



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN EM CRISTAIS DE
KDP E NANOTUBOS DE CARBONO**

(Implantação da Técnica)

UFPA/ICEN/FF
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DO GUAMÁ
66.075-110-BELÉM-PARÁ BRASIL

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESPECTROSCOPIA RAMAN EM CRISTAIS DE KDP E
NANOTUBOS DE CARBONO**

(Implantação da Técnica)

Por

MARCEL LUIZ RODRIGUES FERREIRA

Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira

Orientador

Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios

Co-orientador

Banca Examinadora

Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira (Orientador-UFPA)

Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios (Co-orientador-UFPA)

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire (Avaliador externo-UFC)

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À AVALIAÇÃO DA BANCA EXAMINADORA
COMO PRÉ REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
FÍSICA NA ÁREA DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por todas as maravilhas que tem operado em minha vida;

À meus pais, Miguel Luiz Dias Ferreira, Raimunda Bráz de Sousa Rodrigues e irmão, Michel Luiz Rodrigues Ferreira pelo apoio e incentivo prestados ao longo da vida;

À minha noiva, Lourena Martins pelo companheirismo, paciência e compreensão que teve comigo durante este período atribulado de minha vida;

Ao professor e amigo Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira pela orientação prestada desde o início de minha vida acadêmica, pelos conselhos e amizade durante todos estes anos que, para mim, foram de grande valia;

Ao professor e amigo Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios pela amizade, co-orientação e ajuda prestada durante a execução deste trabalho;

Aos colegas e amigos que sempre fizeram parte da minha vida acadêmica, Lizangela Maria, Daliana Castro, Carlos Alberto vulgo alemão, Edson Carlos, Eduardo Gomes vulgo Jack e a todos os demais cujo nome não está neste momento em minha frágil memória;

Em especial aos colegas que partilharam comigo de todos os momentos de descontração e tensão vivenciados ao longo deste trabalho e que junto comigo formam a Equipe da Jamaica, Ezequiel de Andrade Belo, Mateus Gomes Lima, Bruno Wallace e Kleber José vulgo Batman;

Ao secretário da Pós Graduação, Anderson Viana pela amizade e auxílio prestado durante este mestrado;

Aos amigos que nunca se afastaram de mim mesmo depois de todos estes anos e que junto comigo formam a Equipicão: Fábio Monteiro Cruz (chopisco ou catitão), Cléber Monteiro Cruz (bibinho ou bicho), Ederson João (baxo), Rivaldo (tio riva) e Anderson (bad boy);

E mais uma vez à Deus por ter providenciado tudo mesmo sem eu merecer.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1 O EFEITO RAMAN	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Resumo Teórico.....	1
Referências.....	11
CAPÍTULO 2 CRISTAL DE KDP E NANOTUBO DE CARBONO.....	12
2.1 Introdução.....	12
2.2 Estrutura do Cristal de KDP.....	12
2.3 Constante Elástica do KDP.....	16
2.4 Nanotubos de Carbono.....	17
Referências.....	22
CAPÍTULO 3 METODOLOGIA.....	23
3.1 Introdução.....	23
3.2 Preparação das Amostras.....	23
3.2.1 Crescimento dos Cristais.....	23
3.2.2 Corte e Polimento.....	24

3.3 Equipamentos Utilizados.....	26
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
4.1- limitações do monocromador 308i.....	30
4.2-Espalhamento Raman no KDP à Temperatura Ambiente.....	32
4.3 Espalhamento Raman no KDP em Função da Temperatura.....	35
4.4 Espalhamento Raman no KDP em Função da Pressão Uniaxial.....	39
4.5 Espalhamento Raman por Nanotubos de Carbono.....	42
Referências.....	44
CONCLUSÃO.....	46

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- Imagem ilustrativa de um espectro Raman.....	6
FIGURA 2- Estrutura do KDP na fase tetragonal Projetada no plano xy. Grupo espacial $I\bar{4}2d$ (D_{2d}^{12}).....	13
FIGURA 3- Estrutura do KDP na fase ortorrômbica projetada no plano xy. Grupo espacial $Fdd2$ (C_{2v}^{19}).....	14
FIGURA 4- Distâncias interatômicas para as reflexões (800) e (080) do cristal de KDP na fase ferroelétrica, estrutura ortorrômbica.....	15
FIGURA 5.a- Estrutura do diamante.....	17
FIGURA 5.b- Estrutura do grafite.....	17
FIGURA 5.c- Nanotubo de carbono formado a partir de uma camada de grafite enrolada.....	17
FIGURA 6.a -Nanotubo de parede simples (SWNT).....	18
FIGURA 6.b- Nanotubo de paredes múltiplas (MWNT).....	18
FIGURA 7.a- Estrutura armchair.....	18
FIGURA 7.b- Estrutura zigzag.....	18
FIGURA 8. Vetor e ângulo quiral definidos na rede do grafeno em relação à direção x (zigzag).....	19

FIGURA 9- Imagem de um cristal de KDP crescido no Laboratório de Física da UFPA.....	23
FIGURA 10. Máquina de corte com disco diamantado e velocidade controlada com auxílio de um motor elétrico.....	24
FIGURA 11 – Monocromador modelo 308i da ACTON. As setas indicam as janelas de entrada e saída de luz.....	25
FIGURA 12 (a) – Desenho ilustrativo da máquina de pressão uniaxial utilizada para fazer pressão e em (b) detalhes do cabeçote onde a amostra é colada.....	27
FIGURA 12 (c) Desenho ilustrativo da visão superior do cabeçote (porta amostra) utilizado nas medidas Raman.....	27
FIGURA 13- Ilustração do arranjo experimental completo utilizado para realizar as medidas de Espectroscopia Raman.....	28
FIGURA 14.a- Desenho de uma amostra de KDP com a orientação de seus eixos coordenados.....	29
FIGURA 14.b- Desenho de uma amostra de KDP com a geometria de realização das medidas (90°) o laser entrando perpendicular à ao plano xy.....	30
FIGURA 15. Espectro Raman de uma amostra de KDP à temperatura ambiente em um intervalo de 500 a 2000 cm^{-1}	32
FIGURA 16- Espectro Raman de uma amostra de KDP à temperatura ambiente em um intervalo de 500 a 2000 cm^{-1}	33
FIGURA 17- (a) Decomposição do KDP com temperatura e em (b) com o tempo.....	34

FIGURA 18 Espectro Raman para diferentes temperaturas na faixa 22° a 130° C.....	36
FIGURA 19- Espectro Raman de uma amostra de KDP à temperatura ambiente em um intervalo de 500 a 2000 cm ⁻¹ para diferentes temperaturas de 30 a 130° C.....	37
FIGURA 20- Espectro Raman de uma amostra de KDP à temperatura de 107 K em função da pressão em um intervalo de 500 a 2000 cm ⁻¹	39
FIGURA 21 Em (A) temos o comportamento da intensidade (próximo a linha do laser) e em (B) a mudança de intensidade do pico ν_1 ambos com a pressão.....	39
FIGURA 22 Espectro Raman de nanotubos de carbono mostrando as banda D e G....	40
FIGURA 23 Modos tangenciais a parede do nanotudo de carbono. Modos TO e LO..	41

RESUMO

Atualmente, os físicos vêm desenvolvendo novas técnicas de caracterização de materiais, principalmente os novos materiais que os cientistas (de todas as áreas) estão produzindo a partir de outros já existentes como vidros, cerâmicas, polímeros, materiais semicondutores e supercondutores, materiais magnéticos, dentre outros. Seguindo esta linha, o Grupo de Física de Materiais da Amazônia vem adquirindo novas técnicas para caracterização de materiais e este trabalho marca o início da incorporação de mais uma técnica de caracterização junto ao laboratório de física da UFPA, a Espectroscopia Raman. Neste trabalho, utilizamos como amostras para realizar e testar a técnica implantada, cristais KH_2PO_4 (KDP) e nanotubos de carbono de parede simples (SWNT). O KDP foi escolhido devido ao fato de ter os espectros Raman muito conhecidos e ser um material de simples produção. O KDP puro ou dopado continua sendo alvo de pesquisa (teórica e/ou experimental) atual, principalmente por apresentar uma transição de fase ferroelétrica e ser um material que tem muitas aplicações nas indústrias que utilizam tecnologia de lasers, sensores, gerador de segundo e terceiro harmônico. Já os nanotubos de carbono também foram utilizados como amostras por ser um material de grande interesse científico, tecnológico e de grande aplicação no mundo moderno, pois podem ser empregados em nanotecnologia na produção de transistores e diodos, além disso, podem ser incorporados a certos materiais aumentando, assim, a resistência mecânica dos mesmos. Para as amostras de KDP foram realizadas medidas em temperatura ambiente, pressão uniaxial e temperatura. Nas medidas com a temperatura conseguimos observar o início da decomposição e de uma possível transição de fase em alta temperatura no KDP. As medidas com pressão uniaxial mostram que embora não se observe uma transição de fase bem definida é possível se identificar alteração que podem indicar o início de uma quebra de simetria devido aos efeitos de pressão. Nas amostras de nanotubos (nanotubos de paredes simples-SWNT) foram realizadas medidas de Raman em temperatura ambiente. Nessas medidas identificamos as bandas D e G bastante conhecidas as quais são reportadas em quase todos os artigos sobre esse tema. O mais importante foi a implantação da nova técnica que é uma técnica forte que pode ser aplicada em diferentes campos do conhecimento científico fortalecendo o Grupo de Física de Materiais da Amazônia.

ABSTRACT

Currently, physicist have developed new techniques for characterization materials, mainly in the field of new materials that are being produced from existing materials such as glass, ceramics, polymers, semiconductor and superconductor materials, magnetic materials, etc. In that line, the Group of Physic of materials of Amazon has acquired new techniques for material characterization and this work is the beginning of the implantation of Raman spectroscopy technique. In this work, we used sample of KH_2PO_4 crystals (KDP) and carbon single wall nanotube (SWNT). The KDP was chosen because their spectra are well-known and their preparation quite simple. The KDP pure or doped is still researched due have a ferroelectric transition and their several applications in laser, sensors, second and third harmonic generation. SWNT was used in this work because are materials of great scientific and technological interest with applications in nanotechnology such as transistor, diode. KDP samples were submitted uniaxial pressure and high temperatures to investigated possible phase transition. Both decomposition and phase transition was observed through Raman spectra of KDP. In the SWNT Raman spectra was identified well known D and G bands. The results support implantation of Raman spectroscopy in the Laboratory of spectroscopy of UFPA.

CAPÍTULO 1

O EFEITO RAMAN

1.1 Introdução

Neste capítulo fazemos um breve resumo do histórico do efeito Raman e da teoria clássica que descreve esse fenômeno, além de citar também alguns aspectos da teoria quântica.

