e β é o ângulo de coleção.

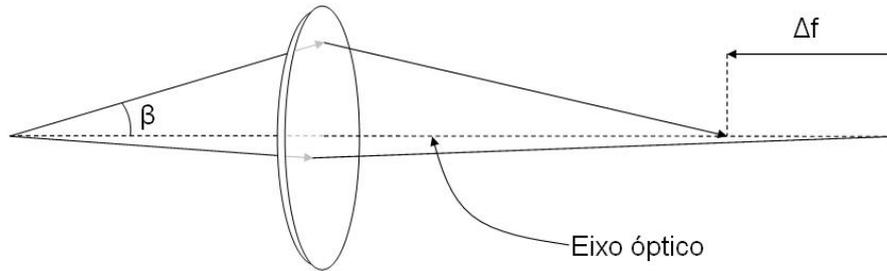


Figura 4.4: Diagrama esquemático representando astigmatismo. Note que feixes que passam por planos não paralelos tem distâncias focais distintas.

Astigmatismo é o defeito de imagem em microscópios eletrônicos que melhor pode ser corrigido. Este defeito sempre ocorre porque as peças usadas como lentes nunca têm uma perfeita simetria cilíndrica em relação ao eixo óptico do microscópio e também porque a microestrutura do ferro destas peças não é completamente homogênea, de forma a criar variações locais no campo magnético gerado. As aberturas ao longo da coluna do microscópio também podem perturbar o campo magnético das lentes e conseqüentemente gerar astigmatismo. O astigmatismo pode ser entendido como um defeito que produz focalização em pontos distintos para feixes contidos em planos não coincidentes (ilustrado na figura 4.4).

A distorção r_{ast} gerada pelo astigmatismo é dada por

$$r_{ast} = \beta \Delta f, \quad (4.4)$$

em que β é, como sempre, o ângulo de coleção e Δf é a variação máxima no foco gerada pelo astigmatismo.

Como pode ser observado, devido aos defeitos de formação de imagens por lentes, o limite de resolução de um microscópio eletrônico não pode ser definido somente com o critério de Rayleigh ou qualquer outro critério teórico. Existem muitos outros defeitos de lentes relacionados a microscópios eletrônicos que pioram o limite de resolução, mas um limite prático pode ser encon-

trado com uma combinação do critério de Rayleigh juntamente com o limite imposto pela aberração esférica

$$r = (r_{th}^2 + r_{sph}^2)^{1/2}. \quad (4.5)$$

A dependência de r em relação a β será dada por

$$r(\beta) = [(0.61 \frac{\lambda}{\beta})^2 + (C_s \beta^3)^2]^{1/2}. \quad (4.6)$$

Essa última equação indica que há um valor ótimo β_{opt} se fizermos

$$\frac{dr(\beta)}{d\beta} = 0. \quad (4.7)$$

Assim temos

$$\beta_{opt} = 0.77 \frac{\lambda^{1/4}}{C_s^{1/4}}. \quad (4.8)$$

Substituindo o valor β_{opt} na eq. 4.6 temos o limite prático de resolução do microscópio

$$r_{min} \approx 0.91(C_s \lambda^3)^{1/4}. \quad (4.9)$$

Esse limite é conveniente visto que a aberração esférica é a mais problemática em relação a outros defeitos, além de r_{sph} variar com o cubo do ângulo de coleção β . Ocorre, no entanto, que muitos instrumentos de alta resolução conseguem ter um limite menor que o calculado devido a uma série de melhoramentos tecnológicos.

É interessante fazer uma observação. Tipicamente o valor de C_s é da ordem de milímetros e o valor de λ é da ordem de picômetros, o que nos dá um limite de resolução da ordem de Angstroms ($\sim 0.1nm$) para TEM. O limite de resolução do olho humano é da ordem de centenas de micrômetros ($\sim 100\mu m$), portanto, qualquer magnificação maior que um milhão de vezes (10^6) em uma micrografia de TEM não revelará maiores detalhes.

4.1.2 Estrutura do TEM

As elementos básicos para se construir um TEM são*:

- Canhão de elétrons;
- Lentes Eletromagnéticas: lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermediárias e lentes projetoras;
- Conjunto de aberturas: aberturas das lentes condensadoras, aberturas do plano focal e aberturas de Difração de Elétrons de Área Seleccionada (*Selected Area Diffraction - SAD*).

O canhão de elétrons gera e acelera o feixe de elétrons. Imediatamente após serem gerados, os elétrons são convergidos e direcionados - pelo cilindro Wehnelt no caso de canhões termiônicos e por anodos no caso de canhões por efeito de campo (*Field Emission Gun - FEG*) - de forma a serem focalizados no conjunto de anodos localizado logo abaixo para que sejam então acelerados. O ponto do primeiro cruzamento de feixes é chamado de *crossover* e é importante que seja uma região menor possível, pois este é efetivamente a fonte de iluminação do microscópio e, portanto, limita a resolução do mesmo.

Abaixo do canhão temos o conjunto de lentes condensadoras. Geralmente há de duas a três lentes condensadoras em um TEM e sua função é fazer com que os feixes atinjam a amostra o mais paraxiais possíveis - em modo de operação tradicional do TEM - ou com um certo ângulo - quando na utilização de técnicas que envolvem feixe convergente sobre a amostra como, por exemplo, *Convergent Beam Electron Diffraction*. Em nosso caso sempre estaremos no modo de operação tradicional, isto é, com os feixes de elétrons o mais paraxiais possíveis ao atingir a amostra.

Junto ao conjunto de lentes condensadoras temos o conjunto de aberturas. Trata-se de uma placa com uma série de orifícios de tamanhos variados de forma a podermos selecionar qual a corrente de elétrons do feixe e qual o ângulo máximo de convergência sobre a amostra. É fundamental um bom alinhamento desta abertura em relação ao eixo óptico.

*Estamos levando em consideração somente os elementos ópticos para formação de imagem e ignorando, por exemplo, instrumentação relativa à vácuo.

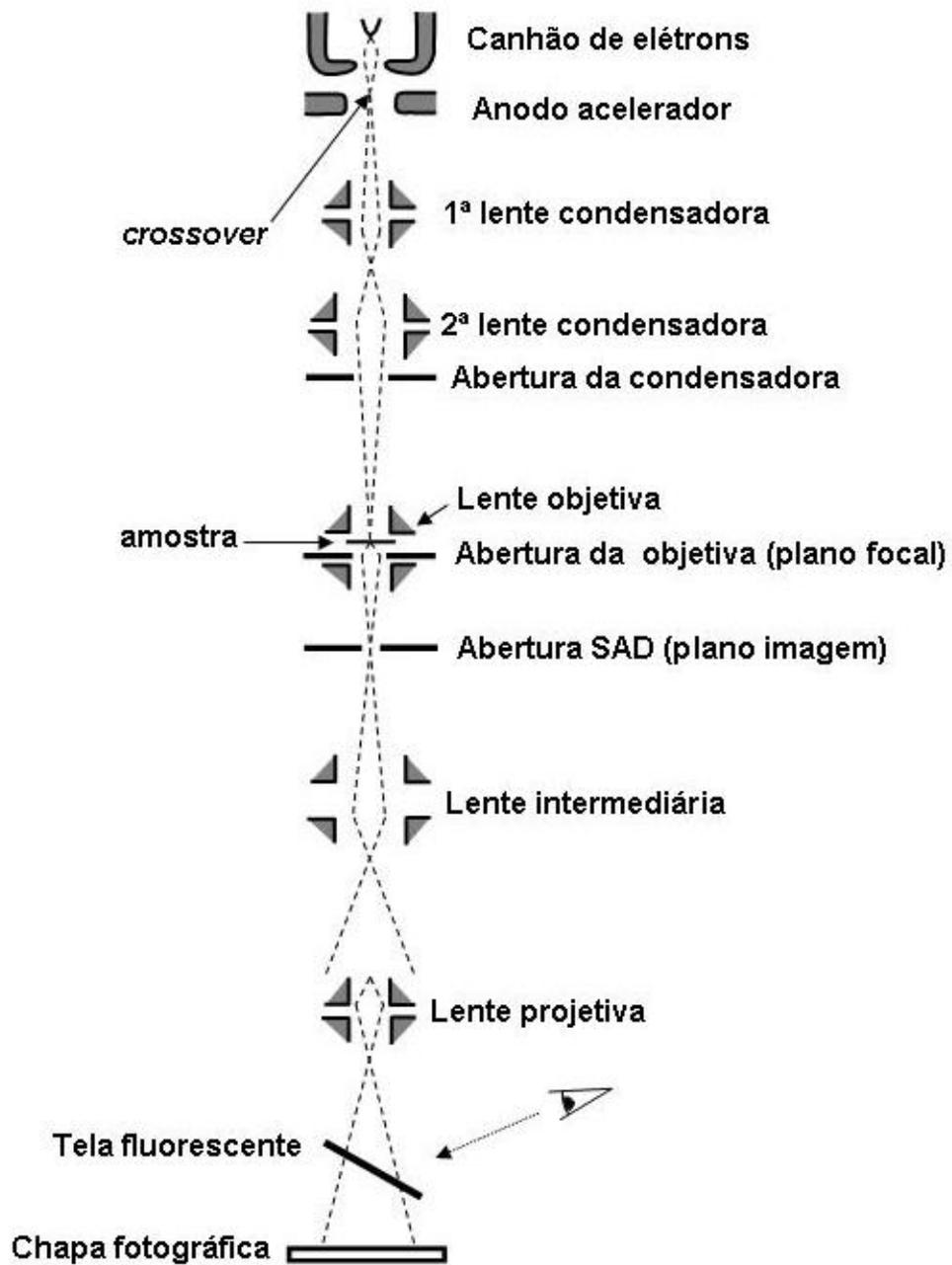


Figura 4.5: Diagrama esquemático de um TEM

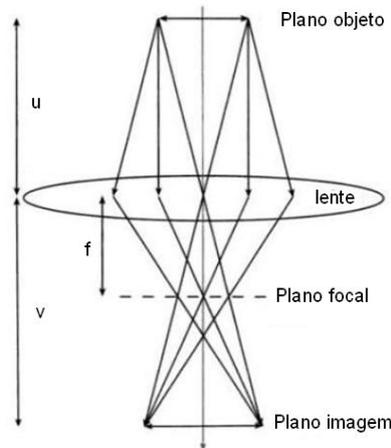


Figura 4.6: Diagrama de feixes completo para um objeto finito, simetricamente posicionado no eixo óptico. Todos os feixes emergindo de um ponto no objeto (distância u da lente), que são reunidos pela lente, convergem em um ponto na imagem (distância v da lente). Todos os feixes paralelos são focalizados no plano focal (distância f da lente).

A lente objetiva é a principal lente do TEM e a que possui menor distância focal. Microscópios atuais possuem um conjunto de lentes objetivas na qual a amostra fica inserida no interior quando analisada. A peça superior desse tipo conjunto garante o ângulo de convergência desejado sobre a amostra e a peça inferior converge o feixe - muitas vezes em conjunto com minilentes auxiliares. Abaixo da lente objetiva, temos o plano onde o feixe é convergido - plano focal* (*back focal plane*) - e mais abaixo temos o plano no qual é formada a imagem† - plano imagem. A posição na qual a amostra é inserida é chamada plano objeto. Posteriormente essa denominação será muito utilizada para explicar técnicas de difração e formação de imagens no TEM.

*Talvez seja mais apropriado usar uma tradução mais próxima do inglês - *back focal plane* - para denominar este plano já que toda lente possui dois planos focais. O uso da denominação "plano focal" se dá somente por economia de palavras.

†Na verdade temos vários planos onde são formadas imagens do objeto. Quando nos referirmos a expressão "plano imagem", trata-se do plano imagem gaussiano que se localiza a uma distância d_i da lente de acordo com a equação das lentes $\frac{1}{f} = \frac{1}{d_o} + \frac{1}{d_i}$, em que f é o foco da lente e d_o é a distância da lente até o objeto.

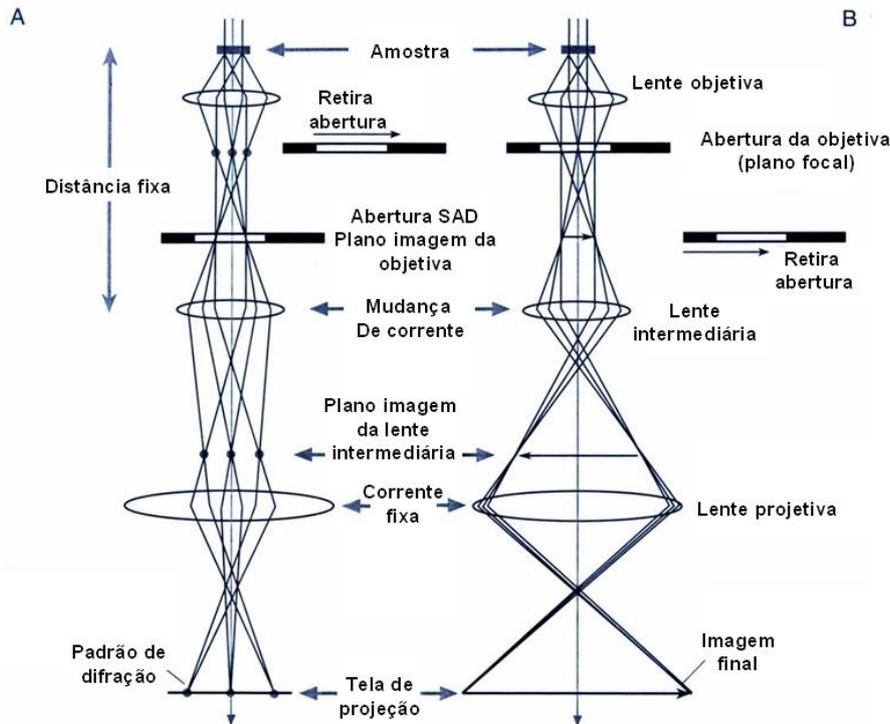


Figura 4.7: Os dois modos de operação básicos do TEM envolvem (A) projeção do padrão de difração na tela e (B) projeção da imagem do objeto na tela. Em cada caso a lente intermediária seleciona o plano focal ou plano imagem da lente objetiva como seu objeto.

Abaixo do plano imagem temos as lentes intermediárias. Se quisermos ver a imagem formada no plano focal, basta colocarmos um anteparo sensível a elétrons nesse plano, um filme fotográfico por exemplo. Igualmente, se quisermos ver a imagem formada no plano imagem, colocamos um anteparo nesse outro plano. O conjunto de lentes intermediárias e projetivas substitui a necessidade de um anteparo que se movimenta ao longo da coluna do TEM. Há duas configurações para o conjunto de lentes intermediárias e projetivas: na primeira, o conjunto usa como plano objeto o plano imagem da lente objetiva - esse é o modo imagem do TEM; na segunda, o conjunto usa como plano objeto o plano focal da lente objetiva - modo difração do TEM. Na figura 4.7 podemos ver os dois modos de operação básicos do TEM com o diagrama dos feixes a partir da amostra.

Por último, temos o conjunto de lentes projetoras. Estas usam como objeto o plano imagem do conjunto de lentes intermediárias e projetam a imagem em um anteparo, câmera CCD, ou filme fotográfico posto na base da coluna do TEM.

As lentes projetoras juntamente com as lentes intermediárias fazem a magnificação do plano imagem, ou plano focal, da lente objetiva.

4.2 Formação de padrões de difração e técnicas de formação de imagens no TEM

4.2.1 Difração de área selecionada

A grande vantagem de um TEM em relação a outros microscópios, é a possibilidade de se obter informação cristalográfica com resolução espacial até mesmo de nanômetros. A técnica cristalográfica mais tradicional em TEM é a difração de área selecionada (*Selected-Area Diffraction - SAD*), inventada

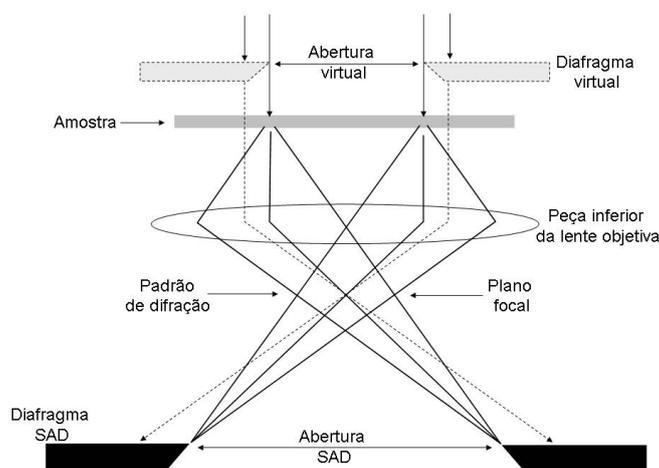


Figura 4.8: Diagrama de raios mostrando formação de padrões de SAD. Apenas elétrons que atravessam a abertura virtual são permitidos para formação do padrão ou formação da imagem. Os elétrons restantes são barrados pelo diafragma SAD.

por LePoole em 1947.

