

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**POLIACETILENO PRODUZIDO EM
PROCESSOS TRANSIENTES SOB
ALTAS PRESSÕES E ALTAS
TEMPERATURAS**

MARCOS LUIZ ANDREAZZA

Tese elaborada sob a orientação dos
Drs. João Alziro Herz da Jornada e
Cláudio Antônio Perottoni e apresen-
tada ao Instituto de Física da UFRGS
em preenchimento final dos requisitos
para a obtenção do título de Doutor em
Ciências.

Porto Alegre

2012

À minha esposa Mari, aos meus
filhos Marina, David, Gúlia e
Marcos.

”Se for possível medir o que se está pesquisando e expressar em números, isto significa que sabemos alguma coisa sobre o que estamos estudando, mas quando não podemos medir, quando nosso conhecimento sobre o assunto é desprezível ou insatisfatório, isto deve ser encarado como o começo de um novo conhecimento, pois é uma oportunidade incomum, de avançar para o estágio da ciência.”

Sir William Thomson, Lord Kelvin

AGREDECIMENTOS

Ao Prof. João Alziro Herz da Jornada pela sua visão científica, criatividade, paciência e por ter me mostrado o lado descomplicado da Física experimental.

Ao Prof. Cláudio Antônio Perottoni pela objetividade, pela sua habilidade de síntese e pelas diversas sugestões que levaram esse trabalho a sua forma final. A Naira Maria Balzaretto pela determinação, idéias úteis e todo auxílio prestado.

Aos Prof. Drs. Ado Joria de Vasconcelos, Paulo Pureur Neto, Lívio Amaral e Antônio Gomes de Souza Filho pelo aceite à banca examinadora e pelas sugestões pertinentes que vieram enriquecer esse trabalho.

À Márcia Luchesse, Taeko Fukhara e Manoel Ribeiro pelas medidas Raman, XPS, EDS e EBSD realizadas no INMETRO. Ao Júlio Vaghetto pelas medidas de FT-IR realizadas no CECOM-UFRGS, ao Ângelo pela medidas AFM realizadas no Laboratório de Magnetismo e ao Prof. Roberto Mendonça Faria pelo fornecimento das amostras de poliacetileno.

Ao Jorge Lenz por ter iniciado a linha de pesquisa em processamentos com pulsos de laser, a qual sempre me entusiasmou e definiu o tema desse trabalho.

Ao Prof. Ricardo Rego pela amizade, as diversas discussões e sugestões pertinentes para esse trabalho. Ao Prof. Flavio Horowitz, Roberto, Ismael e Paulo por terem preparado os dispositivos óticos utilizados nesse trabalho.

Aos colegas Anônio Emel, Silvio Buchner, Águeda e Otelo pelo apoio, ajuda e amizade. Aos colegas do LAPMA Altair Soria Pereira, Marcia Gallas, Janete Zorzi, Sergio Santos e Airton pela amizade e por terem compartilhado suas habilidades no laboratório.

A Márcia Barbosa por me religar ao curso de pós-graduação permitindo a execução desse trabalho.

Finalmente à minha esposa, Mari pelo amor, incentivo e que sem seu apoio este trabalho não teria sido realizado.

RESUMO

O processamento com pulsos de laser é uma técnica que possibilita o aquecimento de amostras a milhares de kelvins com extrema rapidez. Esta técnica, aliada ao confinamento de amostras submetidas a altas pressões, em uma configuração que possibilita o resfriamento ultrarrápido da amostra, permite explorar formas metaestáveis que possam se formar em condições extremas de pressão e temperatura. Lenz *et al.* mostraram que o processamento com pulsos de laser de filmes de carbono amorfo depositados sobre substrato de cobre, sob certas condições de pressão e temperatura, resultava na formação de um material com um espectro Raman bem definido. Apesar da semelhança do espectro Raman da espécie produzida nestes processamentos com o do poliacetileno, não foi identificada a fonte de hidrogênio para que esta fase pudesse se formar. Adicionalmente os processamentos com pulsos de laser geravam temperaturas muito acima do limite de estabilidade conhecidos para o poliacetileno. Essas questões levaram à suposição de que a espécie formada não seria poliacetileno, mas uma fase carbonácea desconhecida. Neste trabalho são apresentadas evidências que permitem a identificação positiva do poliacetileno como principal produto decorrente do processamento com pulsos de laser de filmes de carbono amorfo sobre substrato de cobre em ambiente confinado. O arranjo experimental, inicialmente desenvolvido por Lenz *et al.*, foi aperfeiçoado de modo a permitir um controle preciso dos parâmetros de processamento, bem como dos contaminantes, principalmente de umidade, presentes nas amostras e na célula de pressão. O dispositivo experimen-

tal permitiu determinar a temperatura durante o processamento ajustando-se uma curva de Planck ao espectro da radiação térmica emitida pela amostra. Esse procedimento foi validado por meio da medida da temperatura de fusão da platina e do tungstênio. Este dispositivo permitiu processar com pulsos de laser amostras confinadas sob pressões e temperaturas de até 3 GPa e 5500 K, respectivamente. Por meio dele foi possível demonstrar a formação de poliacetileno entre 0,6 GPa e 1,1 GPa e 1400 K a 2600 K. Além disso, observou-se uma forte dependência da formação de poliacetileno com a umidade presente no substrato. A contaminação com água foi identificada como principal fonte de hidrogênio necessária para a formação de poliacetileno. Experimentos realizados utilizando-se diferentes precursores orgânicos mostraram a influência da proporção C:H sobre os produtos do processamento com pulsos de laser. O confinamento de filmes finos no interior da célula de alta pressão com bigornas de safira proporcionou as condições para se obter taxas de resfriamento superiores a 10^{11} K/s. Estas taxas ultrarrápidas reduzem o tempo disponível para a difusão do hidrogênio para fora do sistema, o que torna possível explorar a produção e a estabilidade de espécies ricas em hidrogênio formadas no gás quente e denso confinado sob pressão gerado por pulsos de laser. Isto permitiu demonstrar experimentalmente que cadeias de poliacetileno são estáveis a alta temperatura, em um ambiente rico em hidrogênio, contrariando estudos anteriores.

ABSTRACT

Processing with laser pulses is a technique that allows heating of samples to thousands of kelvins extremely quickly. The pulsed laser heating of confined samples followed by ultrafast cooling constitutes an interesting route to explore the production of new phases and compounds. Indeed, in some cases the ultrafast cooling allows retaining at ambient conditions species that were produced under extreme conditions. Lenz *et al.* showed that processing with laser pulses of amorphous carbon films deposited on copper substrate under certain conditions of pressure and temperature resulted in the formation of a material with a fingerprint Raman spectra. Despite the similarity of the Raman spectrum of the species produced in this process with that of polyacetylene, the source of hydrogen for the production of this phase was not identified. In addition, the processing with laser pulses generates temperatures well above the stability limit of polyacetylene. These arguments led to the assumption that the species formed would not be polyacetylene, but an unknown carbonaceous phase. In this work, further evidences are presented that allow a positive identification of polyacetylene as the main product of pulsed laser heating of carbon films in a confined environment in the presence of hydrogen. The experimental setup, first developed by Lenz *et al.* has been improved to allows a precise control of processing parameters, and contaminants, especially humidity, present in samples and pressure cell. The experimental setup allowed us to determine peak temperature, in situ, by fitting a Planck curve to the measured spectrum of thermal radiation emitted by

the sample. The procedure for the measurement of peak temperature was validated by measuring the melting point of platinum and tungsten. This device allowed processing samples with laser pulses confined under pressures and temperatures of up to 3 GPa and 5500 K, respectively. It was possible to demonstrate the formation of polyacetylene between 0.6 GPa and 1.1 GPa and between 1400 K to 2600 K. In addition, we observed a strong dependence of the formation of polyacetylene with humidity present in the substrate. The water contamination was identified as the main source of hydrogen required for the formation of polyacetylene. Experiments carried out using different organic precursors showed that the products depend on the ratio C:H. The confinement of thin film samples inside the high-pressure cell provided quenching rates estimated to be around 10^{11} K/s. This fast cooling considerably reduces the time available for hydrogen diffusion out of the system, thus making it possible to quench hydrogen rich species formed in the hot, dense gas confined under high pressure and generated by the high power density, nanosecond laser pulse. This allowed to demonstrate experimentally that polyacetylene chains are stable at high temperature in a hydrogen rich environment, contrarily to previous studies.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	CONSIDERAÇÕES GERAIS	8
2.1	HIBRIDIZAÇÃO DO CARBONO	10
2.2	O GRAFITE E O DIAMANTE	12
2.3	FULERENOS, GRAFENOS, GRAFANOS E NANOTUBOS	14
2.4	CARBINAS	17
2.5	CARBONO AMORFO	19
2.6	ESTRUTURAS DE CARBONO E OXIGÊNIO	22
2.6.1	Oxocarbonos	23
2.6.2	Monóxidos e dióxidos de carbono	23
2.6.3	Ânions monocíclicos aromáticos	25
2.6.4	Oxalatos	27
2.6.5	Carbonatos	28
2.7	HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS	30
2.8	O POLIACETILENO	33
3	METODOLOGIA	40
3.1	A CÂMARA DE BIGORNAS DE SAFIRA (SAC)	41
3.1.1	A câmara com bigornas fixas	42
3.1.2	A câmara de bigornas ajustáveis	44
3.2	GAXETAS	48

3.3	AMOSTRAS DE FILMES FINOS DE CARBONO AMORFO	49
3.3.1	Preparo das gaxetas para deposição	52
3.4	MEDIDA DA PRESSÃO.	55
3.5	DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	58
3.6	O LASER	61
3.6.1	Perfil espacial do laser	62
3.7	DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA	64
3.8	SISTEMA DE MEDIDA DE TEMPERATURA (SMT)	68
3.8.1	Validação do SMT	73
3.9	MÉTODOS DE ANÁLISE	76
3.9.1	Microscopia óptica	77
3.9.2	Microscopia de força atômica	78
3.9.3	Microscopia eletrônica de varredura	78
3.9.4	Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raio X	79
3.9.5	Espectroscopia de raio X por dispersão de energia	80
3.9.6	Difração de elétrons retroespalhados	81
3.9.7	Espectroscopia Raman	81
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
4.1	AQUECIMENTO COM LASER EM FILMES DE CARBONO AMORFO	86
4.2	PRESSÃO E TEMPERATURA DE FORMAÇÃO DA ESPÉCIE C*	88
4.3	ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA	93
4.4	ANÁLISE POR EBSD E EDS	96
4.5	ANÁLISE POR XPS	100
4.6	ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	106

4.7	INFLUÊNCIA DA UMIDADE NA FORMAÇÃO DA ESPÉCIE C*	112
4.8	SUBSTITUIÇÃO ISOTÓPICA NA ESPÉCIE C*	119
4.9	PROCESSAMENTOS COM BENZENO	123
4.10	PROCESSAMENTO DE FILMES DE POLIACETILENO	127
5	CONCLUSÃO	130
A	Calibração da temperatura e curva de Planck para emissão térmica de um filamento de tungstênio	135
	Bibliografia	138

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O processamento com pulsos de laser é uma técnica que permite aquecer amostras a milhares de kelvins em tempos ultracurtos. Esta técnica, aliada ao confinamento de amostras submetidas a altas pressões, e utilizando uma configuração que permita um resfriamento ultrarrápido da amostra, possibilita explorar formas metaestáveis que possam existir em condições extremas de pressão e temperatura. A investigação de novas fases, produzidas em condições extremas de pressão e temperatura, é um território vasto para a pesquisa de novos materiais [1, 2].

Em trabalho anterior, realizado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da UFRGS, um arranjo experimental foi desenvolvido especificamente para processar, com pulsos de laser, filmes de carbono amorfo submetidos a altas pressões no interior de uma câmara de bigornas de safira (SAC)¹. O dispositivo desenvolvido naquele trabalho apresentava características singulares: permitia aquecer amostras, submetidas a pressões em torno de um gigapascal, a milhares de kelvins em tempos da ordem de nanossegundos e produzia um resfriamento ultrarrápido da amostra, dependendo da espessura do filme de carbono e do substrato utilizado, podendo ser também da ordem de nanossegundos.

Os trabalhos foram conduzidos por Lenz *et al.* e resultaram no desen-

¹Neste trabalho, optou-se por utilizar as iniciais SAC para designar a câmara de bigornas de safira, de acordo com a designação usual da câmara de bigornas de diamante, DAC [3]

volvimento de um dispositivo experimental que tinha caráter exploratório. A meta era explorar possíveis formas metaestáveis de carbono, que poderiam se formar em condições de não equilíbrio durante o processamento com pulsos de laser. Em certas condições de pressão e energia dos pulsos de laser, Lenz *et al.* observaram repetidamente a formação de uma estrutura que apresentava um espectro Raman bem definido, caracterizado por dois picos intensos e estreitos em 1110 cm^{-1} e 1498 cm^{-1} [4, 5].

Investigações feitas por espectroscopia Raman mostraram uma grande semelhança entre os espectros da espécie descoberta e do *trans*-poliacetileno (*trans*-PA, C_nH_n). Apesar da semelhança entre os espectros Raman, sua identificação foi descartada por dois fortes argumentos: a) não se conseguiu explicar a possível origem do hidrogênio necessário para formar essa fase; b) o poliacetileno é conhecido por se decompor acima de 500 K, temperatura muito inferior à dos processamentos realizados naqueles experimentos, que foi superior a 1500 K [5, 6]. Experimentos realizados substituindo o substrato de cobre por outros metais, tais como prata, platina, titânio e ouro, não obtiveram êxito. Considerando-se os resultados obtidos naquele trabalho, os fatores limitantes nas análises realizadas e a revisão da literatura, a conclusão preliminar foi de que a espécie descoberta não seria poliacetileno, mas uma outra espécie carbonácea [4, 5].

Dentro desse quadro, o presente trabalho estudou de maneira mais rigorosa e controlável a formação desta espécie, tanto com relação à pressão e temperatura como com relação à contaminação com impurezas, especialmente umidade. Foi também realizado um estudo sobre a estabilidade do poliacetileno em altas temperaturas em ambiente confinado, onde o hidrogênio seria impedido de ser liberado do sistema, situação viabilizada pelo presente dispositivo experimental. Esse problema é particularmente interessante, tendo em vista que estudos recentes, com base em simulações por dinâmica molecular, mostraram que cadeias de carbono, inclusive poliacetileno podem ser formadas durante o aquecimento e resfriamento ultrarrápido de hidrocarbonetos quando submetidas a processos de combustão em temperaturas da

ordem de 2400 K [7,8]. Nesses estudos, os produtos obtidos dependem da composição do precursor, particularmente da proporção de carbono para hidrogênio (C:H) nos reagentes [8,9].

Outro fato que merece ser ressaltado é que em processos de crescimento de diamantes por deposição química de vapor (CVD) foram observados picos Raman, que têm sido atribuídos a hidrocarbonetos, particularmente *trans*-PA [10,11]. Esta é uma informação que tem gerado dúvida, considerando que o poliacetileno é conhecido por se decompor em temperaturas muito abaixo da do substrato CVD [6]. Neste caso, contudo, há uma atmosfera muito rica em hidrogênio, o que poderia indicar que sua estabilidade dependeria da manutenção de um ambiente rico em hidrogênio.

Uma das propostas do presente trabalho foi a de reproduzir de maneira mais controlada os resultados obtidos por Lenz et al. e, dessa forma, possibilitar uma melhor identificação e caracterização da nova espécie descoberta. Para que isso fosse possível, foram realizados alguns aperfeiçoamentos no dispositivo experimental com o objetivo de facilitar a produção da espécie e permitir um controle mais preciso dos parâmetros de processamento, inclusive dos contaminantes (principalmente da umidade presente nas amostras, que poderia vir a ser a fonte de hidrogênio). Além disso, foi adaptado ao dispositivo experimental um sistema que permitiu determinar a temperatura durante o processamento ². Para facilitar a designação da espécie obtida por Lenz *et al.*, neste trabalho ela será denominada *espécie C**.

A adequada caracterização da pressão, da temperatura, do tempo de processamento e a compreensão do processo de formação da *espécie C** mostrou que o dispositivo para processamentos de amostras é adequado para realizar estudos experimentais de situações transientes, ou seja, situações nas quais são impossíveis de serem realizadas em condições estáticas. Uma destas situações é a estabilidade do poliacetileno em altas temperaturas, que irá ocorrer se durante o processamento, seja mantido um ambiente rico em hidrogênio. Em um processo que ocorre numa situação

²Este sistema será denominado neste trabalho pela sigla SMT, que significa sistema de medição de temperatura.

estática o hidrogênio escaparia do ambiente de reação.

Situações similares ocorrem durante a combustão de hidrocarbonetos, por exemplo em motores de combustão interna, no qual as reações ocorrem entre gotículas microscópicas de combustível com o oxigênio. Com efeito, os processos ultrarrápidos, como os que são produzidos no dispositivo experimental desenvolvido neste trabalho, podem dar informações semelhantes aos processos que ocorrem durante uma combustão parcial.

De fato, os hidrocarbonetos fósseis, como petróleo, carvão e xisto são utilizados como base das matrizes energéticas em todo o mundo. A utilização desses minerais se dá, principalmente, por meio de sua combustão, em alguns casos *in natura* e em outros de seus derivados. Nesse processo, grandes quantidades de gás carbônico, uma diversidade de hidrocarbonetos, particulados de carbono e macromoléculas, tais como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), são lançados no ambiente, podendo causar danos significativos à saúde e no meio ambiente em geral [12, 13]. Uma das alternativas para solucionar esse problema é conhecer, de forma clara, os detalhes de sua formação e transformações que ocorrem durante a combustão. O dispositivo experimental desenvolvido neste trabalho é especialmente adequado para tais estudos em condições transientes e oferece uma alternativa interessante para explorar estas espécies sob altas temperaturas e altas pressões, situação semelhante às produzidas durante uma combustão.

Esta tese está organizada conforme segue: no presente capítulo é feita uma introdução deste trabalho. No segundo capítulo é apresentada uma breve revisão a respeito das formas de carbono, tendo como ênfase as fases mais prováveis de serem produzidos nos processamentos realizados neste trabalho e os utilizados como materiais de partida. Considerando-se a alta reatividade entre o carbono e o oxigênio e a possibilidade de que, durante os processamentos realizados no dispositivo experimental, estruturas contendo esses elementos pudessem ser formadas, neste trabalho um esforço foi dispendido especulando-se prováveis produtos resultantes dos experimentos que pudessem surgir dessas reações. Desta forma, duas seções são dedicadas

a algumas dessas estruturas, dentro dessa gama de materiais que foram estudados: os polímeros de monóxido e dióxido de carbono; ânions monocíclicos aromáticos; oxalatos e carbonatos. Uma seção é dedicada aos PAHs, tendo em vista que estudos recentes, com base em simulações por dinâmica molecular têm mostrado que estes compostos podem ser formados em altas temperaturas, acima de 3000 K durante a combustão de precursores como acetileno C_2H_2 , metano C_2H_4 e benzeno C_6H_6 [9]. Considerando-se as diversas semelhanças entre a *espécie* C^* e o poliacetileno, no primeiro capítulo, uma seção é dedicada a este polímero. São apresentadas algumas características de seu espectro vibracional, que ajudarão na análise dos resultados obtidos com os da *espécie* C^* .

No terceiro capítulo é feita uma descrição do conjunto de dispositivos, técnicas experimentais de processamento utilizados neste experimento e dos aperfeiçoamentos adicionados a ele. As melhorias no dispositivo experimental resultaram em um procedimento mais seguro e rápido do alinhamento óptico, que levou a uma produção mais controlada e reprodutível da *espécie* C^* . Isso possibilitou realizar análises sistemáticas delas, bem como o efeito de contaminações. Nesse capítulo são descritas as câmaras de alta pressão utilizadas neste trabalho, o método usado para a determinação *in situ* da pressão estática e sua calibração. Também é descrito o procedimento para produzir as amostras de filmes de carbono amorfo, o procedimento para controle de umidade nas amostras e uma descrição do dispositivo para processamento de amostras por pulsos de laser, no qual, além das melhorias na óptica de processamento, foi adaptada a parte instrumental do sistema de medida de temperatura (SMT).

O SMT foi dividido em duas partes: uma parte composta pelo sistema de detecção da radiação proveniente da amostra durante o processamento, e outra parte envolvida na determinação da temperatura, a partir da curva de radiação térmica emitida pela amostra. A temperatura é obtida do ajuste de uma curva de Planck ao sinal térmico emitido pela amostra durante o processamento. Para finalizar, é feita a validação do SMT medindo-se a temperatura de fusão do tungstênio e da platina a

pressão ambiente e do tungstênio sob pressão. Esse trabalho é fundamental para que se tenha uma correta caracterização dos parâmetros de processamento, especialmente temperaturas e tempos. No terceiro capítulo também são apresentadas algumas características dos métodos de análise utilizados para caracterizar e identificar a *espécie* C*, com ênfase na técnica por espectroscopia Raman.

No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos neste trabalho. Inicialmente são apresentadas as medidas de temperatura determinadas pelo SMT em filmes de carbono amorfo sob pressão. Em seguida, é feita a caracterização do intervalo de pressão e temperatura de formação da *espécie* C*. Nesse capítulo são apresentados os resultados das análises realizadas com a *espécie* C*, incluindo microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raio x por dispersão em energia (EDS), difração de elétrons retroespalhados (EBSD), espectroscopia de fotoelétrons induzida por raio X (XPS) e as análises dos espectros Raman que apresentam fortes evidências de que a *espécie* C* é poliacetileno. Também são apresentados os resultados que mostram a dependência da formação da *espécie* C* com a umidade presente no substrato.

Os trabalhos conduzidos por Lenz *et al.* mostraram que a *espécie* C* somente se formava, a partir de precursores de filmes de carbono depositados sobre substrato de cobre e neste trabalho será mostrado que para sua formação são necessários quantidades mínimas de umidade presentes nas camadas superficiais do substrato. No quarto capítulo são apresentadas evidências da formação da *espécie* C*, obtidos do processamento de amostras de filmes de carbono amorfo sobre substratos de cobre e de prata preparados com umidade abaixo da quantidade mínima necessária para a formação da *espécie* C*, utilizando-se como precursor o benzeno. Também são apresentados os experimentos realizados para testar a estabilidade do poliacetileno em altas temperaturas, que foram realizados por meio de processamentos, com pulsos de laser, deste polímero confinado, sob pressão, no dispositivo experimental desenvolvido neste trabalho. O estudo da formação e estabilidade de poliacetilenos em processos de aquecimentos e resfriamento ultrarrápido, gerados por pulsos de laser

em amostras de filmes de carbono amorfo submetidos a pressão, resultaram na publicação no *Journal Applied Physics* [14]. No quinto capítulo são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho.

Finalmente, o Apêndice descreve os procedimentos usados para calibrar o SMT, por meio da comparação entre os espectros de emissão térmico da amostra aquecida e de uma lâmpada de filamento de tungstênio.

Capítulo 2

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Neste capítulo é feita uma discussão sobre possíveis estruturas que podem ser obtidas nas condições de processamento estudados neste trabalho, particularmente sobre seus espectros Raman. A técnica de análise por espectroscopia Raman é apropriada para caracterizar as estruturas resultantes dos processamento realizados no presente trabalho, principalmente pelo fato das amostras produzidas serem estruturas baseadas em carbono. Além disso as regiões onde a *espécie* C* se forma apresentam tamanhos muito pequenos e ocupam posições bem determinadas sobre a amostra. Dentre os materiais apresentados estão incluídos aqueles utilizados como precursores, tais como o carbono amorfo e o grafite. Na gama de estruturas possivelmente obtidas nos processamentos, fazem parte: a) fases de carbono; b) fases formadas de carbono e oxigênio; c) fases formadas de carbono e hidrogênio e a combinação destes com o cobre.