1.2 Resumo Teórico

Inicialmente, o efeito Raman foi previsto teoricamente por A. Smekal [1], em 1923, que utilizou a teoria quântica para este fim. Contudo, somente em 1928 é que a observação experimental do fenômeno bem como sua explicação foi dada pelo indiano Chandrasekhara Venkata Raman [2] durante um encontro da Associação de Ciências do Sul da Índia. Durante uma série de experimentos realizados, Raman estudou a radiação espalhada por várias amostras sólidas transparentes, líquidas e gasosas. Para isso, C. V. Raman utilizou a radiação de uma lâmpada de mercúrio para excitar as amostra. Após verificar a luz espalhada por um espectrógrafo, Raman observou que algumas linhas e bandas apareciam

deslocadas em relação ao espectro original da lâmpada e que essas novas linhas dependiam da substância utilizada como centro espalhador[3]. Observou também que a diferença de frequência entre a frequência da radiação incidente e da radiação espalhada para várias linhas do espectro da radiação espalhada eram iguais às frequências da banda de absorção infravermelha da própria substância. Com isso, C. V. Raman concluiu que os deslocamentos de frequências observados nada mais eram que frequências de oscilação dos átomos de uma molécula e que estas frequências dependiam das ligações químicas e da geometria das moléculas. Daí o nome deste fenômeno ser conhecido como Efeito Raman.

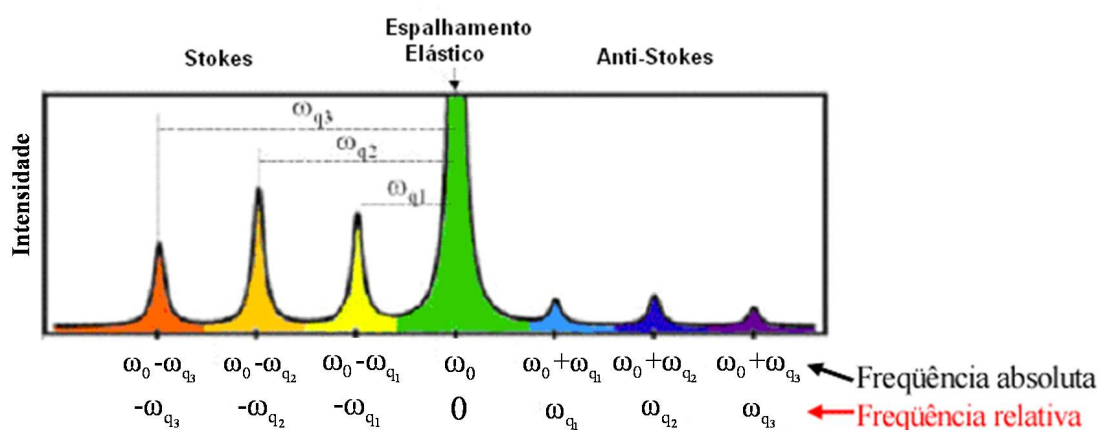


Figura 1- Imagem ilustrativa de um espectro Raman [04]

O efeito Raman nada mais é do que o espalhamento inelástico de luz pela matéria, com isso, pode haver um aumento ou diminuição na energia de rotação ou vibração do centro espalhador. De acordo com a teoria clássica, isto ocorre toda vez que uma onda eletromagnética interage com os modos normais de vibração de um determinado material. A radiação espalhada pode apresentar uma frequência igual à da radiação incidente

(espalhamento Rayleigh) ou frequências acima ou abaixo (espalhamento Raman anti-Stokes e Stokes, respectivamente). As diferenças entre as energias da radiação incidente e espalhada estão relacionadas às diversas propriedades vibracionais de cada material. As emissões Raman por um determinado material podem ser observadas por radiação monocromática excitadas nas regiões do ultravioleta, visível ou infravermelho[5,6].

A explicação clássica do efeito Raman está no fato de que toda vez que uma radiação incidente com campo elétrico \vec{E} interage com um meio material, ele, o campo, induz um momento de dipolo \vec{P} neste meio. Com isso, os elétrons do material começam a vibrar com a mesma frequência da radiação incidente. Devido a esta vibração, a polarizabilidade α varia com a distância devido a um modo normal de vibração Q do material. O momento de dipolo induzido no material é dado, em primeira ordem por [3]:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (1.1)$$

onde α é conhecida como polarizabilidade eletrônica e mede a facilidade que a nuvem eletrônica tem para se deformar e originar dipolo. A polarizabilidade varia com as vibrações do sistema e pode ser expressa por uma expansão em Taylor dada por:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \dots \quad (1.2)$$

Observe que a derivada em Q é tomada na posição de equilíbrio.

Considere agora que o campo elétrico interagente e o modo normal de vibração do material sejam dados por:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \quad \text{e} \quad Q = Q_0 \cos \omega t \quad (1.3)$$

onde:

ω_0 e ω representam a frequência da radiação incidente e do modo normal de vibração, respectivamente.

Substituindo (1.2) e (1.3) em (1.1), obtemos:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \cos \omega t \quad (1.4)$$

Usando as manipulações trigonométricas necessárias podemos observar que:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 \left[\cos (\omega_0 - \omega) t + \cos (\omega_0 + \omega) t \right] \quad (1.5)$$

Podemos observar na equação (1.5) que o primeiro termo dá origem ao espalhamento elástico de luz conhecido como espalhamento Rayleigh uma vez que este só depende da frequência ω_0 . Já o segundo termo está intimamente relacionado ao aparecimento dos efeitos Raman Stokes e anti Stokes, mas isto só ocorre se tivermos:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \neq 0 \quad (1.6)$$

Ou seja, deve haver necessariamente uma variação da polarizabilidade elétrica do material devido a um pequeno deslocamento da coordenada generalizada Q .

Podemos observar também que as frequências $(\omega_0 - \omega)$ e $(\omega_0 + \omega)$, estão intimamente relacionadas às frequências da radiação espalhada- efeito Raman Stokes e anti-Stokes, respectivamente.

Para o caso unidimensional, caso em que o campo da radiação incidente e o momento de dipolo induzido no material estão na mesma direção, a polarizabilidade α pode ser dada por um escalar, caso contrário a polarizabilidade é dada por:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}, \quad (1.7)$$

onde α é o tensor polarizabilidade elétrica ou tensor Raman [6] cuja intensidade depende de vários fatores, incluindo-se a simetria do sistema.

Apesar da teoria clássica predizer com boa aproximação o efeito Raman, é imprescindível uma descrição básica levando em consideração a teoria quântica. A interação da radiação com a matéria pode dar início a uma série de excitações elementares,

dentre elas podemos citar algumas como: os polaritons, as ondas de spin, os plasmons, que são restritos a classes especiais de materiais. Uma excitação elementar que está presente em qualquer tipo de material para temperatura acima do zero absoluto, são os fônons [04].

O efeito Raman, que resulta da interação da radiação com a matéria, pode ser descrito da seguinte forma: consideremos a interação da radiação com certo material cristalino. A radiação incidente no material possui momento e energia dados por $\hbar k_i$ e E_i , respectivamente. Após a interação da radiação com o material, a radiação é espalhada com momento e energia dados por $\hbar k_e$ e E_e , respectivamente, e um fônon pode ser criado neste processo com momento $\hbar K$ e energia E_F . Caso o material já esteja em um estado vibracional excitado ($T > 0$), após a interação de um fóton com a rede cristalina, o material poderá passar a um estado vibracional mais baixo com a aniquilação de um fônon da rede. Neste processo de interação que origina o efeito Raman, assim como nos demais termos, (deve haver a conservação da energia e do momento):

$$\hbar k_e = \hbar k_i \pm \hbar K$$

$$E_e = E_i \pm E_F ;$$

em que os sinais (-) e (+) referem-se aos processos Raman Stokes e anti-Stokes, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- 1- A. Smekal - Naturwiss, 11 , 873 (1923)
- 2- C.V. Raman - Indian J. Phys. , 2 , 387 (1928)
- 3- Couto R. M. O, Espalhamento Raman Eletrônico do Sm^{2+} em CaF_2 , Tese de Doutorado, UNICAMP, CAMPINAS SP, 1981
- 4- Ado Jorio, Maria Sylvia S. Dantas e Marcos Pimenta, Espectroscopia Raman, Apostila utilizada no curso da Pós Graduação em Física da UFMG
- 5- O. Sala – Fundamentos de Espectroscopia Raman e no Infravermelho. Editora da UNESP. 1996
- 6- D. A. Long-Raman spectroscopy-McGran-Hill

CAPÍTULO 2

CRISTAL DE KDP E NANOTUBO DE CARBONO

2.1 Introdução

Neste capítulo são mostradas algumas propriedades físicas importantes do cristal de KDP. A seção 2.2 mostra as estruturas e posições atômicas referentes às fases paraelétrica e ferroelétrica do cristal de KDP, acima e abaixo da temperatura de Curie (122K), respectivamente. Na seção 2.3 são apresentadas algumas informações sobre nanotubos de carbono

2.2 Estrutura do Cristal de KDP.

O cristal de KDP apresenta propriedades ferroelétricas para temperaturas abaixo de 122K (ponto de Curie deste cristal). A transição de fase ferroelétrica deste cristal está relacionada com o ordenamento dos prótons nas ligações por pontes de hidrogênio, como determinado através da técnica de difração de nêutrons por Bacon, [1]. Acima de 122K este cristal se encontra na fase paraelétrica tendo simetria tetragonal e se enquadra dentro do

grupo espacial D_{2d}^{12} ($\bar{I}42d$) com 4 moléculas de KH_2PO_4 por célula unitária, veja a Figura 2. As dimensões de sua célula unitária a 299K são $a=b=7,434\text{\AA}$ e $c=6,945\text{\AA}$ [2].

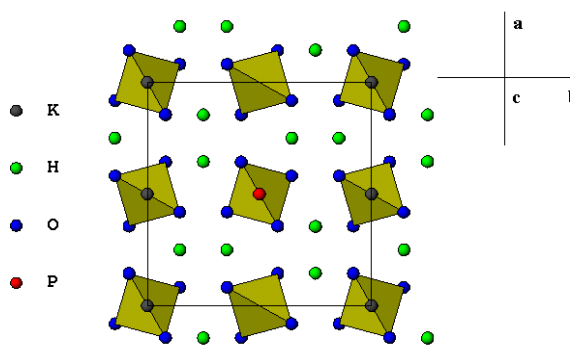


Figura 2. Estrutura do KDP na fase Tetragonal projetada no plano xy. Grupo espacial $\bar{I}42d$ (D_{2d}^{12}). REF

As coordenadas atômicas são:

$$4\text{P: } 0, 0, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}.$$

$$4\text{K: } 0, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4};$$

$$16\text{O: } x, y, z; \frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{4}-z;$$

$$\bar{x}, \bar{y}, z; \frac{1}{2}+x, \bar{y}, \frac{1}{4}-z$$

$$\bar{y}, x, \bar{z}; \frac{1}{2}+y, x, \frac{1}{4}+z$$

$$y, \bar{x}, \bar{z}; \frac{1}{2}-y, \bar{x}, \frac{1}{4}+z$$

+8 pontos similares em torno de $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

$$8\text{H: } \frac{1}{4}, u, \frac{1}{8}; u, \frac{3}{4}, \frac{7}{8}; \frac{3}{4}, \bar{u}, \frac{1}{8}; \bar{u}, \frac{1}{4}, \frac{7}{8};$$

+ pontos similares em torno de $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

Sendo os parâmetros do oxigênio encontrado por West [3]:

$$x=0,0805; y=0,144; z=0,139$$

Abaixo de 122K o cristal de KDP se encontra na fase ferroelétrica com simetria ortorrômbica e pertencente ao grupo espacial C_{2v}^{19} (Fdd2) tendo a sua célula unitária oito moléculas, veja a Figura 3. As dimensões de sua célula unitária são $a=10.53\text{Å}$ $b=10.44\text{Å}$ e $c=6,90\text{Å}$.