Essa técnica baseia-se na inserção de uma abertura circular no plano imagem da lente objetiva. O efeito dessa inserção é o mesmo que colocar uma abertura exatamente no plano objeto. Após inserida, a abertura pode ser visualizada na tela de projeção se o plano imagem for projetado. Na prática, estamos selecionando apenas elétrons que atravessaram a amostra na região escolhida e qualquer elétron proveniente de regiões não selecionadas serão barrados fisicamente pelo diafragma da abertura.

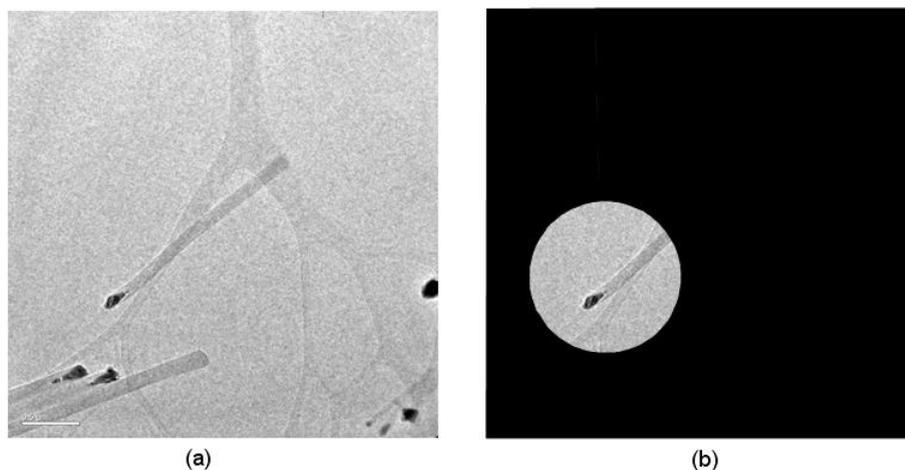


Figura 4.9: (a) Imagem antes de inserir a abertura no plano imagem da objetiva e (b) imagem após inserir a abertura. Note que a abertura está descentralizada. A barra de escala é de $500nm$ e a abertura em (b) é mediana.

Geralmente temos quatro ou cinco aberturas de diâmetros distintos disponíveis. A menor abertura possível de ser fabricada tem diâmetro da ordem de dezenas de micrômetros e a magnificação no plano imagem da lente objetiva é de cerca de vinte e cinco vezes. Assim, a área mínima possível de ser selecionada é um pouco maior que $100nm$. Estudos cristalográficos em regiões menores devem ser feitos com outras técnicas como *Nanobeam Electron Diffraction* ou *High Resolution Transmission Electron Diffraction*.

Como visto anteriormente, é desejável que qualquer abertura ao longo da coluna do microscópio esteja centralizada em relação ao eixo óptico para evitar artefatos no padrão de difração. A maneira adequada de se fazer SAD

é centralizando a amostra e a abertura escolhida ao longo do eixo óptico.

Após a inserção da abertura SAD, seleção da área e centralização, muda-se a corrente das lentes intermediárias para projetar o plano focal da lente objetiva em uma tela, CCD ou filme fotográfico. Dessa maneira se faz uma **difração de área selecionada**.

4.2.2 Imagens de campo claro e campo escuro

Da mesma forma que podemos colocar uma abertura no plano imagem da lente objetiva para registrar padrões de difração de área selecionada, há também a possibilidade de se colocar uma abertura no plano focal, selecionar um feixe particular e registrar "imagens de difração selecionada". A este tipo de formação de imagens damos o nome de **imagens de campo claro** (*Bright Field - BF - Imaging*) e **imagens de campo escuro** (*Dark Field - DF - Imaging*).

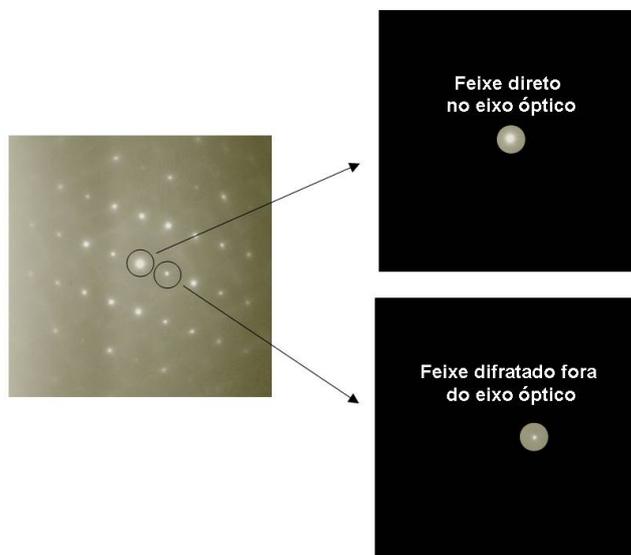


Figura 4.10: À esquerda temos um exemplo de como vemos uma difração de área selecionada. À direita vemos duas possibilidades de posicionamento da abertura da objetiva: no alto temos um posicionamento para imagens BF e abaixo temos um posicionamento para imagens DF não centralizado.

A figura 4.11 mostra os procedimentos necessários para realizar imagens

BF e imagens DF. Em ambos os procedimentos deve-se primeiramente selecionar a área de interesse e projetar o plano focal na tela para visualizar o padrão gerado. Como o ângulo de coleção tem uma limitação muito grande com aberturas pequenas, perde-se resolução apesar de diminuir aberração esférica e cromática.

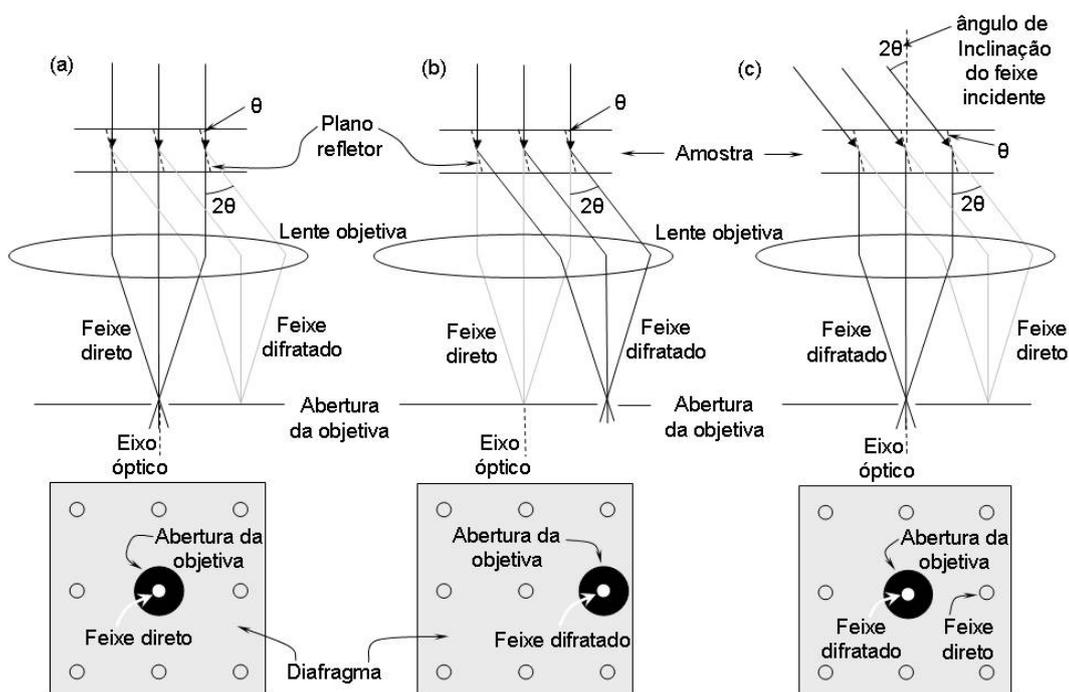


Figura 4.11: Diagrama de raios mostrando posicionamento da abertura do plano focal para formação de imagens BF e DF. (a) Imagem BF é formada com o feixe direto, (b) imagem DF é formada com um feixe difratado e (c) imagem CDF é formada com o feixe incidente inclinado para que o feixe difratado se alinhe com o eixo óptico do microscópio.

Para registrar imagens BF é suficiente inserir uma abertura que englobe o feixe direto - central - do padrão. Este tipo de imagem pode ser feita tanto em amostras cristalinas quanto em amorfas. A imagem registrada evidenciará o contraste de massa-espessura - espalhamento incoerente - em qualquer tipo de amostra, porém, em amostras cristalinas teremos uma parcela do contraste

relacionado a espalhamento coerente. O que se vê neste tipo de imagem são regiões claras, indicando composição química com elementos mais leves ou difratando pouco, e regiões escuras, indicando elementos mais pesados ou difratando muito. Em amostras biológicas este tipo de imagem é o padrão.

Imagens DF feitas em TEM normalmente são registradas com amostras cristalinas, pois essas mostram pontos de difração bem definidos que podem ser isolados com aberturas. O procedimento é análogo ao descrito nas imagens BF com um porém: em um TEM sem bobinas defletoras, a abertura fica descentralizada e o feixe utilizado para formar a imagem não é paralelo ao eixo ótico (veja figura 4.10 e 4.11). O que se vê nesse tipo de imagem são regiões claras, indicando um cristal alinhado de forma a satisfazer a condição de difração para difratar um feixe na direção escolhida, e regiões escuras, indicando um cristal não alinhado ou material não cristalino.

Uma imagem DF conforme descrito é de qualidade inferior, pois elétrons fora do eixo ótico estão sujeitos a aberrações e astigmatismo, dificultando a focalização da imagem e resultando numa perda maior de resolução espacial. Atualmente qualquer TEM é fabricado com bobinas defletoras. Essas se localizam entre as lentes condensadoras e a lente objetiva fazendo com que a direção do feixe incidente tenha um certo ângulo com o eixo ótico ao atingir a amostra conforme a figura 4.11(c). Assim, conseguimos alinhar qualquer feixe difratado com o eixo ótico e realizar uma **imagem de campo escuro centralizado** (*Centered Dark Field - CDF - Imaging*), que é a maneira adequada de se registrar esse tipo de imagem.

4.3 Indexação de padrões de difração em TEM

A cada cristal temos duas redes associadas: a rede direta e a rede recíproca. Conforme já foi visto, o fenômeno da difração está intimamente ligado à rede recíproca de um cristal. Para um experimento de difração de elétrons em TEM, o feixe incidente é bem estabelecido quanto a sua orientação no espaço e sua monocromaticidade. Nesse tipo de experimento, um anteparo sensível a elétrons numa posição fixa é utilizado para detectar os feixes difratados e assim gerar um padrão de difração. Indexar um padrão de difração é, portanto, associar um ponto da rede recíproca a cada ponto

do padrão de difração. Ao fazer a indexação, podemos tanto caracterizar o material quanto a sua estrutura cristalina, como também estabelecer a sua orientação no espaço.

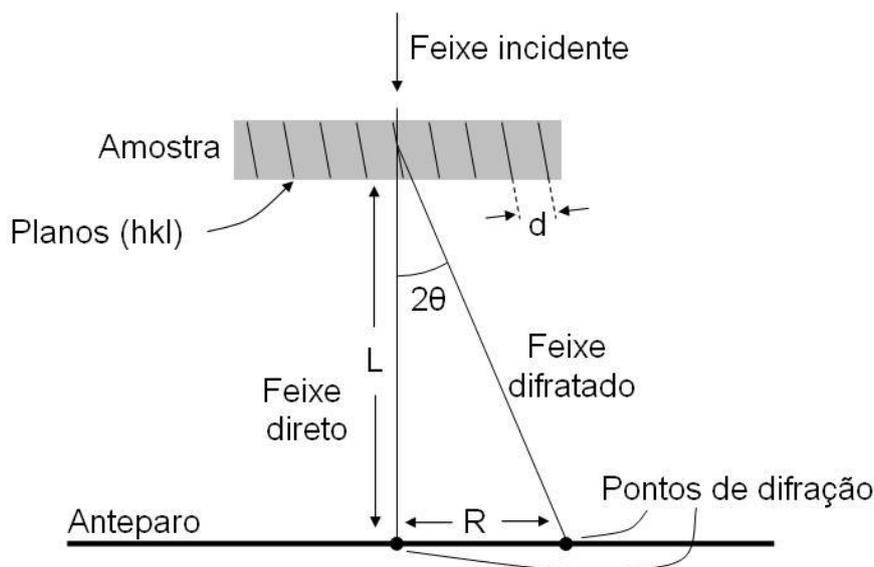


Figura 4.12: Diagrama esquemático da relação entre o espaçamento R de pontos de difração e o comprimento de câmera L .

Na prática, para fazer a associação entre os pontos de um padrão de difração e a rede recíproca do cristal em questão, devemos medir as distâncias entre os pontos do padrão e os ângulos entre as retas definidas pelos mesmos. A associação ocorre de acordo com a relação geométrica que pode ser extraída do diagrama da figura 4.12

$$\frac{R}{L} = \tan 2\theta \quad (4.10)$$

Se os ângulos envolvidos são muito pequenos (da ordem de miliradianos)

$$\tan 2\theta \approx 2\theta \Rightarrow \frac{R}{L} = 2\theta \quad (4.11)$$

em que o parâmetro L é chamado **comprimento de câmera**. O nome utilizado é decorrente de câmeras projetoras de difração de raios-X que operavam sem lentes, num esquema mais próximo ao diagrama da figura 4.12.

Em TEM, o comprimento de câmara é, na verdade, um comprimento efetivo que descreve o efeito da magnificação do padrão de difração pelas lentes ao longo da coluna.

Da lei de Bragg temos

$$\frac{n\lambda}{d_{hkl}} = 2 \sin \theta \approx 2\theta \quad (4.12)$$

A relação fundamental em padrões de difração é obtida ao associar as equações 4.11 e 4.12

$$\frac{R}{L} = \lambda \left(\frac{n}{d_{hkl}} \right) \Rightarrow R \left(\frac{d_{hkl}}{n} \right) = \lambda L \quad (4.13)$$

O produto dos parâmetros λ e L é chamado **constante de câmara** pois é comum que um microscopista registre padrões de difração corriqueiros sempre na mesma magnificação.

Na maioria dos livros, o índice n não é mostrado e a relação entre espaçamento interplanar e distâncias no padrão de difração é dada por

$$Rd = \lambda L \quad (4.14)$$

Igualmente, tabelas de espaçamento interplanar podem mostrar índices de Miller altíssimos associados a planos do cristal que na realidade são difrações de ordem n de planos com índices de Miller menores.

O procedimento de indexação, passo a passo, pode ser encontrado na referência [39], assim como fórmulas para espaçamento interplanar e ângulos entre vetores para as diferentes estruturas cristalinas.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Este capítulo é dividido em três partes. A primeira parte contém um resumo da otimização do crescimento das CNFs por PECVD usando Níquel como catalisador. A segunda trata da análise de micrografias de Microscopia Eletrônica de Transmissão das Nanofibras de Carbono e padrões de Difração de Elétrons de Área selecionada - SAD - com enfoque na partícula catalisadora. Na terceira e última parte são apresentados resultados complementares de Espectroscopia Mössbauer além de uma análise qualitativa por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X - EDS.

5.1 Otimização do crescimento das CNFs por PECVD

O sistema de deposição PECVD do Laboratório de Nanomateriais começou a ser implementado em 2005 e desde então houveram sucessivos aperfeiçoamentos. Essa técnica visa a obtenção do máximo de controle do crescimento de estruturas auto-construídas e para isso é necessário um estudo sistemático em relação às variáveis associadas. Esse tipo de estudo num material em particular fornece também idéias a respeito do mecanismo de crescimento do mesmo.

As séries de deposições estão acompanhadas de tabelas indicando os parâmetros de crescimento. Os parâmetros são: espessura do camada de

positada de SiO_2 ; espessura da camada depositada de Ni ; fluxo de Amônia (NH_3); fluxo de Acetileno (C_2H_2); temperatura; pressão; tensão aplicada entre o substrato e todo o resto da câmara de deposição; tempo de deposição. A unidade utilizada para medir fluxo de gás é centímetro cúbico padrão por minuto (*Standard Cubic Centimeter per Minute - sccm*).

Uma preparação típica do substrato assim como uma deposição padrão estão descritas nas seções 2.3.2 e 2.3.3.