No processamento com lasers pulsados, as densidades de energias podem ser extremamente altas e suficientes para produzir efeitos drásticos no local de incidência do laser. O equilíbrio termodinâmico pode não ser atingido. Se as densidades de energia do pulso do laser forem superiores a $1 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$, densidades de energia facilmente obtidas para pulsos de laser de nanaosegundos, é possível superaquecer a região da amostra irradiada provocando uma explosão do material. O material é ejetado na forma de vapor, havendo, então a geração de plasma decorrente da

absorção da energia do pulso do laser [15].

Neste trabalho, os processamentos com pulsos de laser foram realizados em amostras confinadas. A supressão da expansão dos gases formados na região de processamento, produz um gás de alta densidade. O confinamento da amostra em alta pressão leva a um isolamento da região processada, não permitindo a transferência de matéria para a vizinhança. Este processo aliado, ao resfriamento ultrarrápido da amostra, é o grande diferencial do procedimento utilizado neste trabalho em relação a outros procedimentos que utilizam o laser para processamentos de amostras [16–18]. No ambiente confinado é possível produzir estruturas metaestáveis e retê-las em condições ambientes. A Figura 2.1 mostra esquematicamente uma comparação entre os processamentos em ambiente aberto e em regime confinado.

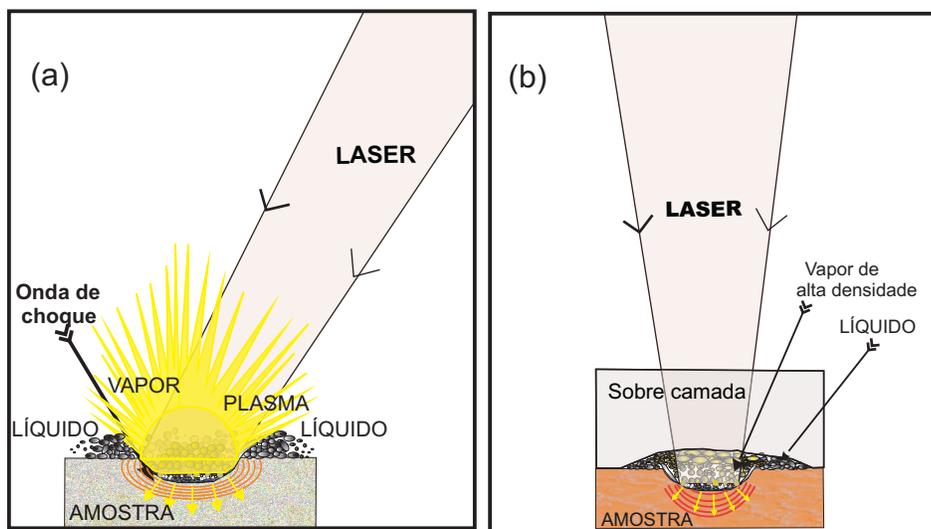


Fig. 2.1: (a) Esquema que representa o procesamento com pulso de laser de uma amostra em ambiente aberto. (b) Esquema que representa o procesamento com pulso de laser de uma amostra em ambiente confinado.

O carbono é um dos elementos químicos com maior importância, pois está presente em um vasto número de compostos e exibe uma ampla gama de estruturas. O carbono constitui a base dos compostos orgânicos e também está presente nos materiais mais duros conhecidos, tais como o diamante e o carboneto de boro. As diversas formas de agregação de carbono e a enormidade de reações desse elemento

fazem com que ele seja largamente utilizados em aplicações tecnológicas e científicas [13].

A combinação do carbono com o hidrogênio gera uma enorme gama de hidrocarbonetos especialmente as diversas famílias de polímeros e outras macromoléculas, tais como os PAHs. Esta diversidade de compostos é extremamente interessante do ponto de vista científico e tecnológico [19, 20].

Outra gama de compostos que o carbono pode formar são estruturas com o oxigênio. No ambiente atmosférico, o carbono produz uma variedade de reações com o oxigênio [21]. Neste trabalho há um particular interesse nos oxalatos, carbonatos, oxocarbonos, os PAHs e os polímeros formados de CO's e CO_2 , estes compostos e outros que podem ser formados a partir destes são candidatos como produtos resultantes dos processamentos realizados neste trabalho [20, 22–26].

Além da enormidade de compostos de carbono com outros elementos, há uma considerável variedade estrutural para o carbono puro: as formas gráficas, o diamante, as formas amorfas, tais como o carbono vítreo, os quasi-diamantes, os fulerenos, os nanotubos, o grafeno e uma variedade de cadeias lineares de carbono, denominadas de *carbines* [27].

2.1 HIBRIDIZAÇÃO DO CARBONO

A variedade de formas cristalinas, amorfas e a diversidade de compostos que o carbono pode produzir tem sua origem na existência dos três estados de hibridização que esse elemento exhibe: sp^3 , sp^2 e sp [28].

O átomo de carbono possui seis elétrons distribuídos, no seu estado fundamental, na configuração $1s^2 2s^2 2p^2$. Destes, quatro são elétrons de valência com dois elétrons $2p$ não emparelhados. No primeiro estado excitado, que tem uma energia muito pequena, o átomo de carbono tem quatro elétrons não emparelhados na configuração $2s, 2p(p_x, p_y, p_z)$. As Figuras 2.2(a) e 2.2(b) mostram uma representação esquemática desse estado eletrônico e a da distribuição espacial dos orbitais s, p_x, p_y

e p_z .

Essa configuração não explica muitas ligações eletrônicas dos compostos formados de carbono, como por exemplo o metano (CH_4). O fato é que no primeiro estado excitado do carbono, os níveis eletrônicos (s , p_x , p_y e p_z), estão energeticamente muito próximos e uma pequena perturbação gerada pela vizinhança provoca uma combinação desses estados. Dependendo da geometria espacial na qual o átomo está inserido, este poderá formar um dos três estados eletrônicos híbridos sp , possíveis. Para cada conjunto de combinações lineares das funções de onda desses estados resultam as hibridizações sp , sp^2 e sp^3 [28, 29].

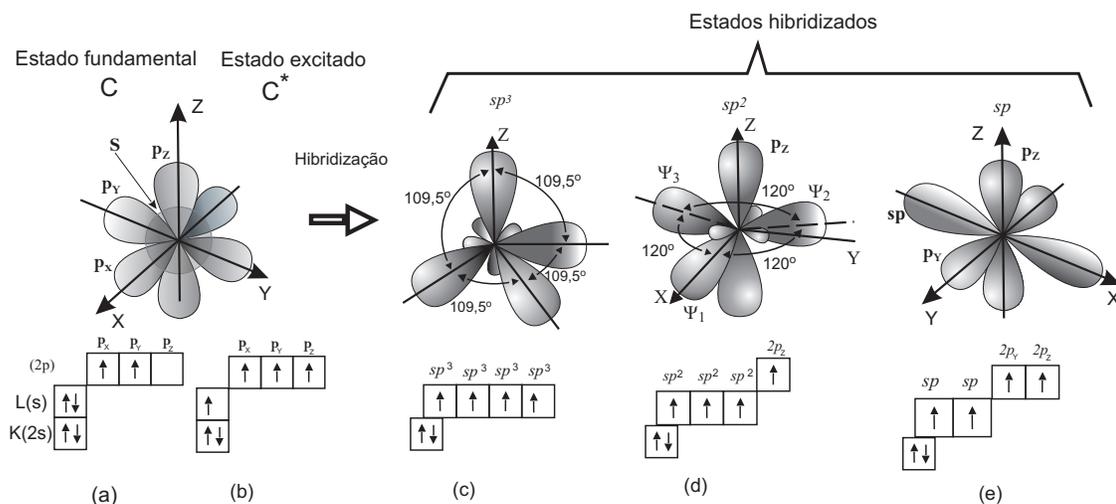


Fig. 2.2: (a) Configuração eletrônica do carbono no estado fundamental; (b) no estado excitado; (c) no estado hibridizado sp^3 ; (d) no estado hibridizado sp^2 ; (e) no estado hibridizado sp . Adaptado de [30].

As ligações químicas do carbono podem ocorrer de duas formas: pela interação frontal entre os orbitais híbridos, resultando uma ligação do tipo σ , ou pela interação entre dois orbitais p em paralelo, resultando em ligações π . As ligações σ apresentam um alto grau de localização e são extremamente fortes, ao contrário das ligações π .

Na configuração sp^3 o carbono tem os quatro elétrons de valência formando orbitais híbridos com um ângulo de $109,50^\circ$ entre eles, cada um produzindo uma ligação. A Figura 2.2(c) representa essa configuração.

Nos três enlaces da configuração sp^2 , três dos quatro elétrons de valência formam orbitais híbridos sp^2 e estão em direções que formam um ângulo de 120° entre si, produzindo ligações distribuídas em um plano. O quarto elétron fica em um orbital p_z , que está numa direção perpendicular ao plano dos orbitais σ . A Figura 2.2(d) apresenta uma representação dessa configuração. Finalmente, na configuração sp , dois dos quatro elétrons de valência formam orbitais híbridos sp , cada um produzindo uma ligação σ ao longo de uma mesma direção, enquanto os outros dois elétrons formam dois orbitais $p(p_x, p_y)$. Uma representação dessa configuração é mostrada na Figura 2.2(e).

2.2 O GRAFITE E O DIAMANTE

O grafite e o diamante são as duas formas reconhecidamente alotrópicas do carbono. O grafite é formado por camadas de átomos de carbono ligados entre si na configuração de hibridização do tipo sp^2 , em que cada átomo de carbono liga-se a três outros por meio de ligações σ , formando anéis hexagonais. As três ligações carbono-carbono do tipo σ formam uma estrutura extremamente rígida no plano das ligações. Cada uma dessas monocamadas é denominada grafeno, e o empilhamento delas forma o grafite [31].

O elétron $2p_z$ produz um orbital do tipo π , que confere uma boa condutividade elétrica ao grafite. As redes planares de grafite ligam-se entre si por interação dipolar do tipo van der Waals, o que torna essa união muito fraca e possibilita que as camadas de grafite possam deslizar entre si facilmente. A distância entre os planos do grafite são da ordem de $334,7 \text{ pm}$, maior que as distâncias entre os átomos de carbono que estão no plano, que é da ordem de $141,8 \text{ pm}$ [32].

O grafite, na forma cristalina, possui seu espectro Raman caracterizado por uma banda de primeira ordem em $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$. Já quando esta fase apresenta uma forma policristalina, seu espectro Raman, quando excitados em 514 nm , passa a mostrar uma segunda banda em 1355 cm^{-1} . Essas bandas em 1580 cm^{-1} e 1355

cm^{-1} são denominadas picos G e D, respectivamente. A Figura 2.3 (a) e (b) mostra os espectros Raman do grafite monocristalino (flocos) e do grafite policristalino, respectivamente.

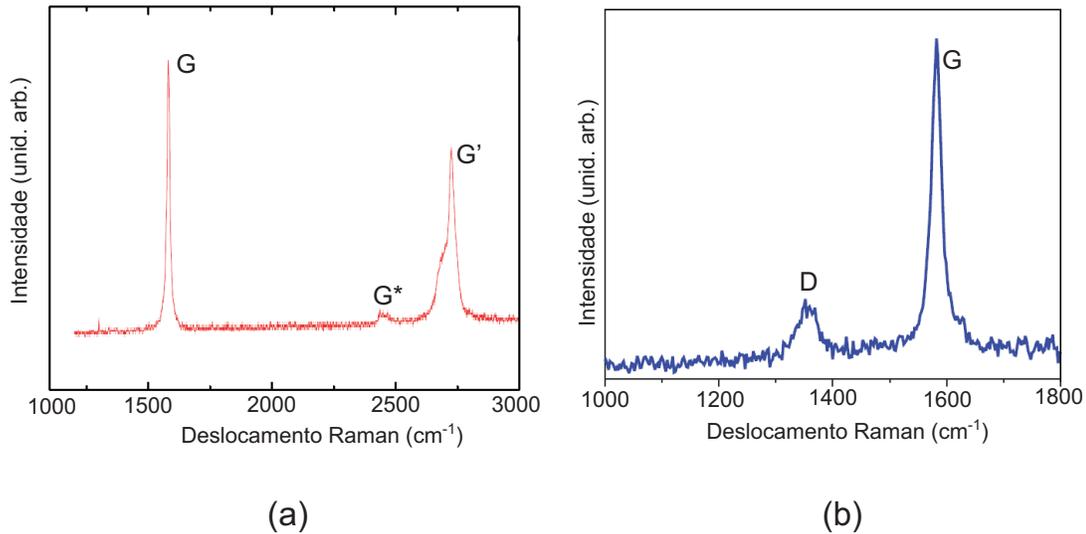


Fig. 2.3: Espectro Raman (a) de um floco de grafite e (b) de grafite policristalino. Nos gráficos estão designadas as bandas D, G, G* e G'.

O deslocamento Raman da banda D depende da energia de excitação Raman. Quanto maior a energia de excitação, mais a banda D tende a números de onda maiores deslocando-se de forma linear a uma taxa de $53\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ [33]. A intensidade relativa das bandas D e G tem sido associada à cristalinidade do grafite [34].

O diamante é uma forma do carbono com 100% de ligações sp^3 . O diamante é o material mais duro conhecido e possui algumas características opostas às do grafite: enquanto este é opaco, condutor elétrico e macio, o diamante é transparente, isolante elétrico e extremamente duro.

O diamante apresenta um espectro vibracional com um só modo Raman ativo, caracterizado por uma banda estreita em 1332 cm^{-1} . A largura desta banda caracteriza a qualidade cristalina do diamante [35]. A Figura 2.4 mostra um espectro Raman típico do diamante.

Atualmente, diamantes são produzidos na forma sintética a partir de pro-

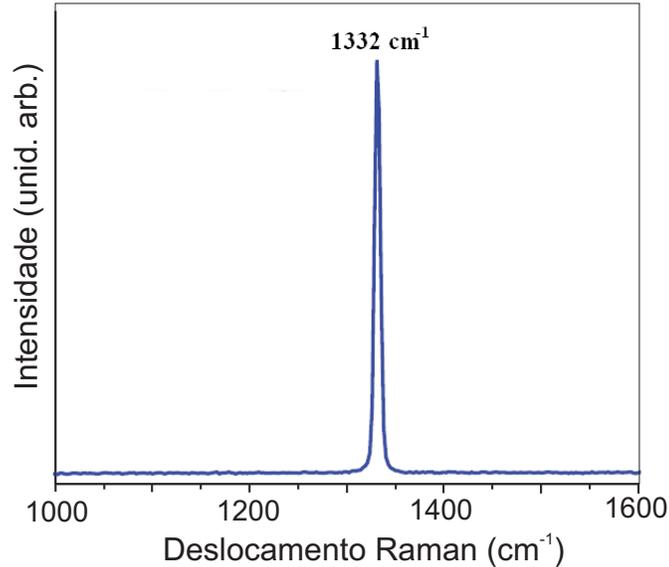


Fig. 2.4: Espectro Raman de um monocristal de diamante.

cessamento a altas pressões e altas temperaturas (APAT) e por deposição química de vapor (CVD) [35–37]. Os diamantes sintéticos crescidos pelo processo CVD apresentam-se na forma de filmes policristalinos. Nesses filmes de diamante o espectro Raman pode apresentar um desvio na banda em 1332 cm^{-1} , devido a tensões residuais no filme de diamante [35, 38].

Em alguns nanocristais de diamantes crescidos em câmaras CVDs foram observados um espectro Raman com modos ativo em 1150 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} [39, 40]. A origem destes modos é controverso, tendo sido atribuídos ao poliacetileno, que poderia se formar durante o processo de produção dos nanodiamantes [41].

2.3 FULERENOS, GRAFENOS, GRAFANOS E NANOTUBOS

Os fulerenos, os nanotubos, grafanos e os grafenos pertencem a uma classe de materiais que possuem dimensões nanométricas e apresentam propriedades físicas

distintas, decorrentes de suas pequenas dimensões.

Os fulerenos são estruturas fechadas com composição química do tipo C_n , formando uma classe de macromoléculas de carbono com ligações sp^2 com alguma componente sp^3 . Esta mistura de hibridização confere a esta estrutura uma curvatura formando moléculas na forma de gaiolas. Os fulerenos podem ser produzidos pela vaporização de fuligem com alto teor de grafite utilizando pulsos de laser de alta potência [18, 42]. Em simulações teóricas, utilizando dinâmica molecular, é prevista a formação de fulerenos durante a pirólise de fases gasosas ricas em carbono [19]. O espectro Raman de uns dos fulereno mais estudados o C_{60} apresenta pelo menos três modos Raman ativos facilmente identificáveis que dependem da energia de excitação [43, 44]. Na Figura 2.5 é mostrado um espectro Raman do C_{60} excitado por laser de 514,5 nm.

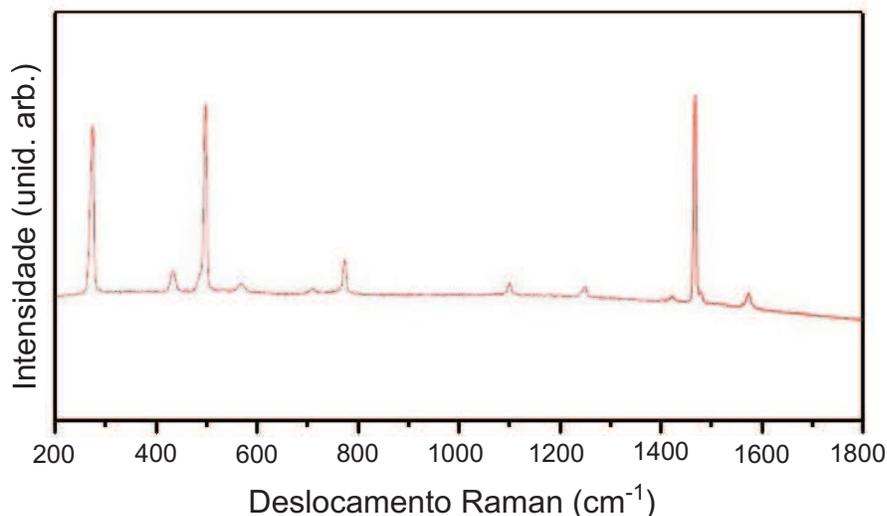


Fig. 2.5: Espectro Raman do fulereno C_{60} , excitado por laser em 514,5 nm. Adaptado de [44].

O grafeno é constituído por uma única camada de grafite e, como tal, é um nanomaterial com sua estrutura formada por átomos de carbono na hibridização sp^2 . Por apresentar propriedades físicas peculiares, tais como condutividade elétrica e térmicas diferentes das do grafite, o grafeno tem atraído a atenção da comunidade do mundo da ciência desde a sua produção em 2004, levando seus descobridores ao prêmio Nobel de Física em 2010 [45].

As monocamadas de grafeno possuem de 0,6 nm a 1 nm de espessura e podem atingir tamanho de dezenas de milímetros na direção do plano formado pelos anéis de carbono; dessa forma, torna-se um cristal de duas dimensões. Uma única folha, onde cada átomo de carbono liga-se a três outros por meio de ligações do tipo σ formando anéis hexagonais, fazem desta uma estrutura bidimensional extremamente resistente na direção de seu plano e permite que o quarto elétron do carbono fique no orbital π , dando a essa estrutura propriedades elétricas e térmicas peculiares [46].

A caracterização do grafeno realizada mediante espectroscopia Raman apresenta mudanças nas bandas G, em 1584 cm^{-1} e G', em 2700 cm^{-1} , em relação às do grafite, devido à sua fina espessura. Através da banda G' é possível identificar o número de monocamadas de carbonos presentes em um grafeno. A origem desta banda é resultado da segunda ordem da banda D, em torno de 1350 cm^{-1} , não observada devido à regra de seleção. A Figura 2.6 mostra um espectro Raman do grafeno comparado com o do grafite e do grafano.

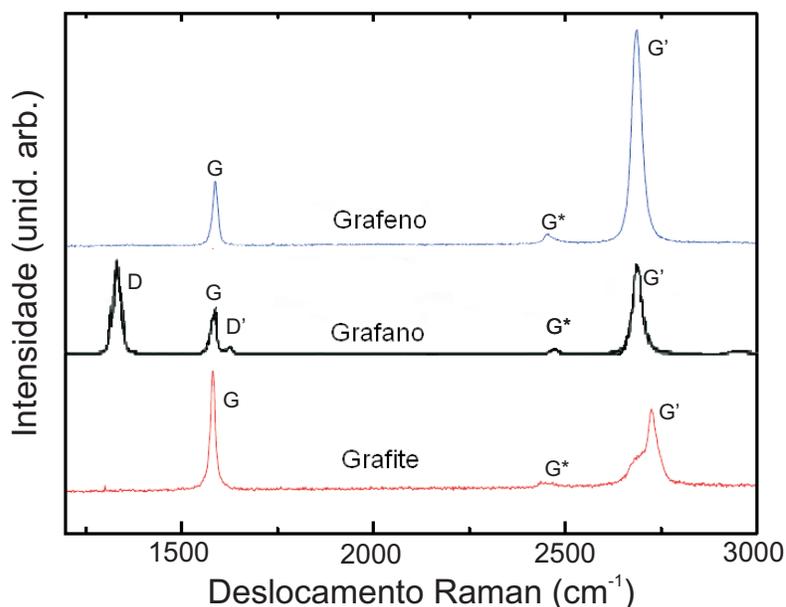


Fig. 2.6: Espectro Raman do grafeno, grafano e do grafite mostrando as bandas D, D', G, G* e G'. Adaptado de [47].

Os grafanos são hidrocarbonetos bidimensionais. Sua estrutura é similar ao

grafeno, com os planos de carbono formados por três ligações sp^3 e a quarta ligação perpendicular ao plano ligada ao hidrogênio. Sua estabilidade foi primeiramente prevista por cálculos de primeiro princípios e posteriormente trabalhos experimentais mostraram sua existência obtida da hidrogenização do grafeno [48–50]. Seu espectro Raman é similar ao do grafeno com a presença das bandas D e D'. A Figura 2.6 mostra um espectro Raman do grafano comparado ao do grafeno e do grafite.

Os nanotubos de carbono são uma classe de materiais formados por uma ou mais folhas de grafeno fechadas sobre si mesmas, formando um cilindro com diâmetro nanométrico. A descoberta dos nanotubos tem sido motivo de controvérsia. Filamentos e fibras de carbono de dimensões nanométricas tem sido produzidas há décadas [51, 52]. Nanotubos de paredes simples (SWNTs) foram observados por microscopia eletrônica de transmissão em 1976 e as imagens são atribuídos a Oberlin *et al.* [53]. Mas somente na década de 1990 foi possível determinar o número de camadas das paredes em um nanotubo e a sua estrutura [54, 55].