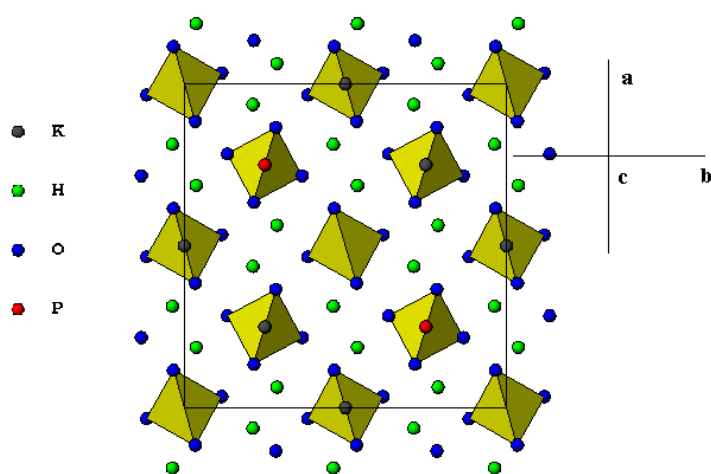


Figura 3. Estrutura do KDP na fase ortorrômbica projetada no plano xy. Grupo espacial Fdd2 (C_{2v}^{19}).

As coordenadas atômicas são:

$$8P: 0, 0, 0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}.$$

$$8K: 0, 0, \frac{1}{2}+zk; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}+zk.$$

$$16O: x_1, y_1, z_1; \frac{1}{4}+x_1, \frac{1}{4}-y_1, \frac{3}{4}+z_1;$$

$$\bar{x}_1, \bar{y}_1, z_1; \frac{1}{2}+x_1, \frac{1}{4}+y_1, \frac{3}{4}+z_1;$$

$$16O: \bar{y}_2, x_2, \bar{z}_2; \frac{1}{2}+y_2, \frac{1}{4}+x_2, \frac{3}{4}-z_2;$$

$$y_2, \bar{x}_2, \bar{z}_2; \frac{1}{4}+y_2, \frac{1}{4}+x_2, \frac{3}{4}-z_2.$$

$$16H: u, v, w; \frac{1}{4}-u, \frac{1}{4}+v, \frac{3}{4}+x;$$

$$\bar{u}, \bar{v}, w; \frac{1}{4}-u, \frac{1}{4}-v, \frac{3}{4}+w.$$

A Figura 4, nos mostra as projeções dos átomos de hidrogênio, potássio e dos íons PO_4 no plano xy na fase ferroelétrica do cristal de KDP, na simetria ortorrômbica. Podemos ver nesta figura planos de átomo (800) e (080) com suas respectivas distâncias interplanares d_{800} e d_{080} .

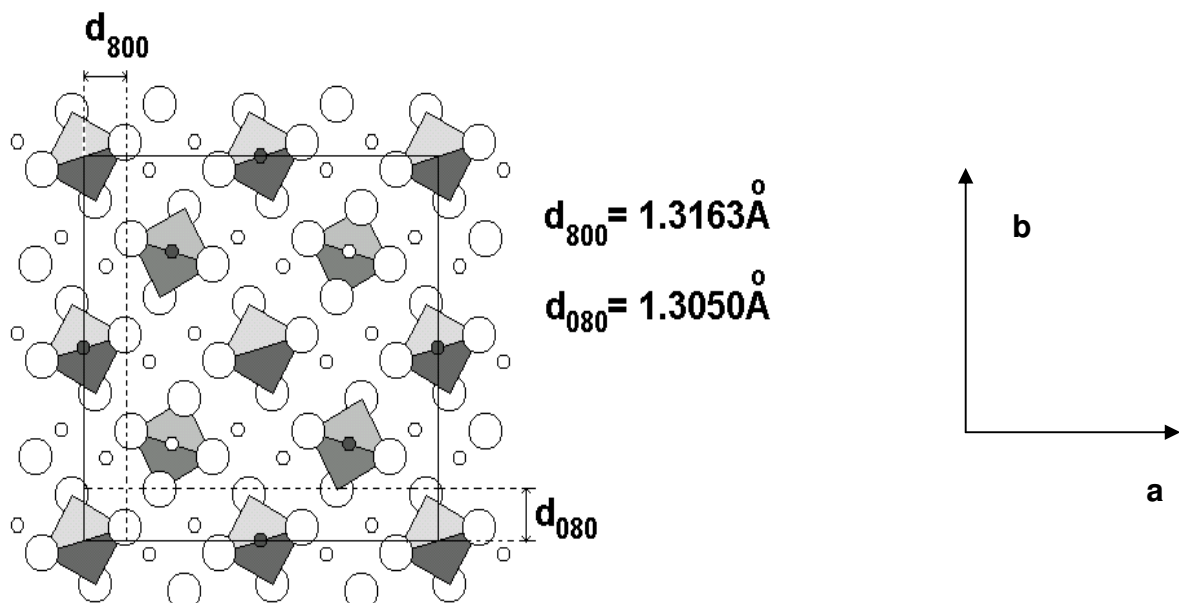


Figura 4. Distâncias interatômicas para as reflexões (800) e (080) do cristal de KDP na fase ferroelétrica, estrutura ortorrômbica.

Após a transição de fase paraelétrica→ferroelétrica o cristal de KDP passa a apresentar domínios estruturais como reportado por Bacon [1]. Assim o cristal torna-se um mosaico de pequenos blocos interrelacionados por rotação de $\pm 27^\circ$ em torno do eixo c .

Na fase ferroelétrica abaixo de 122K onde a simetria passa a ser ortorrômbica, a estrutura é descrita através de novas coordenadas X' e Y' inclinadas de 45° em relação às coordenadas usadas na descrição da estrutura na fase paraelétrica X e Y onde a simetria é tetragonal com grupo espacial $\overline{I4}2d$. Quanto ao eixo Z, não há alteração entre as duas fases. Para uma mesma face de uma dada amostra de KDP, na fase ortorrômbica, há domínios onde o eixo **a** é perpendicular a esta face enquanto que em outros domínios o eixo **b** é perpendicular à mesma face da amostra. Isso possibilita a realização de medidas, através de uma única varredura $\theta:2\theta$, das intensidades relacionadas à reflexão (800) de um determinado domínio e simultaneamente das intensidades relacionadas à reflexão (080) de um outro domínio como é mostrado por Bacon [1].

2.3 Constantes Elásticas do KDP

O cristal de KDP exibe uma transição de fase ferroelétrica com componente ferroelástica devido a grande anomalia exibida pela constante elástica C_{66} que vai a zero na temperatura de transição $T_c=122K$. A dependência com a temperatura das constantes elásticas do KDP foi reportada por Zwicker [4]. Somente a componente C_{66} apresenta uma anomalia em função de T, decrescendo rapidamente a zero quando a temperatura aproximasse de $T_c=122K$.

Um campo elétrico aplicado a um material piezoeletrico equivale a uma pressão aplicada ao mesmo material. A relação entre um campo elétrico aplicado e uma pressão aplicada em materiais piezoeletricos pode ser escrita como:

$$E_3 = (1/d_{36} C_{66}) \sigma_6. \quad (3.1)$$

2.4 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos são estruturas feitas de carbono com dimensões nanométricas e que constituem um tema extremamente atual. Os materiais obtidos a partir da ligação de átomos de carbono podem formar estruturas diferentes dependendo da natureza da ligação entre os átomos [5]. As estruturas mais conhecidas do carbono são a do diamante e do grafite [5] conforme figuras 5.a e 5.b. Em 1985, Kroto et al [6] sintetizaram uma nova estrutura formada só por átomos de carbono conhecida como fulerenos. Os fulerenos são formados por uma camada de grafite (grafeno) fechada na forma de uma 'bola de futebol' conforme figura 5.c. A síntese dos fulerenos icentivou a pesquisa na busca de novas estruturas fechadas de carbono e 1991, Sumio Iijima [7] apresentou uma nova estrutura de carbono conhecida como nanotubos de carbono (NTC). Os NTC são formados pelo grafeno que quando enrolado forma uma estrutura cilíndrica cujo diâmetro é da ordem de alguns nanômetros. Os nanotubos podem ser de dois tipos: os nanotubos de parede simples (SWNT) formados por uma única camada de grafite e os de paredes múltiplas (MWNT) formado por várias camadas concêntricas de grafite conforme figuras 6.a e 6.b.

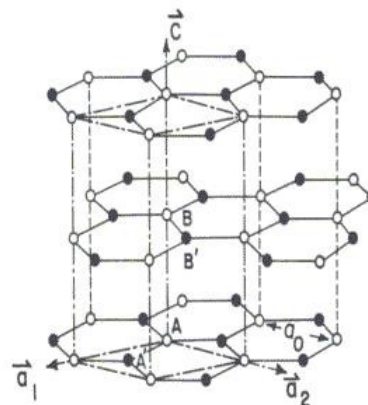
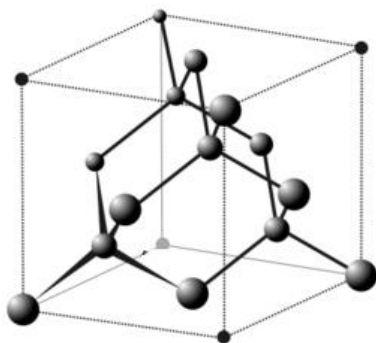


Figura 5.a- Estrutura do diamante.

Figura 5.b- Estrutura do grafite.

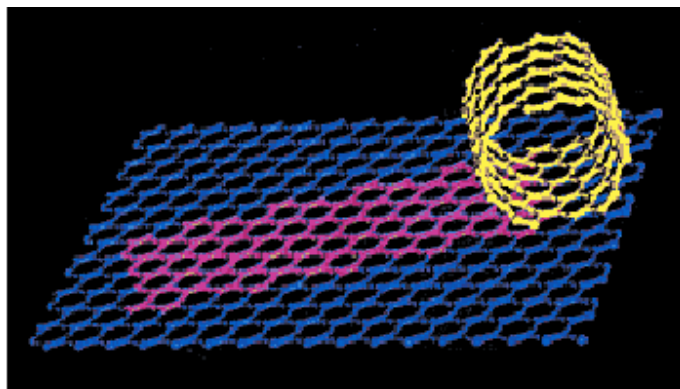


Figura 5.c- Nanotubo de carbono formado a partir de uma camada de grafite enrolada.

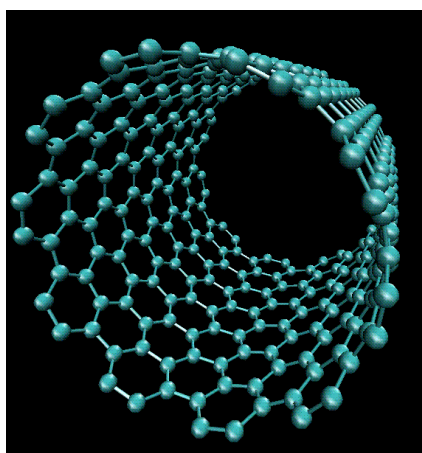
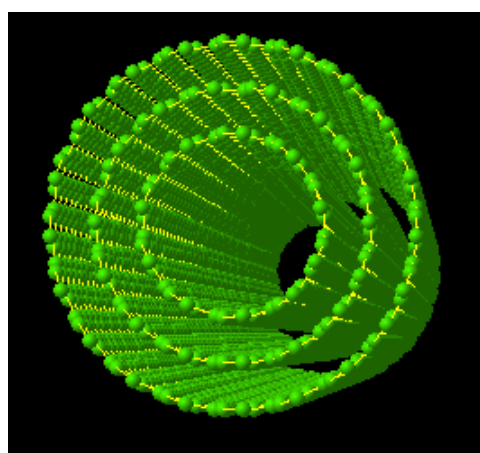
Figura 6.a -Nanotubo de parede simples (SWNT)
múltiplas (MWNT)

Figura 6.b- Nanotubo de paredes

A folha de grafeno pode ser enrolada em qualquer direção criando assim um nanotubo. Dependendo da forma como o grafeno for enrolado, podemos obter um nanotubo com estrutura zigzag, armchair ou quiral. A estrutura do nanotubo é dito zigzag devido à forma das ligações entre os átomos ao longo da circunferência do tubo. Armchair lembra uma poltrona e quiral não é nem zigzag nem armchair.