Todas as amostras têm Si dopado tipo n com a face (100) exposta como substrato base. Antes de serem clivados e submetidos a processos litográficos, os substratos foram tratados em uma solução de $HF : H_2O = 1 : 9$ e agitados manualmente por alguns minutos para retirada de óxido de silício nativo. Outros substratos base já foram utilizados com sucesso em nosso laboratório tais como: vidro (SiO_2), Aço inox e até mesmo um tecido baseado em fibras de Carbono. A princípio qualquer material que resista às temperaturas típicas de deposição pode ser utilizado como substrato base, fato indicador que o mecanismo de crescimento independe desse.

As micrografias das séries foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura modelo SEM-FEG JSM 6330F lotado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS. Em todas as micrografias o substrato está inclinado 30° em relação ao feixe de elétrons, de forma que as VACNFs têm na realidade o dobro do tamanho medido nas micrografias, visto que essas são projeções da imagem num plano ortogonal à direção do feixe de elétrons incidente.

A seguir temos algumas séries de deposições que demonstram o grau de controle possível por PECVD. Em cada série apenas um dos parâmetros envolvidos foi variado de forma a clarificar seu papel no crescimento e a determinar seu valor ótimo.

Série de deposições com diferentes espessuras de SiO_2

Esta série mostra que a variação da barreira de difusão de SiO_2 não influi significativamente no crescimento das CNFs. A barreira de difusão é necessária pois, em temperaturas típicas de deposição, o filme catalisador, no caso Ni , difunde facilmente no substrato base. Outras barreiras de difusão podem ser empregadas, de caráter metálico por exemplo: Alumínio^[40]

e TiN^[41]. Em casos nos quais o filme catalisador não difunde facilmente no substrato base, não é necessária a deposição de uma barreira de difusão.

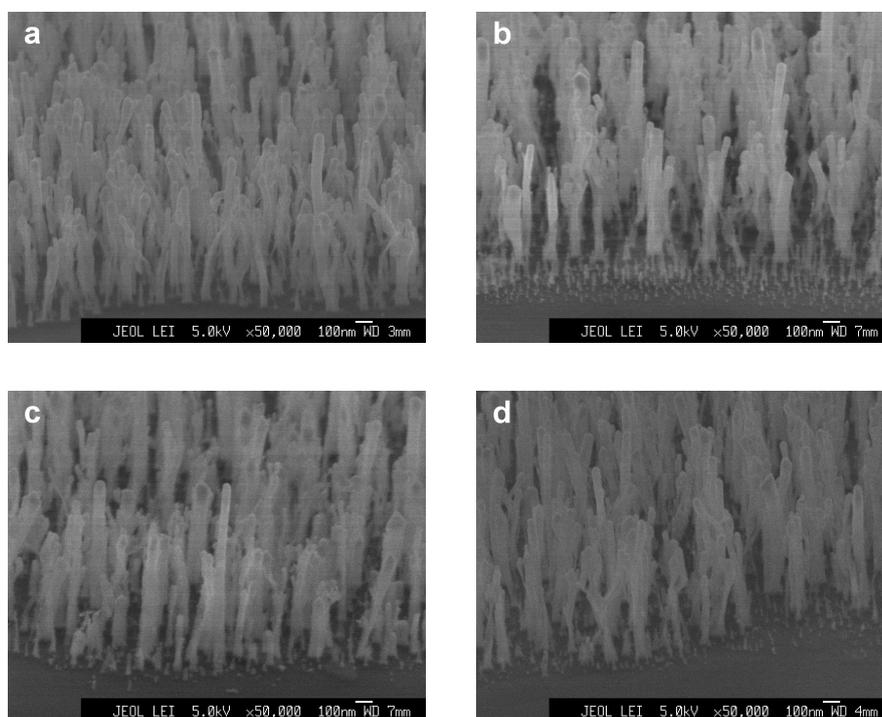


Figura 5.1: Deposições com diferentes espessuras de SiO_2 : (a) 0nm; (b) 10nm; (c) 19nm; (d) 33nm. A deposição foi feita por *sputtering*.

Parâmetros	Fig5.1(a)	Fig5.1(b)	Fig5.1(c)	Fig5.1(d)
<i>Espessura de $SiO_2 \pm 2$ (nm)</i>	0	10	19	33
<i>Espessura de $Ni \pm 2$ (nm)</i>	11	11	11	11
<i>Fluxo de $NH_3 \pm 0,5$ (sccm)</i>	80	80	80	80
<i>Fluxo de $C_2H_2 \pm 0,5$ (sccm)</i>	16	16	16	16
<i>Temperatura ± 20 ($^{\circ}C$)</i>	535	535	535	535
<i>Pressão ± 10 (mTorr)</i>	830	830	830	830
<i>Tensão aplicada ± 20 (V)</i>	-500	-500	-500	-500
<i>Tempo ± 1 (min)</i>	30	30	30	30

Tabela 5.1: Parâmetros das deposições relativas às figuras 5.1(a), 5.1(b), 5.1(c) e 5.1(d)

Não era esperado o crescimento de CNFs com filmes muito finos de SiO_2 (ao menos quando SiO_2 não foi depositado), pois, a princípio, a camada de Ni difundiria pelo menos parcialmente para o interior da substrato de Si . Possivelmente o tratamento em solução de HF e H_2O não foi suficiente para retirar totalmente o óxido nativo. De qualquer forma, sendo as micrografias desta série semelhantes, o filme de SiO_2 aparenta não ter função catalítica, prestando apenas como uma barreira de difusão.

Série de deposições com diferentes espessuras de Ni

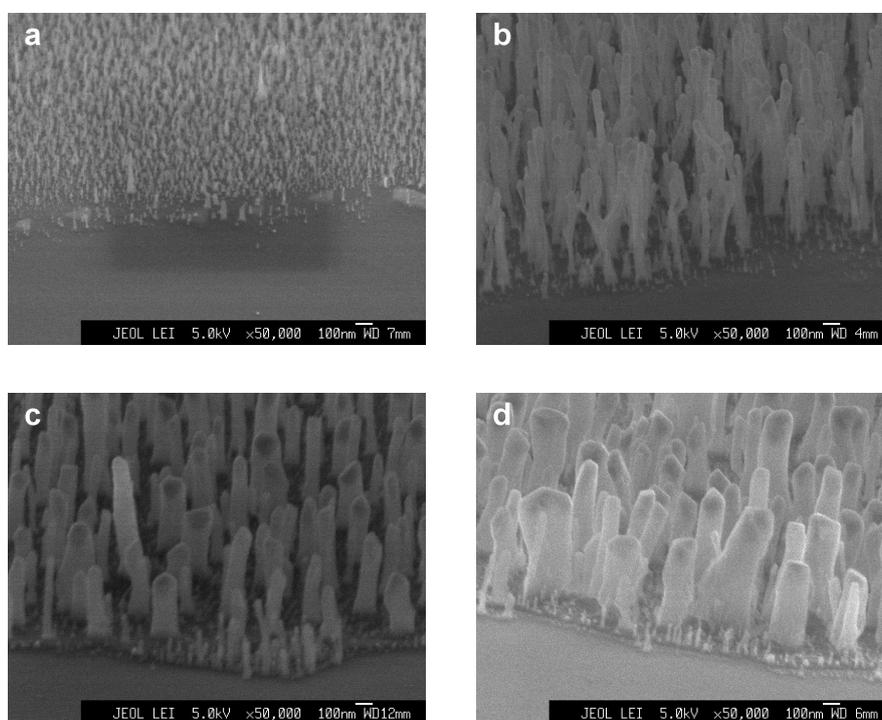


Figura 5.2: Deposições com diferentes espessuras de Ni : (a) $9nm$, (b) $11nm$, (c) $12nm$, (d) $19nm$. Os filmes de Ni foram depositados por evaporação.

Em métodos do tipo CVD, não há crescimento de Carbono nanoestruturado sem a presença de metais catalisadores que possibilitem a nucleação de Carbono grafitico. O papel do Ni , e de qualquer catalisador de forma geral, é fundamental para o crescimento e ainda são necessários mais estudos a respeito da nanopartícula catalisadora para uma maior compreensão

dos mecanismos de crescimento dos CNTs e CNFs em todos os métodos de deposição.

A série de espessuras de *Ni* mostra claramente a dependência da espessura do filme catalisador com o diâmetro final médio das CNFs. Após o aquecimento da amostra, o filme catalisador se torna um conjunto de pequenas ilhas. Terminado o crescimento, cada ilha terá originado uma CNF com uma partícula em sua ponta superior contendo o metal catalisador. À medida que a camada do metal catalisador se torna mais espessa, maior a chance das nanopartículas coalescerem, resultando em fibras de diâmetros maiores. A partir de uma certa espessura, perde-se a alta razão de aspecto dos filamentos nanoestruturados de Carbono. O material formado cada vez mais se assemelhará ao grafite.

Parâmetros	Fig5.2(a)	Fig5.2(b)	Fig5.2(c)	Fig5.2(d)
<i>Espessura de SiO₂ ±2 (nm)</i>	33	33	33	33
<i>Espessura de Ni ±2 (nm)</i>	9	11	12	19
<i>Fluxo de NH₃ ±0,5 (sccm)</i>	80	80	80	80
<i>Fluxo de C₂H₂ ±0,5 (sccm)</i>	16	16	16	16
<i>Temperatura ±20 (°C)</i>	535	535	540	540
<i>Pressão ±10 (mTorr)</i>	830	830	920	920
<i>Tensão aplicada ±20 (V)</i>	-500	-500	-500	-500
<i>Tempo ±1(min)</i>	30	30	30	30

Tabela 5.2: Parâmetros das deposições relativas às figuras 5.2(a), 5.2(b), 5.2(c) e 5.2(d)

Série de deposições com diferentes proporções de Acetileno e Amônia

O objetivo da variação da quantidade de acetileno em relação a amônia durante o crescimento das CNFs, é mostrar a qualidade da deposição no que diz respeito à síntese única e exclusiva das CNFs. Excesso de Carbono sobre o substrato durante a deposição induz a formação de estruturas carboníferas não catalisadas pelas nanopartículas metálicas, tais como: Carbono amorfo e Grafite. O papel da Amônia é o de fornecer radicais altamente reativos para

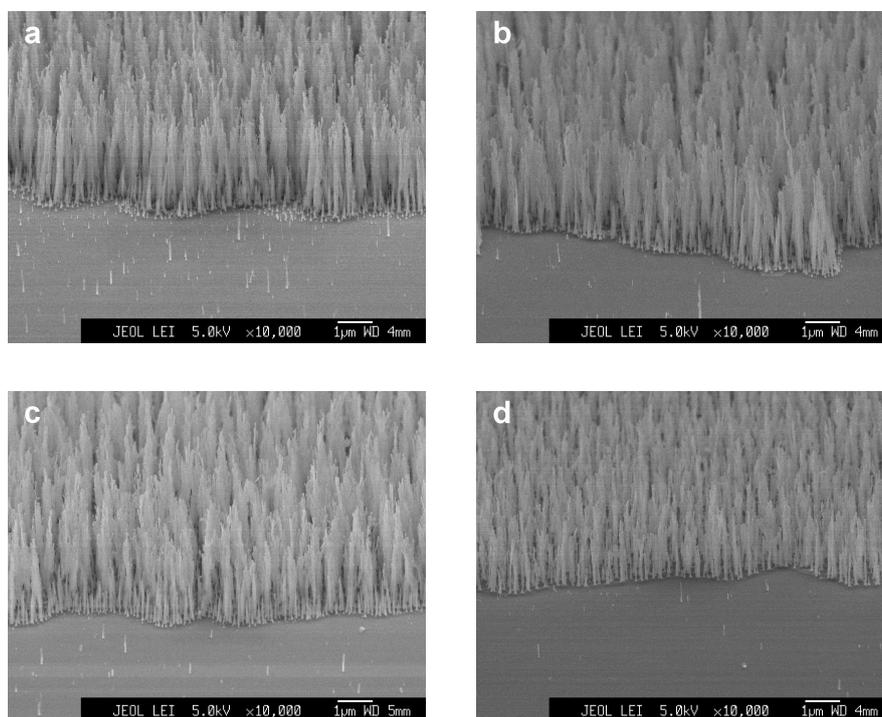


Figura 5.3: Deposições com diferentes proporções no fluxo de Acetileno e Amônia: (a) $C_2H_2 : NH_3 = 10\%$, (b) $C_2H_2 : NH_3 = 20\%$, (c) $C_2H_2 : NH_3 = 30\%$, (d) $C_2H_2 : NH_3 = 40\%$

Parâmetros	Fig5.3(a)	Fig5.3(b)	Fig5.3(c)	Fig5.3(d)
<i>Espessura de $SiO_2 \pm 2$ (nm)</i>	33	33	33	33
<i>Espessura de $Ni \pm 2$ (nm)</i>	11	11	11	11
<i>Fluxo de $NH_3 \pm 0,5$ (sccm)</i>	140	140	140	140
<i>Fluxo de $C_2H_2 \pm 0,5$ (sccm)</i>	14	28	42	56
<i>Temperatura ± 20 ($^{\circ}C$)</i>	530	530	530	530
<i>Pressão ± 10 (mTorr)</i>	2000	2000	2000	2000
<i>Tensão aplicada ± 20 (V)</i>	-500	-500	-500	-500
<i>Tempo ± 1 (min)</i>	30	30	30	30

Tabela 5.3: Parâmetros das deposições relativas às figuras 5.3(a), 5.3(b), 5.3(c) e 5.3(d)

capturar o excesso de Carbono da deposição^[42]. Um outro gás utilizado com a mesma função da Amônia é o H_2 ^[43].

Pode-se observar que não houveram alterações significativas na qualidade do crescimento das CNFs ao variar as proporções de Amônia e Acetileno. Essas proporções foram mapeadas apenas em torno de valores considerados otimizados pela literatura ^[42]. Para efeitos significativos é necessária uma proporção C_2H_2/NH_3 maior que 50%, quando normalmente se encontra uma camada de material carbonífero ao longo do substrato.

Série de deposições com diferentes temperaturas

A temperatura é um parâmetro crítico na deposição de CNTs e CNFs. Essa desempenha papel determinante na taxa de crescimento. Experimentos indicam que a taxa de crescimento é o fator principal no controle tanto da estrutura interna dos CNTs/CNFs quanto da estrutura e formato da partícula catalisadora ao final da deposição ^[21].

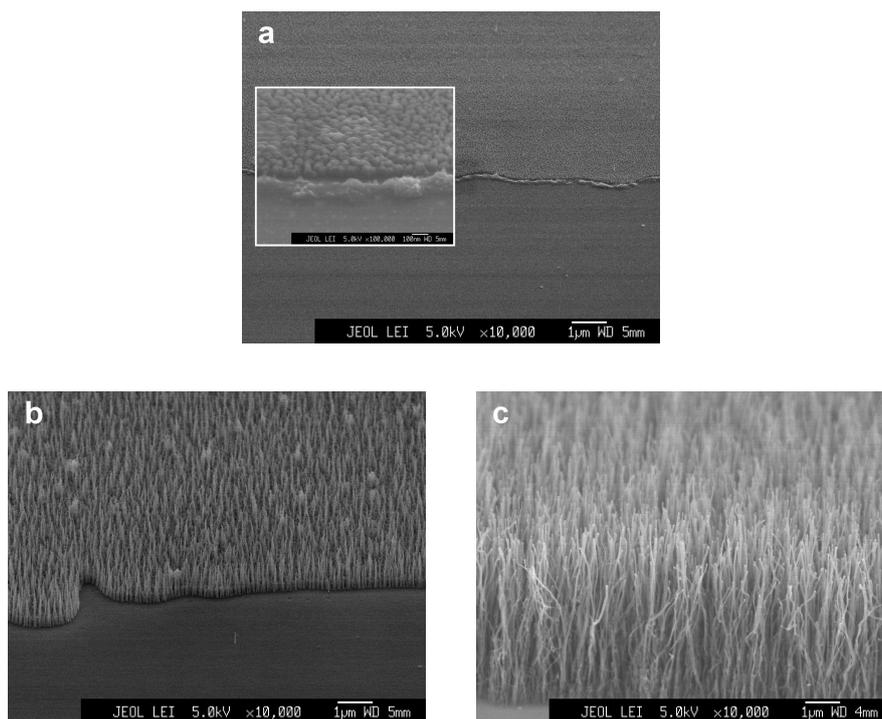


Figura 5.4: Deposições com diferentes temperaturas: (a) $300^{\circ}C$, (b) $450^{\circ}C$, (c) $750^{\circ}C$

As figuras 5.4(a), 5.4(b), 5.4(c), mostram que é possível crescimento de

Parâmetros	Fig5.4(a)	Fig5.4(b)	Fig5.4(c)
<i>Espessura de SiO₂ ±2 (nm)</i>	33	33	33
<i>Espessura de Ni ±2 (nm)</i>	11	11	11
<i>Fluxo de NH₃ ±0,5 (sccm)</i>	100	100	100
<i>Fluxo de C₂H₂ ±0,5 (sccm)</i>	20	20	20
<i>Temperatura ±20 (°C)</i>	300	450	750
<i>Pressão ±10 (mTorr)</i>	2000	2000	2000
<i>Tensão aplicada ±20 (V)</i>	-500	-500	-500
<i>Tempo ±1 (min)</i>	10	10	10

Tabela 5.4: Parâmetros das deposições relativas às figuras 5.4(a), 5.4(b), 5.4(c) e 5.4(d)

Carbono nanoestruturado desde temperaturas relativamente baixas ($\sim 300^{\circ}\text{C}$), porém, só há taxa de crescimento significativa a partir de temperaturas em torno de 500°C para quaisquer condições de deposição. Aparentemente, há um máximo para a taxa de crescimento em 700°C ^[42] e a partir dessa temperatura temos formação de nanomaterial mais semelhante à CNTs. Valores da taxa de crescimento média encontrados para 350°C , 450°C e 700°C são respectivamente $14\text{nm}/\text{min}$, $150\text{nm}/\text{min}$ e $870\text{nm}/\text{min}$.