Por espectroscopia Raman é possível determinar diversos parâmetros estruturais do nanotubo, tais como o diâmetro, a quiralidade, o caráter metálico, entre outros [56]. O nanotubo possui modos vibracionais distintos ao longo da superfície do tubo e outro modo na direção radial ao tubo, denominado modo de respiração RBM, cujo o deslocamento Raman pode variar entre 110 cm^{-1} a 420 cm^{-1} , dependendo do diâmetro do nanotubo [56]. A Figura 2.7 mostra o espectro Raman de um feixe de nanotubo de parede simples.

2.4 CARBINAS

Carbinas compreendem uma classe de estruturas formada por longas cadeias lineares de carbono com hibridização sp . Estas estruturas são divididas em dois grupos: os cumulenos, cadeias formadas por átomos de carbono ligados entre si por ligações duplas e os polienos formadas por átomos de carbono ligados entre si por ligações simples e triplas intercaladas. A Figura 2.8 ilustra estas estruturas.

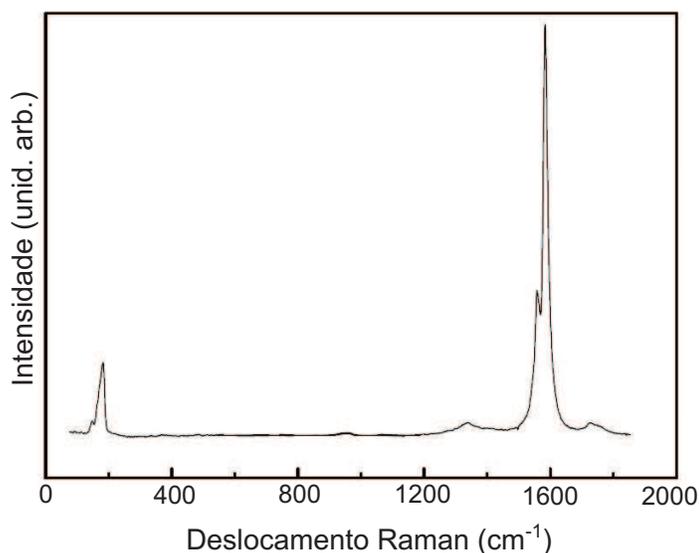


Fig. 2.7: Espectro Raman de um feixe de nanotubos de parede simples. Adaptado de [57].

A existência dessas estruturas foi sugerida em 1969 [58], mas devido à sua instabilidade, só em 1985 isso foi confirmado [59,60]. Há um particular interesse nessas estruturas em astrofísica, pois se supõem que sejam um dos principais constituintes do meio interestelar [61]. Trabalhos recentes tem mostrado que é possível estabilizar carbinas dentro de nanotubos [62,63].

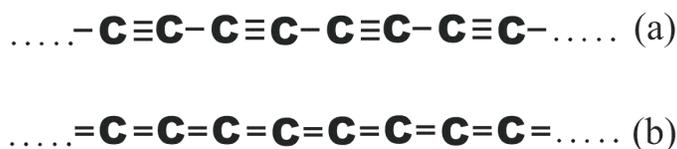


Fig. 2.8: Ilustração de cadeias de carbono (a) poliênicas e (b) cumulênicas. Adaptado de [64].

Os espectros Raman das carbinas do tipo C_nH_2 , com n variando de 8 a 18, apresentam duas bandas, uma menos intensa em 2096 cm^{-1} e outra em 2170 cm^{-1} . A posição dos picos varia conforme o número de átomos de carbono [65,66]. A Figura 2.9 mostra um espectro Raman do polieno C_8H_2 .

Diversas técnicas têm sido utilizadas para produzir carbines, como descargas elétricas com eletrodos de grafite imersos em solventes [67,68] e deposição de filmes

por pulsos de laser (PLD) [69]. Partículas de metais são colocadas dentro da solução na qual é gerada a descarga elétrica para estabilizar as carbinas produzidas [70]. Esta estabilidade é associada ao fato da estrutura ficar presa a uma matriz metálica quando formada.

Em outro procedimento que utiliza a técnica de PLD com alvos de grafite, são produzidas estruturas do tipo C_n . As estruturas são produzidas na forma de íons e depositadas com prata e nitrogênio sobre um substrato de safira [65].

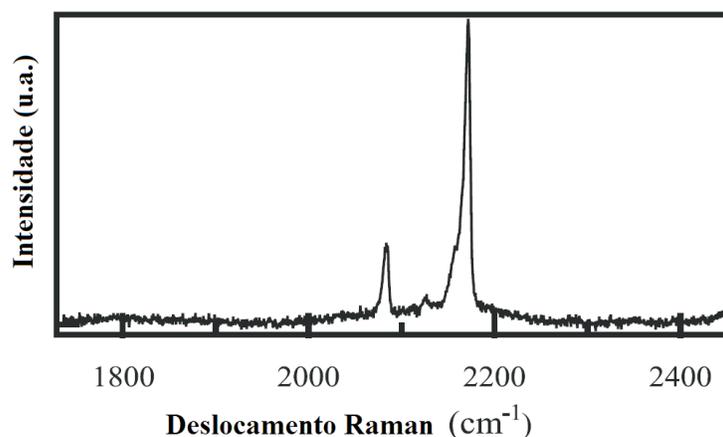


Fig. 2.9: Espectro Raman do polieno C_8H_2 . Adaptado de [67].

2.5 CARBONO AMORFO

Carbono amorfo (a-C) designa uma classe de estruturas constituídas por uma mistura de átomos de carbono ligados entre si e que podem estar em qualquer uma das hibridizações sp , sp^2 e sp^3 , sem ordem de longo alcance [71]. O que caracteriza o carbono amorfo é basicamente a quantidade relativa de carbonos sp^2 , sp^3 e a quantidade de hidrogênio na estrutura [71].

Existe uma variedade de estruturas formadas a partir do carbono amorfo, que podem ter características elétricas, magnéticas, ópticas e mecânicas diversas. Muitos dos compostos de carbono amorfo só existem na forma de filmes finos; outros são sintetizados a partir de hidrocarbonetos, como é o caso do carbono vítreo [72].

Por meio das técnicas de crescimento e de deposição de filmes, foi possível desenvolver novos tipos de carbono amorfo, com características e aplicações tecnológicas interessantes. Carbono amorfo com altas concentrações de hibridização sp^3 , denominados carbonos amorfos tetraédricos (ta-C), e os *quasi-diamantes*, assim denominados por apresentarem características muito parecidas com as do diamante, são exemplos desses tipos de filmes [73].

As técnicas tais como deposição por pulsos de laser (PLD), deposição química por vapor ou deposição por plasma (CVD, PECVD), feixe de íons, deposição por descarga elétrica em vácuo e por *sputtering*, são utilizadas para produzir filmes de carbono amorfo. O controle de algumas variáveis durante a deposição, tais como a concentração de hidrogênio e a energia de deposição, são determinantes para o tipo de filme que será produzido. Dessa forma é possível produzir filmes com altas concentrações de hibridização sp^3 , os quasi-diamantes e os ta-C's, com alta concentração de hibridização sp^2 , os a-C's e compostos com diferentes concentrações de hidrogênio, os ta-C:H's e a-C:H's [71]. Os diversos tipos de carbono amorfo podem ser representados em um diagrama ternário, tal como ilustrado na Figura 2.10.

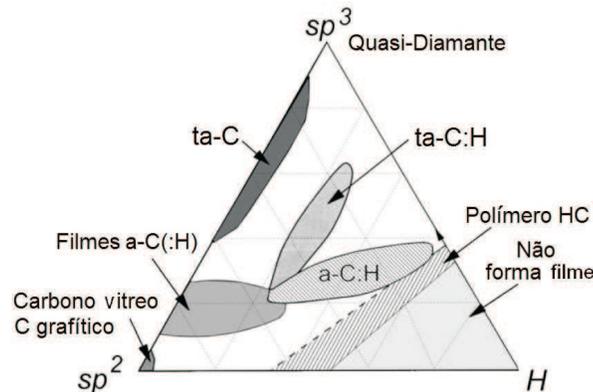


Fig. 2.10: Diagrama ternário do carbono amorfo. A concentração de carbono na hibridização sp^2 e sp^3 e a quantidade de hidrogênio no composto determinam o tipo de carbono amorfo formado e as características físico-químicas do material. Adaptado de [71].

A espectroscopia Raman é uma das técnicas mais utilizadas para caracterizar o carbono amorfo [74]. Através da deconvolução das bandas D e G do espectro

Raman de um carbono amorfo é possível caracterizá-lo. As posições dessas bandas, sua largura a meia altura e a razão entre as intensidades relativas dessas bandas são parâmetros utilizados para realizar essa caracterização [75]. Um espectro Raman de carbono amorfo tipo ta-C é mostrado na Figura 2.11.

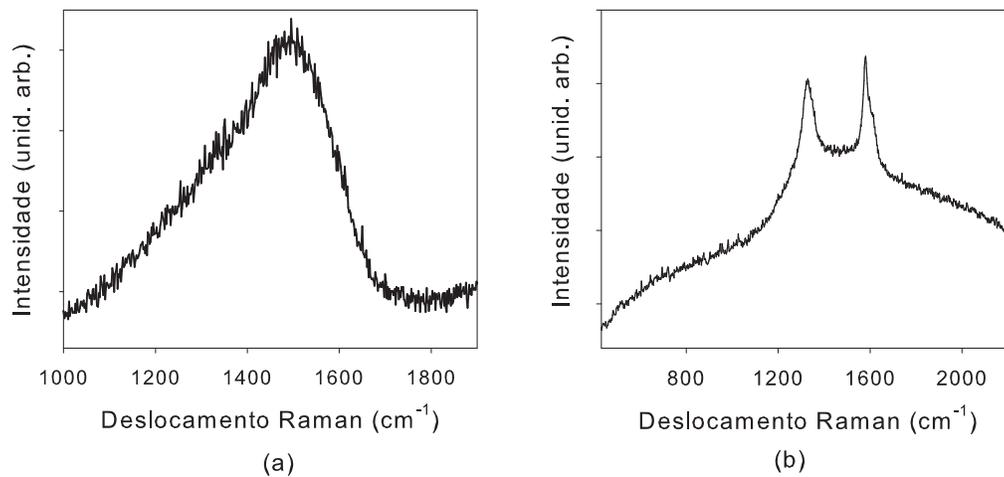


Fig. 2.11: Espectro Raman (a) de um filme fino de carbono amorfo do tipo *quasi-diamantes* e (b) de uma forma de carbono *vitreo*. Adaptado de [75].

2.6 ESTRUTURAS DE CARBONO E OXIGÊNIO

Devido à abundância do oxigênio no ambiente atmosférico e sua alta reatividade, a contaminação de amostras e materiais que estejam expostos ao ambiente atmosférico é inevitável. Experimentos nos quais amostras não devem ser contaminadas por esse elemento são realizados em câmaras de ultra-alto vácuo (pressões $\sim 10^{-12}$ Pa), ou em ambientes com atmosfera controlada.

Os filmes de carbono amorfo presentes nas amostras utilizadas neste trabalho apresentam uma alta reatividade com o meio ambiente. Essa reatividade se deve a duas importantes características: a) a extensa superfície do filme de carbono amorfo, considerando-se sua porosidade; b) a formação de aglomerados (*clusters*) de carbono no filme. Esses aglomerados possuem elétrons não pareados, o que faz deles um atrator de heteroátomos. O elemento com maior probabilidade de reagir com o carbono é o oxigênio [21].

Neste trabalho, pelo fato das amostras serem manipuladas em ambiente aberto, a contaminação com oxigênio é inevitável. Esta contaminação é devida ao próprio oxigênio molecular e a umidade presente no ambiente atmosférico, que podem ser adsorvidas pela superfície da amostra durante seu manuseio. E também pode ser produzido da decomposição da alumina, material da bigorna de safira, a qual durante os processamentos tem pequenas quantidades de material arrancado de sua superfície que está em contato com a amostra. Este elemento se mistura ao gás quente e denso gerado durante o processo de aquecimento com laser, estando presente na região de reação da amostra. Como será apresentado no terceiro capítulo, medidas realizadas por espectroscopia de raio X por dispersão de energia (EDS) e por espectroscopia de fotoelétrons induzida por raio X (XPS) mostram concentrações elevadas desse elemento nas amostras. Concentrações de oxigênio foram detectadas tanto no substrato, nos filmes de carbono e nas regiões processadas, nas quais a espécie C^* é encontrada. Medidas por difração de elétrons retroespalhados (EBSD) realizadas nas regiões nas quais havia grande concentração da espécie C^* mostraram a presença de óxido de cobre (II). Esse resultado é um indicativo da formação de

óxidos nas regiões processadas das amostras produzidas neste trabalho.

A presença de oxigênio e carbono nas amostras processadas com pulsos de laser é um indicativo de que este elemento pode reagir e se agregar formando cadeias que podem dar origem a novas espécies. A seguir é apresentada uma breve descrição de algumas estruturas, as quais foram especuladas como sendo prováveis candidatos a serem formados durante os experimentos realizados neste trabalho. Os polímeros de monóxido e dióxido de carbono, os PAHs, os oxocarbonos, os oxalatos e os carbonatos são alguns desses grupos de compostos que poderiam se formar nos processamentos das amostras exploradas neste trabalho.

2.6.1 Oxocarbonos

Os oxocarbonos são agrupados conforme sua estrutura. Existem os oxocarbonos de cadeias lineares, como os polímeros de monóxido de carbono ($p - CO$) e de dióxido de carbono ($p - CO_2$). Os oxocarbonos de cadeias cíclicas formam, juntamente com o benzeno, estruturas anelares que, nesse caso, podem ser formadas por cadeias intercaladas de carbono e oxigênio denominadas oxocarbonos carboxílicos cíclicos e os que possuem anéis formados somente de carbono e fechados com oxigênio. Os compostos pertencentes a este último grupo são conhecidos como ânions monocíclicos aromáticos. Esse grupo se apresenta como diânions; possuem a fórmula $C_nO_n^{-2}$ sendo $n = 3, 4, 5$ e 6 , e são conhecidos como os ânions deltato, esquarato, croconato e rodizonato, respectivamente.

Quatro grupos de oxocarbonos apresentaram interesse neste trabalho, são: as cadeias cumulênicas de CO's, que podem formar os ($p - CO$) e de dióxido de carbono ($p - CO_2$); o grupo de ânions monocíclicos de oxocarbonos, os oxalatos e os carbonatos. A seguir são apresentadas algumas características desses grupos.

2.6.2 Monóxidos e dióxidos de carbono

O dióxido de carbono (CO_2) é uma molécula bastante presente na atmosfera terrestre. É o principal produto decorrente da combustão de diversos combustíveis

fósseis, minerais, matéria orgânica e derivados [13]. Neste trabalho, o foco em relação ao CO_2 está no fato de que, durante a pirólise do carbono, na presença de oxigênio ou água, há a formação desse composto [9].

Neste trabalho foi especulado a possibilidade do dióxido e do monóxido de carbono se formarem durante o processamento dos filmes de carbono e estes polimerizarem formando um composto que ficasse preso à matriz metálica do substrato de cobre.

O dióxido de carbono sob pressão, quando aquecido, pode polimerizar e formar cristais. Os sólidos de dióxido de carbono relatados na literatura são produzidos sob pressões da ordem de 40 GPa e temperaturas em torno de 2000 K [22, 76]. Para obter as condições necessárias para polimerizar o CO_2 os experimentos foram realizados em câmaras de bigornas de diamantes com aquecimentos por laser [22, 23, 77].

Outra possibilidade é a formação do dímero de CO_2 , prevista em simulações de dinâmica molecular. Essas simulações sugerem que durante a condensação de fases gasosas, nas quais estão presentes moléculas de CO_2 , as moléculas podem interagir e dímeros podem ser formados. Esses dímeros se formariam a pressões e temperaturas menores que as dos polímeros de CO_2 , mas em tempos da ordem de picossegundos [77].

Na fase gasosa, o CO_2 apresenta modos Raman em 1480 cm^{-1} e em 2140 cm^{-1} , que são devidos ao estiramento da ligação dupla entre o carbono e o oxigênio. As análises dos possíveis compostos sólidos de CO_2 sugerem que as energias são deslocadas para valores menores e poderiam apresentar modos Raman ativos em 1450 cm^{-1} e 2300 cm^{-1} , no caso do dímero de CO_2 [77].

O monóxido de carbono é uma molécula formada por um átomo de carbono ligado triplamente a um oxigênio. O monóxido é produzido a partir da combustão parcial de compostos de carbono, devido à falta de oxigênio.

Em ambiente aberto o carbono reage com o oxigênio a temperaturas menores que 670 K. Nessa reação há formação de monóxido de carbono. Em temperaturas mais altas essa reação produz, além do monóxido de carbono, o dióxido de carbono

[21].

Devido à alta reatividade do monóxido de carbono, essas moléculas podem produzir grupos funcionais, como ácidos carboxílicos e grupos associados a carbonilas. Esses grupos funcionais dão origem a estruturas mais complexas e podem formar moléculas orgânicas, dependendo dos elementos presentes na reação. As carbonilas reagem com metais de transição, formando uma classe de cristais moleculares inorgânicos com composição química $M - CO_6$, onde $M = Cr, Mo, W$ [78].

Polímeros de monóxido de carbono $p - (CO)$ foram produzidos em condições mais brandas que sólidos de CO_2 . Pressões em torno de 5 GPa a temperatura ambiente e 3,2 GPa a 2000 K foram usadas para produzir $p - (CO)$. Esses sólidos foram analisados por espectroscopia Raman e apresentam os modos Raman ativos para o estiramento das ligações duplas entre carbono-carbono e dupla e simples para carbono-oxigênio. A fórmula estrutural desse composto sugerida é $[-(C = O) - (C = O) -]_n$ e os modos Raman aparecem em 650 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} e 1815 cm^{-1} [23].

Estruturas polimerizadas de monóxido e dióxido de carbono são formadas em condições extremas. Alguns trabalhos sugerem transições de fase em pressões da ordem de 1 GPa e temperaturas acima de 2000 K [23]. Essas estruturas se formariam em intervalos de tempo muito curtos durante o aquecimento. O dispositivo experimental desenvolvido neste trabalho pode ser um instrumento para explorar essas fases. As condições produzidas pelo dispositivo experimental sugerem que há a possibilidade de produzir alguma dessas estruturas.

2.6.3 Ânions monocíclicos aromáticos

Os ânions monocíclicos aromáticos possuem um interesse científico pelo fato de apresentarem propriedades semelhantes às dos semicondutores e propriedades ópticas não-lineares [79, 80]. Devido à eletroafinidade desses compostos com íons metálicos, eles têm sido amplamente utilizados como fotorreceptores [79, 80]. Outra característica desses oxocarbonos são sua afinidade química com os metais de tran-

sição, o que leva a possibilidade desses compostos formarem supramoléculas [81].

Uma representação espacial dessas estruturas é mostrada na Figura 2.12.

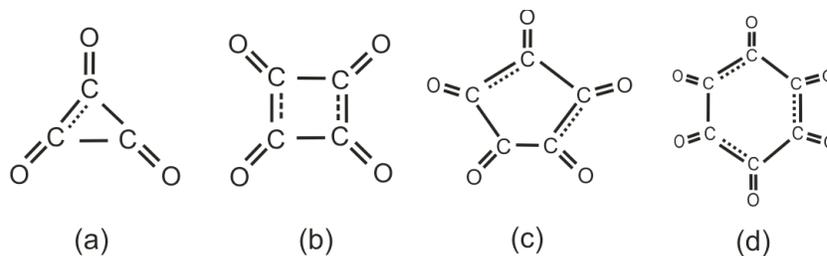


Fig. 2.12: Representação esquemática dos ânions oxocarbonos: (a) deltato; (b) esquarato; (c) croconato; (d) rodizonato [82].

Os diânions ligados a metais de transição que apresentam a fórmula $M - C_nO_n^{-2}$, têm sido estudados por meio de simulações por dinâmica molecular [81].

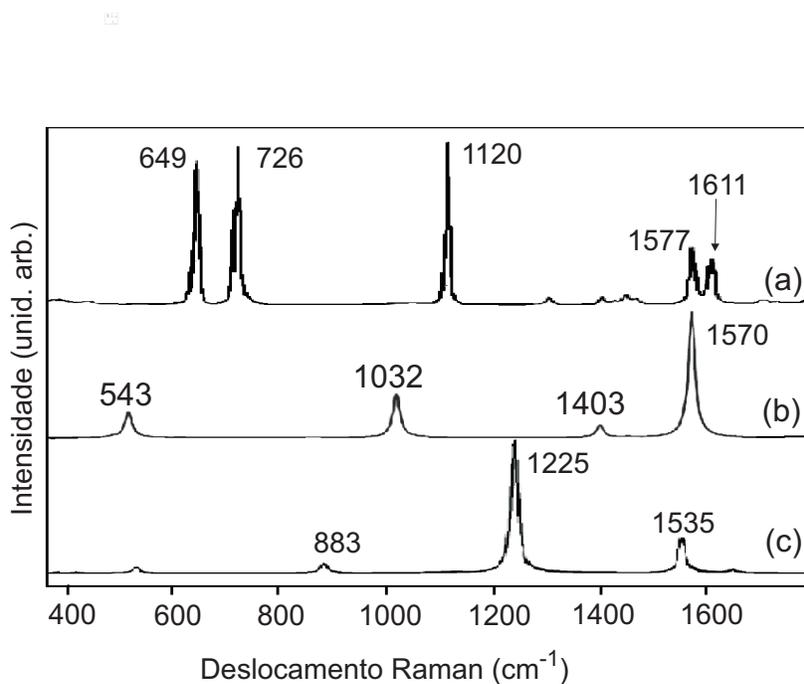


Fig. 2.13: Espectros Raman do: (a) esquarato de amônio; (b) rodizonato; (c) croconato de cobre. Adaptado de [79–81].

Neste trabalho foi especulado que essas estruturas poderiam se formar durante o processamento dos filmes de carbonos. A Figura 2.13 mostra o espectro

Raman dos ânions monocíclicos aromáticos: esquarato de amônio, rodizanato e crocanato de cobre.

2.6.4 Oxalatos

Oxalatos são estruturas que possuem em sua composição química o diânion $[C_2O_4]^{--}$. O ânion oxalato também pertence a um grupo de oxocarbonos. Em geral essas estruturas são encontradas em plantas e ocorrem naturalmente em alguns minerais. Nos organismos humanos, essa estrutura reage com metais, em geral cálcio e ferro formando pequenos cristais. Os oxalatos são também encontrados em líquens e fungos, nos quais reagem com metais pesados [83].

Na natureza, os oxalatos se apresentam na forma de sais orgânicos. As formas mais comuns são: o oxalato de cálcio di-hidratado, possui a composição química $Ca^{++}(C_2O_4) \bullet 2(zH_2O)$; o oxalato de cálcio mono-hidratado com composição química $Ca^{++}(C_2O_4) \bullet (H_2O)$; o oxalato de cobre (moloita) possui a fórmula $Cu^{++}(C_2O_4) \bullet n(H_2O)$ com ($n < 1$), e outros oxalatos, como de ferro hidratado, oxalato de magnésio hidratado, oxalato de sódio e o oxalato de amônio hidratado. A fórmula estrutural do oxalato de cobre é mostrado na Figura 2.14.

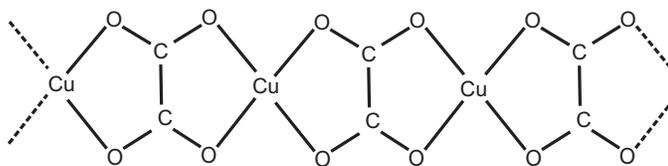


Fig. 2.14: Fórmula estrutural do oxalato de cobre (moloita) [82].