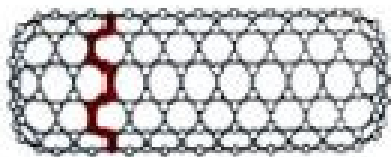


Figura 7.a- Estrutura armchair

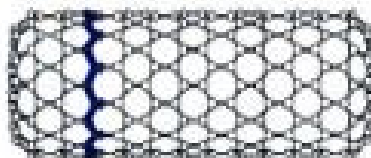


Figura 7.b- Estrutura zigzag

Para conhecermos a direção de enrolamento do nanotubo precisamos definir um vetor e um ângulo quiral.

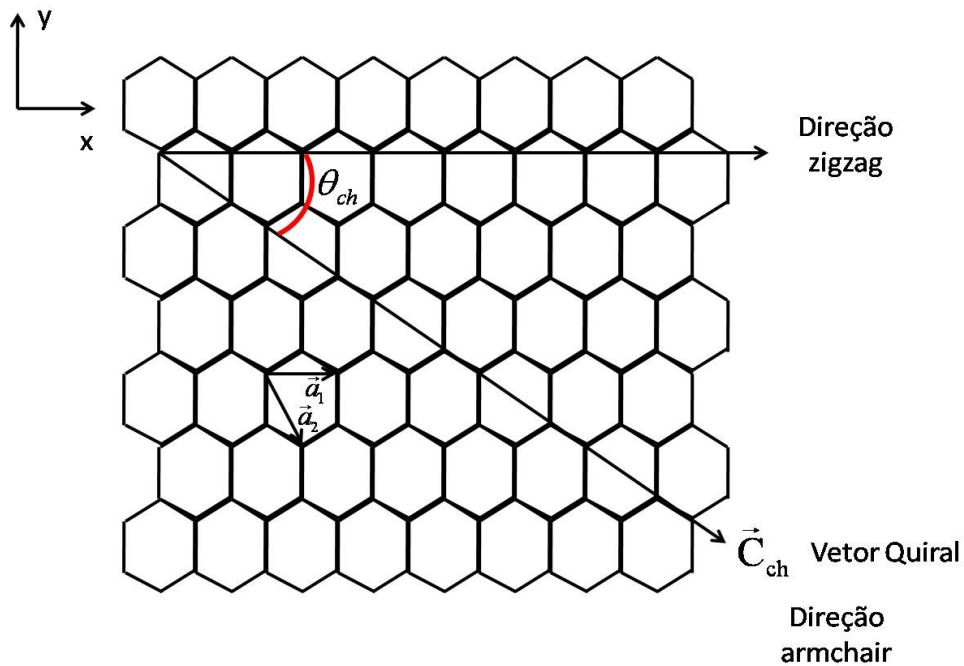


Figura 8- Vetor e ângulo quiral definidos na rede do grafeno em relação à direção x (zigzag)

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (3.2)$$

Onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 (figura 8) são vetores unitários definidos no plano do grafeno e n e m são inteiros segundo as direções x e y na camada de grafeno. O grafeno por ser uma rede hexagonal bidimensional tem os seus vetores de base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 relacionados com seu parâmetro de rede $b(1.42 \text{ \AA})$ dado por:

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}b \quad (3.3)$$

Pelo produto escalar podemos relacionar o vetor quiral \vec{C}_h , \vec{a}_1 e o ângulo quiral θ_{ch} pela seguinte expressão:

$$\theta_{ch} = \cos^{-1} \left(\frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} \right) \quad (3.4)$$

Com isso temos que:

$$\theta_{ch} = \cos^{-1} \left(\frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \right) \quad (3.5)$$

Com a expressão acima podemos determinar a direção de enrolamento do grafeno. Para $m=0$, temos que:

$\theta_{ch} = \cos^{-1}(1) = 0$, ou seja, $\theta_{ch} = 0^\circ$, direção zigzag. Para $n=m$ e ambos diferentes de

zero, temos que: $\theta_{ch} = \cos^{-1} \left(\frac{\sqrt{3}}{3} \right) = 30^\circ$, direção armchair e para n diferente de m e

ambos diferentes de zero temos a direção quiral.

REFERÊNCIAS

- [1] G. E. Bacon, R. S. Pease, Proc. of Roy. Soc. Ser-A, 230, 188, (1946).
- [2] Z. Tom, R. J. Nelmes, W. F. Kuhs, e R.F.D. Stansfield, J. Phys. C21, 245 (1988).
- [3] J. Z. West, Krystallogr. 74, 306 (1930).
- [4] B. Zwicker, Helv. Phys. Acta 19, 523 (1946).
- [05] Dresselhaus M. S, Dresselhaus G e Eklund P.C, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*
- [06] Kroto W. H, Heart J. R, O'brien S. C, Curl R. F, Smalley R. E, NATURE, 318, 162, (1985)
- [07] Iijima S, Helical microtubules of graphitic Carbon. NATURE, 354, 56, (1991)

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.1 Introdução

Neste capítulo nós descrevemos a obtenção e preparação das amostras de KDP e nanotubos de carbono e abordamos a descrição dos equipamentos utilizados por nós bem como o procedimento utilizado para realizar as medidas Raman em nossas experiências.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE KDP

3.2.1 Crescimento dos Cristais

Primeiramente, crescemos os cristais de KDP, no Laboratório de Crescimento e Preparação de Amostras da Física (UFPA). Para isso, utilizamos a técnica de evaporação lenta do solvente. Utilizamos nesta técnica água destilada, KDP em pó fornecido pela SIGMA-ALDRICH do Brasil e fabricado pela FLUKA Chemika, uma estufa com temperatura controlada por um controlador da marca EUROTERME, modelo 2416 e vários beckeres.

Nos beckeres, foi feita a mistura de água destilada juntamente com o sal de KDP até se formar uma solução supersaturada; depois a solução foi coada com filtro poroso e seguiu para descansar em um banho térmico dentro de uma estufa. A estufa contém uma

resistência elétrica que produz calor e mantém o interior da caixa a uma temperatura em torno de 35°C. A resistência funcionava conectada ao controlador de temperatura. Depois de quatro semanas em banho térmico, os cristais de melhor qualidade foram selecionados para o corte e polimento.



Figura 9 – Imagem de um cristal de KDP, com aproximadamente 3 cm de comprimento, crescido no Laboratório de Física da UFPA

3.2.2 Corte e Polimento

O corte dos cristais foi efetuado por uma máquina fabricada aqui mesmo no Laboratório de Física da UFPA, e é apresentado na figura 10.

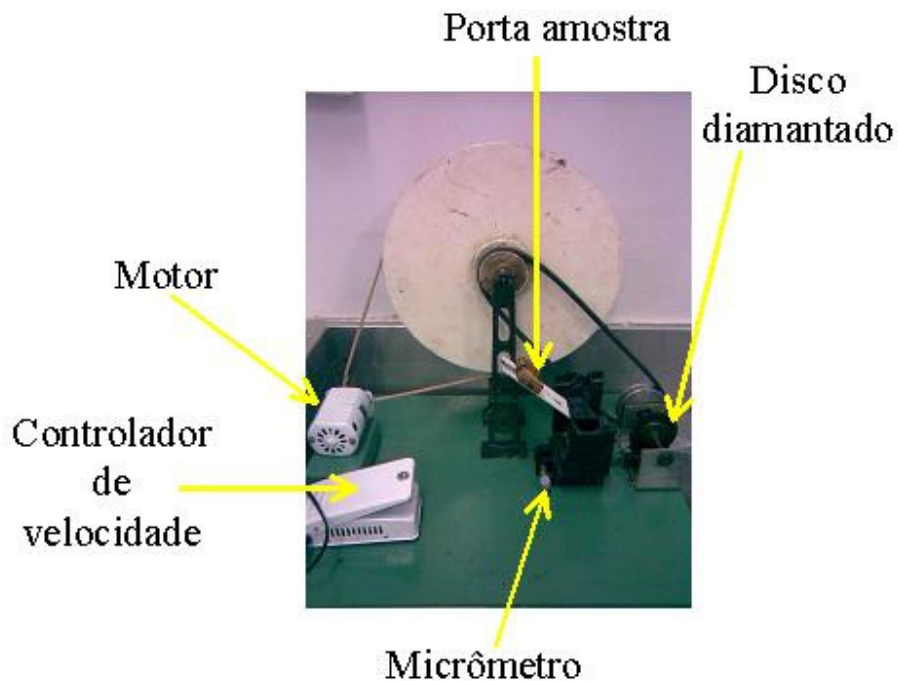


Figura 10. Máquina de corte com disco diamantado e velocidade controlada com auxílio de um motor elétrico

Depois de cortado, o cristal foi lixado para garantir o paralelismo entre as faces paralelas, pois somente assim poderíamos garantir o máximo possível de pressão aplicada ao cristal, e polido para diminuir o máximo possível a luz espalhada nas medidas Raman (Espalhamento Rayleigh). Os cristais foram cortados nas direções $[1\ 0\ 0]$ e $[0\ 0\ 1]$. Após este processo, somente então, foram efetuadas as medidas Raman.

Outro material utilizado por nós, neste trabalho, foram os nanotubos de carbono dispersos em água cedidos pelo professor Antonio Gomes da UFC.

3.3 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Foi utilizado neste trabalho um monocromador Espectra Pro-308i da Acton utilizado para capturar e separar a luz espalhada pelo cristal, durante as medidas de Raman, com uma resolução de até 0,1nm.