Série de deposições com diferentes tensões aplicadas

A influência da tensão aplicada em processos de crescimento de CNFs e CNTs por PECVD ainda não é bem compreendida ^[43]. Merkulov *et al.* propuseram um modelo para o alinhamento das CNFs no qual a fibra deve seguir as linhas de campo elétrico ^[44]. A queda de tensão que acelera os cátions em direção à amostra e alinha as CNFs ocorre a partir de alguns milímetros acima da superfície, criando um forte campo elétrico perpendicular ao substrato de magnitude da ordem de $6 \times 10^5\text{V}/\text{m}$. Sabe-se que há um aumento da taxa de crescimento, no entanto esse efeito pode estar relacionado ao consequente aumento da temperatura devido ao bombardeio de íons sobre a amostra decorrente da formação de plasma.

A tensão aplicada é um parâmetro que deve ser utilizado com cautela, pois tensões demasiadamente altas fornecem muita energia aos íons formados no

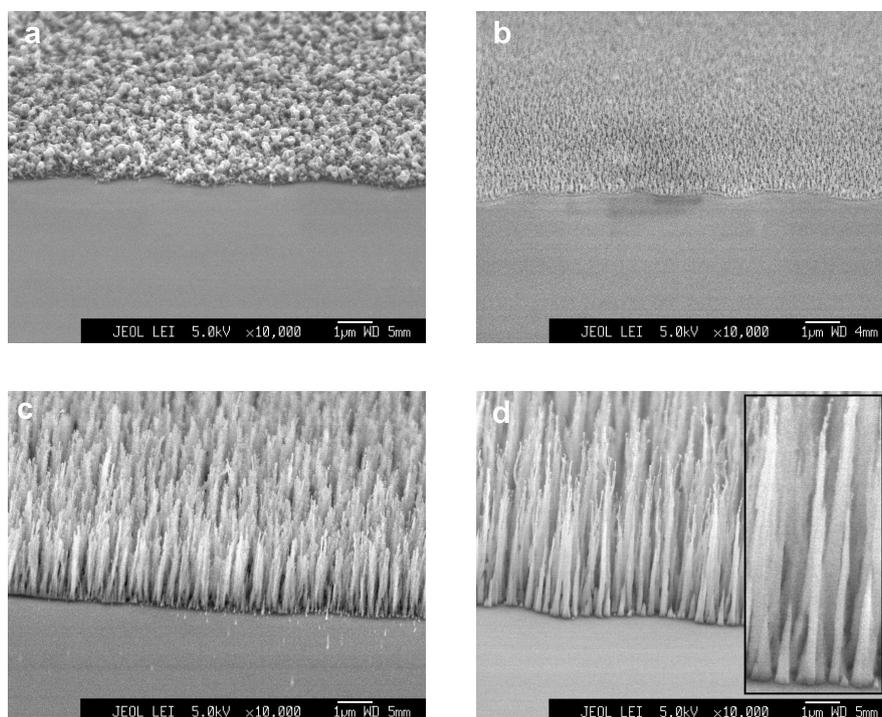


Figura 5.5: Deposições com diferentes tensões aplicadas: (a) 0V, (b) $-350V$, (c) $-560V$, (d) $-650V$

Parâmetros	Fig5.5(a)	Fig5.5(b)	Fig5.5(c)	Fig5.5(d)
<i>Espessura de $SiO_2 \pm 2$ (nm)</i>	33	33	33	33
<i>Espessura de $Ni \pm 2$ (nm)</i>	11	11	11	11
<i>Fluxo de $NH_3 \pm 0,5$ (sccm)</i>	100	100	100	100
<i>Fluxo de $C_2H_2 \pm 0,5$ (sccm)</i>	20	20	20	20
<i>Temperatura ± 20 ($^{\circ}C$)</i>	500	500	500	500
<i>Pressão ± 10 (mTorr)</i>	2000	2000	2000	2000
<i>Tensão aplicada Bias ± 20 (V)</i>	0	-350	-550	-650
<i>Tempo ± 1 (min)</i>	20	20	20	20

Tabela 5.5: Parâmetros das deposições relativas às figuras 5.5(a), 5.5(b), 5.5(c) e 5.5(d)

plasma, provocando dano ao material formado. A figura 5.5(d) ilustra o dano causado às fibras pelo bombardeio dos íons. Em altas tensões aplicadas, as fibras apresentam um aspecto piramidal em detrimento de uma uniformidade

cilíndrica, um indício de que ocorre corrosão por plasma direcional. Como regra prática, deve-se utilizar tensões de apenas algumas centenas de volts de forma a preservar o material crescido.

Série de deposições em diferentes tempos

Como era esperado, a série de deposições em função do tempo mostra de forma gradativa o aumento no comprimento das CNFs. Observa-se que a taxa de crescimento não é constante ao longo do tempo e daí se extrai a idéia de "envenenamento" da partícula, isto é, a partícula metálica começa a perder sua capacidade catalisadora gradativamente. Isso pode ocorrer devido a formação de uma capa de Carbono amorfo sobre a superfície da partícula. Essa capa evita o contato dos radicais presentes no plasma com partícula, evitando a incorporação de Carbono pela mesma e conseqüente formação de Carbono grafítico.

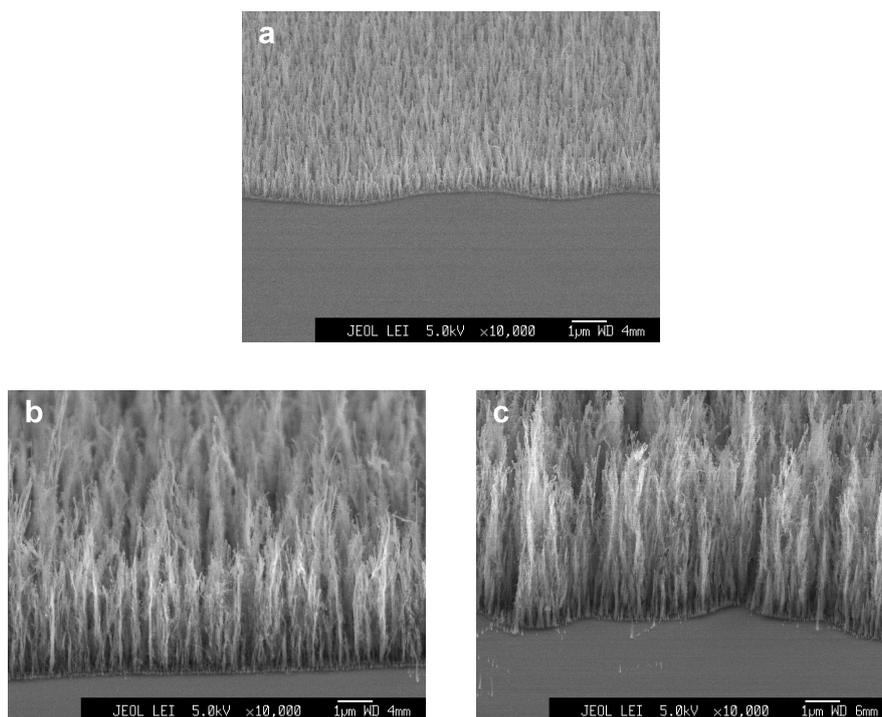


Figura 5.6: Deposições em diferentes tempos: (a) 5min, (b) 30min, (c) 45min

Parâmetros	Fig5.6(a)	Fig5.6(b)	Fig5.6(c)
<i>Espessura de SiO₂ ±2 (nm)</i>	33	33	33
<i>Espessura de Ni ±2 (nm)</i>	11	11	11
<i>Fluxo de NH₃ ±0,5 (sccm)</i>	100	100	100
<i>Fluxo de C₂H₂ ±0,5 (sccm)</i>	20	20	20
<i>Temperatura ±20 (°C)</i>	600	600	600
<i>Pressão ±10 (mTorr)</i>	2000	2000	2000
<i>Tensão aplicada ±20 (V)</i>	-500	-500	-500
<i>Tempo ±1 (min)</i>	5	30	45

Tabela 5.6: Parâmetros das deposições relativas às figuras 5.6(a), 5.6(b), 5.6(c) e 5.6(d)

A taxas de crescimento encontradas para as figuras 5.6(a), 5.6(b) e 5.6(c) foram respectivamente $260\text{nm}/\text{min}$, $170\text{nm}/\text{min}$ e $150\text{nm}/\text{min}$. Na série de deposições variando a temperatura, foi encontrado uma taxa de crescimento de $870\text{nm}/\text{min}$ com 10 minutos de deposição. A título de comparação, a referência [43] fornece valores da ordem de $500 - 600\text{nm}/\text{min}$ para a taxa de crescimento em estágios iniciais de deposição. Esses valores podem divergir pois deve haver uma mudança no mecanismo de crescimento governada pela velocidade do mesmo ^[21].

5.2 Nanofibras de Carbono utilizando *Fe* como catalisador

No intuito de estudar a estrutura cristalográfica da partícula catalisadora de CNFs por meio de TEM, o sistema CNFs utilizando Ferro como catalisador foi escolhido. Apesar do catalisador padrão para o crescimento por PECVD em nosso laboratório ser o Níquel, a escolha do Ferro foi conveniente devido a possibilidade de se trabalhar com um diagrama de fases bem conhecido (Ferro + Carbono), além da possibilidade de utilização da técnica auxiliar Espectroscopia Mössbauer para determinação estrutural dos átomos de Ferro.

A amostra em questão foi crescida pelo procedimento padrão do sistema PECVD implementado no Laboratório de Nanomateriais, sendo sua otimiza-

Parâmetros	Deposição da figura 5.7
<i>Espessura de SiO₂ (nm)</i>	50 ± 2
<i>Espessura de Fe (nm)</i>	7,0 ± 0,5
<i>Fluxo de NH₃ (sccm)</i>	80,0 ± 0,5
<i>Fluxo de C₂H₂ (sccm)</i>	16 ± 0,5
<i>Temperatura (°C)</i>	600 ± 20
<i>Pressão (mTorr)</i>	1000 ± 20
<i>Tensão aplicada (V)</i>	-600 ± 20
<i>Tempo (min)</i>	20 ± 1

Tabela 5.7: Parâmetros da deposição da amostra utilizando *Fe* como catalisador.

ção idêntica à descrita para CNF's crescidas com Níquel.

Primeiramente, um substrato de *Si* com o plano (111) exposto à superfície foi submetido a um tratamento em $HF : H_2O = 1 : 9$. Esse tratamento retira toda a camada de *SiO₂* "nativo" e deixa somente o *Si* exposto à atmosfera. Logo em seguida foi depositado 50nm de *SiO₂* por *sputtering*. Foi depositada então uma camada de 7nm de *Fe*. A deposição desse filme foi realizada no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN - pelo Prof. Dr. Maximiliano D. Martins *et al* em colaboração. O filme de *Fe* foi depositado em condições de Epitaxia por Feixe molecular (*Molecular-Beam Epitaxy - MBE*), o que garante extremo controle da espessura e qualidade do filme. O *Fe* depositado foi enriquecido com ⁵⁷*Fe* para que pudéssemos ter uma alta relação sinal/ruído ao realizar a Espectroscopia Mössbauer. Em seguida a amostra foi encaminhada para a câmara de crescimento por PECVD. Os parâmetros da deposição estão dispostos na tabela 5.7.

Dessa forma, foi produzida uma "floresta" homogênea de VACNFs ao longo de todo o substrato que pode ser visualizado na micrografia da figura 5.19 na qual é possível medir alguns parâmetros característicos: a densidade de CNFs por unidade de área encontrada é $\sim 6 \times 10^9 cm^{-2}$; encontra-se valores entre 10 e 100nm para os diâmetros dos tubos, com valor médio de 39nm e desvio padrão de 15nm; apesar de não ser possível precisar o comprimento das CNFs - não é possível visualizar a base das CNFs na figura 5.7 -, cerca

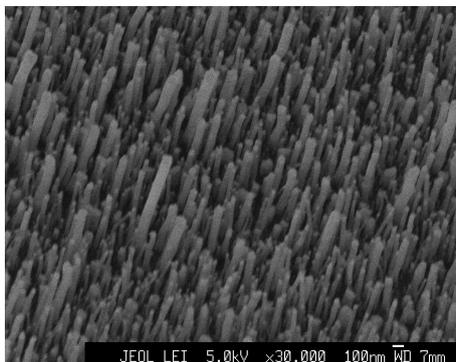


Figura 5.7: Floresta de VACNF's

de 95% delas têm, no mínimo, $\sim 800nm$, enquanto as restantes têm, no mínimo, algo em torno do dobro do comprimento da maioria das CNFs; a taxa de crescimento é maior que $40nm/min$.

As CNFs de diâmetro menor - valores mais próximos ao diâmetro médio de acordo com o desvio padrão - também possuem comprimento menor. As CNFs maiores e de diâmetro maior possivelmente são resultantes de nanopartículas de *Fe* coalescidas; essas demoram um tempo mais longo para saturar de Carbono e portanto apresentam um comprimento maior.

Nanotubos ou Nanofibras?

É comum denominar qualquer filamento de Carbono com diâmetro menor que $100nm$ de CNT. No entanto, há uma tendência na comunidade científica de classificar esses filamentos de acordo com sua estrutura cristalina conforme já foi mencionado no capítulo 2 e ilustrado na figura 2.4. Para verificar a estrutura cristalina das CNFs produzidas com *Fe*, utilizamos TEM.

É necessário transferir as CNFs do substrato para um porta amostra adequado para análise por TEM. O porta amostra é comumente chamado grade de transmissão. Trata-se de uma grade discóide com cerca de $3mm$ de diâmetro e $0,5mm$ de espessura fabricadas com Cobre e que possuem ao longo do disco uma matriz de orifícios quadrados de lado $50\mu m$. São recobertas com um filme muito fino de Carbono amorfo chamado *Lacey Carbon* que se assemelha a uma teia de aranha e serve de sustentação para as CNFs.

O preparo de amostra de CNF's para análise em TEM é muito simples,

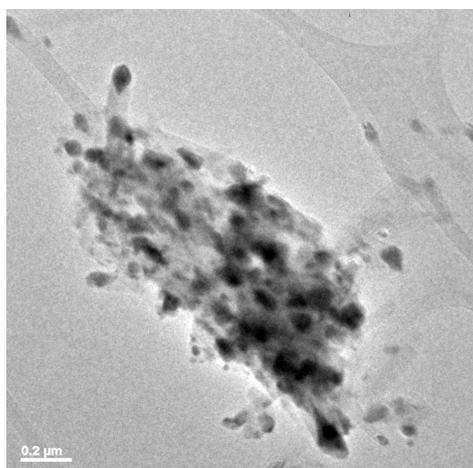


Figura 5.8: CNF's sobre *Lacey Carbon*.