Os oxalatos são caracterizados pelo modo Raman de estiramento da ligação CO , o modo é sensível ao cátion ligado ao diânion oxalato. A banda é observada em 1468 cm^{-1} para oxalato de cálcio; 1489 cm^{-1} e 1514 cm^{-1} para oxalato de cobre; 1471 cm^{-1} para oxalato de magnésio hidratado e 1456 cm^{-1} para oxalato de sódio. Modos vibracionais, decorrentes do estiramento C-C, aparecem no oxalato de cobre em 832 cm^{-1} e 922 cm^{-1} e um pico em 1610 cm^{-1} , devido ao estiramento antissimétrico da

ligações CO. Outros modos de menor energia, decorrentes das ligações CuO também estão presentes. Um espectro Raman da moloita é mostrado na Figura 2.15.

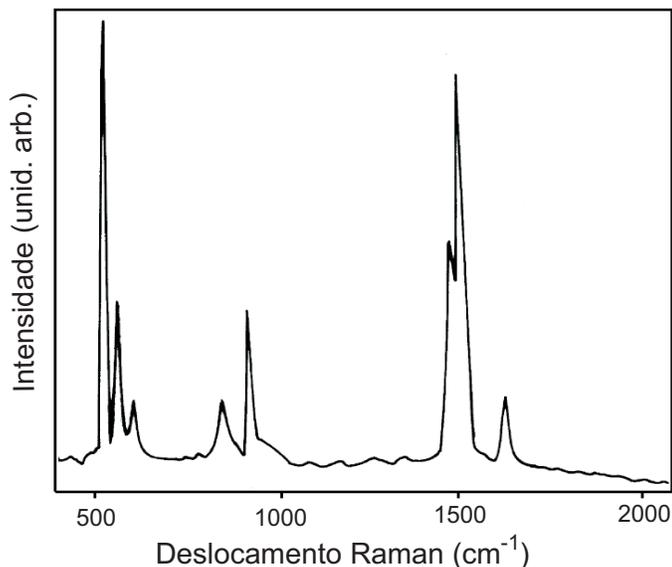


Fig. 2.15: Espectro Raman do $Cu(C_2O_4) \cdot 0,2H_2O$. Adaptado de [84].

2.6.5 Carbonatos

Os carbonatos são sais inorgânicos que possuem na sua composição química o ânion $(CO_3)^{-2}$. O íon carbonato possui um carbono centralizado com três oxigênios distribuídos ao seu redor formando um ângulo de 120° entre eles. Esse íon pode formar sais ligando-se a metais de transição. Os carbonatos de cobre existentes na natureza, envolvendo na sua composição cobre, carbono e oxigênio, são a malaquita, com composição química $Cu_2(CO_3)(OH)_2$, a azurita $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ e a auricalcita, que possuem composição química $(Zn, Cu_5(CO_3)_2(OH)_6)$.

Os carbonatos que possuem em sua estrutura somente C, O e Cu são a azurita e a malaquita. O espectro Raman desses compostos apresenta um modo ativo em 1099 cm^{-1} , que está relacionado ao estiramento simétrico das ligações do CO_3 , e picos em 1422 cm^{-1} , 1433 cm^{-1} e 1462 cm^{-1} , que são devidos aos modos vibracionais antissimétricos das ligações carbono-oxigênio [85, 86]. Outros modos

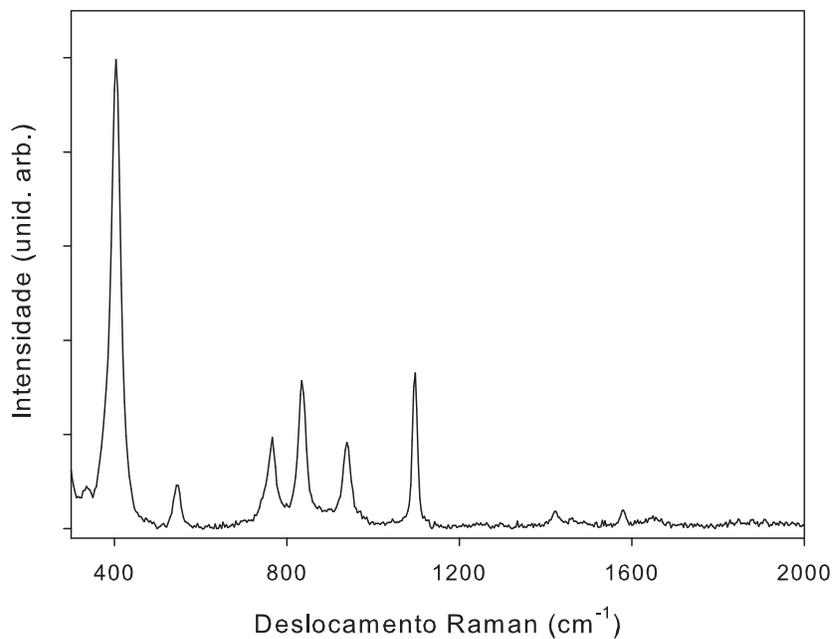


Fig. 2.16: Espectro Raman da azurita, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$. Adaptado de [88].

Raman, devido a deformações no plano da estrutura do íon carbonato, aparecem em 744 cm^{-1} , 768 cm^{-1} e 840 cm^{-1} . Há também o modo devido ao balanço da ligação entre o oxigênio e o hidrogênio que aparece em 940 cm^{-1} . Na malaquita, o modo devido ao balanço da ligação OH é atenuado, e outro modo, em 1340 cm^{-1} , devido ao estiramento antissimétrico da ligação CO_3 é intensificado [87]. As Figuras 2.16 e 2.17 mostram os espectros Raman dos compostos azurita e malaquita.

Os espectros Raman apresentam modos semelhantes aos da *espécie* C^* estudada neste trabalho. Essa semelhança levou-nos a cogitar que estruturas possuindo carbonato poderiam ser produzidas no processamento das amostras neste trabalho.

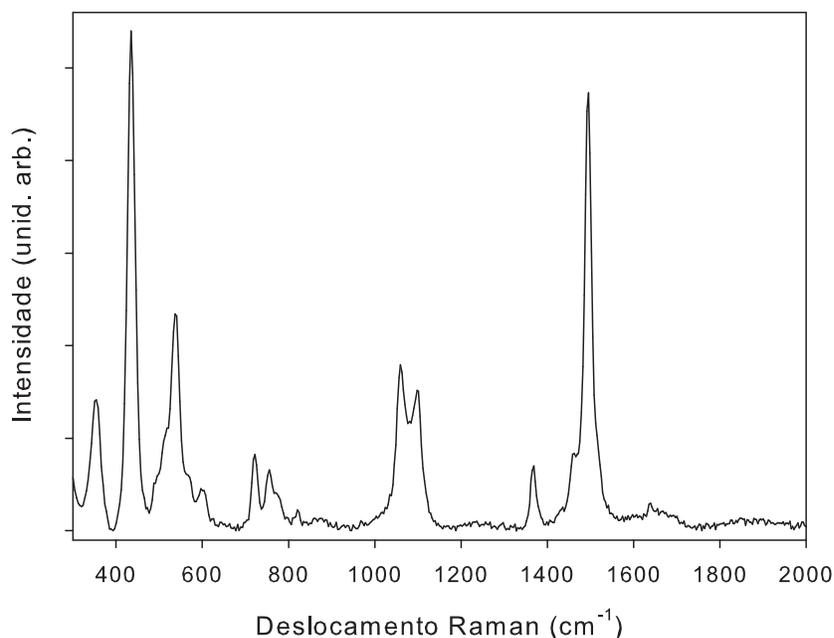


Fig. 2.17: Espectro Raman da malaquita, $Cu^{+2}5(CO_3)(OH_2)$. Adaptado de [88].

2.7 HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) são um grupo de compostos químicos formados por estrutura condensadas de anéis de benzenos [89]. Os PAH podem ser encontrados em diferentes concentrações em rochas sedimentares. São produzidos a partir da transformação primária da matéria orgânica presente nos organismos vivos e estão presentes no petróleo, carvão, em óleos, gás e, também, são produto de processos de biodegradação. Os PAHs também aparecem na natureza, muito raramente, na forma cristalina, como, por exemplo: idrialita, curtisita, pentletonita, kratochvilita e ravatita [89].

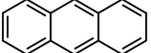
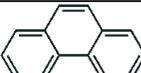
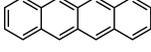
A combustão de derivados de petróleo, carvão, gás ou óleo libera uma diversidade de espécies de PAHs. Os PAHs presentes na fuligem, resultante da queima de combustíveis fósseis, têm atraído a atenção devido a seu alto impacto no meio

ambiente. Por outro lado, também apresentam propriedades físicas, químicas e tecnológicas interessantes [20, 90].

A sua composição química possui uma proporção maior de carbono que hidrogênio. Na Tabela 2.1 são mostradas algumas estruturas de PAHs, sua composição química e sua fórmula estrutural.

A dinâmica de formação e transformações que ocorre com os PAHs, na chama, durante a pirólise, é um processo intrigante e que tem sido investigado mediante simulação por dinâmica molecular [9]. Estas simulações mostram que no processo de condensação a altas temperaturas, PAHs de grande tamanho podem resultar na formação de estruturas fechadas, tais como o fulereno [19].

Tabela 2.1: Alguns hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), sua composição química e fórmula estrutural [89, 91, 92].

Nome	Composição química	Fórmula estrutural
Naftaleno	$C_{10}H_8$	
Antraceno	$C_{14}H_{10}$	
Fenantreno	$C_{14}H_{10}$	
Pireno	$C_{16}H_{10}$	
Tetraceno	$C_{18}H_{12}$	
Criseno	$C_{18}H_{12}$	
Coroneno	$C_{24}H_{12}$	

A espectroscopia Raman, em particular, tem sido muito útil para caracterizar estruturas de compostos carbonáceos. Os modos Raman, relacionados as ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio, presentes nas cadeias ou em anéis, que formam as diversas estruturas carbonáceas, são bem-característicos. As interpretações

dos picos D, G, D' e G' têm sido usadas para caracterizar amostras de carbono amorfo, grafites, grafenos, nanotubos e fulerenos. Trabalhos recentes analisam os modos vibracionais das ligações presentes nos anéis aromáticos dos PAHs, de um ponto de vista similar aos desenvolvidos no grafite [93].

Análises de alguns grupos de PAHs têm mostrado a presença de modos Raman ativos entre 1010 cm^{-1} à 1360 cm^{-1} , devido ao estiramento das ligações simples entre os carbonos presentes nos anéis aromáticos e, também, modos Raman ativos entre 1430 cm^{-1} à 1630 cm^{-1} , devido ao estiramento das ligações duplas entre os carbonos [89]. Outros modos, de menor intensidade, devido ao balanço da ligação carbono-hidrogênio e modos associados aos deslocamentos da cadeia fora do plano da rede, também estão presentes e aparecem em número de ondas menores que 700 cm^{-1} . Na Figura 2.18 são mostrados espectros Raman de alguns PAHs, nos quais estão designados alguns modos mais intensos.

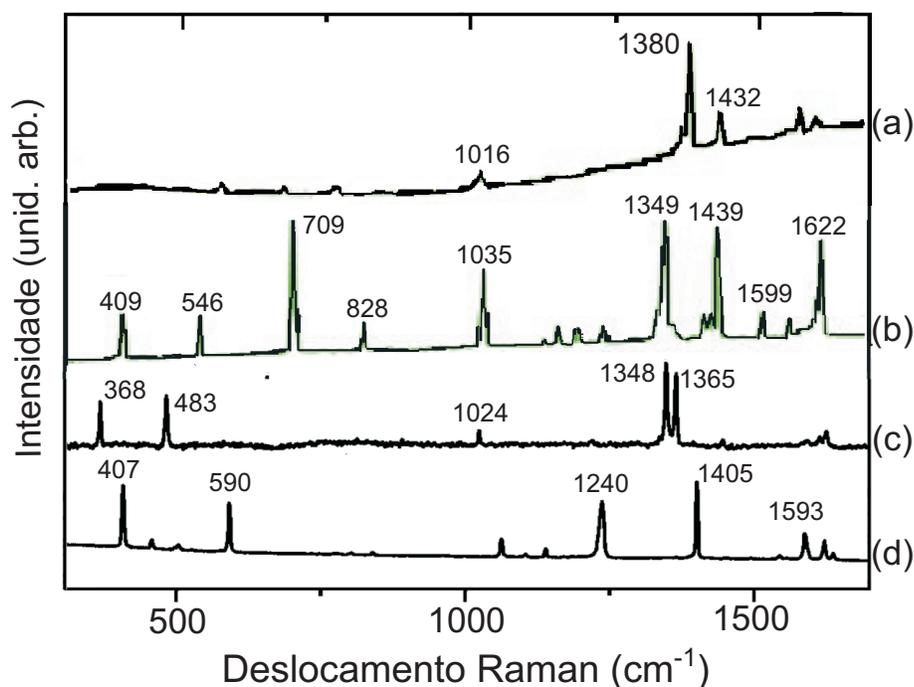


Fig. 2.18: Espectros Raman de alguns PAHs: (a) criseno; (b) fenantraceno; (c) coroneno; (d) pireno. Adaptado de [89, 92, 94].

2.8 O POLIACETILENO

O poliacetileno é uma das moléculas mais semelhante a um polieno com cadeias de carbono sintetizadas. É um hidrocarboneto que possui a composição $(C_2H_2)_n$, com $n \rightarrow \infty$. Foi primeiramente produzido na forma de filmes, por Hatano *et al.*, a partir da polimerização de acetileno [95]. Dependendo das condições da reação, é possível produzir predominantemente *cis*-poliacetileno (*cis*-PA) ou *trans*-poliacetileno (*trans*-PA). Mais tarde, Shirakawa e colaboradores desenvolveram um método para produzir com relativa facilidade a forma mais estável do isômero do poliacetileno, o *trans*-PA [96]. As Figuras 2.19(a) e 2.19(b) mostram uma representação dessas duas estruturas [97].

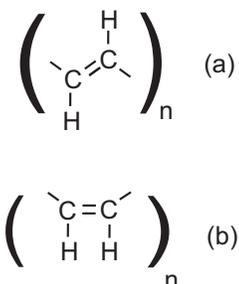


Fig. 2.19: Representação esquemática da estrutura das espécies; (a) *trans*-PA; (b) *cis*-PA. Adaptado de [97].

As estruturas poliênicas com cadeias de carbonos, intercaladas com ligações simples e duplas, tornam esse tipo de estrutura extremamente interessante. Nessas estruturas lineares, existe um elétron em um orbital π , que propicia a elas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas semelhantes às dos metais. O poliacetileno é uma espécie próxima a esse tipo de cadeia e fácil de ser produzida. Desse modo, um grande esforço, tanto em nível experimental como teórico, foi despendido para se entender a física dessa espécie [98].

Uma das propriedades que tem atraído a atenção da comunidade científica é a sua condutividade elétrica, que é semelhante à de um semicondutor. Quando dopado pode mudar sua condutividade elétrica em várias ordens de grandeza. Esse fato levou

a acreditar que esse composto poderia ser o futuro dos polímeros condutores, mas devido a sua alta instabilidade, isso não se concretizou [99].

O *trans*-PA $-(HC = CH)_n-$ apresenta modos Raman ativos intensos em 1060 cm^{-1} e em 1460 cm^{-1} e quatro bandas de menor intensidade em 978 cm^{-1} , 2208 cm^{-1} , 2588 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} [100]. A figura 2.20 mostra um espectro Raman de um filme de *trans*-PA¹ excitado por laser de comprimento de onda em 632,8 nm.

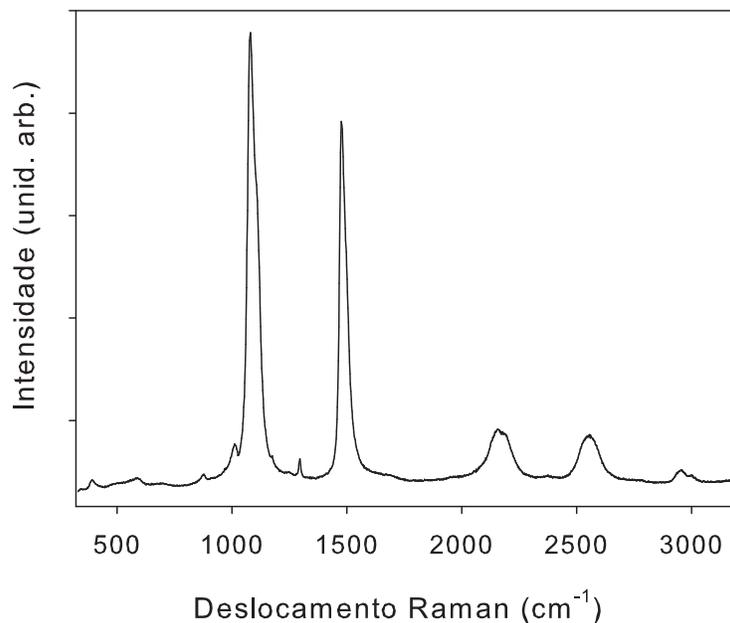


Fig. 2.20: Espectro Raman do *trans*-PA.

O espectro Raman é interpretado em termos da deformação ao longo da cadeia de carbonos. As vibrações carbono-carbono, que formam a cadeia, dão origem a duas linhas intensas observadas no espectro Raman, uma em torno de 1060 cm^{-1} e outra em torno de 1460 cm^{-1} . As posições dessas linhas dependem do número de carbonos na cadeia da estrutura e da energia da radiação de excitação. As outras

¹As amostras de poliacetileno utilizadas neste trabalho foram sintetizadas no Instituto de Física de São Carlos pelo Prof. Dr. Roberto M. Faria.

duas bandas de menor intensidade em 978 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} são devidas as vibrações carbono-hidrogênio; a de maior energia é devida ao estiramento dessa e a de menor energia ao balanço. As outras bandas são superposições desses quatro modos, 978 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} os quais são denominados modos ν_5 , ν_4 , ν_2 e ν_1 , respectivamente. A tabela 2.2 mostra alguns modos Raman do *trans*-PA, sua simetria, identificação e a assinatura vibracional.

Tabela 2.2: Modos Raman do *trans*-PA, sua simetria, identificação e assinatura vibracional [101].

Deslocamento Raman (cm^{-1})	Simetria	Identificação	Assinatura
2980	A_g	ν_1	estiramento simétrico do CH
1480	A_g	ν_2	estiramento da ligação $C = C$
1295	A_g	ν_3	balanço da ligação $C - C = C$
1085	A_g	ν_4	estiramento da ligação $C - C$
1010	B_g	ν_5	Balanço CH

A posição em energia das linhas ν_2 e ν_4 em função do número de pares de carbonos ligados duplamente pode ser aproximada por meio de expressões obtidas da relação entre a energia do modo de vibração em função da dispersão da energia de excitação Raman [101]

$$\omega_\nu = \left(1060 + \frac{D}{n^2} \right) \quad (2.1)$$

$$\omega_\nu = \left(1450 + \frac{D}{n^2} \right) \quad (2.2)$$

onde $D = 1,5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [101].

A Figura 2.21 mostra um gráfico do deslocamento Raman do modo ν_4 , em função do número de pares de carbono com ligações duplas (n). Os dados apresentados foram obtidos da referência [102].

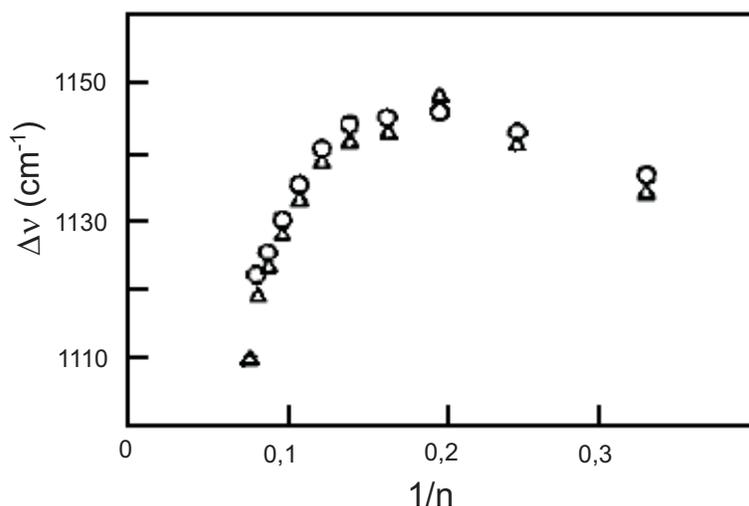


Fig. 2.21: Deslocamento Raman do modo ν_4 em função do inverso do número de pares de carbono n presentes na estrutura. Adaptado de [102].

Há também uma dependência do deslocamento Raman ($\Delta\nu$) dos picos ν_2 e ν_4 , em função da energia de excitação (λ_L). O comportamento do deslocamento Raman ($\Delta\nu$) também depende do tamanho da cadeia do poliacetileno. Essa dependência é mais pronunciada no modo ν_4 . A Figura 2.22 mostra este comportamento, ou seja, $\Delta\nu$ em função da energia de excitação (λ_L) para amostras com diferentes tamanhos de cadeias representados pelos quadrados (cadeia pequena), triângulos e círculos (cadeias maiores). A linha contínua representa o comportamento teórico para uma cadeia infinita [98, 101, 103, 104].

Outro comportamento que é determinante na identificação de uma cadeia poliacetilênica está relacionado à razão entre a intensidade dos modos ν_2 e ν_4 , que varia em função da energia de excitação [98]. A intensidade desses modos é obtida

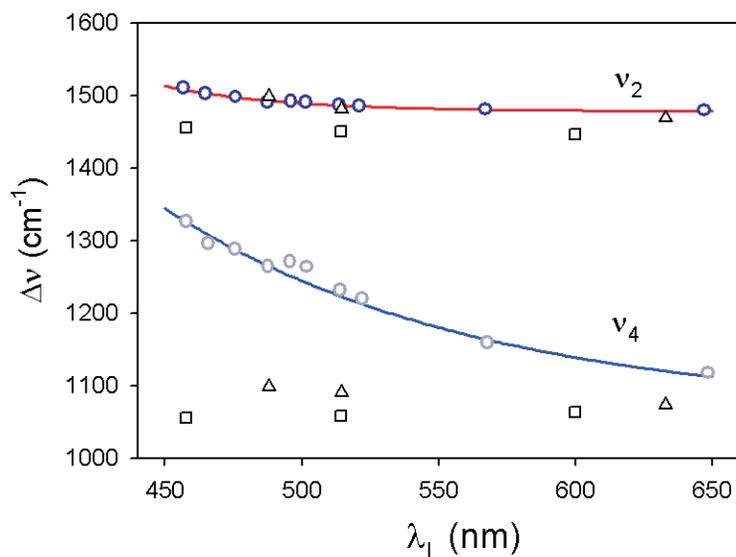


Fig. 2.22: Deslocamento Raman ($\Delta\nu$) dos modos ν_4 e ν_2 , em função da energia de excitação (λ_L), para diferentes tamanhos de cadeias do *trans*-PA. Os dados foram obtidos de: círculos [103], triângulos [104], quadrados [101]. A linha contínua é uma aproximação teórica [98].

pelas áreas das curvas dos modos em questão, descritas por I_{ν_2}/I_{ν_4} . A Figura 2.23 apresenta um gráfico, no qual é mostrado a curva teórica da razão I_{ν_2}/I_{ν_4} , em função da energia de excitação e alguns resultados experimentais [98, 100, 103].