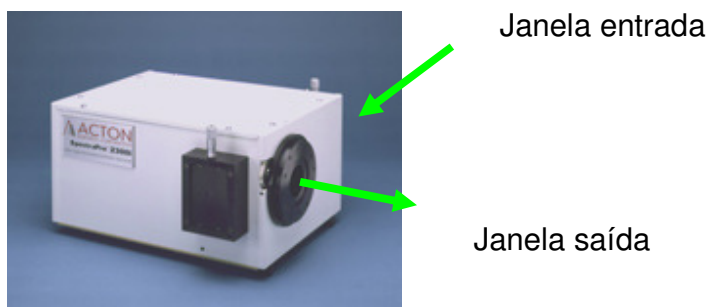


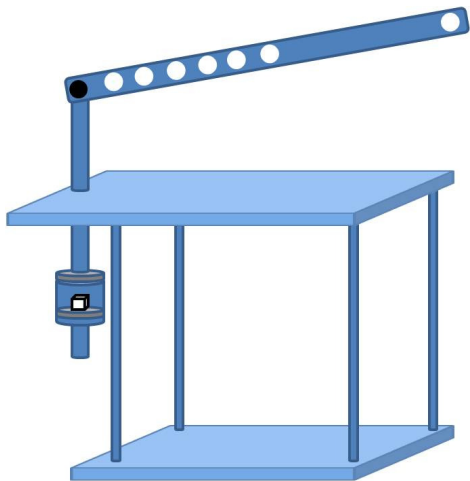
Figura 11. Monocromador modelo 308i da ACTON. As setas indicam as janelas de entrada e saída de luz

Na janela de entrada do monocromador, local por onde a luz é capturada, foram anexados dois filtros *notch* especialmente fabricados para a faixa de 532nm (com densidades ópticas de 4 e 6) para diminuir o máximo possível a interferência da linha do laser. Foi utilizado também uma câmara CCD fabricada pela Andor que possui um sistema de refrigeração com peltier, responsável por manter a temperatura no interior da câmara em -55°C , e esta foi conectada ao monocromador em uma das janelas de saída. Esta câmara

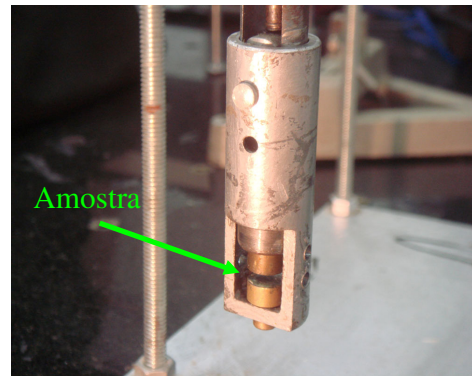
foi conectada a um computador por uma porta USB e controlada por um programa (software) responsável também pela aquisição dos espectros Raman.

Um laser modelo Ventus, na linha 532nm fabricado pela LaserQuantum, com potência de 400 mW foi usado como fonte de excitação.

Nas medidas com pressão usamos uma máquina de pressão uniaxial (fabricada no Laboratório de Física da UFPA) figura 12 (a) formada por suportes, uma alavanca interfixa e um cabeçote móvel 12 (b) com dois furos laterais por onde passa a luz do laser de excitação e uma janela nas partes dianteira e traseira por onde sai a luz espalhada que é coletada através de uma lente objetiva para o monocromador conforme figuras 11. Os demais equipamentos utilizados foram espelhos, lentes, polarizadores, conectores e suportes. Todos estes equipamentos foram posicionados conforme figura 11, e utilizados para realizar as medidas de Raman nas amostras de KDP e nanotubos de carbono. Nos nanotubos foram feitas medidas somente em temperatura ambiente. Nos cristais de KDP foram feitas medidas em temperatura ambiente, com temperatura (na faixa entre 22° C e 200° C) e pressão. Para realizar as medidas com temperatura, além de usarmos os mesmos materiais supracitados anteriormente, tivemos que anexar à máquina de pressão, mais precisamente em baixo do cabeçote (local onde fica a amostra), uma resistência elétrica conectada a um controlador de temperatura. Dessa forma, conseguimos subir a temperatura do cristal até 180° C de forma controlada e aplicar pressão. Na parte superior e inferior da amostra foram conectados dois sensores de temperatura tipo K conectados a termômetros da marca Minipa modelo MT-511 para um completo monitoramento da temperatura na amostra.



(a)



(b)

Figura 12 (a) – Desenho ilustrativo da máquina de pressão uniaxial utilizada para fazer pressão e em (b) detalhes do cabeçote onde a amostra é colada

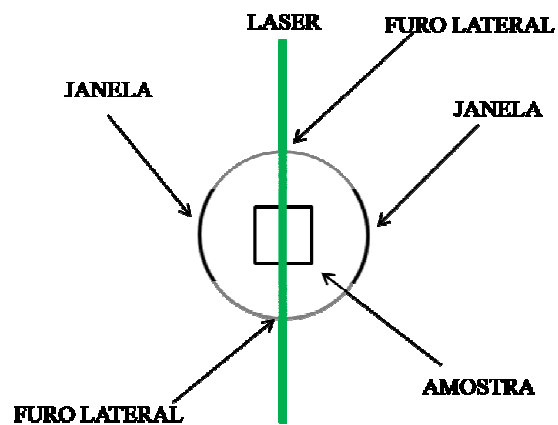


Figura 12 (c) Desenho ilustrativo da visão superior do cabeçote (porta amostra) utilizado nas medidas Raman.

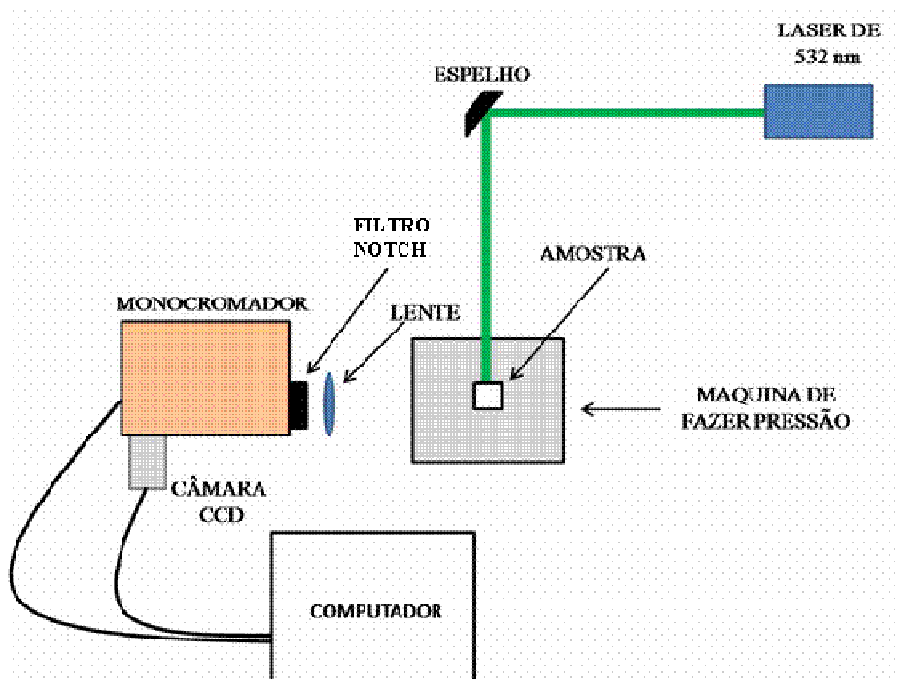


Figura 13- Ilustração do arranjo experimental completo utilizado para realizar as medidas de Espectroscopia Raman

CAPÍTULO 4

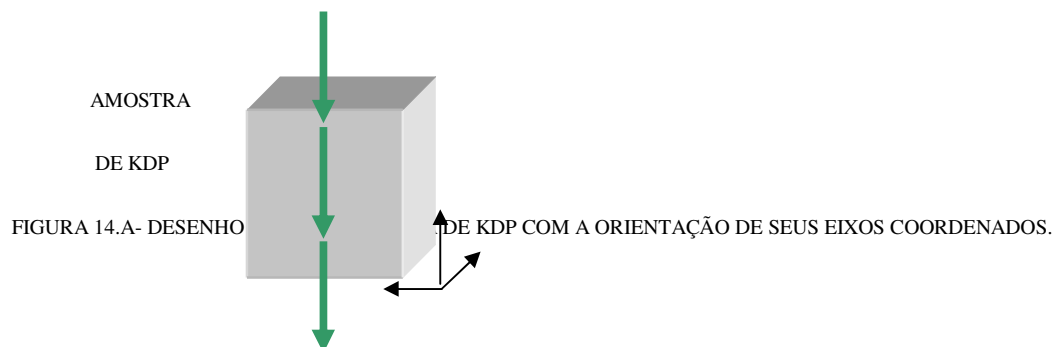
RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Introdução

NESTE CAPÍTULO APRESENTAMOS OS NOSSOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS EM NOSSAS MEDIDAS. É MUITO IMPORTANTE RESSALTAR QUE NOSSO PRINCIPAL OBJETIVO EM NOSSA DISSERTAÇÃO NÃO ESTÁ NO ESTUDO DOS MATERIAIS PROPRIAMENTE DITOS QUE JÁ FORAM OBTIDOS ANTERIORMENTE EM MUITOS OUTROS TRABALHOS EXPERIMENTAIS COM RESULTADOS JÁ DIVULGADOS NA LITERATURA CIENTÍFICA ESPECIALIZADA DA ÁREA, MAS NOSSO PRINCIPAL OBJETIVO NESTA DISSERTAÇÃO FOI MOSTRAR QUE É POSSÍVEL FAZER MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN COM O MONOCROMADOR ESPECTRA PRO-3081 DA ACTON E ASSIM DEIXAR ESTA MONTAGEM EXPERIMENTAL COMO UM LEGADO PARA O LABORATÓRIO DE ESPECTROSCOPIA DO DEPARTAMENTO DE FÍSICA DA UFPA PARA TRABALHOS DESENVOLVIDOS POR OUTROS ESTUDANTES NO FUTURO.

4.2- POSICIONAMENTO DA AMOSTRA

NA TENTATIVA DE IDENTIFICAR O MAIOR NÚMERO DE MODOS POSSÍVEL E PARA TESTAR A SENSIBILIDADE DO NOSSO SISTEMA, INICIALMENTE OBTIVEMOS O ESPECTRO DO KDP, NA TEMPERATURA AMBIENTE SEM POLARIZADOR, COM O LASER EM LINHA VERTICAL (PARALELO À FENDA DO MONOCROMADOR) ENTRANDO DE CIMA PARA BAIXO NA AMOSTRA, CONFORME ESQUEMA ABAIXO.



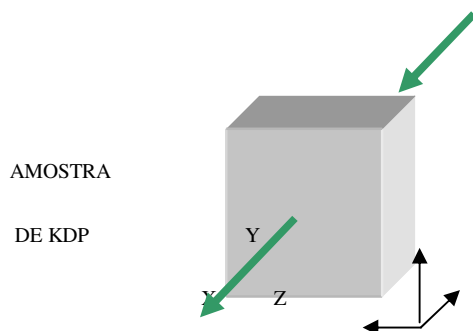


FIGURA 14.B- DESENHO DE UMA AMOSTRA DE KDP COM A GEOMETRIA DE REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS (90°). O LASER ENTRANDO PERPENDICULAR AO PLANO XY.

FIZEMOS ALGUNS TIPOS DE MEDIDAS COM AS AMOSTRAS DE KDP SUBMETIDOS A VARIAÇÕES DE TEMPERATURA DE 22°C (TEMPERATURA AMBIENTE) ATÉ A TEMPERATURA DE 150°C E EM SEGUIDA VARIAMOS UM OUTRO PARÂMETRO EXTERNO, A PRESSÃO UNIAXIAL. A PRESSÃO UNIAXIAL FOI FEITA NA DIREÇÃO [001] DO CRISTAL DE KDP QUE É O EIXO QUE ESTE CRISTAL APRESENTA POLARIZAÇÃO ESPONTÂNEA NA FASE FERROELÉTRICA. AS PRESSÕES FORAM APLICADAS EM UM INTERVALO DE 0 A 0.5 KBAR. A SEGUIR APRESENTAREMOS OS RESULTADOS REUNIDOS EM SUAS RESPECTIVAS SEÇÕES 4.2 E 4.3.