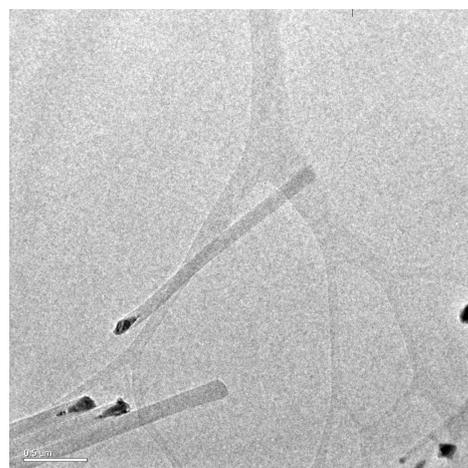


Figura 5.9: CNF isolado. A barra de escala corresponde a 500nm

basta raspar o substrato em que o filme foi crescido com um palito de madeira macia (palito de dente) e jogar pouquíssima quantidade do pó sobre a grade de transmissão com o filme de Carbono. Esse procedimento é suficiente para que muitas regiões da grade tenham amontoados de CNF's (figura 5.8). A figura 5.9 é representativa do fato que muitas CNF's encontram-se isolados o suficiente (distâncias maiores que $0,5 \mu m$) para que sejam feitas análises como Difração de Área selecionada - SAD - e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X - EDS.

Imagens de uma CNF em particular foram obtidas com o objetivo de verificar a cristalinidade ao longo do filamento. As conclusões provenientes dessa fibra são representativas de todo o material pois várias nanofibras foram analisadas com resultados análogos.

A figura 5.10 mostra uma imagem de campo claro de uma CNF. Dessa imagem podemos extrair informações a respeito de regiões da fibra que espalham de forma diferente. É fácil perceber que na ponta temos um material em forma de gota que espalha com bastante intensidade e, portanto, apresenta-se com contraste mais escuro em imagens de campo claro. Podemos concluir que é um material de número atômico mais elevado em comparação ao resto da CNF. Excluindo a partícula massiva na ponta, observa-se uma região mais

clara no centro da fibra, sugerindo a presença de espaços ociosos. No detalhe ampliado estão destacadas regiões localizadas no centro da fibra que espalham muito pouco. Essa região central mais clara não é, no entanto, uniforme em toda a fibra e conclui-se desde já que não se pode classificar a estrutura como um tubo.

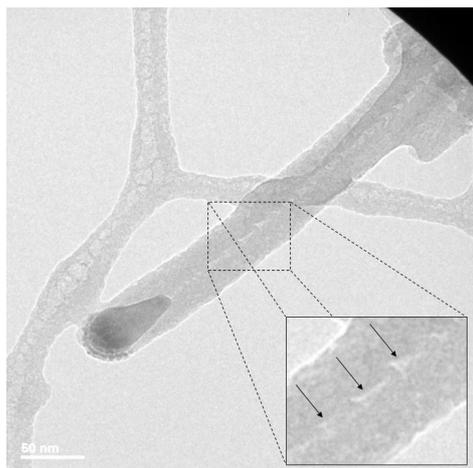


Figura 5.10: Imagem de campo claro. Regiões mais claras são regiões que espalham pouco os elétrons incidentes.

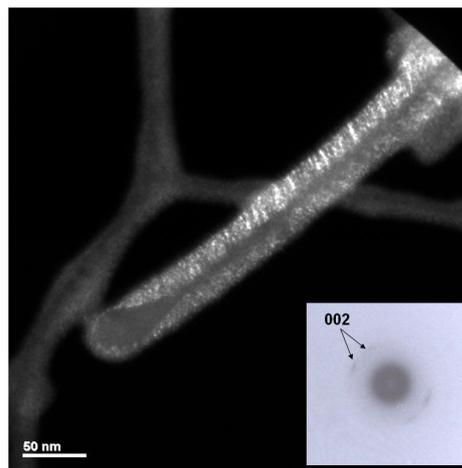


Figura 5.11: Imagem de campo escuro feita com dois feixes indexados como (002) do Grafite.

A imagem de campo escuro da figura 5.11 foi obtida com os dois pontos do padrão SAD destacado no canto inferior direito. Esses pontos foram indexados como (002) do Grafite com espaçamento equivalente $d = (0,36 \pm 0,02)nm$. Esse valor foi calculado a partir do padrão SAD e o erro foi superestimado ($\sim 6\%$) pois a constante de câmera não foi calibrada e há muitos artefatos relacionados à técnica. O valor encontrado para o espaçamento equivalente ao plano (002) do grafite é maior que alguns encontrados na literatura: $0,337nm$ e $0,340nm$ para MWCNTs com alta correlação cristalográfica entre planos^[18]; $0,344nm$ para MWCNTs com empacotamento turbostrático^[15]. Há uma certa uniformidade cristalina ao longo da fibra que sugere um empacotamento de sucessivos grafenos em forma de cascas cônicas truncadas, numa estrutura tipo esqueleto de peixe ou *herringbone* (veja figura 2.4).

Na figura 5.12 temos um detalhe ampliado da micrografia de HRTEM

da mesma CNF das figuras 5.10 e 5.11. A micrografia de HRTEM está de acordo com a análise da figura 5.11 e o espaçamento entre franjas encontrado é igualmente de $d = (0,36 \pm 0,02)nm$. Existem cerca de 50 folhas de grafeno empilhadas em formato cônico em um ângulo $\alpha = (31 \pm 3)^\circ$. A medida do ângulo da partícula é de $\theta = (29 \pm 3)^\circ$. A figura revela que as folhas não se apresentam como planos, existem ondulações ao longo das mesmas que explicam o fato de haver uma dispersão no ponto indexado como (002) (detalhe da figura 5.11).

O empilhamento de cones truncados favorece o aumento do número de defeitos expostos na superfície. As setas da figura 5.12 enfatizam a terminação de três grafenos, fato que pode ser encontrado em toda a fibra tanto na superfície externa quanto interna. Temos um grande número de defeitos na superfície ao contrário de CNTs que possuem folhas de grafenos ao longo de todo o filamento e portanto poucos sítios de defeitos expostos. Por esse motivo, as CNFs favorecem a funcionalização química para diversas aplicações, por exemplo, biológicas.

É conhecido por Melechko *et al* ^[21] que partículas com aspecto cônico originam fibras com estrutura dos grafenos do tipo esqueleto de peixe, enquanto as partículas com formato próximo ao retangular produzem estruturas do tipo "bambu". Nesse mesmo trabalho sustenta-se que o grande diferencial para a obtenção de CNFs ou CNTs é o controle da taxa de crescimento, pois CNTs são produzidos quando a taxa é alta enquanto as CNFs são estruturas formadas em baixas taxas de crescimento.

O fato de termos diferentes estruturas formadas em taxas de crescimento alta ou baixa, sugere que haja diferentes mecanismos de crescimento. No entanto, parece haver uma convergência na literatura em torno de modelos derivados dos trabalhos de Baker com estruturas microscópicas de carbono ^[45]. É um modelo bastante qualitativo no qual a pirólise do gás precursor ocorre em temperaturas abaixo da adequada para a dissociação dos átomos constituintes e é, portanto, catalisada pelas partículas metálicas. Importantes trabalhos, alguns inclusive com filmes de nanoestruturas de carbono em processo de crescimento, sugerem dois mecanismos: difusão de carbono através da partícula ^[21,46-48] e difusão superficial de carbono ^[21,46,48-51]. Também há indicação que as paredes mais externas das CNFs/CNTs surjam através de

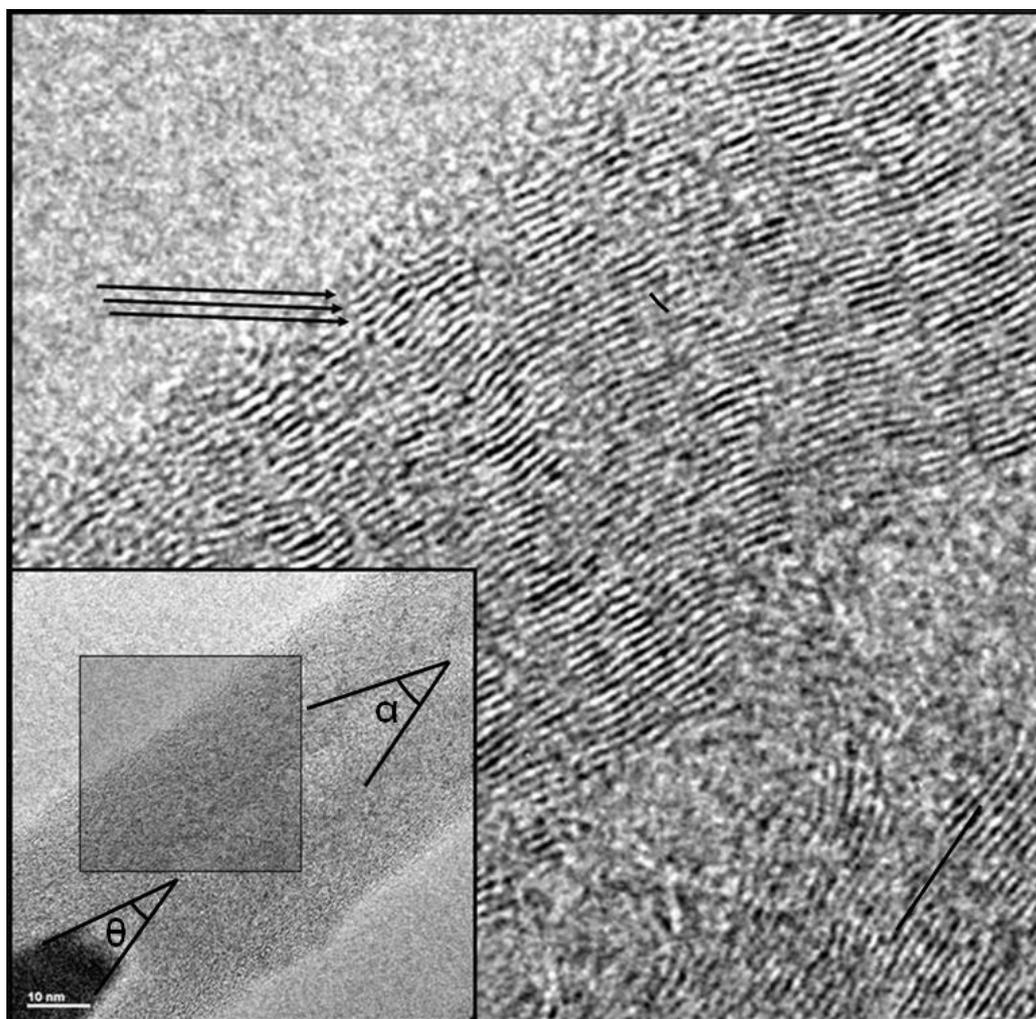


Figura 5.12: Detalhe ampliado de micrografia de HRTEM. No canto inferior esquerdo se encontra a micrografia com a parte ampliada em destaque e a indicação dos ângulos α e θ .

reordenação de átomos de carbono sem mediação de catalisador como pode ser visto no trabalho de Yasuda *et al* ^[52].

O formato cônico da partícula juntamente ao empacotamento cônico dos grafenos sugerem que pelo menos as folhas de carbono mais internas surjam a partir da superfície da partícula. Deve existir alguma face cristalográfica da partícula que facilita a formação de um plano grafítico podendo haver inclusive correlação cristalográfica, ou seja, crescimento epitaxial. Esse argu-

mento se sustenta em observações de micrografias de HRTEM na interface nanopartícula/grafenos e no fato que o ângulo da partícula é condizente com o ângulo de empacotamento das folhas.

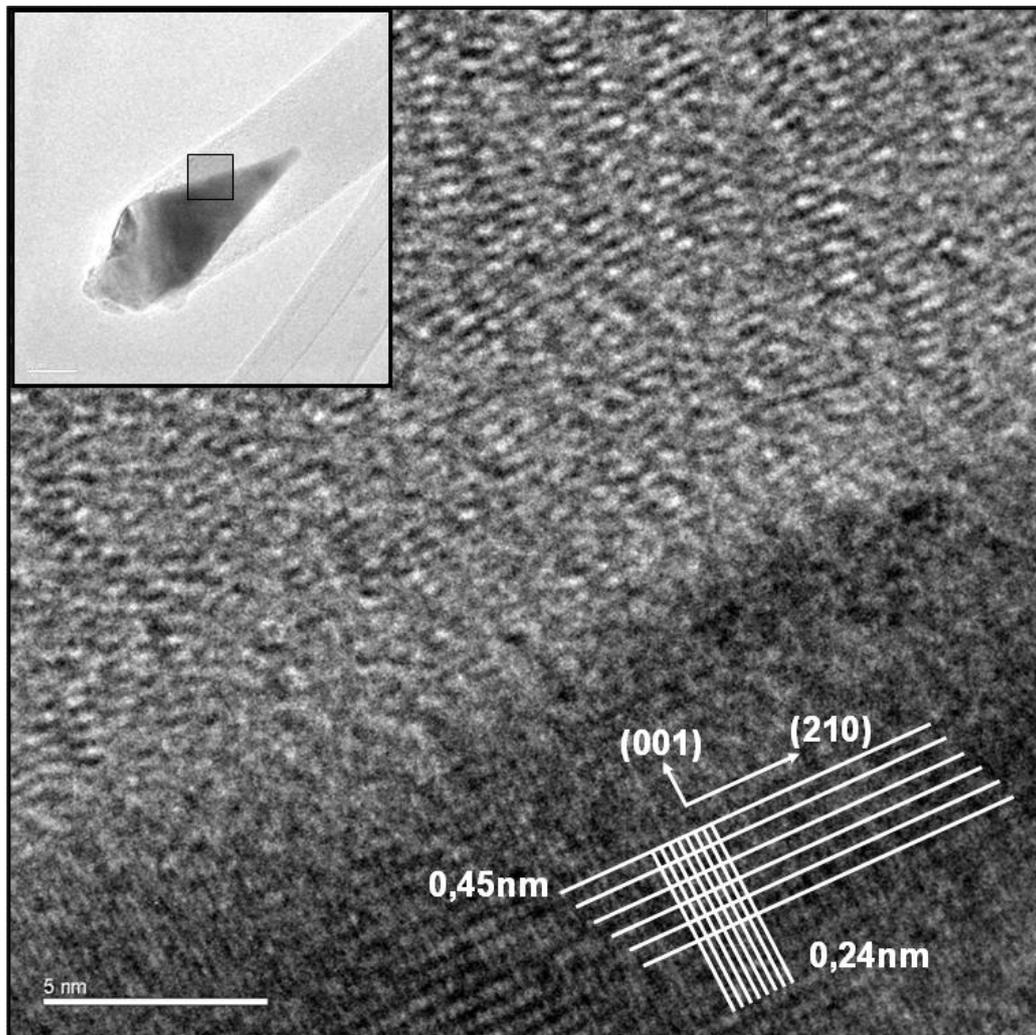


Figura 5.13: Micrografia de HRTEM enfatizando um possível empacotamento orientado dos grafenos sobre a superfície da nanopartícula.

A figura 5.13 mostra uma micrografia de HRTEM da interface entre a partícula da ponta e os planos de grafeno. No detalhe do canto superior esquerdo, pode-se visualizar o região na qual foi extraída a micrografia. A partícula foi identificada como sendo um Carbeto de Ferro: Fe_3C . Detalhes sobre a identificação da fase cristalina da partícula estão na seção 5.2.1.

Somente os planos (001) e (210) da estrutura Fe_3C foram visualizados. Não foi possível uma boa observação das folhas de grafeno nessa figura pois o feixe de elétrons utilizado para formar a imagem é muito agressivo às mesmas (300kV).

A hipótese levantada para motivar o presente trabalho é que os grafenos surgiriam da interface da partícula através de um empacotamento que obedeceria a estrutura cristalina da face exposta da nanopartícula como podemos ver na figura 5.13. O crescimento de CNFs poderia então ser governado por difusão de carbono através do volume da partícula, difusão superficial ou um regime misto e ocorreria com as estruturas no estado sólido durante o processo, conforme é observado de forma contundente por Helveg *et al* num experimento de crescimento de CNF *in situ* ^[49]. Tal ordenação não deveria ocorrer em todas as folhas empilhadas visto que não foi encontrada correlação cristalográfica entre as mesmas como será visto na próxima seção.

Havia uma esperança de encontrar um plano da partícula orientado de forma ortogonal aos grafenos com espaçamento interplanar próximo à distância entre os carbonos no grafeno - $1,42\text{Å}$ - ou próximo a múltiplos desse valor, fato que seria um indicativo de epitaxia. Também seria necessário que houvesse simetria hexagonal (ou próxima) para planos com os espaçamentos citados em torno do eixo (001). No entanto, o plano (210) encontrado é cerca de 15% menor que o dobro do espaçamento do grafite e a família de planos {210} não possui a simetria desejada. A estrutura cristalina em questão é ortorrômbica, dificultando a análise dos dados. São necessários maiores estudos para verificar a hipótese.

5.2.1 Identificação da fase da nanopartícula catalisadora por difração de elétrons

Um microscópio eletrônico de transmissão é uma ferramenta poderosa para identificar estruturas cristalinas com altíssima resolução espacial. Fazendo a difração de elétrons de uma área selecionada - SAD - foi possível identificar a fase presente na partícula catalisadora presente na ponta das CNFs.