Devido à instabilidade dos filmes de poliacetileno, produzidos para uso comercial, uma tentativa de melhorar a estabilidade desse polímero foi a de produzir poliacetileno deuterado [105]. A síntese de poliacetileno, com substituição isotópica é, em geral, realizada através da polimerização de acetileno deuterado ou por reação com gases ricos em deutério [105, 106]. Neste trabalho a denominação dos poliacetileno constituído com diferentes elementos isotópicos serão designados por: poliacetileno hidrogenado, PA-hidrogenado ($(C_2H_2)_n$), o poliacetileno que possui hidrogênio em sua cadeia e poliacetileno deuterado, PA-deuterado ($(C_2D_2)_n$), o poliacetileno com deutério em sua cadeia o mesmo critério será usado para as fases deste composto que serão designados por *cis*-PA hidrogenado, *trans*-PA hidrogenado, *cis*-PA hidrogenado e *cis*-PA deuterado, respectivamente. No caso de não haver qualquer designação ao poliacetileno este se refere à forma com hidrogênio.

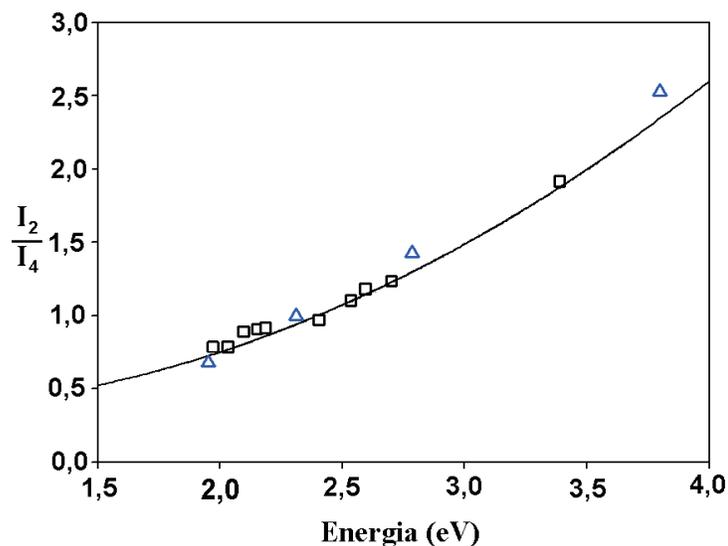


Fig. 2.23: Razão I_2/I_4 em função da energia de excitação Raman para o *trans*-PA. Adaptado de [82, 98].

As análises por espectroscopia Raman do poliacetileno deuterado $(C_2D_2)_n$ mostram um deslocamento dos picos Raman para energias menores, devido à mudança de massa na cadeia do poliacetileno. Os picos intensos no $(C_2H_2)_n$, que aparecem em 1476 cm^{-1} e 1096 cm^{-1} , são deslocados para 1340 cm^{-1} e 976 cm^{-1} , respectivamente. Outras bandas de menor intensidade, como o estiramento e o modo devido ao balanço da ligação CH, que no poliacetileno com hidrogênio aparecem em 3000 cm^{-1} e em torno de 978 cm^{-1} , deslocam-se, aproximadamente, para 2951 cm^{-1} e 730 cm^{-1} , respectivamente [100, 107].

Análises por XPS do poliacetileno mostram o espectro de energias em C_{1s} com uma largura da ordem de 1,8 eV. Essa largura muda conforme a concentração de impurezas no material. A Figura 2.24 mostra um espectro XPS da região C_{1s} de uma amostra de poliacetileno [108].

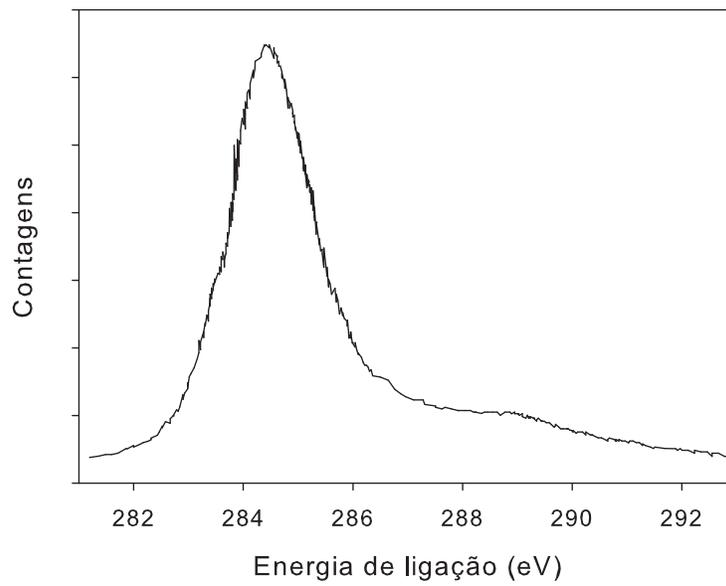


Fig. 2.24: Espectro XPS do poliacetileno na região C_{1s}. Adaptado de [108].

Capítulo 3

METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentada uma descrição dos dispositivos experimentais utilizados neste trabalho. São descritos o dispositivo desenvolvido por Lenz *et al.* [5] para processamento com pulsos focalizados de laser de amostras confinadas em uma câmara com bigornas de safira (SAC) e os aperfeiçoamentos realizados neste trabalho. São descritos dois tipos de câmaras de safira usadas neste trabalho. Uma câmara com bigornas fixas, desenvolvida por Lenz *et al.*, possibilita gerar pressões de até 1,7 GPa em áreas da ordem de até 3 mm^2 . Para gerar pressões superiores a 1,7 GPa, no presente trabalho foi adaptada uma câmara, similar a uma DAC ¹, na qual as bigornas podem ser ajustadas, de modo a alinhar melhor as faces das bigornas, permitindo uma redução do estresse uniaxial. Adicionalmente, a obtenção de pressões maiores exigiu que fosse desenvolvido um tipo de gaxeta composta para suportar essas pressões e que não danificasse as bigornas de safira.

Outra etapa deste trabalho consistiu na preparação do substrato e dos materiais de partida para os processamentos. Foram utilizados filmes finos de carbono amorfo, utilizando o mesmo método desenvolvido por Lenz *et al.*, no qual os filmes são produzidos por deposição através de ablação a laser. Em seguida, neste capítulo será apresentada a técnica utilizada para medir a pressão estática sobre a amostra

¹DAC denominação para a câmara de pressão com bigornas de diamante, do inglês Diamond Anvil Cell.

no interior da câmara.

Também é apresentada a técnica para a determinação da temperatura das amostras processadas por pulsos de laser. Esse procedimento faz parte dos aprimoramentos do dispositivo experimental realizados neste trabalho. São apresentados alguns testes realizados para validação das medidas de temperaturas, durante o aquecimento com laser, determinadas pelo aparato experimental desenvolvido. Por fim, é feita uma breve descrição dos métodos de análises utilizados neste trabalho.

3.1 A CÂMARA DE BIGORNAS DE SAFIRA (SAC)

A câmara de bigornas de safira, denominada SAC, possui a mesma estrutura da DAC, desenvolvida por Wier *et al.* [109], e Jamieson *et al.* [110].

A câmara utilizada neste trabalho é uma adaptação da versão aprimorada da DAC, desenvolvida por Piermarini e Block [111]. A diferença está nas bigornas que, no caso da SAC, são de safira em substituição às de diamante.

Neste trabalho foram usados dois tipos de câmaras, uma com bigornas fixas e outra com bigornas ajustáveis. Na primeira, as bigornas estão fixas nos suportes, e o alinhamento é feito na própria montagem das bigornas. Na câmara de bigornas ajustáveis uma das bigornas é presa a um suporte hemisférico, de maneira que é possível proceder um alinhamento das faces das bigornas.

Apesar da câmara SAC não atingir pressões extremas como a DAC, a câmara com bigornas de safira apresenta algumas vantagens em relação à DAC, que são:

1. as bigornas não contêm carbono na sua composição;
2. as bigornas têm um custo muito menor;
3. a safira é transparente a radiações eletromagnéticas nas quais o diamante é opaco [3].

Na classificação de dureza a safira está classificada em quarto lugar, com

uma dureza de nove (9). A tabela 3.1 relaciona alguns materiais e sua respectiva dureza. Apesar da extrema dureza, a safira é altamente frágil ² e seu manuseio e sua preparação para deixá-la com a geometria de bigorna apresentam algumas dificuldades.

Tabela 3.1: Dureza de alguns materiais em relação à safira e ao diamante [112,113].

Material	Dureza Knoop $kg \cdot mm^{-2}$
Diamante	9000
Nitreto de Boro cúbico	4500
Carbeto de boro	2250
Carbeto de silício	1875-3980
Safira	2200

3.1.1 A câmara com bigornas fixas

A câmara com bigornas fixas (SACf) é uma adaptação da DAC, desenvolvida por Piermarini e Block [111]. Lenz *et al.* adaptaram esta câmara para utilizá-la com bigornas de safira para processar filmes de carbono amorfo, depositados sobre gaxetas metálicas [5]. Nessa câmara, as faces das duas bigornas não podem ser alinhadas. Essa câmara possui uma bigorna de safira, que é usada como janela para o laser, e outra bigorna feita de metal duro. Devido à sua configuração essa câmara atinge um limiar de pressão em torno de 1,7 GPa. A Figura 3.1 mostra um desenho esquemático dessa câmara e um detalhe das bigornas utilizadas.

Na SACf, as bigornas são produzidas a partir de cilindros de safira, com dimensões de 10 mm de diâmetro por 10 mm de comprimento. Os cilindros devem passar por um processo de usinagem em retífica, de modo a se produzir um cone com um determinado ângulo em uma das extremidades do cilindro. Esse processo é

²A fragilidade do material decorre a baixa resistência a tensões de cisalhamento enquanto que em uma dada direção o cristal pode ser extremamente resistente

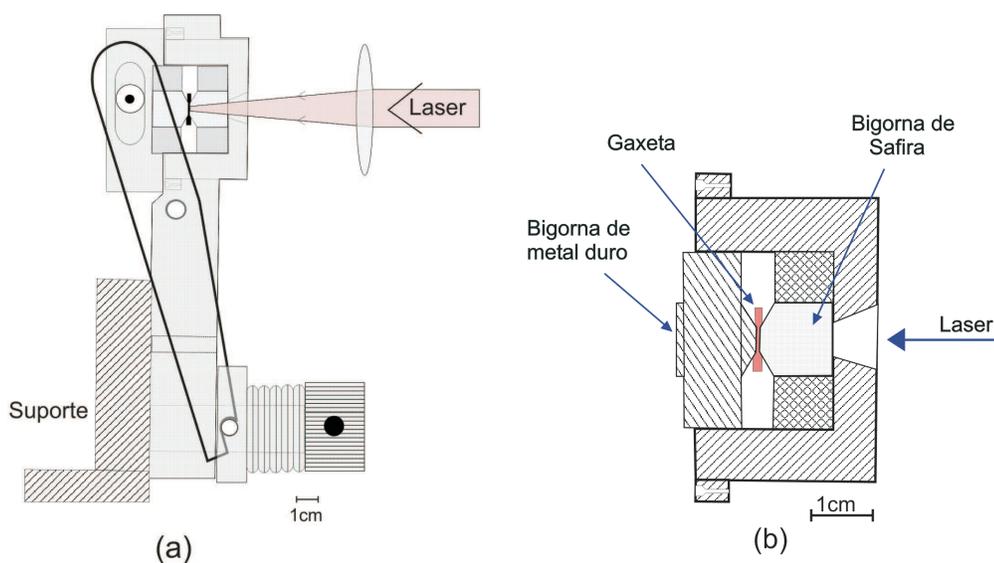


Fig. 3.1: (a) Representação esquemática da câmara de bigornas fixas de safira e metal duro. (b) Detalhe do interior da câmara.

demorado e dispendioso, além do que as peças cilíndricas de safira devem ter suas faces paralelas, para uma melhor distribuição da pressão. As superfícies devem ter características ópticas, para permitir a visualização da amostra e que um feixe laser a atravessasse.

Nessa montagem, a bigorna de safira é encaixada por pressão em um anel de aço, que serve como base da bigorna. A bigorna embutida no anel torna o sistema bastante rígido, de modo que essa configuração pode suportar pressões de até 1,7 GPa. A Figura 3.2 mostra um desenho detalhado da bigorna e do suporte de aço com a bigorna embutida.

Há vantagens e desvantagens na câmara de bigornas fixas em relação à câmara de bigornas ajustáveis. Uma das vantagens é que, nessa câmara, é possível trabalhar com diâmetros da culaça muito maiores que as das bigornas da câmara com bigornas fixas. Neste trabalho foram usadas bigornas com diâmetros da culaça que variaram de 1,5 mm a 3 mm, enquanto na câmara de bigornas ajustáveis a culaça variava entre 0,5 mm a 0,8 mm. Outra vantagem é a facilidade em colocar a amostra no interior da câmara. Devido às maiores dimensões, a manipulação das amostras e

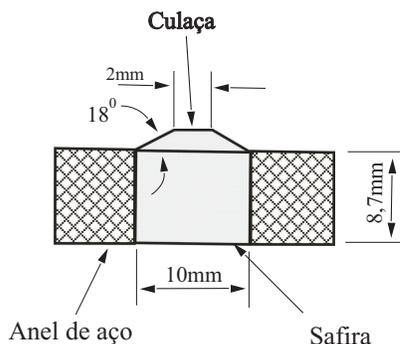


Fig. 3.2: Desenho mostrando a bigorna de safira embutida no anel de aço da câmara SAC de bigornas fixas.

o procedimento para posicioná-la sobre a bigorna podem ser realizados sem o auxílio de lupas. Por outro lado, a pressão limite na câmara de bigornas fixas é inferior à da câmara de bigornas ajustáveis.

O fato de que a pressão ótima para produzir a *espécie* C* está em torno de 1 GPa, a qual é facilmente atingida pela SACf, torna essa câmara ideal para produzir essa espécie. Outro fator que a torna uma ferramenta ótima para produção dessa espécie é o fato de se conseguir uma região, sobre a amostra, com boa uniformidade de pressão. É possível processar a amostra com pulsos de laser que possuam uma região de focalização do tamanho da face da bigorna. Isto faz com que seja possível produzir maiores quantidades da *espécie* C*.

3.1.2 A câmara de bigornas ajustáveis

A câmara de bigornas ajustáveis também é uma variação da versão aprimorada da DAC, desenvolvida por Piermarini e Block [111]. A substituição das bigornas de diamantes por safira é um procedimento já conhecido e utilizado em experimentos nos quais seu uso pode ser vantajoso em relação ao diamante [3]. A configuração dessa câmara usa duas bigornas de safira com lapidação brilhante. As bigornas são montadas, uma na base superior e a outra na base inferior, e as duas são pressionadas uma contra a outra. O bom alinhamento entre as faces das duas

bigornas é o principal elemento para produzir pressões superiores a 2 GPa.

Na câmara de bigornas ajustáveis é possível alinhar as faces das bigornas, sobrepondo-as e colocando-as com suas faces paralelas entre si. Nessa câmara uma das bigornas é presa a um suporte móvel, que pode girar em torno de um ponto localizado no centro da superfície da face da bigorna, presa ao suporte que a sustenta. As dimensões desse dispositivo são menores que as da câmara de bigornas fixas, de modo que foi necessário trabalhar com bigornas de safira menores.

Uma das vantagens em utilizar bigornas feitas de safira com lapidação brilhante é o custo, por serem utilizadas como jóias, são baratas e facilmente disponíveis comercialmente. Além disso, exigem pouca usinagem e podem ser descartadas. As safira sintéticas usadas neste trabalho, possuíam uma cintura octogonal de 5 mm de diâmetro.

No processamento com pulsos de laser, a face da bigorna em contato com a amostra é, em geral, danificada e sua reposição tem de ser feita periodicamente. O processo de substituição e o alinhamento das bigornas nesta câmara é simples e rápidos.

A câmara usada neste trabalho utiliza o mesmo corpo para as configurações de bigornas fixas e ajustáveis. Para o uso da câmara com bigornas ajustáveis substitui-se o miolo por um outro com o suporte hemisférico. O suporte hemisférico se localiza na parte detrás da amostra. No suporte frontal, em que está presa a bigorna por onde o feixe laser entra na câmara, há dois graus de liberdade. Desse modo é possível deslocar a bigorna frontal alinhando sua face à bigorna posterior. A Figura 3.3 mostra um desenho da câmara SAC e do miolo com o suporte hemisférico da bigorna.

A técnica para confeccionar as bigornas de safira com geometria de brilhantes desenvolvida neste trabalho é um processo relativamente simples. Os fatores para se obter uma boa bigorna são: pedras com boa simetria e qualidade de polimento da face da bigorna, que é utilizada como janela para o laser.

A Figura 3.4 ilustra as pedras usadas neste trabalho e suas dimensões. A

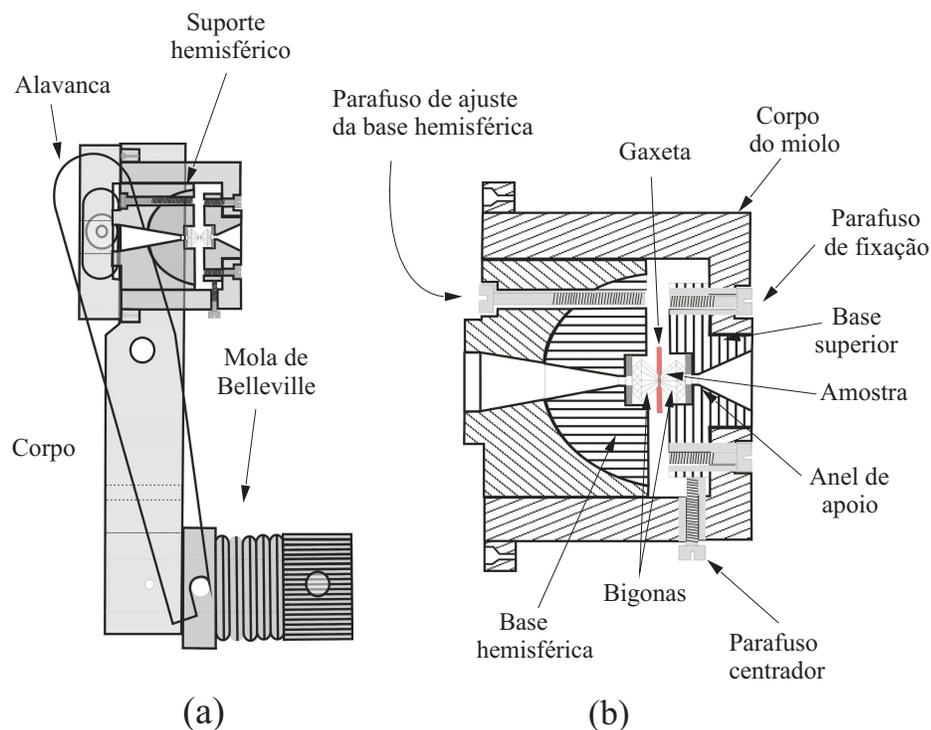


Fig. 3.3: Desenho: (a) da câmara de bigornas de safira SAC; (b) do miolo da câmara mostrando o dispositivo de alinhamento das bigornas.

Figura 3.4 (b) ilustra a bigorna após sua confecção. Os diâmetros da culaça das bigornas de safira usadas na SAC foram de, aproximadamente, 0,5 mm a 0,8 mm.

O processo para confecção das bigornas de safira com geometria de brilhante foi o seguinte:

1. as safiras sintéticas de geometria brilhantes comerciais, adquiridas para este trabalho, foram separadas em grupos conforme sua simetria;
2. a safira é presa com sua base apoiada sobre a superfície da extremidade de um pino de aço. Este é usado como guia, para que a superfície a ser polida fique paralela à superfície da base da safira;
3. o polimento é feito utilizando-se uma bucha, no qual o pino é inserido com a safira presa na extremidade, e o polimento é feito em um politriz de disco;
4. o polimento da safira passa por sucessivos abrasivos para se atingir a área desejada e dar acabamento à superfície.

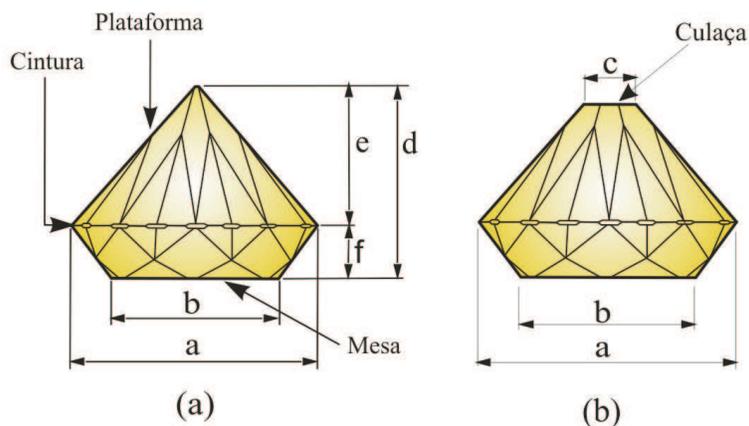


Fig. 3.4: Desenho das pedras de safira lapidadas na forma de brilhante: (a) sem o preparo para bigorna; (b) pedra mostrando o polimento da face da bigorna. a - diâmetro da cintura, b - diâmetro da base, c - diâmetro da face da bigorna (cullaça), d - altura, e - altura do cume e f - altura da base. Dimensões das pedras usadas neste trabalho: $a = 5$ mm; $b = 2,5$ mm; $c = 0,8$ mm $d = 5$ mm; $e = 3$ mm; $f = 2$ mm.

A Figura 3.5 ilustra a montagem da safira, após ser polida, sobre o suporte frontal da câmara SAC.

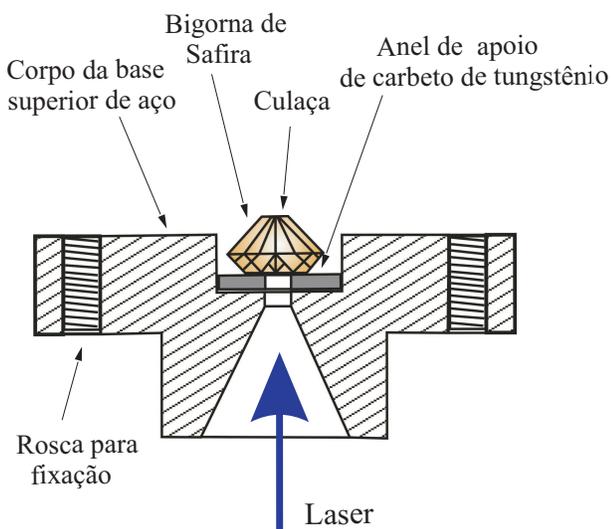


Fig. 3.5: Desenho mostrando a bigorna de safira montada sobre a base superior da câmara SAC.

3.2 GAXETAS

A gaxeta possui a função de confinar a amostra entre duas bigornas rígidas, quando esta for submetida a pressão e evita que as faces das duas bigornas entrem em contato. A geometria das bigornas e da própria gaxeta e o tipo de metal, do qual a gaxeta é feito, podem aumentar a eficiência das câmaras com altas pressões [114].