4.3 LIMITAÇÕES DO MONOCROMADOR 308L.

PARA OBSERVAÇÕES DE ESPECTROS RAMAN NORMALMENTE É USADO UM MONOCROMADOR DUPLO OU TRIPLO. NO ENTANTO, DE ACORDO COM O MANUAL DO EQUIPAMENTO FORNECIDO PELO FABRICANTE É POSSÍVEL A OBSERVAÇÃO DE MODOS RAMAN USANDO ESTE MONOCROMADOR E UMA FOTOMULTIPLICADORA OU UMA CÂMARA CCD. NESTE TIPO DE CONFIGURAÇÃO É FUNDAMENTAL O USO DE FILTROS *NOTCH* PARA ELIMINAÇÃO DA LINHA DO LASER. ESTE TIPO DE FILTRO TEM A VANTAGEM DE ABSORVER UMA GRANDE PARTE DA LUZ DO LASER, MAS CRIA UMA LIMITAÇÃO QUE SÓ PERMITE A OBSERVAÇÃO DE MODOS ACIMA DE 300 cm^{-1} . ISSO QUER DIZER QUE MODOS IMPORTANTES NÃO APARECEM NO ESPECTRO RAMAN QUANDO USAMOS O MONOCROMADOR ACTON.

4.4 - ESPALHAMENTO RAMAN NO KDP A TEMPERATURA AMBIENTE.

O cristal de KDP a temperatura ambiente possui em sua estrutura quatro moléculas por célula unitária ou duas moléculas por células primitivas. Esta estrutura pertence ao grupo pontual D_{2d} . Existem 48 modos normais que estão distribuídos entre as representações irreduzíveis do grupo fator D_{2d} como: $4A_1 + 5A_2 + 6B_1 + 7B_2 + 13E$ sendo 10 modos acústicos ($1B_2 + 1E$), 10 modos Raman ativos ($4A_1 + 6B_1$), 18 modos são tanto Raman como infravermelho ativos e $5A_2$ são modos silenciosos.

A Figura 15, mostra um espectro Raman do cristal de KDP com a superposição de duas geometrias de espalhamento $Z(XX)Y$, $Z(XZ)Y$ na temperatura ambiente. O espectro que pode ser visto nessa figura para o cristal de KDP é espectro Raman típico do cristal de KDP na região de comprimento de onda maior que 600 cm^{-1} . Nele podemos ver os modos internos; “stretching” do íon PO_4^{3-} , “stretching” OH e vibrações O-H-O, e “bending” dos íons fosfatos. Para regiões de comprimentos de onda menores que 600 cm^{-1} que é a região dos modos externos; com modos do tipo “librations” assim como translações de todos íons.

Na fase tetragonal ($T = 22^\circ \text{ C}$) do KDP, seus espectros correspondem às representações irreduzíveis A_1 , B_2 , e E do grupo fator D_{2d} . Esses resultados de espectroscopia Raman estão em ótimo acordo com os resultados publicados na literatura [1].

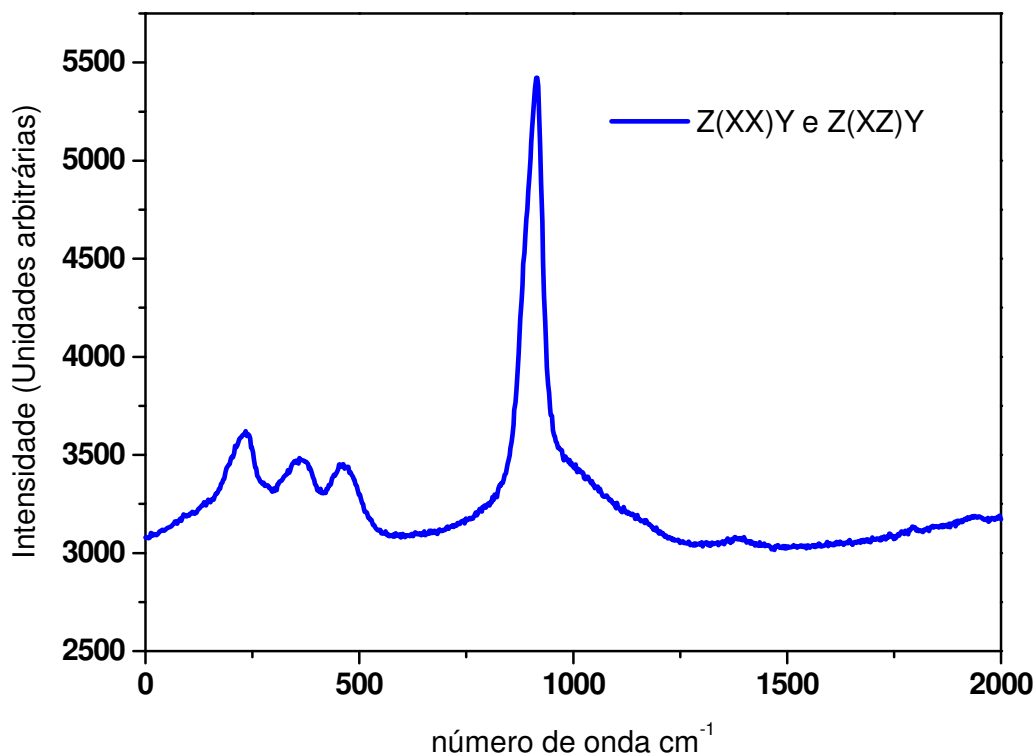


Figura 15. Espectro Raman de uma amostra de KDP à temperatura ambiente em um intervalo de 500 a 2000 cm^{-1} .

O modo ν_1 do grupo PO_4 aparece no espectro da figura 12 em 910 cm^{-1} , outros modos que encontramos nesta figura são os modos 464 cm^{-1} , 371 cm^{-1} , 232 cm^{-1} .

A Figura 16 mostra um espectro Raman do cristal de KDP com a superposição de duas geometrias de espalhamento X(ZX)Y, X(ZZ)Y na temperatura ambiente. O modo ν_1 do grupo PO_4 aparece no espectro da figura 16 da mesma forma que na figura 15 em 910 cm^{-1} . Outros dois modos podem ser observados na figura 16, uma $445,5 \text{ cm}^{-1}$ e $236,5 \text{ cm}^{-1}$.

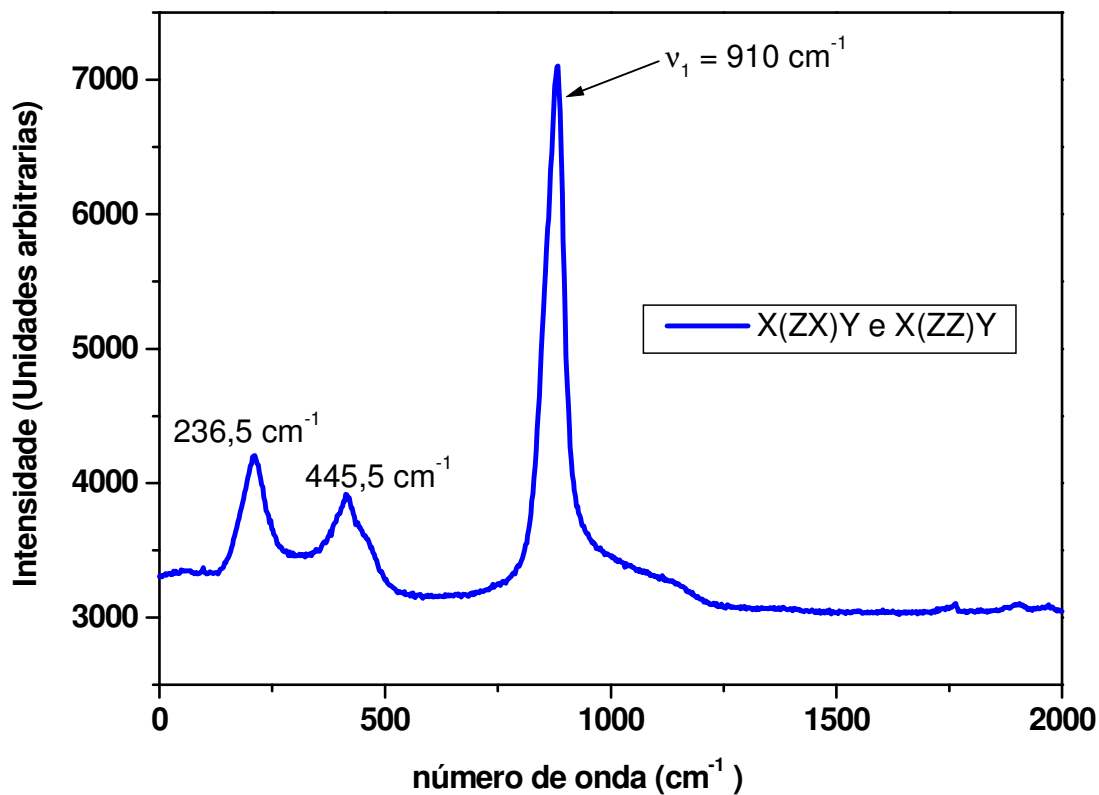


Figura 16- Espectro Raman de uma amostra de KDP à temperatura ambiente em um intervalo de 0 a 2000 cm⁻¹

No espectro acima (figura 16) identificamos o estiramento ν_1 em 910 cm⁻¹, os modos em 445,5 cm⁻¹ que são da representação E (duplamente degenerados) e o modo em 236,5 cm⁻¹ que pertence à simetria ZZ.

4.5 - ESPALHAMENTO RAMAN NO CRISTAL DE KDP EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

Antes de iniciarmos a discussão a respeito dos resultados que obtivemos em nossos experimentos de espalhamento Raman em função da temperatura vamos fazer uma breve discussão dos espectros Raman deste material em alta temperatura obtidos por outros autores. R A Dalteriot and F J Owenst discutem em seu artigo a possibilidade de existência de uma transição de fase em alta temperatura [2]. Em altas temperaturas ocorre a decomposição do cristal de KDP. Alguns trabalhos reportam também a ocorrência de transição de fase no KDP em altas temperaturas, porém a ocorrência da decomposição algumas vezes dificulta a observação da transição de fase e por isso há entre os autores, uma controvérsia a respeito da existência desta transição de fase em altas temperaturas (HPT). Porém, Byoung-Koo Choi [3] fez um estudo detalhado através de espectroscopia Raman no sentido de distinguir os efeitos relacionados a decomposição térmica e os efeitos relacionados a transição de fase ocorrida em alta temperatura no cristal de KDP. Ele observou que a decomposição térmica ocorre a partir de, aproximadamente, 175°C , em temperaturas mais altas ocorrem duas sucessivas transições de fase, em 195°C e 215°C ambas com caráter irreversível. A decomposição térmica ocorre de forma gradual em um tempo relativamente lento. Para que seja possível a observação das transições de fase é necessário que o aquecimento seja feito a uma taxa maior que a taxa utilizada para promover a decomposição térmica. A nova fase observada em alta temperatura tem menor simetria que a estrutura tetragonal do KDP. Byoung-Koo Choi observou em seus espectros Raman aproximadamente em 180°C duas novas linhas em 679 cm^{-1} e 1156 cm^{-1} que são modos internos do $(\text{PO}_3)_n$. Isto indica a ocorrência da decomposição do KDP que se transforma no composto $(\text{KPO}_3)_n$. A figura 17 (a) e 17 (b) mostram os principais resultados observados por Byoung-Koo Choi.