O processo de identificação de uma estrutura cristalina deve ser direcionado, devemos ter uma idéia clara do que podemos ter na amostra. Muitas

vezes trata-se de uma medida de confirmação.

O catalisador utilizado para o crescimento foi Ferro e no decorrer do crescimento injeta-se Carbono para induzir o crescimento de nanoestruturas de Carbono. Presume-se que a partícula sobressalente seja de algum composto contendo Ferro. Anteriormente ao crescimento, foi realizada uma medida de Espectroscopia Mössbauer (será discutida na seção 5.3.1) que indicou dois compostos de Ferro presentes na amostra: γ -Fe - Austenita - e Fe_3C ortorrômbica - Cementita.

Vários padrões de difração foram extraídos de CNFs distintas, sendo que imagens de campo escuro foram retiradas em conjunto para obter alguns parâmetros como a distância de extinção de alguns feixes em particular. No entanto, somente foi possível indexar dois padrões. A estrutura encontrada para estes padrões foi a Fe_3C ortorrômbica. Essa estrutura gera padrões muitas vezes de difícil interpretação, pois costumam ser inconclusivos (veja apêndice 14 da referência [39]). Para estruturas como essa é importante que eixos de zona de índice de Miller muito baixo sejam alcançados. Para uma completa descrição da orientação espacial do cristal, é necessário alcançar três eixos de zona, o que torna quase impossível estabelecer relações de orientação entre cristais com microscópios como o que foi utilizado nas análises aqui presentes. O instrumento em questão possui liberdade de apenas 20° em dois eixos de rotação sendo complicada a tarefa de encontrar sequer um eixo de zona com índice de Miller baixo.

De qualquer forma, todos os padrões de difração encontrados não se adequam às seguintes estruturas: γ -Fe (Austenita - FCC), α -Fe (Ferrita - BCC), Fe_3C hexagonal. A estrutura Fe_3C hexagonal é muito incomum em banco de dados de cristalografia e já era esperado que não fosse adequada. A estrutura α -Fe também foi analisada, pois é a estrutura de Ferro termodinamicamente estável à temperatura ambiente.

O procedimento para indexação de padrões de difração de elétrons de monocristais seguiu as seguintes etapas:

1. Escolha de um ponto de referência dentre os pontos do padrão de difração. O ideal é que o ponto de referência seja o ponto marcado pelo feixe direto, esse será indexado como o ponto (000);

2. Escolha de dois outros pontos não colineares do padrão e medição da distância desses em relação ao ponto (000). Por meio da equação 4.14 cada distância no padrão é associada a uma distância interplanar equivalente;
3. O ponto (000) e os pontos escolhidos definem duas retas (veja setas das figuras 5.14 e 5.15 como exemplo). O menor ângulo definido por essas retas é medido;
4. As distâncias interplanares equivalentes são comparadas com as distâncias interplanares de uma possível estrutura cristalina. Dessa forma temos os candidatos à indexação dos dois pontos do item 2;
5. Os ângulos entre os candidatos são calculados a partir da equação pertinente à estrutura que está sendo analisada e confrontados com a medida direta do ângulo no padrão de difração descrita no item 3;
6. Os dois pontos do item 2 nada mais são que vetores da rede bidimensional. Após indexados, podem indexar todos os outros pontos do padrão por combinações lineares.

Para analisar os padrões, um programa em Scylab[®] foi desenvolvido, pois o número de operações matemáticas possíveis para comparação de candidatos a indexação é enorme. É aconselhável utilizar algum programa que simule padrões de difração de elétrons para gerar o padrão observado de forma a confirmar sua indexação. Vários programas são listados na referência [35] e um programa online gratuito pode ser encontrado no sítio virtual: <http://cecm.insa-lyon.fr/CIOLS/crystal1.pl>.

A figura 5.14 mostra o padrão SAD de uma partícula isolada. No alto à esquerda temos o diagrama do posicionamento da abertura no plano imagem do microscópio. Esse é um padrão característico de monocristal. Porém, pode haver alguns grãos menores na partícula que difrataram com menor intensidade ou estão desorientados em relação ao feixe incidente de forma a não satisfazer a condição de Bragg nem de forma relaxada. Esse padrão mostra de forma incontestável que a partícula contém em sua maior parte - senão em sua totalidade - um único grão de Fe_3C ortorrômbica.

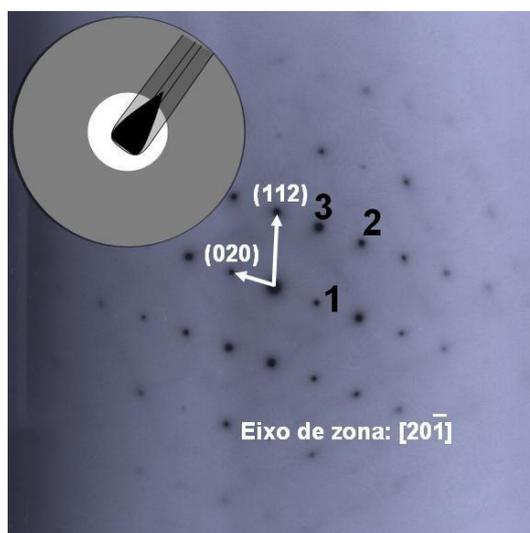


Figura 5.14: Difração de área selecionada somente da partícula. Note no diagrama como a abertura foi posicionada de forma que os elétrons que formaram o padrão de difração atravessaram majoritariamente a partícula.

Na tabela 5.8 temos as medidas das distâncias entre os pontos enumerados na figura 5.14 e o ponto central (000), assim como a medida dos ângulos definidos conforme descrito no procedimento para indexação de padrões de difração de elétrons de monocristais. O cálculo das possíveis distâncias equivalentes foi feito com um comprimento de onda de $1,97\text{pm}$ para os elétrons utilizados como sonda* e um comprimento de câmera de 100cm . O erro considerado do produto do comprimento de onda pelo comprimento de câmera foi de 10%.

A figura 5.15 mostra resultado semelhante à figura 5.14. Entretanto há uma vantagem nesse padrão: nele, observamos os pontos referentes aos planos grafíticos do tubo. No diagrama do alto à esquerda da figura 5.15 fica claro porque foi possível detectar os pontos indexados como (002) do grafite. Uma abertura maior foi utilizada além de ser posicionada para que haja contribuição de elétrons que atravessaram o corpo da CNF no padrão de difração. É possível observar que planos da família $\{121\}$ encontram-se paralelos em relação aos planos grafíticos (002). Hofmann *et al* ^[50] sugerem que alguns

*Como já foi mencionado, foi utilizada a tensão de aceleração padrão do microscópio: 300kV

Ponto de difração	Distância até (000)	Distância equivalente
1	$(6,7 \pm 0,3)mm$	$(0,29 \pm 0,05)nm$
2	$(14,5 \pm 0,5)mm$	$(0,14 \pm 0,02)nm$
3	$(11,2 \pm 0,5)mm$	$(0,18 \pm 0,03)nm$

	Ângulo entre os pontos
1 \vee 2	$(47,5 \pm 2,0)^\circ$
1 \vee 3	$(74,0 \pm 3,0)^\circ$

Tabela 5.8: Tabela das medidas de distâncias e ângulos referentes aos pontos enumerados da figura 5.14.

planos da partícula catalisadora sejam mais propícios para a formação de uma folha de grafeno devido a uma menor energia de ativação para difusão de carbono nessa superfície. No trabalho de S. Hofmann^[50], a partícula encontrada é de Níquel puro e assim, há indícios para acreditar em um mecanismo baseado em difusão de superfície. No presente trabalho, temos a formação de um carbetto (Fe_3C ortorrômbica) e devemos ter necessariamente difusão de carbono através do volume da partícula. De qualquer forma, constantemente é observado por HRTEM uma possível orientação preferencial da partícula e, encontrando três eixos de zona de uma única partícula monocristalina, pode-se determinar qual o plano faz interface com os planos grafiticos. O padrão de difração da figura 5.15 mostra que um plano da família $\{121\}$ poderia ser um plano favorável ao crescimento de uma folha de grafeno.

Na tabela 5.9 temos as medidas de distâncias e ângulos referentes aos três pontos de difração enumerados na figura 5.15. O cálculo das possíveis distâncias equivalentes também foi feito com um comprimento de onda de $1,97pm$ para os elétrons utilizados como sonda e o comprimento de câmera é de $100cm$. Igualmente, o erro considerado do produto do comprimento de onda pelo comprimento de câmera foi de 10%.

Os padrões de difração mostrados nas figuras 5.14 e 5.15 são tipicamente de monocristais e para ilustrar esse fato, algumas imagens de campo escuro foram extraídas da amostra utilizando um único feixe difratado pela partícula. A figura 5.16 mostra duas micrografias: a primeira mostrando uma imagem de campo claro e a segunda mostrando uma imagem de campo

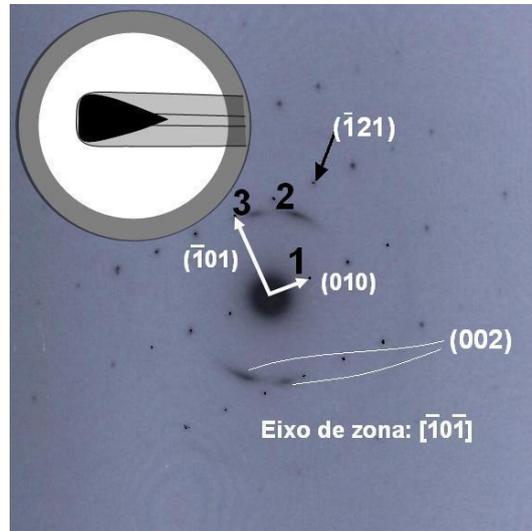


Figura 5.15: Difração de área selecionada da partícula mais uma porção do corpo da CNF. Neste caso a abertura utilizada foi maior que a da figura 5.14.

Ponto de difração	Distância até (000)	Distância equivalente
1	$(2,9 \pm 0,3)mm$	$(0,69 \pm 0,14)nm$
2	$(6,2 \pm 0,3)mm$	$(0,32 \pm 0,05)nm$
3	$(5,6 \pm 0,3)mm$	$(0,35 \pm 0,05)nm$

	Ângulo entre os pontos
1 \vee 2	$(63,5 \pm 2,0)^\circ$
1 \vee 3	$(90,5 \pm 2,0)^\circ$

Tabela 5.9: Tabela das medidas de distâncias e ângulos referentes aos pontos enumerados da figura 5.15.

escuro da partícula. Pode-se observar que a partícula como um todo não é um monocristal, no entanto, é possível identificar um grande grão orientado de Fe_3C ortorrômbica. As franjas encontradas são decorrentes do comportamento oscilatório da intensidade de um feixe difratado em relação à espessura (veja equação 3.73). Pode-se interpretar as franjas como "curvas de níveis" e dessa forma vê-se claramente o facetamento da partícula. Imagens similares podem ser encontradas para partículas de CNFs produzidas com Ni no trabalho de Kiselev *et al* ^[53]. O facetamento da partícula catalisadora tam-

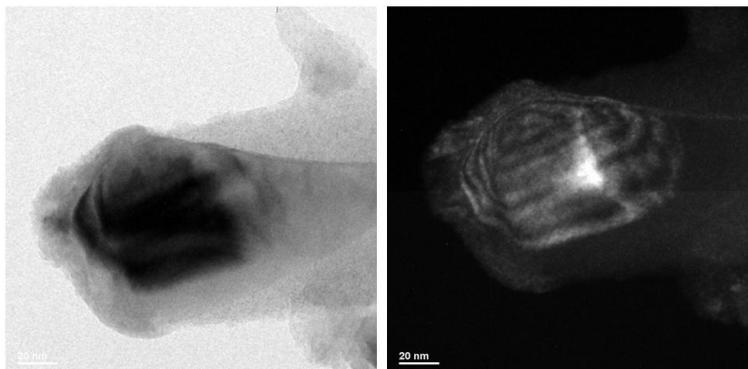


Figura 5.16: Imagens de campo claro e campo escuro da partícula de Cementita ortorrômbica.

bém é observado por Melechko *et al* em imagens de microscopia eletrônica de varredura ^[21].

5.3 Análises complementares

5.3.1 Espectroscopia Mössbauer

A amostra analisada por TEM foi levada anteriormente a um analisador Mössbauer que revelou as seguintes estruturas cristalinas com presença de Ferro: γ -Fe e Fe_3C ortorrômbica, conforme podemos ver na figura 5.17. A medida e o tratamento da análise Mössbauer foram realizados pelo Prof. Dr. Maximiliano D. Martins *et al* (CDTN) em colaboração.

Existem duas curvas para ajustar o espectro Mössbauer com a fase Fe_3C ortorrômbica pois há dois sítios que os átomos de Ferro pode ocupar dentro da estrutura cristalina. Note que não temos a presença de Óxido de Ferro em nossa amostra. Esse é um fato interessante, visto que essa entrou em contato com o ar atmosférico e, como é fato conhecido, poderia ter se oxidado. É um indicativo que deve existir alguma camada protetora que impede a oxidação da partícula de Ferro.

Uma análise das áreas abaixo das curvas que ajustam o espectro Mössbauer mostrado na figura 5.17 mostra as seguintes proporções das estruturas contendo Ferro presentes:

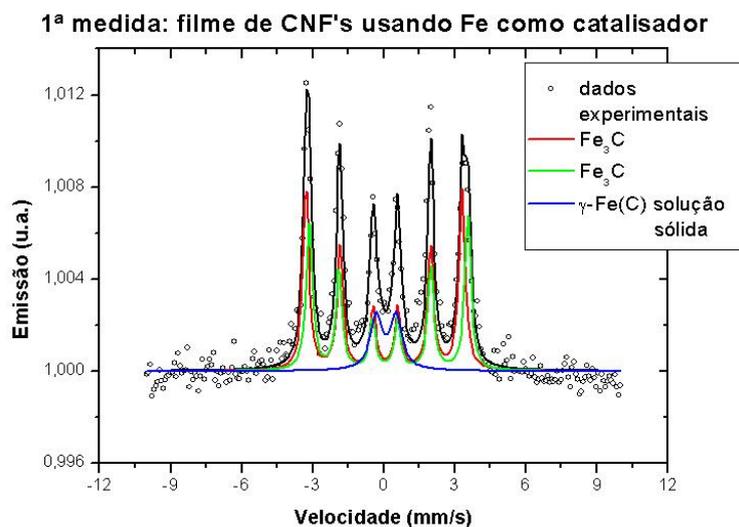


Figura 5.17: 1ª análise por Espectroscopia Mössbauer do filme de CNF's usando *Fe* como catalisador

$$Fe_3C \rightarrow 87\%$$

$$\gamma-Fe \rightarrow 13\%$$

Essa foi a amostra levada ao Microscópio Eletrônico de Transmissão.

A identificação da fase da partícula por difração de elétrons não mostrou a fase $\gamma-Fe$. Essa estrutura é do tipo cúbica de face centrada - FCC - e em nenhum momento foi encontrado um padrão de difração adequado à estrutura. Não se sabe ao certo onde se encontra a $\gamma-Fe$ na amostra. A análise Mössbauer é uma técnica que analisa todo o filme de CNFs crescido. É possível que haja grãos de $\gamma-Fe$ na partícula da ponta das CNFs que sejam pequenos o suficiente para difratarem muito pouco em relação à estrutura Fe_3C ortorrômbica, visto que temos quase sete vezes mais quantidade de uma fase em relação a outra. Também há a hipótese que as menores CNFs possuam na sua ponta $\gamma-Fe$. Acredita-se que CNFs menores possuam na verdade estrutura mais próxima dos CNTs e os mecanismos de crescimento, difusão de Carbono na partícula sejam diferentes em relação às CNFs. Com uma taxa de crescimento mais rápida, os CNTs teriam preferencialmente difusão de carbono pela superfície da partícula, evitando a entrada desse elemento em seu volume e conseqüente na sua estrutura cristalina. As partículas se manteriam

como Ferro puro e poderiam ser do tipo γ -*Fe*. A tentativa de identificar a fase da partícula nas menores CNFs foi em vão, o feixe de elétrons em nosso caso é muito agressivo às menores estruturas. Essas mudam de formato e orientação cristalográfica continuamente quando se incide o feixe sobre elas, tornando impossível uma análise por difração de elétrons com energia de 300keV .

Uma segunda amostra foi preparada para ratificar o resultado. Esta segunda amostra foi, no entanto, levada ao analisador Mössbauer por duas vezes: uma após o pré-tratamento térmico na presença de Amônia quando temos somente as "ilhas" catalisadoras; outra após crescimento das CNFs.