As bigornas utilizadas neste trabalho foram de safira, o que vem a limitar a pressão a alguns 11 GPa. Alguns materiais tem sido utilizados para servirem de gaxetas em câmara com bigornas de safira, tais como iconel e bronze fosforoso [3]. Devido à fragilidade da safira optou-se por utilizar gaxetas de cobre, quando a pressão pretendida ficava entre 0,5 a 1,7 GPa. O cobre é um material relativamente macio e funciona como um meio extremamente funcional para trabalhar com bigornas de safira. As gaxetas de cobre foram confeccionadas de duas maneiras:

1. as primeiras delas foram feitas a partir de uma chapa de cobre comercial de 1 mm de espessura. Esta era recortada em pedaços na forma de quadrados de aproximadamente 7 x 7 mm;

2. na segunda maneira a chapa foi laminada até atingir a espessura de 0,4mm; posteriormente ela foi cortada em quadrados com dimensões de 7 x 7 mm.

Os dois tipos de gaxetas não apresentam diferenças significativas quando submetidas à pressão. Para obter pressões superiores a 1,7 GPa foi desenvolvida uma gaxeta composta. Essa gaxeta foi confeccionada com duas lâminas de cobre encruado, e envolvem uma pequena folha de Waspaloy. Este conjunto formava um sanduíche cobre-Waspaloy-cobre. O processo de fabricação consistiu em juntar as três partes por pressão, e uma liga de estanho dava estabilidade à gaxeta. A Figura 3.6 ilustra um corte transversal nessa gaxeta.

Com esse tipo de gaxeta composta foi possível atingir pressões superiores a 5 GPa. O problema em trabalhar com pressões dessa ordem estava na estabilidade das bigornas de safira que se mantinham intactas durante poucos ciclos de uso e acabavam se rompendo. Neste trabalho optou-se em trabalhar com pressões menores que 4 GPa, nas quais o conjunto SAC, gaxeta e amostra exibia uma boa estabilidade.

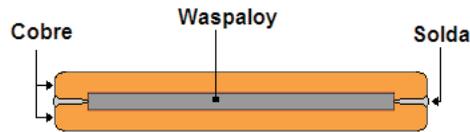


Fig. 3.6: Desenho esquemático ilustrando uma visão em corte de uma gaxeta composta, desenvolvida para ser utilizada neste trabalho.

Para essas pressões, o dispositivo podia ser manipulado sem problemas, e o processo de produção de bigornas era rápido e eficiente.

3.3 AMOSTRAS DE FILMES FINOS DE CARBONO AMORFO

Filmes de carbono amorfo podem ser produzidos por diversas técnicas, incluindo ablação direta de pulso de laser (PLD), feixe de íons, *sputtering*, descarga elétrica e CVD. As características dos filmes produzidos em cada técnica são objeto de pesquisa [71].

Neste trabalho as amostras de filmes de carbono amorfo sobre um substrato de cobre foram depositadas por ablação direta com pulsos de laser de um alvo de grafite pirolítico. O método utilizado para produzir os filmes foi o mesmo desenvolvido por Lenz *et al.* [5]. A câmara de deposição foi desenvolvida naquele trabalho especificamente para deposição de carbono sobre diferentes substratos, e uma descrição detalhada de sua construção pode ser encontrada na referência. A Figura 3.7 ilustra a câmara de deposição por PLD.

Os filmes finos de carbono amorfo apresentam características de interesse para este trabalho:

1. é uma estrutura de carbono formada, principalmente, por ligações sp^2 e sp^3 ;
2. possuem uma espessura muito pequena, da ordem de 20 nm em alta pressão, facilitando a dissipação de calor gerado durante o processamento;

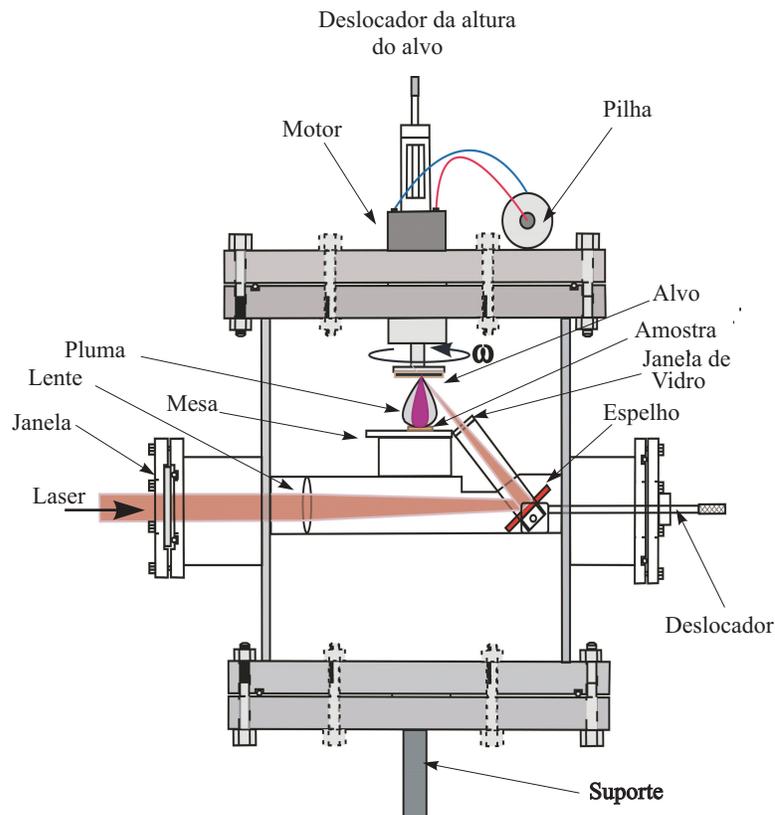


Fig. 3.7: Desenho esquemático mostrando uma vista em corte da câmara de deposição por ablação laser.

3. alteram as propriedades ópticas da superfície do cobre metálico, facilitando a absorção da radiação laser.

Esse sistema de deposição de filmes de carbono amorfo utiliza o mesmo laser de Nd:YAG utilizado no sistema de processamentos de amostras. Para a deposição de filmes de carbono amorfo foram utilizados dois tipos de alvos, ambos na forma de um disco de 2 mm de espessura e 30 mm de diâmetro. Um deles é feito de grafite pirolítico, e o outro é um alvo misto que possui sua superfície formada por 50% de grafite pirolítico e 50% de cobre. No alvo misto, o grafite e o cobre foram intercalados com placas de um quarto da circunferência. A Figura 3.8 mostra uma fotografia de uma gaxeta de cobre, na qual foi depositado um filme de carbono amorfo.

A caracterização dos filmes foi feita por espectroscopia Raman. Dessa forma foi possível reproduzir os filmes produzidos por Lenz *et al.*. Os filmes apresentam um

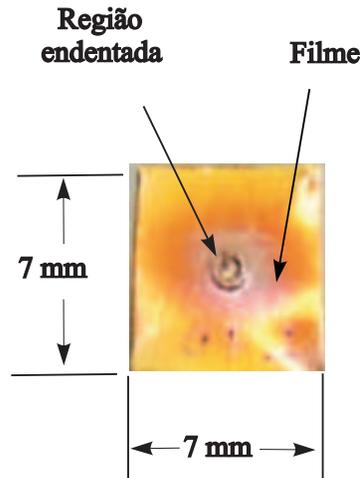


Fig. 3.8: Fotografia de uma gaxeta, na qual foi depositado o filme de carbono amorfo.

espectro Raman característico de filmes de carbono amorfo do tipo DLC. A Figura 3.9 mostra um espectro Raman de um filme de carbono amorfo produzido nesse dispositivo.

Para que fosse possível um controle da umidade presente nas amostras, neste trabalho foram incorporados dois aperfeiçoamentos na câmara de deposição. Um deles foi a substituição da mesa onde as amostras são posicionadas no interior da câmara de deposição. Foram utilizadas mesas de cobre, as quais podiam ser previamente aquecidas; o processo de controle de temperatura da mesa e das amostras está descrito na seção 3.3.1. Outro aperfeiçoamento foi um controle por meio da válvula de respiro da câmara, na qual um dispositivo foi adaptado para introduzir umidade no seu interior de forma controlada, uma descrição desse processo está na seção 3.3.1.

Neste trabalho, os filmes de carbono amorfo foram investigados por microscopia de força atômica (AFM), com o objetivo de determinar com precisão a espessura dos filmes produzidos. As imagens de microscopia de força atômica foram obtidas de um instrumento Nanoscope IIIa da Digital Instrument Co.

Uma análise realizada por microscopia de força atômica, de um filme de carbono amorfo, depositado nas mesmas condições sobre um substrato de silício polido, mostraram que os filmes produzidos por PLD apresentam uma boa uniformidade.

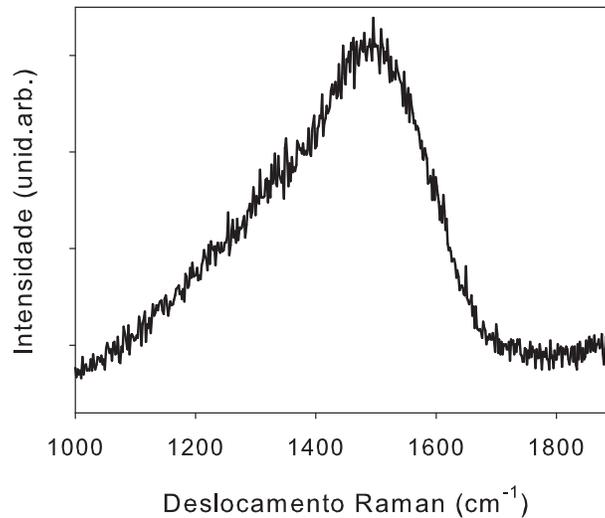


Fig. 3.9: Espectro Raman de um filme fino de carbono amorfo produzido no LAPMA pela técnica deposição por pulsos de laser (PLD).

A técnica do degrau foi utilizada para determinar a espessura média dos filmes produzidos. Da medida obtida resultou o valor de 68 ± 3 nm. A Figura 3.10 mostra uma imagem por AFM do filme de carbono, um gráfico do perfil de altura do filme com uma linha demarcadora do degrau e uma representação tridimensional de uma região do degrau, com o valor médio da espessura do filme.

3.3.1 Preparo das gaxetas para deposição

As gaxetas metálicas foram preparadas antes de serem utilizadas para deposição e processamento no interior da câmara SAC. Os procedimentos utilizados foram semelhantes aos realizados por Lenz *et al.*. Neste trabalho foram adicionadas algumas etapas com o objetivo de um controle mais rigoroso da quantidade de umidade presente nas amostras, tanto nas gaxetas metálicas como no filme de carbono produzido no interior da câmara de deposição. Foram usados dois procedimentos para preparar as gaxetas metálicas, os quais foram denominados procedimento (1) e

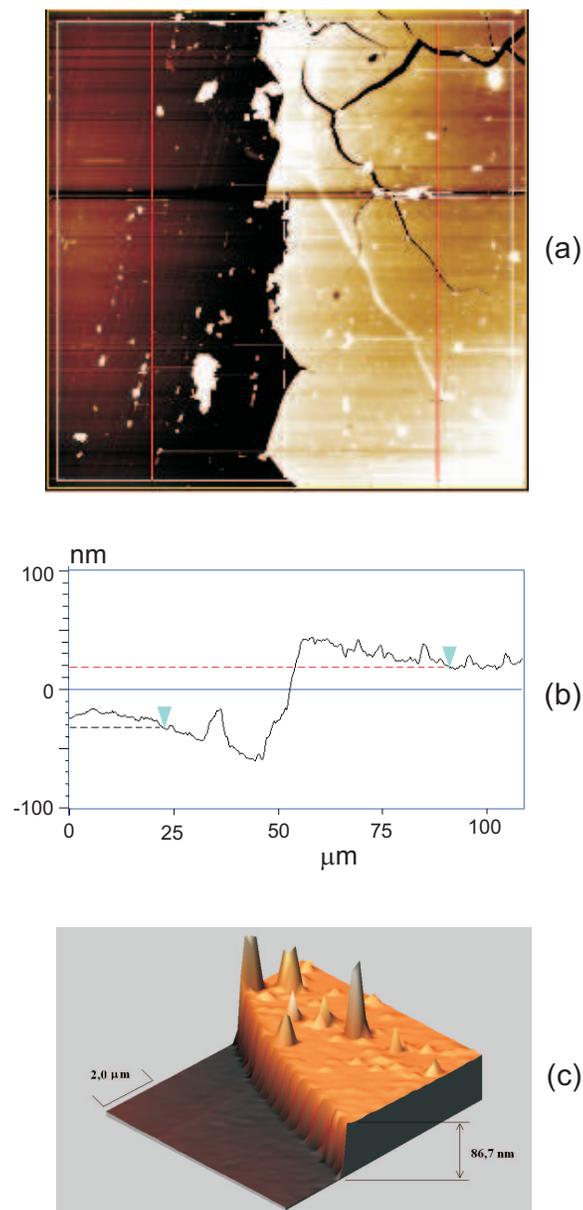


Fig. 3.10: (a) Imagem obtida por AFM de um filme de carbono amorfo sobre substrato de silício. (b) Gráfico do perfil de altura do filme. Os triângulos em azul determinam as posições usadas para a medida da altura do filme e (c) Imagem tridimensional mostrando um detalhe do degrau no filme.

procedimento (2).

O procedimento (1) foi usado nas amostras que resultavam na produção da espécie C^* , para fins de análise. Esse procedimento foi realizado da seguinte maneira:

1. as gaxetas de cobre foram lixadas e polidas, de modo a terem a mesma

rugosidade;

2. as gaxetas foram lavadas e colocadas em ultrassom durante 15 min em banho de acetona;

3. após, foram lavadas com água destilada e deionizada.

O procedimento (2) foi utilizado para que houvesse um controle preciso sobre a umidade nas amostras. Esse procedimento foi realizado da seguinte maneira:

1. as gaxetas de cobre foram lixadas e polidas, de modo a terem a mesma rugosidade. As amostras foram lixadas com lixa carborundun 600, lavadas e o polimento foi finalizado com pasta de diamante com granulometria $15 \mu\text{m}$;

2. as gaxetas foram lavadas e colocadas em ultrassom durante 15 min;

3. as gaxetas, junto com a bigorna de safira, foram secas em estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 40 min em um porta-amostra contendo sílica gel;

4. as amostras foram colocadas na câmara de deposição sobre uma base de cobre aquecida, inicialmente a $180 \text{ }^\circ\text{C}$. O controle de temperatura da base de cobre era feita por meio de uma estimativa obtida por uma curva de resfriamento. A estimativa foi obtida de um ajuste exponencial;

5. foi feito vácuo primário na câmara (pressão mínima da ordem de $0,20 \pm (0,1)$ Pa ($1,5 \times 10^{-3}$ torr));

6. para exposição a condições controlada e reprodutível de umidade nas amostras, elas foram expostas a um ambiente com vapor de água tridestilada e deionizada. Esse ambiente foi criado no interior da câmara de deposição. Nessa etapa, o vapor de água foi inserido na câmara de deposição, por meio de uma válvula de agulha, que permitia controlar a pressão no interior da câmara. A Figura 3.11 apresenta uma vista em corte da câmara de deposição com a montagem para controle das condições atmosféricas em seu interior;

7. após esse procedimento, as amostras foram deixadas sob ambientes com vapor de água durante tempos determinados e, em seguida, a pressão mínima foi restabelecida;

8. o procedimento de deposição de filme de carbono foi realizado;

9. a pressão foi incrementada, e a amostra era retirada da câmara e rapidamente colocada no interior de câmara SAC.

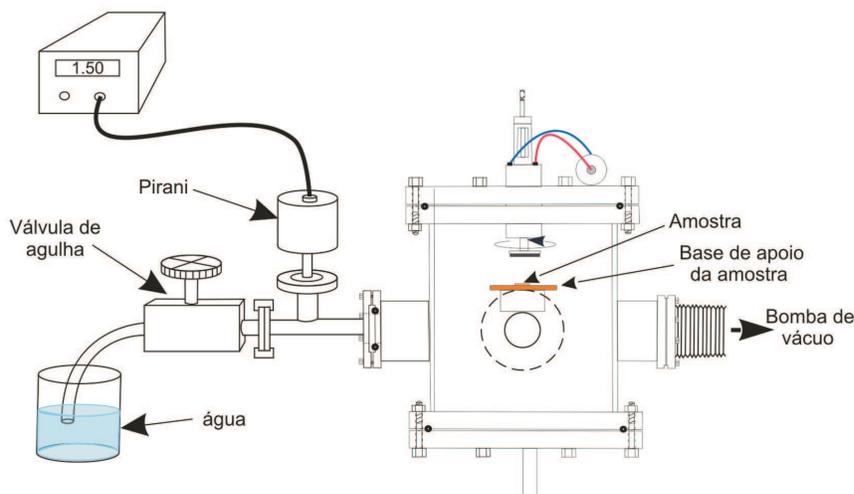


Fig. 3.11: Desenho esquemático mostrando uma vista em corte da câmara de deposição por ablação laser, mostrando a montagem para controle das condições atmosféricas em seu interior.

3.4 MEDIDA DA PRESSÃO.

As medidas de pressão foram feitas a partir da análise do espectro de fluorescência do composto $SrB_4O_7 : Sm^{2+}$ [115].

A excitação do $SrB_4O_7 : Sm^{2+}$ foi realizada utilizando-se um feixe de laser de He-Ne, com $\lambda = 632,8$ nm, e observou-se a fluorescência do pico mais intenso do samário em $\lambda = 685,395$ nm. A Figura 3.12 mostra um espectro típico do $SrB_4O_7 : Sm^{2+}$ obtido no nosso sistema à pressão ambiente.

O pico de fluorescência, em 685,395 nm, desloca-se em função da pressão, a uma taxa de $2,55 \pm 0,01$ nm/GPa

A pressão máxima atingida com gaxetas de cobre encruado ficaram em torno de 1,7 GPa. Nesses valores de pressão, o cobre escoava limitando a pressão máxima para essa configuração em torno desse valor. A Figura 3.13, mostra um gráfico da

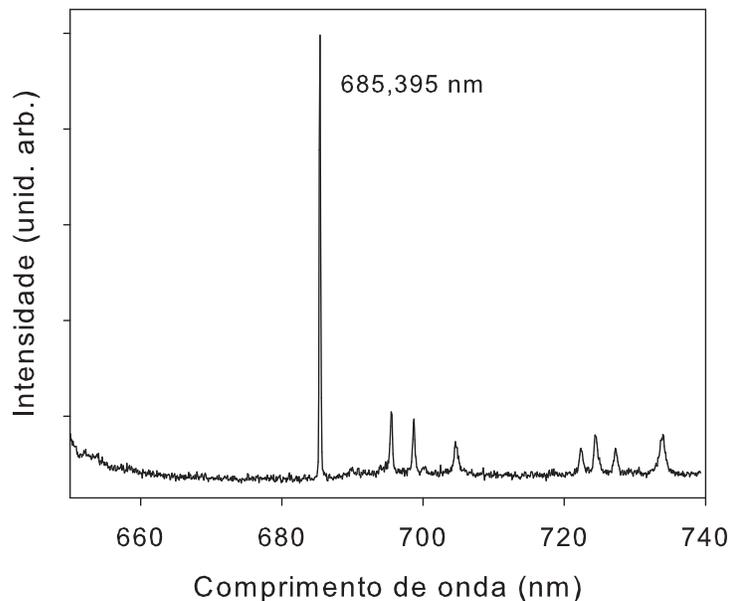


Fig. 3.12: Espectro do $SrB_4O_7 : Sm^{2+}$ excitado por laser de He-Ne, em 632,8 nm. Na figura é mostrado o pico de fluorescência usado para calibração da pressão.

pressão medida sobre a gaxeta de cobre, em função do número de voltas executado no parafuso de pressionamento da câmara SAC.

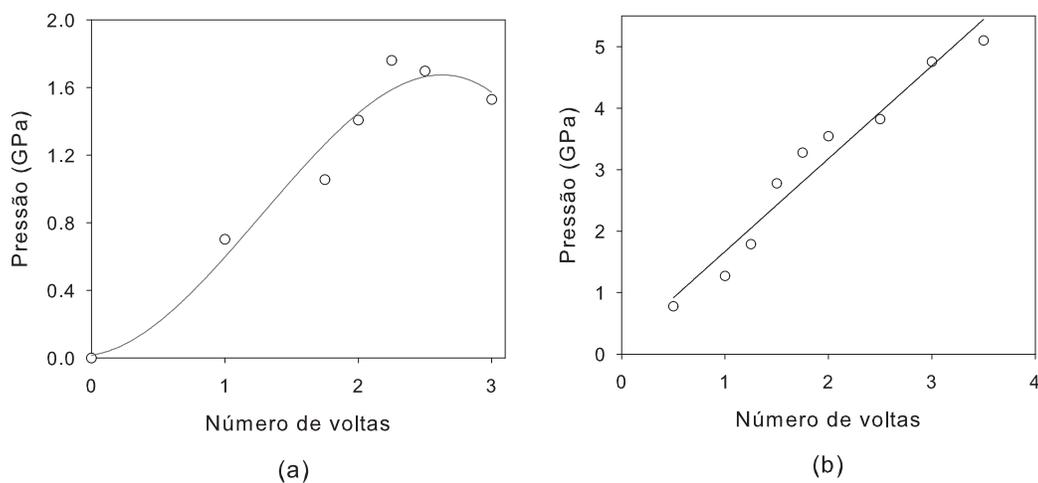


Fig. 3.13: Variação da pressão exercida pelas bigornas de safira em função do número de voltas do parafuso de pressionamento da SAC (a) sobre uma gaxeta de cobre laminado na câmara de bigornas fixas com culaça de 3 mm de diâmetro e (b) sobre uma gaxeta composta na câmara de bigornas ajustáveis com culaça de 0,8 mm de diâmetro.

As gaxetas, para produção das amostras, foram cortadas na forma quadrada com dimensões de 7x7 mm. O diâmetro da região pressionada pela bigorna (região endentada) podia ser o seguinte: da ordem de $0,80 \pm 0,05$ mm, quando utilizada a câmara de bigornas ajustáveis, e de $1,5 \pm (0,1)$ a $3,0 \pm (0,1)$, quando a câmara de bigornas fixa era utilizada. As dimensões das regiões processadas dependiam do tamanho do foco da lente selecionada para os processamentos. Neste trabalho, em adição aos trabalhos realizados anteriormente, foram incorporadas três diferentes lentes para focalizar os pulsos do laser sobre a amostra. Dessa forma, o diâmetro da região processado podia variar de $0,22 \pm 0,05$ mm até $2,0 \pm (0,1)$ mm.

Com esse aperfeiçoamento adicionado ao dispositivo de processamento, foi possível processar uma mesma amostra diversas vezes e o medidor de pressão podia ser colocado sobre a amostra, na região impressa pela bigorna, em uma posição adequada que não interferisse nos processamentos. Dessa forma as medidas de pressão podiam ser feitas *in situ* antes de cada processamento. A Figura 3.14 ilustra esse procedimento.