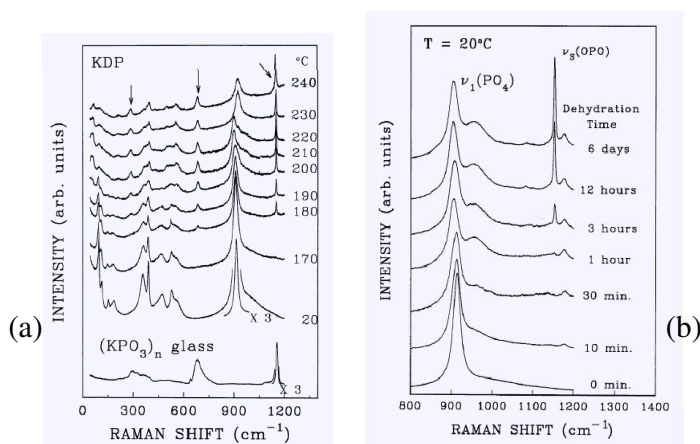


Figura 17- (a) Decomposição do KDP com temperatura e em (b) com o tempo

Além destas duas linhas, ele observou nos espectros do KDP mais oito linhas fracas 126 cm^{-1} , 214 cm^{-1} , 399 cm^{-1} , 437 cm^{-1} , 499 cm^{-1} , 504 cm^{-1} , 557 cm^{-1} , e 604 cm^{-1} , que podem ser relacionadas com a desidratação. Em 210°C foi observado um modo que não pode ser associado à decomposição térmica além de um deslocamento do modo ν_1 do grupo PO_4 de 910 cm^{-1} para 900 cm^{-1} . Indicando assim a ocorrência de uma transição de fase. Esta transição ocorre aproximadamente 20 graus acima da temperatura em que começa a ocorrer a decomposição térmica. Aproximadamente em 240°C um outro modo surge no espectro do KDP indicando a ocorrência de uma segunda transição de fase em alta temperatura. Assim foi possível verificar que a transição de fase ocorre independente da decomposição térmica da amostra.

A figura 18 mostra espectros Raman em um cristal de KDP para a região de 50 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} em várias temperaturas entre $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ para as geometrias de espalhamento X(ZX)Y e X(ZZ)Y. Modos em 296 cm^{-1} , 679 cm^{-1} e aproximadamente em 150 cm^{-1} aparecem nos espectros da figura 18 e crescem em função da temperatura. Estes modos podem ser atribuídos ao $(\text{KPO}_3)_n$ que é um resíduo formado na amostra de KDP resultante da progressiva decomposição do cristal de KDP. Nenhuma transição de fase foi observada no intervalo de temperatura estudado. É observado também, um aumento do patamar próximo a linha do laser (até 270 cm^{-1}). Isso pode estar relacionado com um aumento da intensidade de luz espalhada.

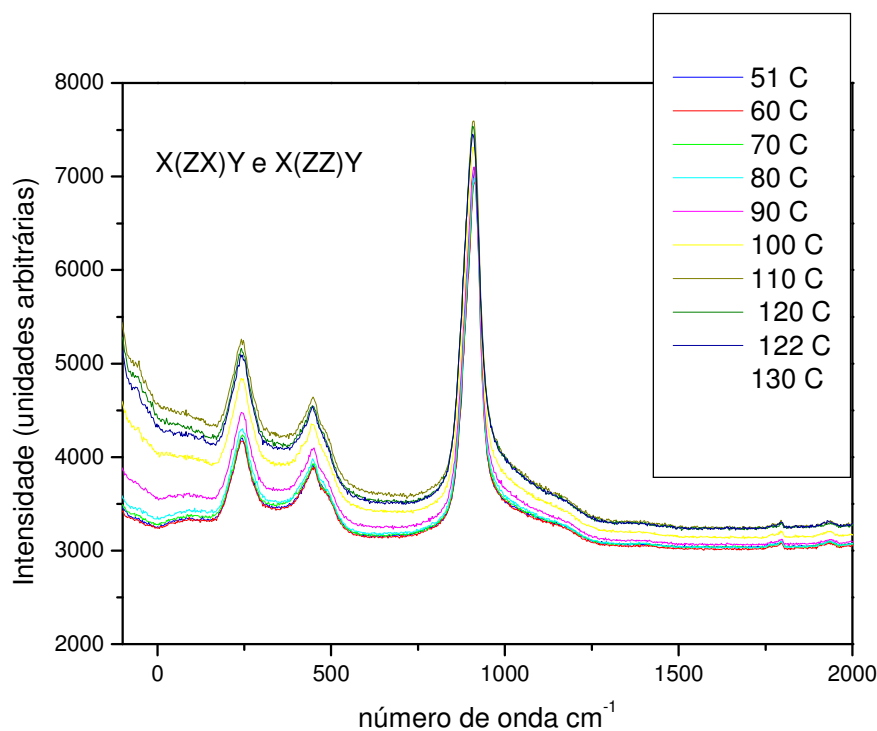


Figura 18- Espectro Raman para diferentes temperaturas na faixa 22° a 130° C .

Nas polarizações $X(XX)Y + X(XZ)Y$ o resultado com a temperatura está na figura 19. Nossos resultados mostram o aparecimento de picos suaves, mas em regiões diferentes das reportadas por Byoung-Koo Choi. Não sabemos explicar essas diferenças mas o importante é que elas expressam a decomposição e provavelmente o início da transição de fase em alta temperatura. Esses experimentos precisam ser refeitos com um controle maior de temperatura onde possamos observar a decomposição e as transições de forma separada, as quais são reportadas por Byoung-Koo Choi.

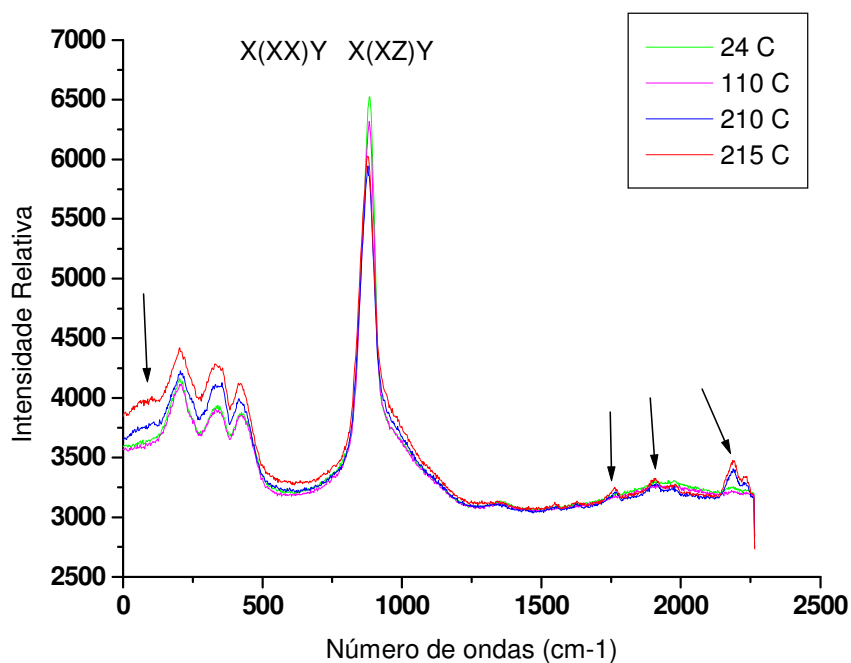


Figura 19- Espectro Raman de uma amostra de KDP à temperatura ambiente para diferentes temperaturas de 24 a 215° C.

4.6 - ESPALHAMENTO RAMAN NO CRISTAL DE KDP EM FUNÇÃO DA PRESSÃO UNIAXIAL.

Moreira SGC foi o primeiro a estudar efeitos de pressão uniaxial no cristal de KDP através de espectroscopia Raman [3-9]. Este autor mostrou a existência de uma transição de fase induzida pela pressão uniaxial quando o cristal é pressionado na direção [110] na temperatura 126K. Motivados por este resultado realizamos experimentos com pressão uniaxial, na direção [100] do eixo cristalino do KDP, na temperatura 107° C. A direção [100] foi escolhida porque por teoria de grupo uma força nesta direção deve reduzir a simetria D_{2d} para um grupo de menor simetria. A tabela de correlação abaixo mostra as possibilidades desta redução.

D_{2d}	S_4	$D_2 (C_2(z))$	C_{2v}	$C_2 (C_2)$	$C_2 (C_2')$	C_s
A_1	A	A	A_1	A	A	A'
A_2	A	B_1	A_2	A	B	A''
B_1	B	A	A_2	A	A	A''
B_2	B	B_1	A_1	A	B	A'
E	E	B_2+B_3	B_1+B_2	$2B$	$A+B$	$A'+A''$

Em qualquer dos casos, os modos duplamente degenerados (E) devem se dividir em duas representações unidimensionais ($B_2 + B_3$) ou $2B$ ou $A + B$ ou ainda $A' + A''$. Caso essa transição ocorresse deveríamos observar a divisão dos modos degenerados.

A limitação do sistema de pressão uniaxial só nos permitiu aplicar pressões até o máximo de 0.3 Kbar. Foram usadas as geometrias de espalhamento $X(ZX)Y$ e $X(ZZ)Y$.

Nenhuma transição de fase foi observada para as pressões aplicadas. Não foram observadas mudanças significativas nos espectros em função das pressões aplicadas a não ser um aumento do patamar próximo a linha do laser. É importante notar que não houve um aumento na intensidade do espectro como um todo, mas somente próximo à linha. Inversamente a esse comportamento, a intensidade do pico referente ao estiramento (ν_1 do grupo PO_4 de 910 cm^{-1}) diminuiu com o aumento da pressão uniaxial. Essas alterações podem estar relacionadas com a diminuição da simetria devido ao efeito da pressão.

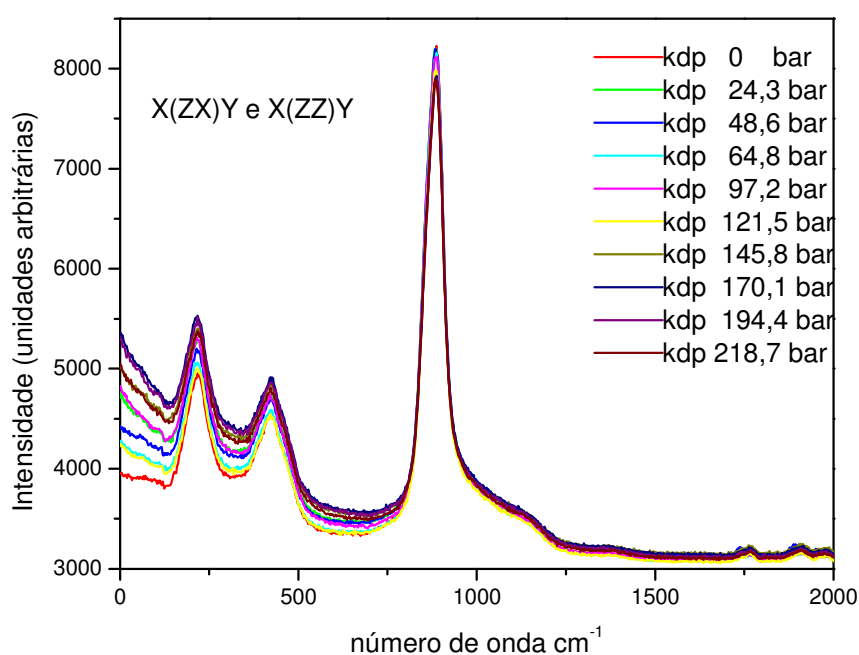


Figura 20- Espectro Raman de uma amostra de KDP à temperatura de 107°C em função da pressão.