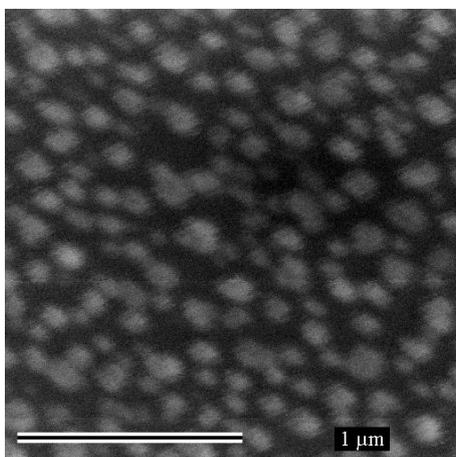


Figura 5.18: Micrografia de "ilhas" formadas após o pré-tratamento térmico na presença de Amônia. Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura.

A figura 5.18 mostra as ilhas formadas pelo pré-tratamento térmico. O espectro Mössbauer obtido com as ilhas pode ser visualizado na figura 5.19.

A análise Mössbauer realizada após o pré-tratamento térmico e, portanto, antes de se injetar o gás precursor de Carbono - Acetileno - na câmara PECVD, mostra que as "ilhas" de *Fe* reagem com o Nitrogênio proveniente da Amônia. A estrutura formada nas "ilhas" é predominantemente Fe_4N . O Nitrogênio presente nas "ilhas" de *Fe* antes da injeção de Acetileno parece não influir no mecanismo de formação dos tubos, pois não o observamos posteriormente ao crescimento das CNFs conforme podemos ver nas análises Mössbauer presentes nas figuras 5.17 e 5.20. Medidas de Espectroscopia de

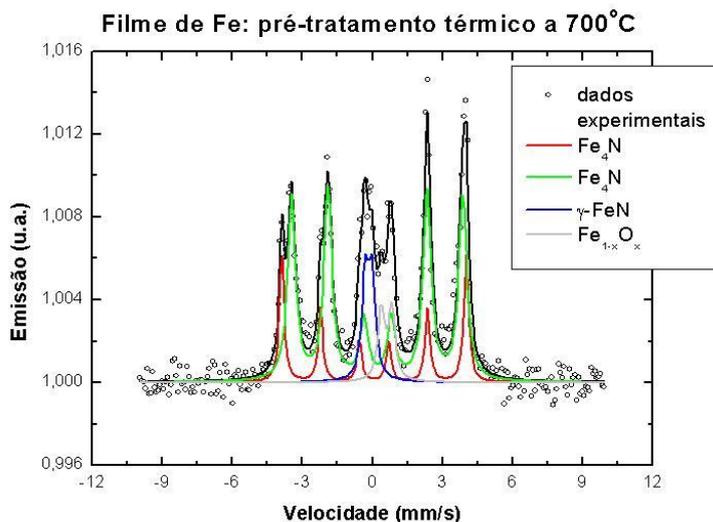


Figura 5.19: Análise do filme de *Fe* por Espectroscopia Mössbauer após o pré-tratamento térmico na presença de Amônia

Energia Dispersiva de Raios-X - EDS - também não revelaram Nitrogênio nas partículas (seção 5.3.2). A presença de Óxido de Ferro pode ser explicada pelo fato de retirarmos a amostra da câmara PECVD para fazermos a análise Mössbauer: as "ilhas" entram em contato com o ar atmosférico e uma camada superficial é oxidada.

As proporções das fases de *Fe* encontradas nas "ilhas" foram:

$$Fe_4N \rightarrow 80\%$$

$$\gamma-FeN \rightarrow 12\%$$

$$Fe_{1-x}O_x \rightarrow 8\%$$

A análise Mössbauer das CNF's da segunda amostra (figura 5.20) mostra um resultado semelhante à primeira. Analisando o percentual de cada fase de *Fe* presente temos:

$$Fe_3C \rightarrow 88\%.$$

$$\gamma-Fe \rightarrow 12\%$$

Esses resultados estão em acordo com a identificação da fase da partícula catalisadora por difração de elétrons. Foram extraídos da amostra onze

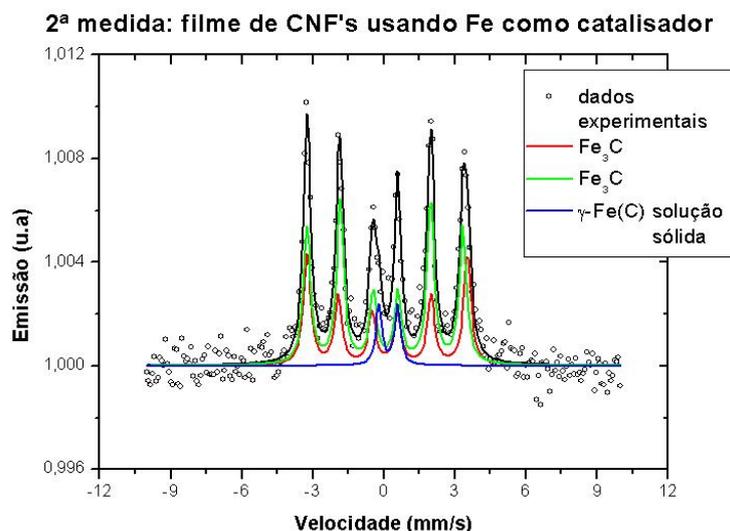


Figura 5.20: 2ª análise por Espectroscopia Mössbauer do filme de CNF's usando *Fe* como catalisador.

padrões de difração de diferentes CNFs isoladas. Nenhum dos padrões se mostrou adequado a uma estrutura cúbica como é o caso da γ -Fe.

5.3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

A análise Mössbauer somente consegue detectar o Ferro presente na amostra. Como uma segunda análise complementar de fácil acesso em Microscópios Eletrônicos, foi realizada a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X, muita conhecida como EDS ou EDX. A análise EDS realizada no presente trabalho não pretende ser quantitativa, tendo apenas função auxiliar. Somente uma partícula de uma CNF foi analisada e acredita-se que essa seja representativa de toda a amostra.

A figura 5.21 mostra os locais das análises por EDS e os elementos encontrados em cada região. A seção transversal do feixe de elétrons utilizado (tamanho de spot) têm $20nm$ de diâmetro. Somente foi possível realizar a análise EDS em uma CNF muito grande. À medida que o feixe permanece focalizado na partícula, essa muda de formato como já foi mencionado, tornando impraticável uma medida com boa resolução espacial. Somente análises ou micrografias feitas de forma rápida são possíveis nas menores

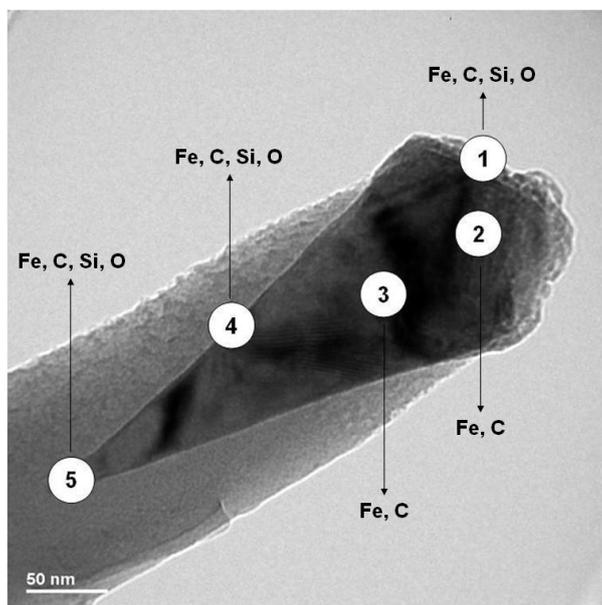


Figura 5.21: Imagem de campo claro da CNF utilizada na análise EDS. Em destaque estão as regiões onde foram feitas cada análise EDS.

CNFs. Em um microscópio menos agressivo a este tipo de amostra, com tensão de aceleração menor, é possível fazer medidas em pequenas partículas sem danificá-las.

Em todos os locais analisados se encontra, conforme esperado, Ferro. Também é encontrado o elemento Cobre. Esse fato também já era esperado pois o porta-amostra é feito de Cobre e sempre ocorre excitação de Raios-X característicos.

Um fato chama a atenção nas análises EDS: nas regiões externas da partícula sempre há uma certa quantidade Silício e Oxigênio. Possivelmente nas análises de regiões centrais da partícula, o sinal proveniente do Ferro camuflou o sinal do Silício e do Oxigênio. Parece haver uma "capa" de uma estrutura que contém Silício e Oxigênio. Esses elementos não podem estar ligados ao Ferro pois seriam inevitavelmente detectados por Espectroscopia Mössbauer. É um fato nunca observado na literatura.

De qualquer forma, deve-se ter cuidado ao interpretar espectros de EDS. O detector de fótons do EDS contém uma camada de Silício dopado que pode também gerar Raios-X. Entretanto, a quantidade de sinal gerada é muito

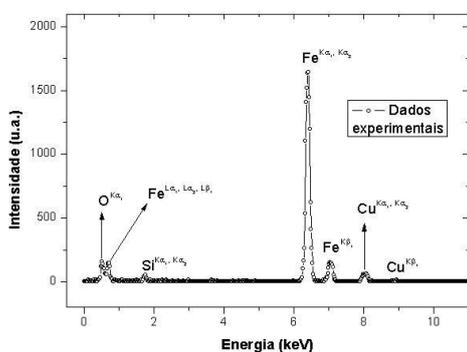


Figura 5.22: EDS 1: Extremidade da CNF e da partícula.

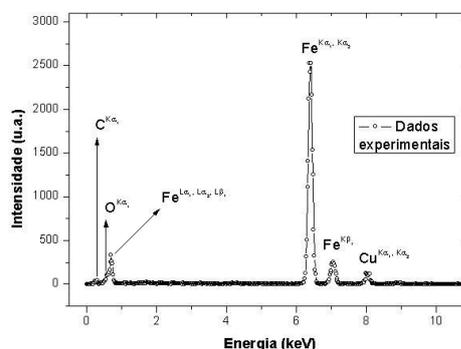


Figura 5.23: EDS 2: Interior da partícula perto da extremidade.

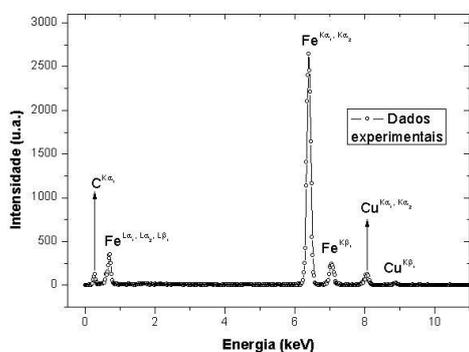


Figura 5.24: EDS 3: Interior da partícula.

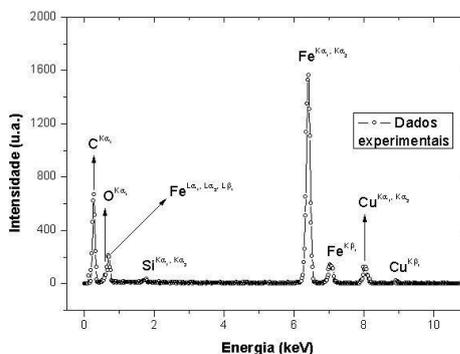


Figura 5.25: EDS 4: Interface lateral partícula/CNF.

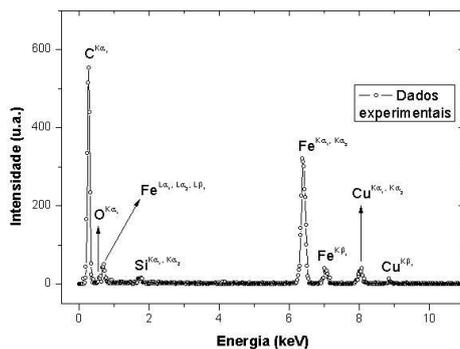


Figura 5.26: EDS 5: Outra extremidade da partícula - "pescoço" da CNF.

pequena em relação ao sinal da amostra, sendo comumente não detectável. A ausência do pico de Silício nos espectros de EDS das figuras 5.25 e 5.24 mostra que realmente devemos ter esse elemento nas bordas da partícula. Os tempos de contagem de fótons, apesar de não serem iguais para todas as medidas, foram todos de poucos minutos ($< 5min$) e esperava-se que se o sinal fosse proveniente do detector, deveria aparecer em todos os espectros com intensidades da mesma ordem de grandeza. Note que o pico K_{α} do Cobre tem intensidade similar em todos os espectros.

Quanto ao Oxigênio, realmente está presente em alguma estrutura que não foi identificada por outros métodos neste trabalho (Difração de Elétrons e Espectroscopia Mössbauer). A presença de Silício e Oxigênio é mais evidente na extremidade da partícula. O SiO_2 é uma barreira de difusão para o catalisador e está presente na base das CNFs. A hipótese levantada é que uma parte desse material é levada junto à partícula e se concentra na extremidade não permitindo a nucleação de planos grafíticos nessa região. O trabalho de A. S. Ferlauto *et al*^[54] mostra que um filme de SiO_2 não é necessariamente inerte em um ambiente aquecido com presença de gases reativos. Seriam necessários outros experimentos com diferentes barreiras de difusão para correlacionar o filme suporte das CNFs com o mecanismo de crescimento das mesmas.

Capítulo 6

Conclusão

Ao longo da dissertação foram apresentados: o histórico relacionado a materiais de Carbono nanoestruturado, um pouco da teoria aplicada à análise de materiais por Microscopia Eletrônica de Transmissão, a descrição de um Microscópio Eletrônico de Transmissão e resultados experimentais relativos às Nanofibras de Carbono produzidas por PECVD.

A técnica Microscopia Eletrônica de Transmissão foi objeto de intenso estudo para melhor compreensão de materiais nanoestruturados e o enfoque da análise foi direcionado à partícula que se mantém encapsulada nas pontas das nanofibras. As técnicas típicas de um Microscópio Eletrônico de Transmissão moderno utilizadas foram: Imagem de Campo Claro e Campo Escuro, Difração de Área Seleccionada e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução. Algumas técnicas analíticas complementares também foram utilizadas: Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia Mössbauer e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X.

As informações obtidas à respeito das nanofibras e da partícula foram discutidas à medida que foram apresentadas e o conjunto dessas observações experimentais, juntamente com a literatura já existente, nos leva a propor um modelo qualitativo para o crescimento das Nanofibras de Carbono utilizando Ferro como catalisador. É necessário lembrar que a amostra é uma lâmina de Silício recoberta com um filme de Óxido de Silício e um filme de Ferro antes da inserção na câmara PECVD. O crescimento ocorreria nas seguintes etapas (veja figura 6.1):

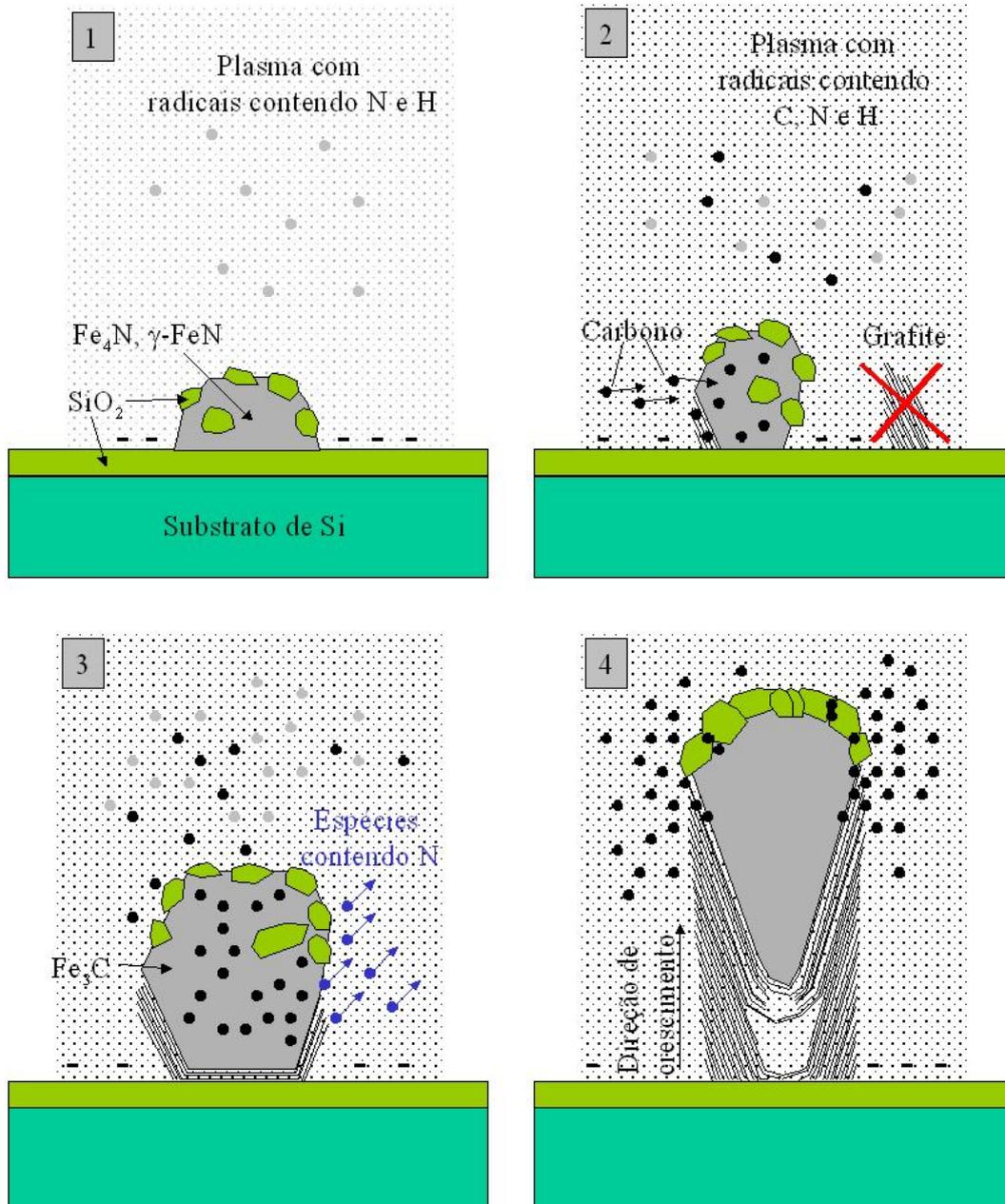


Figura 6.1: Diagrama esquemático do crescimento das Nanofibras de Carbono por PECVD.