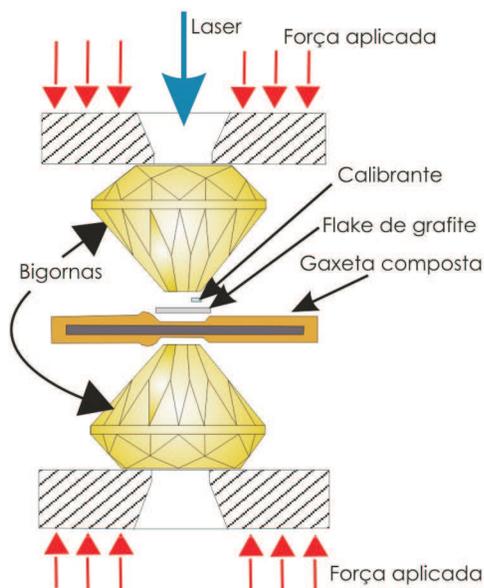


Fig. 3.14: Desenho ilustrando uma amostra de um floco de grafite disposta no interior da câmara SAC.

3.5 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

A Figura 3.15 ilustra o dispositivo experimental desenvolvido neste trabalho para o processamento de amostras. O uso de bigornas com regiões de amostras muito pequenas, aliado à necessidade de medir a temperatura através da radiação térmica, exigiu um sistema de alinhamento muito reproduzível e preciso. Nesse dispositivo experimental, além do processamento com pulsos focalizados de lasers de amostras submetidas a altas pressões, foi desenvolvido um aparato para coletar a radiação térmica emitida pela amostra durante o aquecimento com laser. Uma relação dos componentes usados no sistema para processamentos de amostras é mostrada na Tabela 3.2.

O laser de Nd:YAG utilizado para processamento das amostras possui um limiar mínimo de energia de bombeamento para geração de laser; dessa forma só é possível produzir pulsos de laser com uma energia mínima, da ordem de 18 mJ. Para gerar pulsos com energias menores que esse valor, foram utilizados três diferentes filtros atenuadores e um dispositivo com atenuação variável. Os filtros usados foram: um filtro de vidro designado por Fx, com uma transmitância para o comprimento de onda em 1064 nm de 5,73 %, e os filtros NG10 e NG1000 da Schott Co., com transmitância de 0,1 % e 0,001 % no comprimento de onda de 1064 nm.

As energias dos pulsos de laser incidentes sobre as amostras foram medidas por um sensor de energia colocado perpendicularmente ao feixe laser. Um divisor de feixe, composto por uma lâmina de vidro, direcionava parte da energia dos pulsos de laser para um sensor piroelétrico. O sistema de medida de energia podia ser calibrado de modo a determinar com precisão as energias incidentes sobre a amostra. O medidor de energia, usado neste trabalho, permite a conexão com um computador, e um *software* podia armazenar, em um arquivo, os dados de energia dos pulsos em função do tempo.

A câmara SAC é colocada em um suporte, de modo que a amostra fique na posição focal do laser, para ser processada. A câmara pode ser removida, e outros dispositivos podem ser acoplados ao suporte. O suporte está montado sobre

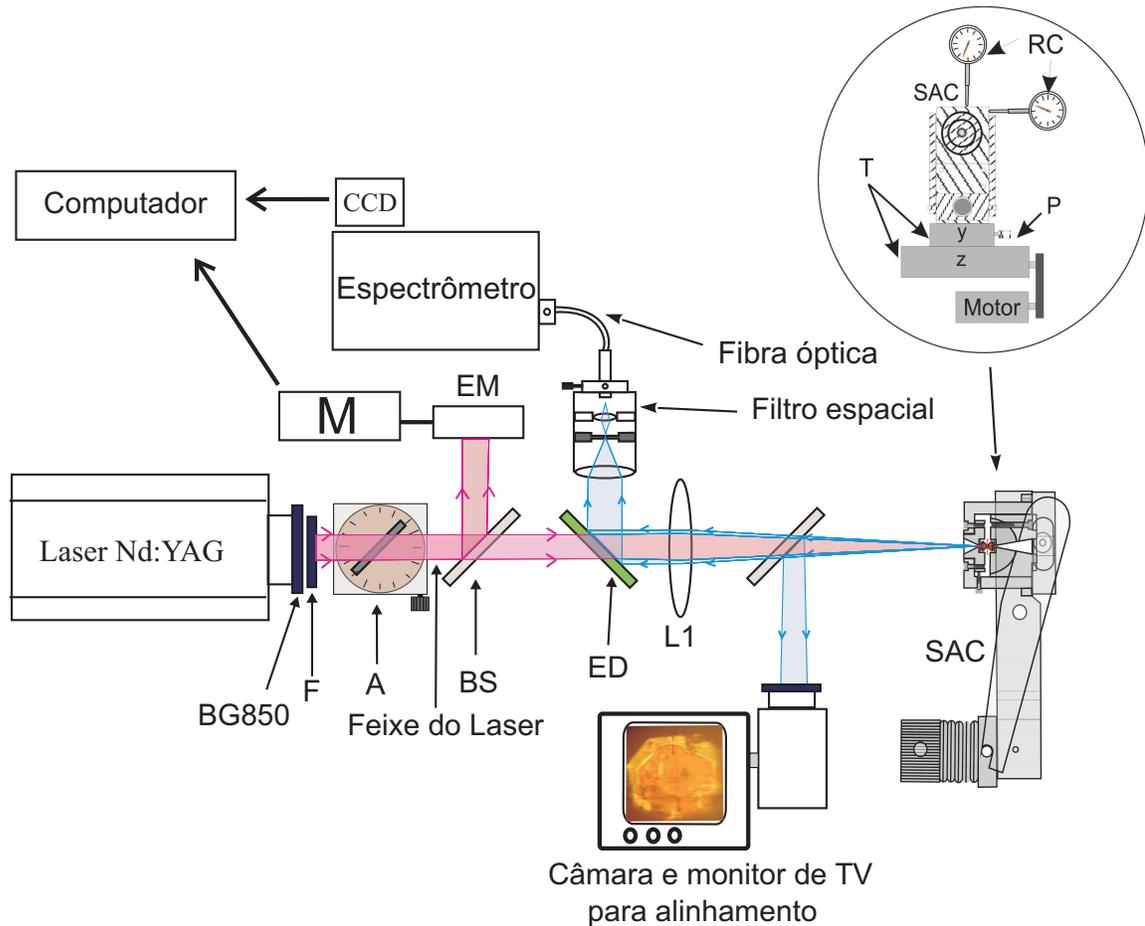


Fig. 3.15: Desenho esquemático ilustrando o sistema para processamentos de amostras confinadas e o sistema de medida de temperatura para amostras confinadas e aquecidas por pulsos de laser. BS divisor de feixe, L1 lente focalizadora, ED espelho dicróico, EM sensor de energia, M medidor de energia e SAC câmara de bigornas de safira, M medidor de energia, BG850 filtro corta banda, F filtro atenuador (filtros usados Fx, NG10 e NG1000), RC relógio comparador e A atenuador ajustável.

três deslocadores, o que permitem que a amostra tivesse três graus de liberdade. A amostra pode ser deslocada na direção de propagação dos pulsos do feixe laser, sendo essa a direção que posiciona a amostra na região focal dos pulsos do laser. Outros dois deslocadores permitem posicionar a amostra nas direções perpendiculares a de propagação do feixe laser. Relógios comparadores, com precisão de $\pm 5 \mu m$, acoplados ao suporte, permitem fazer um controle da posição sobre a superfície

Tabela 3.2: Componentes usados no sistema para processamento de amostras submetidas à pressão e na determinação da temperatura.

Item	Componente	Descrição
1	Laser de Nd:YAG	Descrito na seção 3.6 deste capítulo
2	Câmara para gerar alta pressão	Câmara de bigornas de safira (SAC)
3	Lentes para focalizar os pulso de laser na amostra	Foram usadas três lentes com diferentes distâncias focais
4	Espelho dicróico	OS-532 da Spectra-Physics
5	Filtro passa banda	BG850 da Oriel
6	Divisor de feixe	Composto por uma lâmina de microscópio
7	Filtro espacial	Descrito na seção 3.8 deste capítulo
8	Fibra ótica	De quartzo multimodo
9	Espectrômetro	HR220 da Jobin-Yvon Co.
10	Detector CCD	Thomson CSF THX-7885M, fabricado pela Princenton Instruments
11	Medidor de energia do laser	Modelo Field Max II-P fabricado pela Coherent
12	Sensor para medir a energia do laser	sensor piroelétrico, J25LP-2 da Coherent Co.

da amostra. O detalhe no círculo da Figura 3.15, mostra uma vista frontal da câmara SAC e o dispositivo de controle da posição de incidência do feixe laser. Com o auxílio de uma câmera de tv foi possível realizar um alinhamento preciso da posição sobre

a amostra de processamento com pulsos de laser e em alguns casos processar, uma mesma amostra, diversas vezes monitorando-se a posição de foco do feixe laser com o sistema de alinhamento.

3.6 O LASER

Neste trabalho foi utilizado um laser de $Nd : YAG$ pulsado, modelo Quantum-Ray GCR-170, fabricado pela Spectra-Physics Lasers, de 1064 nm (comprimento de onda utilizado neste trabalho). A taxa de repetição do laser pode variar de 5 a 15 Hz. Os valores de duração dos pulsos (τ), do diâmetro do pulso laser (D) e do intervalo de energia (E) de operação do laser são, respectivamente: $\tau = 8,5$ ns (com uma variação de 2%), $D = 8$ mm (relativo a 99% da distribuição radial de energia do pulso do laser, com uma divergência de 0,5 mrad) e E pode variar de 18 mJ a 930 mJ.

No laser de $Nd^{+3} : YAG$ o meio ativo é formado por um cristal sintético de óxido de alumínio e ítrio dopado com neodímio. O bombeamento é feito por uma lâmpada halógena, que utiliza principalmente gás de iodo excitado por descarga elétrica gerada em eletrodos de tungstênio. Nesse processo, a radiação produzida pela lâmpada excita triplamente os átomos de neodímio produzindo uma forte transição entre os estados ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, emitindo radiação de comprimento de onda de 1,0641 μm . A cavidade ressonante na qual o cristal está inserido amplifica a radiação laser e um Q-switch produz pulsos laser de nanossegundos [116, 117].

A radiação da lâmpada é introduzida na cavidade do laser e acaba se somando à radiação laser. Fótons gerados em transições do gás de iodo e de átomos de tungstênio dispersos no gás (os quais são arrancados dos eletrodos durante o processo de descarga elétrica) são as principais radiações incorporadas ao laser.

3.6.1 Perfil espacial do laser

O dispositivo experimental para processamento de amostras possui diversos componentes ópticos que estão posicionados no percurso do pulso de laser até este incidir sobre a superfície da amostra. Dentre esses componentes foram usadas três diferentes lentes para focalizar os pulsos de laser sobre a amostra com distâncias focais $f_1 = 60\text{cm}$, $f_2 = 40\text{cm}$ e $f_3 = 30\text{cm}$, as quais produziam diferentes áreas de processamento.

Para medir a distribuição radial de energia no ponto focal dos pulsos de laser, foi montado um aparato experimental, a Figura 3.16 mostra um desenho esquemático desse aparato. Aos dados obtidos foi ajustada uma curva gaussiana e, a partir da curva ajustada, foi determinada a largura espacial do pulso do laser. A seguir é feita uma breve descrição do funcionamento desse aparato experimental.

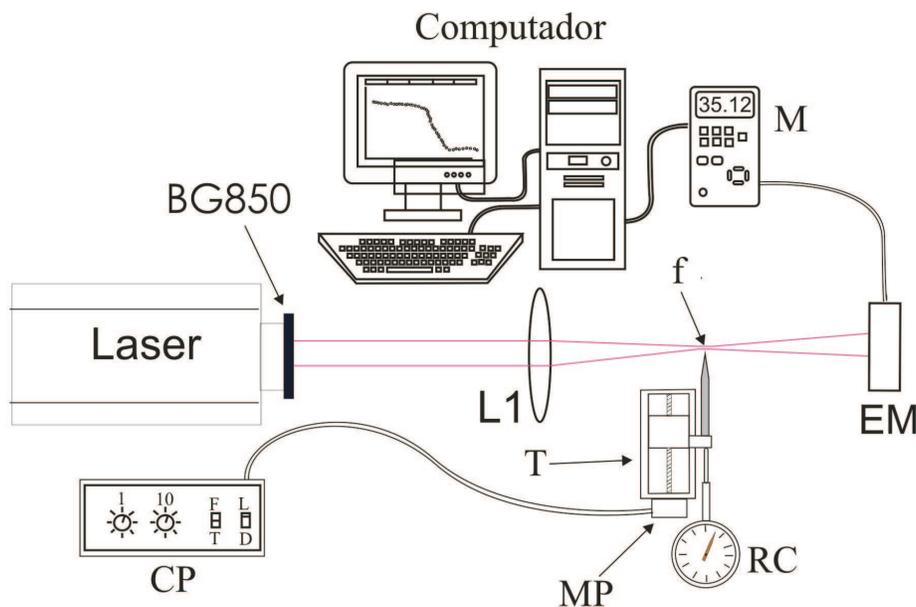


Fig. 3.16: Desenho esquemático ilustrando o aparato experimental utilizado para medir o perfil espacial dos pulsos do laser na região focal (f), $L1$ lente focalizadora, T translador, MP motor de passo, RC relógio comparador, CP central de controle do motor de passo, EM sensor termoeletrônico para medida da energia do laser e M medidor de energia.

Na região onde o pulso do laser é focalizado, um anteparo desloca linear-

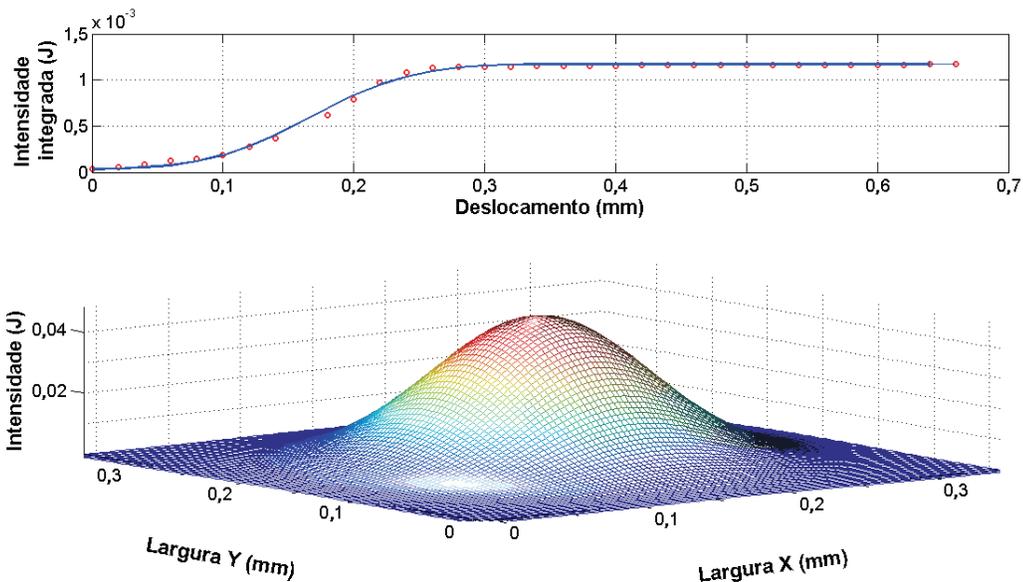


Fig. 3.17: Energia integrada dos pulsos do laser, ao longo do eixo Y, em função do deslocamento do obturador na direção X. Os círculos são os valores medidos e a linha é a curva ajustada. Abaixo perfil gaussiano bidimensional obtido do ajustes. Medidas realizadas para a lente com distância focal $f = 40$ cm.

mente um obturador sobre a passagem do feixe laser. Um motor de passo controla o deslocamento do obturador, e o posicionamento é determinado por um relógio comparador, com precisão de $5\mu\text{m}$. Na parte posterior desse obturador um sensor de energia foi usado para medir as variações de energia dos pulsos do laser.

As medidas foram feitas deslocando-se o obturador em intervalos de $10\mu\text{m}$ a partir de uma posição na qual o obturador bloqueava totalmente o feixe do laser. Para cada posição do obturador foi obtida a média das medidas de energia de 100 pulsos de laser.

A Tabela 3.3 mostra os resultados determinados da largura à meia-altura (fwhm) e a $1/e^2 \cdot E_{max}$ na região focal para as três lentes. O ajuste das curvas e os parâmetros foram determinados numericamente. A Figura 3.17 mostra a medida da energia em função da posição do obturador, a curva ajustada e o perfil gaussiano para a lente de foco $f = 40\text{cm}$.

A intensidade dos pulsos do laser é um fator de interesse neste trabalho e,

Tabela 3.3: Valores da largura a meia altura fwhm e da largura a $1/e^2 E_{max}$ determinados para um feixe laser de perfil Gaussiano obtido da curva ajustada aos dados medidos da energia em função da posição do obturador.

Lente	f (mm)	fwhm (mm)	$1/e^2 E_{max}$
L1	300	0,1140	0,1936
L2	400	0,1428	0,2426
L3	600	0,2757	0,4783

por intermédio desse valor, é possível relacionar a energia incidente na amostra com a temperatura a que ela é aquecida. A intensidade I do pulso de laser sobre a superfície da amostra é determinada por,

$$I = \frac{E}{A \cdot \tau} \quad (3.1)$$

onde E é a energia do pulso do laser, A é a área iluminada pelo pulso e τ é a duração do pulso do laser.

Existem diferentes procedimentos para determinar a distribuição de energia sobre a superfície de uma amostra irradiada por um feixe laser [118, 119]. Neste trabalho uma distribuição radial gaussiana foi utilizada para aproximar aos dados medidos de energia do pulso de laser. A largura espacial usada para calcular a área irradiada pelo laser para uma curva de distribuição gaussiana foi determinada do valor de $1/e^2$ de sua intensidade máxima.

3.7 DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA

A determinação da temperatura no aquecimento com laser é feita ajustando uma curva de radiação de corpo negro à radiação térmica irradiada pela amostra durante o processamento.

A estratégia desenvolvida por Bassett *et al.* tem sido usada como ponto de partida para determinar a temperatura nos processos de aquecimento com laser em amostras confinadas [16, 17, 120].

No aquecimento com laser de feixes contínuos, a amostra atinge uma temperatura de equilíbrio o que facilita a detecção da radiação térmica, a partir da qual será determinada a temperatura da amostra [17].

No aquecimento com pulsos de laser a detecção da radiação térmica é dificultada pela curta duração do pulso. A radiação gerada pela amostra, quando irradiada por pulsos de lasers é, em geral, de baixa intensidade. O tempo de aquecimento durante a incidência do pulso do laser é da ordem da duração do pulso do laser, enquanto o tempo de resfriamento dependerá das condições de contorno que a amostra se encontra submetida [4, 121, 122].

Os dispositivos de detecção devem ser sensíveis e rápidos para detectar o fraco sinal térmico irradiado durante o processo de aquecimento e resfriamento da amostra. As determinações de temperatura em amostras aquecidas com pulsos de laser de nanossegundos só foram efetivamente realizadas há alguns anos [121, 122].

Neste trabalho, as amostras foram aquecidas por pulsos de laser de Nd:YAG de 8,5 ns de duração, com uma taxa de repetição máxima de 15 Hz. Para determinar a temperatura, foi montado um arranjo experimental para detectar a radiação espalhada pela amostra durante o processamento. Essa montagem utiliza a mesma óptica de processamento das amostras para capturar a radiação espalhada.

Para separar a radiação térmica das demais contribuições, um procedimento foi desenvolvido para medir as radiações incorporadas à radiação térmica e as alterações sofridas pelo sinal, ao cruzar os dispositivos ópticos até chegar ao detector.

Por esse procedimento, foi obtida uma curva que, multiplicada pelo espectro da radiação espalhada pela amostra durante o processamento, fornecia como resultado o espectro da radiação térmica. Essa curva foi denominada "Curva de Transferência do Sistema", (CTS). A Figura 3.18 mostra esquematicamente este procedimento.

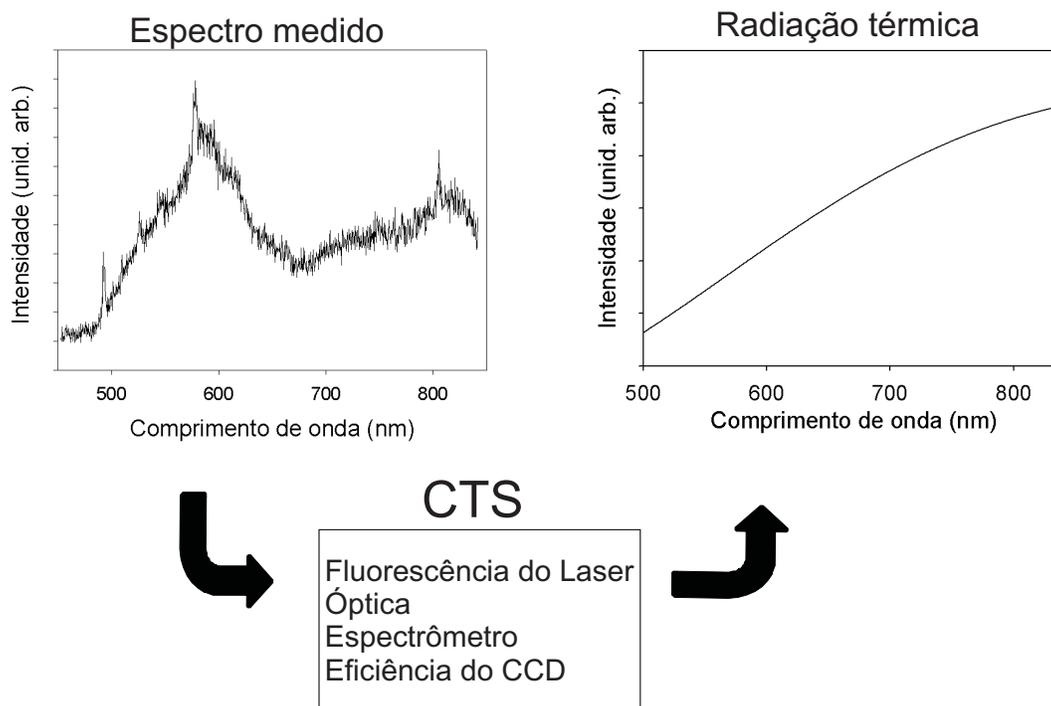


Fig. 3.18: Representação esquemática ilustrando o processo de transformação realizado pela curva de transferência do sistema, CTS, para obter o espectro da radiação térmica a partir da radiação espalhada por uma amostra durante o processamento.

O rápido aquecimento e resfriamento da amostra são fatores determinantes na obtenção do espectro de emissão térmico. A câmara SAC desenvolvida neste trabalho propicia uma taxa de resfriamento ultrarrápida: o tempo de aquecimento e resfriamento de amostra de filmes finos de carbono amorfo sobre gaxetas de cobre é da ordem de 40 ns [4].

A forma como a intensidade do pulso de laser varia no tempo influencia na temperatura que a amostra irá atingir. O espectro de emissão térmico obtido tem contribuição de todas as variações térmicas que a amostra irá sofrer durante a evolução da intensidade do pulso laser. Esse processo pode ser calculado por uma convolução temporal das várias contribuições das curvas de emissão térmica durante a evolução temporal do pulso do laser.

Para determinar o espectro de emissão térmico a partir da radiação espalhada

pela amostra durante o processamento, foram considerados os seguintes fatores:

1. as deformações no espectro da radiação espalhada pela amostra ao cruzar os componentes ópticos do sistema de medida da temperatura;
2. modificação da radiação espalhada, devido a eficiência quântica do detector CCD, a qual varia em função do comprimento de onda;
3. calibração da temperatura, utilizando-se fontes térmicas conhecidas;
4. separar o sinal da radiação térmica, de outros tipos de radiações que podem estar somadas junto ao espectro capturado pelo detector.