As figuras 21 (A) e 21 (B) mostram o crescimento do patamar próximo a linha do laser e o decréscimo do pico ν_1 com o aumento de pressão

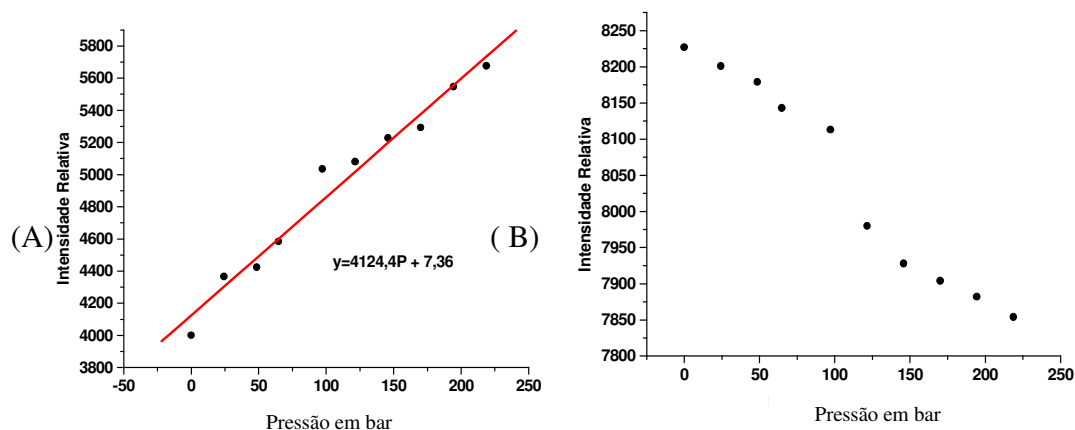


Figura 21 Em (A) temos o comportamento da intensidade (próximo a linha do laser) e em (B) a mudança de intensidade do pico ν_1 ambos com a pressão

4.7 - ESPALHAMENTO RAMAN POR NANOTUBOS DE CARBONO.

Testamos nosso sistema, também, para nanotubos de carbono dispersos em água. A Figura 22 mostra espectros Raman em uma amostra constituída de nanotubos de carbono para a região até 2000 cm^{-1} a temperatura ambiente. Podemos ver nesta figura a presença de dois modos vibracionais que são característicos de espectros Raman de nanotubos que são os modos D e G (indicados pelas setas).

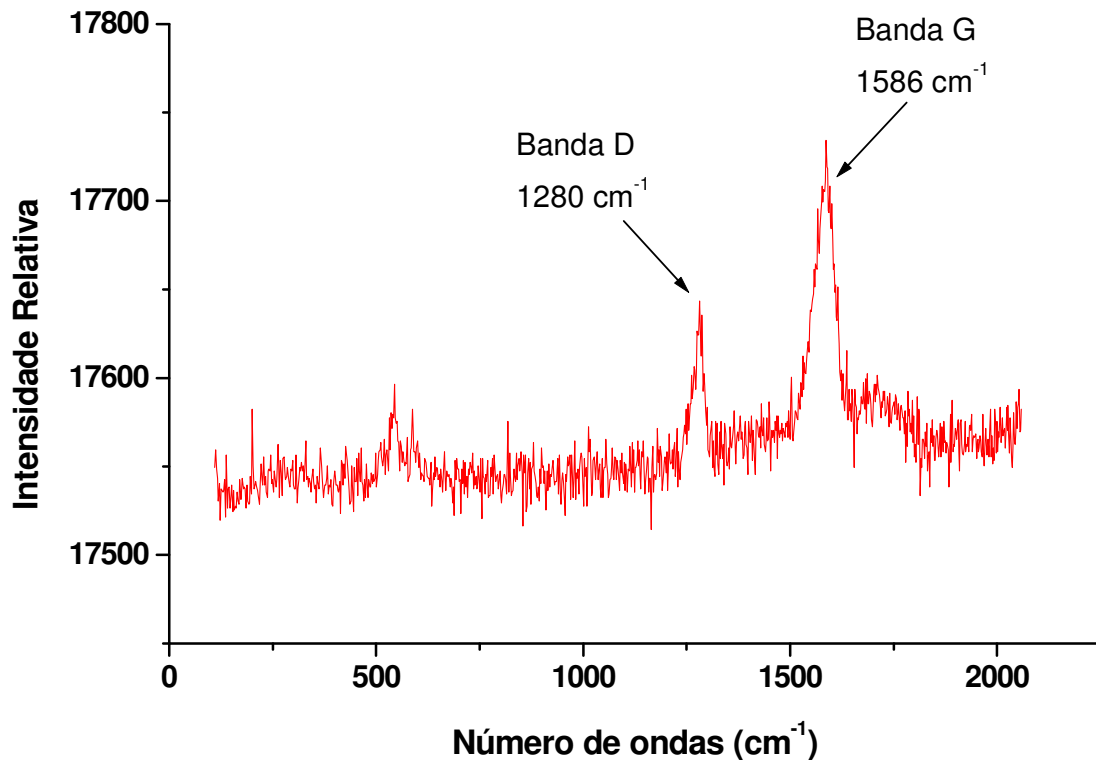


Figura 22- Espectro Raman de nanotubos de carbono mostrando as banda D e G

A estrutura unidimensional dos nanotubos reflete a sua dispersão de fônons. A banda observada (G), entre 1500 e 1600 cm^{-1} corresponde aos modos tangenciais e é originada do modo E_{2g} do grafite em 1580 cm^{-1} . Nesta banda, os átomos de carbono deslocam-se tangencialmente ao eixo do nanotubo (figura 23), podendo oscilar na direção transversal ou longitudinal, dando origem aos modos transversal óptico (TO) e Longitudinal óptico (LO). Vemos também na Figura 22 a banda D (1280 cm^{-1}) que se origina de um espalhamento Raman com dupla ressonância, no qual um fônon e um defeito

participam do processo [10, 11]. Esta banda D aparece no espectro Raman de vários materiais feitos a base de grafite.

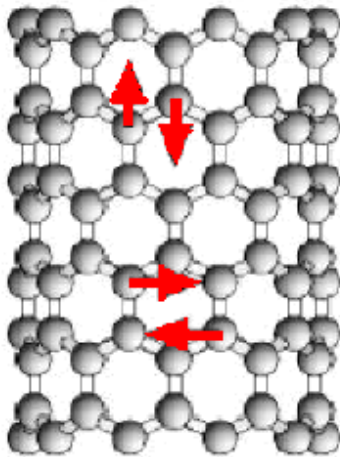


Figura 23 Modos tangenciais a parede do nanotubo de carbono. Modos TO e LO.

Nosso sistema foi capaz de identificar as bandas principais dos nanotubos de carbono (D e G) onde percebemos que é possível a execução de trabalhos futuros, envolvendo a espectroscopia Raman de nanotubos (por exemplo com pressão hidrostática ou campo elétrico aplicados) usando-se o sistema implementado no Laboratório de física da UFPA.

REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 4

- [1] Y. Tominaga, M. Tokunaga, and I. Tantsuzaki, Solid State Comun., 4, 979 (1985).
- [2] R A Dalteriot and F J Owenst, J. Phys. C: Solid State Phys., 21, 6177-6185 (1988).
- [3] Byoung-Koo Choi, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 32, February 1998, 515-517.

- [4] Moreira, S. G. C.; Melo, F. E. A.; Mendes-Filho, J. *Phys. Rev. B* v. 54, Number 9, p. 6027, (1996).
- [5] Melo, F. E. A.; Moreira, S. G. C.; Chaves, A. S.; Guedes, I; Freire, P. T. C.; Mendes-Filho, J.; *Phys. Rev. B* v. **59**, Number 5 p. 3276, (1999).
- [6] Moreira, S. G. C.; Melo, F. E. A.; Mendes-Filho, J.; Moreira, J. E.; *Ferroelectrics* v. 160, p.47, (1994).
- [7] Melo, F. E. A.; Moreira, S. G. C.; Mendes-Filho, J.; Moreira, J. E.; *phy. Stat. Sol. (b)* v. 180, 371 (1993).
- [8] Remédios, C. M. R.; Miranda, M. A. R.; Sasaki, J. M.; Mendes-Filho, J.; Freire, P. T. C.; Melo, F. E. A. *Materials Research*, v. 6, p. 493-495, (2003).
- [9] Varela, A. T.; Melo, F. E. A.; Barbosa Neto N. M.; Guedes, I; Freire, P. T. C.; Mendes-Filho, J.; Sasaki, J. M. *J. Raman Spectrosc* v. 31, p. 915, (2000).
- [10] C. Thomsen e S. Reich, *Physical Review Letters* 85, 5214 (2000).
- [11] R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus e M. A. Pimenta, *Physical Review Letters* 88, 027401 (2002).

CONCLUSÕES

Conseguimos com este trabalho implantar mais uma técnica extremamente importante para a caracterização de materiais junto ao laboratório de física da UFPA, a espectroscopia Raman. Este trabalho desde o início mostrou-se muito desafiador principalmente por se tratar de algo novo em nosso laboratório. Inicialmente tivemos que aprender a crescer cristais pela técnica de evaporação lenta do solvente. Para isso, várias tentativas foram realizadas no sentido de obtermos as primeiras amostras de cristais de KDP. Conseguimos formar cristais de tamanhos variados e de excelente qualidade óptica. O preparo dos cristais de uma forma geral (crescimento, corte, lixamento e polimento) nos trouxe grande experiência para nossa formação profissional, pois poderemos aplicar esse conhecimento em diferentes tipos de materiais inclusive os não cristalinos. Conseguimos, também, montar o nosso aparato experimental e durante a montagem algumas dificuldades surgiram como: ajustar a máquina de pressão a este arranjo, alinhar a máquina com o laser e o monocromador e, também, encontrar um método de elevar a temperatura da amostra dentro da máquina para fazer as medidas de Raman com temperatura. Uma vez superadas estas dificuldades conseguimos tirar os espectros Raman das amostras de KDP e dos nanotubos. Para as amostras de KDP foram realizadas medidas em temperatura ambiente, pressão uniaxial e temperatura. Nas medidas com a temperatura conseguimos observar o início da decomposição e de uma possível transição de fase em alta temperatura no KDP. As medidas com pressão uniaxial mostram que embora não se observe uma transição de fase bem definida é possível se identificar alteração que podem indicar o início de uma quebra de simetria devido aos efeitos de pressão.

Nas amostras de nanotubos (nanotubos de paredes simples-SWNT) foram realizadas medidas de Raman em temperatura ambiente. Nessas medidas identificamos as bandas D e G bastante conhecidas as quais são reportadas em quase todos os artigos sobre esse tema. O mais importante foi a implantação da nova técnica que é uma ferramenta poderosa que pode ser aplicada em diferentes campos do conhecimento científico fortalecendo o Grupo de Física de Materiais da Amazônia.

Trabalhos futuros

- a) Aplicar a técnica (espectroscopia Raman) em outros cristais puros ou dopados.
- b) Estudar a evolução de espectros Raman com a amostra sujeita a influência de temperatura, pressão uniaxial ou campo elétrico.
- c) Aprofundar o estudo de espectroscopia de nanotubos envolvendo outras bandas associadas à outros modos de vibração.