1. A amostra é aquecida até 600°C em atmosfera de Amônia (NH_3) e uma tensão de -600V é aplicada para formação do plasma. A temperatura sobe cerca de 100°C devido ao plasma. Nesse processo são formadas pequenas "ilhas" de Ferro nitretado (Fe_4N e $\gamma\text{-FeN}$). Uma pequena quantidade de Óxido de Silício as recobre. O Óxido de Silício pode se desprender do filme utilizado como barreira de difusão devido a reações químicas ou ao efeito *sputtering* do plasma.
 2. A partir do momento que se injeta Acetileno (C_2H_2), inicia-se o crescimento. O trabalho de Bell *et al* ^[55] mostra que o ambiente no plasma perto do filme catalisador torna-se então uma mistura de várias espécies: H_2 , NH_3 , H_2O , C_2H_2 , HCN , N_2 , NH_2^+ , NH_3^+ , NH_4^+ , C_2H_2^+ , HCN^+ . Como o substrato está num potencial elétrico negativo, os íons positivos devem ser as espécies químicas presentes no entorno das "ilhas". Os íons contendo Nitrogênio regulam a quantidade de Carbono que se difundirá nas partículas de Ferro nitretado e em regiões do substrato sem catalisador, evitando a formação de materiais de Carbono como Grafite e Carbono amorfo.
 3. O Carbono das espécies constituintes do plasma difunde por toda a partícula de Ferro nitretado expulsando o Nitrogênio que por sua vez deve ser capturado pelas moléculas e íons do ambiente no entorno. A partícula se estrutura como Fe_3C ortorrômbica.
 4. À medida que uma maior quantidade de Carbono é fornecida ao sistema, a partícula toma um formato tipo gota que minimiza a energia do sistema. Muitas partículas são quase totalmente constituídas de um único grão de Fe_3C . Algumas podem ser formadas com poucos grãos e possivelmente há formação de estruturas geminadas (*twins*). Faces que favorecem a nucleação de um plano de grafítico são expostas. A pequena quantidade de Óxido de Silício presente na partícula se concentra na parte superior impedindo a nucleação dos grafenos nessa região e forçando a difusão do Carbono para regiões de facetamento favorável. Em condições de crescimento que forcem uma alta taxa de crescimento, o mecanismo é predominantemente regido por difusão de superfície e a
-

estrutura da CNF apresenta maior quantidade de regiões ocas ao longo do seu eixo de crescimento. Em geral temos um regime de crescimento misto, no qual sempre há difusão de superfície e difusão de carbono pelo volume da partícula ^[21,46]. A quantidade de Carbono dentro da partícula gera tensões na mesma e pode forçar a mudança de formato ao longo do processo. As sucessivas relaxações dessas tensões geram regiões ocas e preenchidas na parte central da fibra ^[51]. O processo pode se tornar muito lento e tender a cessar quando uma maior quantidade de Óxido de Silício se concentrar no topo da partícula junto a um recobrimento de Carbono grafitico dificultando a interface de espécies de Carbono moleculares com a partícula catalisadora.

Referências Bibliográficas

- [1] **Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., and Smalley, R. E.**, “ C_{60} : Buckminsterfullerene.” *Nature* 318 (14), 162–163 (1985).
 - [2] **Iijima, S.**, “Helical Microtubules of Graphitic Carbon.” *Nature* 354 (7), 56–58 (1991).
 - [3] **Lacerda, R. G.**, Mudanças estruturais e eletrônicas de filmes de Carbono amorfo bombardeados por gases nobres. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil (2002).
 - [4] **Taylor, R., Hare, J. P., Abdul-Sada, A. K., and Kroto, H. W.**, “Isolation, Separation and Characterisation of the Fullerenes C_{60} and C_{70} : The Third Form of Carbon.” *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* pp. 1423–1425 (1990).
 - [5] **Krättschmer, W., D., L., Fostiropoulos, L. K., and Huffman, D. R.**, “Solid C_{60} : a new form of carbon.” *Nature* 347, 354–358 (1990).
 - [6] **Iijima, S. and Ichihachi, T.**, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter.” *Nature* 363, 603–605 (1993).
 - [7] **Bethune, D. S., Kiang, C. H., Vries, M. S. D., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., and Beyers, R.**, “Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls.” *Nature* 363, 605–607 (1993).
 - [8] **Iley, R. and Riley, H. L.**, “The deposition of carbon on vitreous silica.” *J. Chem. Soc.* pp. 1362–1366 (1948).
-

- [9] **Radushkevich, L. V. and Lukyanovich, V. M.**, “O strukture ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte.” *Zurn Fisic Chim* 26, 88–95 (1952).
- [10] **Oberlin, A., Endo, M., and Koyama, T.**, “Filamentous growth of carbon through benzene decomposition.” *J. Cryst. Growth* 32, 335–349 (1976).
- [11] **Boehm, H. P.**, “The first observation of carbon nanotubes.” *Carbon* 35, 581–584 (1997).
- [12] **Monthieux, M. and Kuznetsov, V. L.**, “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?” *Carbon* 44, 1621–1623 (2006).
- [13] **Terrones, M. and Terrones, H.**, “The carbon nanocosmos: novel materials for the twenty-first century.” *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 361, 2789–2806 (2003).
- [14] **Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S.**, “Electronic structure of chiral graphene tubules.” *Appl. Phys. Lett.* 60 (18), 2204–2206 (1992).
- [15] **Harris, P. J. F.**, *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century*. Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- [16] **Liu, M. and Cowley, J. M.**, “Structures of the helical carbon nanotubes.” *Carbon* 32, 393–403 (1994).
- [17] **S. Amelinckx, A. L. and Lambin, P.**, “Electron diffraction and microscopy of nanotubes.” *Rep. Prog. Phys.* 62, 1471–1524 (1999).
- [18] **Koziol, K., Shaffer, M., and Windle, A.**, “Three-Dimensional Internal Order in Multiwalled Carbon Nanotubes Grown by Chemical Vapor Deposition.” *Advanced Materials* 17 (6), 760–763 (2005).
-

-
- [19] Treacy, M. M. J., Ebbesen, T. W., and Gibson, J. M., “Exceptionally high Young’s modulus observed for individual carbon nanotubes.” *Nature* 381, 678–680 (1996).
- [20] Salvétat, J. P., Bonard, J. M., Thomson, N. H., Kulik, A. J., Forró, L., Benoit, W., and Zuppiroli, L., “Mechanical properties of carbon nanotubes.” *Appl. Phys. A* 69 (3), 255–260 (1999).
- [21] Melechko, A. V., Klein, K. L., Fowlkes, J. D., Hensley, D. K., Merkulov, I. A., Knight, T. E., Rack, P. D., Horton, J. A., and Simpson, M. L., “Control of carbon nanostructure: From nanofiber toward nanotube and back.” *J. Appl. Phys.* 102, 074314 (2007).
- [22] Guo, T., Nikolaev, P., Rinzler, A. G., Tománek, D., Colbert, D. T., and Smalley, R. E., “Self-Assembly of Tubular Fullerenes.” *J. Phys. Chem.* 99, 10694–10697 (1995).
- [23] Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., and Smalley, R. E., “Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization.” *Chem. Phys. Lett.* 243, 49–54 (1995).
- [24] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Scuseria, G. E., Tománek, D., Fischer, J. E., and Smalley, R. E., “Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes.” *Science* 273, 483–487 (1996).
- [25] Anderson, T. T., Dyer, P. L., Dykes, J. W., Klavins, P., Anderson, P. E., Liu, J. Z., and Shelton, R. N., “A plasma arc reactor for fullerene research.” *Rev. Sci. Instrum.* 65 (12), 3820 (1994).
- [26] Ebbesen, T. W. and Ajayan, P. M., “Large-scale synthesis of carbon nanotubes.” *Nature* 358, 220–222 (1992).
- [27] Journet, C., Maser, W. K., Bernier, P., Loiseau, A., la Chapelle, M. L., Lefrant, S., Deniard, P., Leek, R., and Fischer, J. E., “Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique.” *Nature* 388, 756–758 (1997).
-

-
- [28] Shi, Z., Lian, Y., Zhou, X., Gu, Z., Zhang, Y., Iijima, S., Zhou, L., Yue, K. T., and Zhang, S., “Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method.” *Appl. Phys. Lett.* 37 (18), 1449–1453 (1999).
- [29] Ebbesen, T. W. and Ajayan, P. M., “Carbon nanotubes synthesized in a hydrogen arc discharge.” *Appl. Phys. Lett.* 66 (18), 2430–2432 (1995).
- [30] P. L. Walker, J., Rakcsawsk, J. F., and Imperial, G. R., “Carbon formation from carbon monoxide-hydrogen mixtures over iron catalysts. I. properties of carbon formed.” *J. Phys. Chem.* 63, 133 (1959).
- [31] José-Yacamán, M., Miki-Yoshida, M., Rendón, L., and Santi-esteban, J. G., “Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure.” *Appl. Phys. Lett.* 62, 202–204 (1993).
- [32] Ren, Z. F., Huang, Z. P., Xu, J. W., Wang, J. H., Bush, P., Siegal, M. P., and Provencio, P. N., “Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass.” *science* 282, 1105–1107 (1998).
- [33] **Giacovazzo, C.**, Fundamentals of crystallography. Oxford University Press (1992).
- [34] **Vainshtein, B. K.**, Modern crystallography I: symmetry of crystals, methods of structural crystallography. Springer-Verlag, Berlin, New York (1981).
- [35] **Williams, D. B. and Carter, C. B.**, Transmission electron microscopy. Plenum Press, New York and London (1996).
- [36] **Ashcroft, N. W. and David, N. D.**, Solid State Physics. Saunders College (1976).
- [37] **Kittel, C.**, Introduction to solid state physics. John Wiley and Sons, New York, 8th ed. (2005).
-

- [38] **Reimer, L.**, Transmission Electron Microscopy - Physics of Image Formation and Microanalysis. Springer-Verlag, Berlin, 4th ed. (1997).
- [39] **Edington, J. W.**, Practical electron microscopy in materials science. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (1976).
- [40] **Delzeit, L., Nguyen, C. V., Chen, B., Stevens, R., and J. Han, A. C., and Meyyappan, M.**, "Multiwalled Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition Using Multilayered Metal Catalysts." *J. Phys. Chem. B* 106, 5629 (2002).
- [41] **Teo, K. B. K., Chhowalla, M., Amaratunga, G. A. J., Milne, W. I., Pirio, G., Legagneux, P., Wyczisk, F., Pribat, D., and Hasko, D. G.**, "Field emission from dense, sparse, and patterned arrays of carbon nanofibers." *Appl. Phys. Lett.* 80 (11), 2011–2013 (2002).
- [42] **Chhowalla, M., Teo, K. B. K., Ducati, C., Rupesinghe, N. L., Amaratunga, G. A. J., Ferrari, A. C., Roy, D., Robertson, J., and Milne, W. I.**, "Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition." *Journal of Applied Physics* 90 (10), 5308–5317 (2001).
- [43] **Meyyappan, M., Delzeit, L., Cassell, A., and Hash, D.**, "Carbon nanotube growth by PECVD: a review." *Plasma Sources Sci. Technol.* 12, 205–216 (2003).
- [44] **Merkulov, V. I., Melechko, A. V., Guillorn, M. A., Lowndes, D. H., and Simpson, M. L.**, "Alignment mechanism of carbon nanofibers produced by plasma-enhanced chemical-vapor deposition." *Appl. Phys. Lett.* 79 (18), 2970–2972 (2001).
- [45] **Baker, R. T. K., Barber, M. A., Harris, P. S., Feates, F. S., and Waite, R. J.**, "Nucleation and Growth of Carbon Deposits from the Nickel Catalyzed Decomposition of Acetylene." *J. Catal.* 26, 51–62 (1972).
-

-
- [46] Lin, M., Tan, J. P. Y., Boothroyd, C., Loh, K. P., Tok, E. S., and Foo, Y., “Dynamical Observation of Bamboo-like Carbon Nanotube Growth.” *Nano Letters* 7 (8), 2234–2238 (2007).
- [47] Amara, H., Bichara, C., and Ducastelle, F., “Formation of carbon nanostructures on nyckel surfaces: A tight-binding grand canonical Monte Carlo study.” *Physical Review B* 73, 113404 (2006).
- [48] Ducati, C., Alexandrou, I., Chhowalla, M., Robertson, J., and Amaratunga, G. A. J., “In situ Observations of Catalyst Dynamics during Surface-Bound Carbon Nanotube Nucleation.” *J. Appl. Phys.* 95 (11), 6387–6391 (2004).
- [49] Helveg, S., López-Cartes, C., Sehested, J., Hansen, P. L., Clausen, B. S., Rostrup-Nielsen, J. R., Abild-Pedersen, F., and Nørskov, J., “Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth.” *Nature* 427, 426–429 (2004).
- [50] Hofmann, S., Csányi, G., Ferrari, A. C., Payne, M. C., and Robertson, J., “Surface Diffusion: The Low Activation Energy Path for Nanotube Growth.” *Physical Review Letters* 95, 036101 (2005).
- [51] Hofmann, S., Sharma, R., Ducati, C., Du, G., Mattevi, C., Cepek, C., Cantoro, M., Pisana, S., Parvez, A., Cervantes-Sodi, F., Ferrari, A., Dunin-Borkowski, R., Lizzit, S., Petacci, L., Galdoni, A., and Robertson, J., “In situ Observations of Catalyst Dynamics during Surface-Bound Carbon Nanotube Nucleation.” *Nano Letters* 7 (3), 602–608 (2007).
- [52] Yasuda, A., Kawase, N., Banhart, F., Mizutani, T. S., and Tokumoto, H., “Graphitization Mechanism during the Carbon-Nanotube Formation Based on the In-Situ HRTEM Observation.” *J. Phys. Chem. B* 106, 1849–1852 (2002).
- [53] Kiselev, N. A., Hutchison, J. L., Moravsky, A. P., Rakova, E. V., Dreval, E. V., Hetherington, C. J. D., Zakharov, D. N.,
-

- Sloanb, J., and Loutfy, R. O., “Carbon micro- and nanotubes synthesized by PE-CVD technique: Tube structure and catalytic particles crystallography.” *Carbon* 42, 149–161 (2004).
- [54] Ferlauto, A. S., Oliveira, S., Silva, E. E., Magalhaes-Paniago, R., Ladeira, L. O., and Lacerda, R. G., “Synthesis of Silica Nanowires by Active Oxidation of Silicon Substrates.” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6, 1–5 (2006).
- [55] Bell, M. S., Lacerda, R. G., Teo, K. B. K., Rupesinghe, N. L., Amaratunga, G. A. J., Milne, W. I., and Chhowalla, M., “Plasma composition during plasma-enhanced chemical vapor deposition of carbon.” *Appl. Phys. Lett.* 85 (7), 1137–1139 (2004).
-