A temperatura pode ser determinada a partir da expressão de Planck, que relaciona o fluxo de energia irradiado por um corpo negro a uma temperatura. A intensidade da radiação emitida $I(\lambda, T)$ por um corpo negro a uma temperatura T em um comprimento de onda λ , pode ser expressa por

$$I(\lambda, T) = \varepsilon \cdot 2 \cdot \pi \cdot c^2 \cdot h \cdot \lambda^5 \cdot \left[\exp \left(\frac{h \cdot c}{k \cdot \lambda \cdot T} \right) - 1 \right]^{-1} \quad (3.2)$$

onde $I(\lambda, T)$ é a intensidade da radiação de um corpo negro em função do comprimento de onda (λ) e da temperatura (T); k é a constante de Boltzmann; h é a constante de Planck; c é a velocidade da luz, e ε é a emissividade do material aquecido.

A curva de transferência do sistema (CTS) foi obtida da razão a partir da análise do espectro de uma lâmpada de tungstênio usando um dispositivo experimental com a mesma óptica do sistema de processamento de amostras confinadas. A Figura 3.19 mostra essa montagem experimental.

Para a calibração do sistema de medida de temperatura, a fonte térmica usada foi uma lâmpada de tungstênio, 100W, 12V, fabricada pela Leybold. Detalhes do procedimento usado na calibração da temperatura e na determinação da CTS são apresentados no Apêndice A.

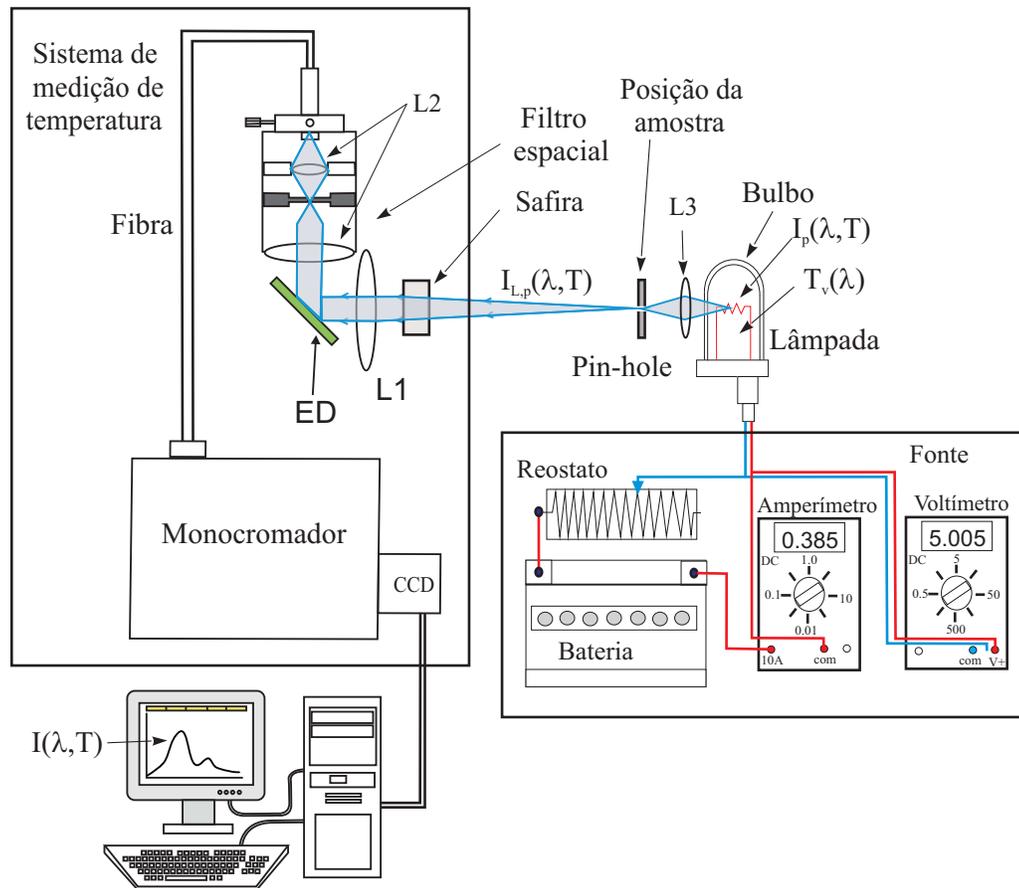


Fig. 3.19: Desenho esquemático da montagem experimental utilizada para medida da Curva de Transferência do Sistema. Na figura temos: $L1$, $L2$ e $L3$ lentes, ED espelho dicróico, $I(\lambda, T)$ é o espectro da lâmpada medido, $I_p(\lambda, T)$ é a radiação emitida do filamento; $T_v(\lambda)$ é a transmitância do bulbo que envolve a lâmpada, e $I_{L,P}(\lambda, T)$ é a radiação emitida pela lâmpada após cruzar a lente $L3$.

3.8 SISTEMA DE MEDIDA DE TEMPERATURA (SMT)

A técnica de determinação da temperatura em processos de aquecimento com pulsos de laser de amostras confinadas vem sendo desenvolvida há algumas décadas e tem acompanhado a evolução dos dispositivos lasers e dos detectores [16]. A obtenção de bons resultados depende de vários fatores. Um dos principais fatores é a

detecção da radiação térmica emitida pela amostra durante o aquecimento com laser. A eficiência e rapidez de amostragem dos dispositivos de detecção são essenciais. O sistema óptico é outro fator determinante na obtenção do espectro de radiação térmica, bem como a análise dos dados para a obtenção da radiação térmica, a partir da qual a temperatura é determinada.

O processo de determinação da temperatura é composto por duas partes. O procedimento completo foi denominado de Sistema de Medida da Temperatura (SMT). A divisão compreende uma parte que envolve o aparato experimental que irá capturar a radiação espalhada e outra que diz respeito à análise do sinal para se determinar a temperatura.

A radiação espalhada no ponto em que os pulsos de laser são focalizados percorre o mesmo caminho, só em sentido contrário, da radiação incidente. É então capturada pela lente focalizadora, que produz um feixe paralelo. Um espelho dicróico, modelo OS-532, fornecido pela Spectra-Physics, desvia radiação para um filtro espacial. A Figura 3.20 mostra, em detalhes, a óptica utilizada no sistema de medida de temperatura.

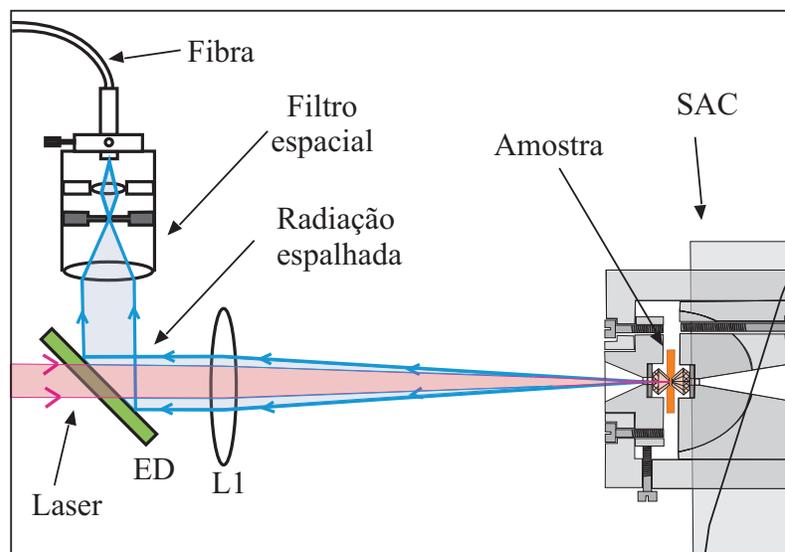


Fig. 3.20: Desenho esquemático de um detalhe do SMT que mostra a parte óptica do dispositivo para captura da radiação espalhada, durante processamento por pulsos de laser da amostra confinada no interior da câmara SAC, ED espelho dicróico e L1 lente focalizadora.

O filtro espacial define com maior precisão a posição, em profundidade, da região onde os pulsos de laser são focalizados. Esse procedimento evita capturar sinais provenientes do interior da bigorna, por onde os pulsos do laser cruzam antes de atingirem a superfície da amostra.

O filtro espacial é composto por uma lente objetiva, modelo MC-Helius-44M-4 fabricado pela Zenit, um pin-hole de $200\mu m$ e uma segunda lente de $f = 2cm$, que focaliza o sinal em uma fibra óptica de quartzo. A fibra leva o sinal para um espectrômetro, modelo HR220 da Jobin-Yvon Co. O espectro é então coletado por um detector CCD, refrigerado a nitrogênio líquido, digitalizado e lido por um computador.

A segunda parte do SMT utiliza a curva de transferência do sistema (CTS), descrita na seção anterior, para separar o sinal térmico e determinar a temperatura.

O procedimento para compensar os efeitos instrumentais, devido aos componentes ópticos e eletrônicos do sistema de medida, é feito multiplicando-se o sinal capturado, menos o sinal de fundo (*background*) do dispositivo de medidas ou seja,

$$I_T(\lambda, T) = CTS(\lambda, T) \cdot [I(\lambda, T) - B(\lambda) - A \cdot f(\lambda)] \quad (3.3)$$

em que $I_T(\lambda, T)$ é o sinal corrigido pela curva $CTS(\lambda, T)$, $B(\lambda)$ é o sinal de fundo do dispositivo de medida, $I(\lambda, T)$ é o sinal capturado pelo dispositivo de medida da radiação espalhada pela amostra, quando irradiada por pulsos de laser e $f(\lambda)$ é a fluorescência da lâmpada de bombeio do laser.

Além desses fatores há no sinal $I(\lambda, T)$ resquícios da radiação da lâmpada de bombeio do laser.

A Figura 3.21 mostra o espectro da lâmpada de bombeio do laser de Nd:YAG. Os picos são devidos, principalmente, transições eletrônicas do iodo e do tungstênio.

A Tabela 3.4 fornece os valores em comprimento de onda do espectro medido e as linhas correspondentes do iodo e do tungstênio.

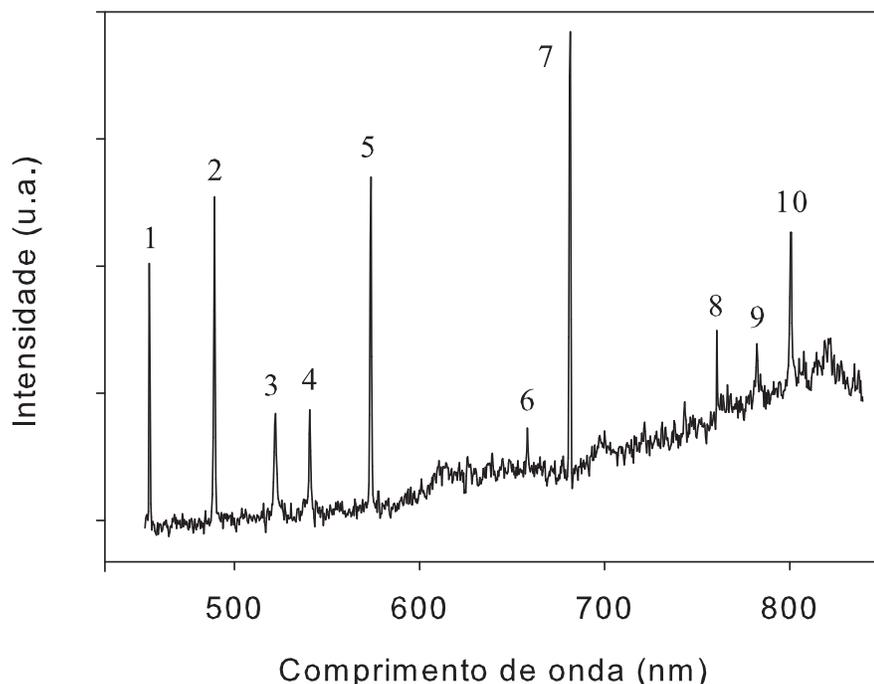


Fig. 3.21: Espectro da fluorescência da lâmpada de bombeio do laser, espalhado por uma amostra de platina polida e capturado pelo SMT. Os comprimentos de onda dos picos numerados são apresentados na Tabela 3.4. O aumento do sinal de fundo, para comprimento de onda acima de 600 nm, também é devido a uma banda de emissão da fluorescência da lâmpada de bombeio do laser.

Para minimizar os efeitos da radiação devido à fluorescência da lâmpada do laser presentes no sinal, dotou-se o sistema de processamentos com um filtro passa longo, modelo RG850, da Schott Co. Esse filtro possui uma transmitância da ordem de 90% para a radiação acima de 950 nm e da ordem de 0,01% para comprimentos de onda abaixo de 700 nm.

Mesmo com a utilização do filtro RG850, algumas medidas apresentavam contribuições da fluorescência da lâmpada do laser. Para que fosse possível o ajuste de uma curva de Planck ao sinal corrigido o espectro da lâmpada de excitação do laser, multiplicado por um fator de escala (A) foi subtraído do sinal medido no CCD, $I(\lambda, T)$.

Tabela 3.4: Valores do comprimento de onda, dos picos de fluorescência da lâmpada de bombeio do laser, relacionados com a descrição numérica dos picos da Figura 3.21. As colunas 3 e 4 relacionam os picos de fluorescência do iodo e do tungstênio para ionizações de primeira (I) e de segunda (II) ordem.

Picos da Figura 3.21	Comprimento de onda dos picos de fluorescência (nm)		
	Lâmpada de bombeio do laser	Iodo	Tungstênio
1	454,19		454,35 (I)
2	489,27		488,69 (I)
3	522,12		522,47(I)
4	540,83	540,74 (II)	
5	573,72	573,83 (II)	573,51 (I)
6	658,34	658,38 (I)	
7	681,33	681,26 (II)	681,49 (I)
8	760,84		761,22 (I)
9	782,36		782,38 (I)
10	800,65	800,36 (I)	

Para dinamizar essa segunda etapa do SMT, foi desenvolvida uma rotina computacional MatLab para proceder aos ajustes e determinar a temperatura.

A Figura 3.22 mostra um ajuste obtido pelo SMT. A Figura 3.22 (a) mostra, em vermelho o espectro da radiação espalhada por uma amostra de grafite pirolítico medida no Sistema de Medida de Temperatura e, em azul, o ajuste matemático. Na Figura 3.22 (b) é mostrada, em vermelho, a curva de emissão térmica obtida do espectro espalhado pela amostra e em azul a curva de Planck ajustada.

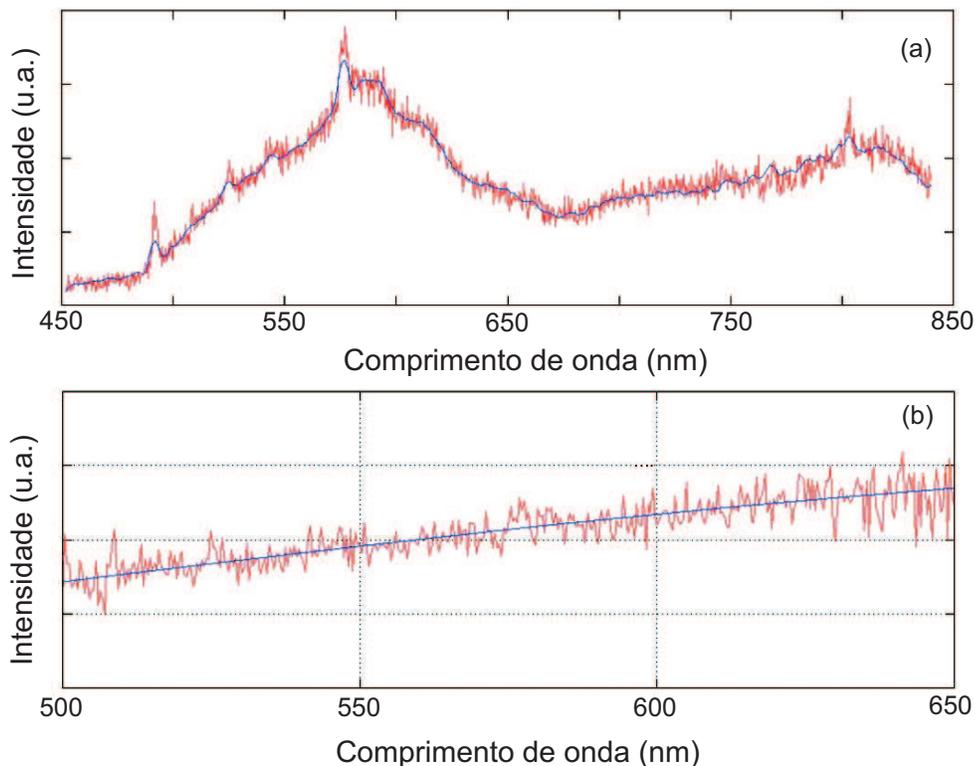


Fig. 3.22: (a) Em vermelho: espectro da radiação emitida por uma amostra de grafite ao ar, irradiada por pulsos de laser de Nd:YAG, em azul: curva ajustada feito a partir da CTS; (b) em vermelho, curva de emissão térmica obtida do espectro de (a), em azul: curva de Planck ajustada.

3.8.1 Validação do SMT

O SMT foi validado medindo-se a temperatura de fusão do tungstênio à pressão ambiente e a 1,3 GPa, e da platina a pressão ambiente, para comparação com dados da literatura.

As amostras de tungstênio foram adquiridas da EspiMetals Corp. As medidas da temperatura na amostra de tungstênio, aquecidas por pulsos de laser de Nd:YAG, foram feitas com a amostra à pressão ambiente em uma atmosfera de nitrogênio. A amostra era deslocada a cada pulso do laser para que a posição focal não fosse alterada, evitando dessa maneira uma variação significativa da intensidade na região focal sobre a superfície da amostra. Para cada pulso gerado sobre a amostra, o obturador do CCD era mantido aberto. Dessa forma, o SMT coletava o espectro

de um único pulso de laser. A temperatura era determinada a partir de um único espectro coletado.

As Figuras 3.23 (a) e (b) mostram as medidas realizadas para o aquecimento com laser em tungstênio à pressão ambiente e sob 1,3 GPa de pressão, respectivamente. A fusão é sinalizada pelo platô na curva de temperatura versus densidade de potência, em 3630 K para o tungstênio à pressão ambiente e 3770 K à pressão de 1,3 GPa. Para ambas as medidas a incerteza estimada foi de, aproximadamente, 150 K.

Há uma boa concordância com os valores da literatura, $3680 \pm 20K$ para o tungstênio na pressão ambiente e para o tungstênio a 1,3 GPa, $3778 \pm 200K$ [123,124].

A análise por microscopia óptica forneceu uma evidência adicional da fusão do tungstênio na região do foco do laser, conforme a Figura 3.24.

O mesmo procedimento foi realizado com a platina à pressão ambiente (3.25). A temperatura de fusão ficou estimada em 2100 K com uma incerteza estimada de 100 K. Esse valor está em concordância com o valor da literatura, $2045 \pm 5K$ [123].

O SMT mostrou ser uma ferramenta confiável para a determinação da temperatura em processos de aquecimento com laser. O mesmo procedimento será usado para determinar a temperatura de amostras de filmes finos de carbono amorfo processadas no interior da câmara SAC e, conseqüentemente, as temperaturas de formação da espécie C^* .

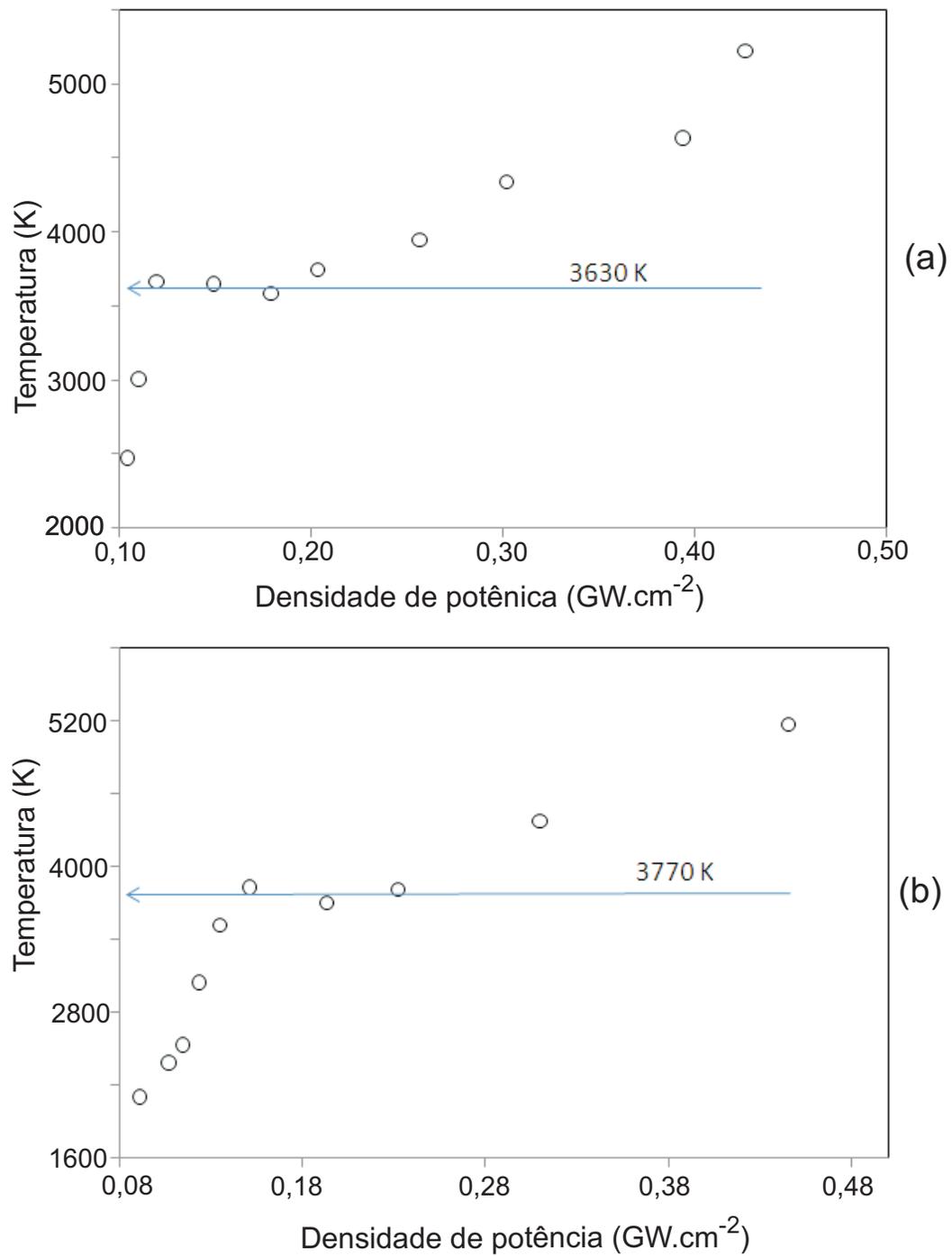


Fig. 3.23: Temperatura determinada pelo SMT em função da densidade de energia do laser para amostras de tungstênio: (a) à pressão ambiente; (b) sob pressão de 1,3 GPa.

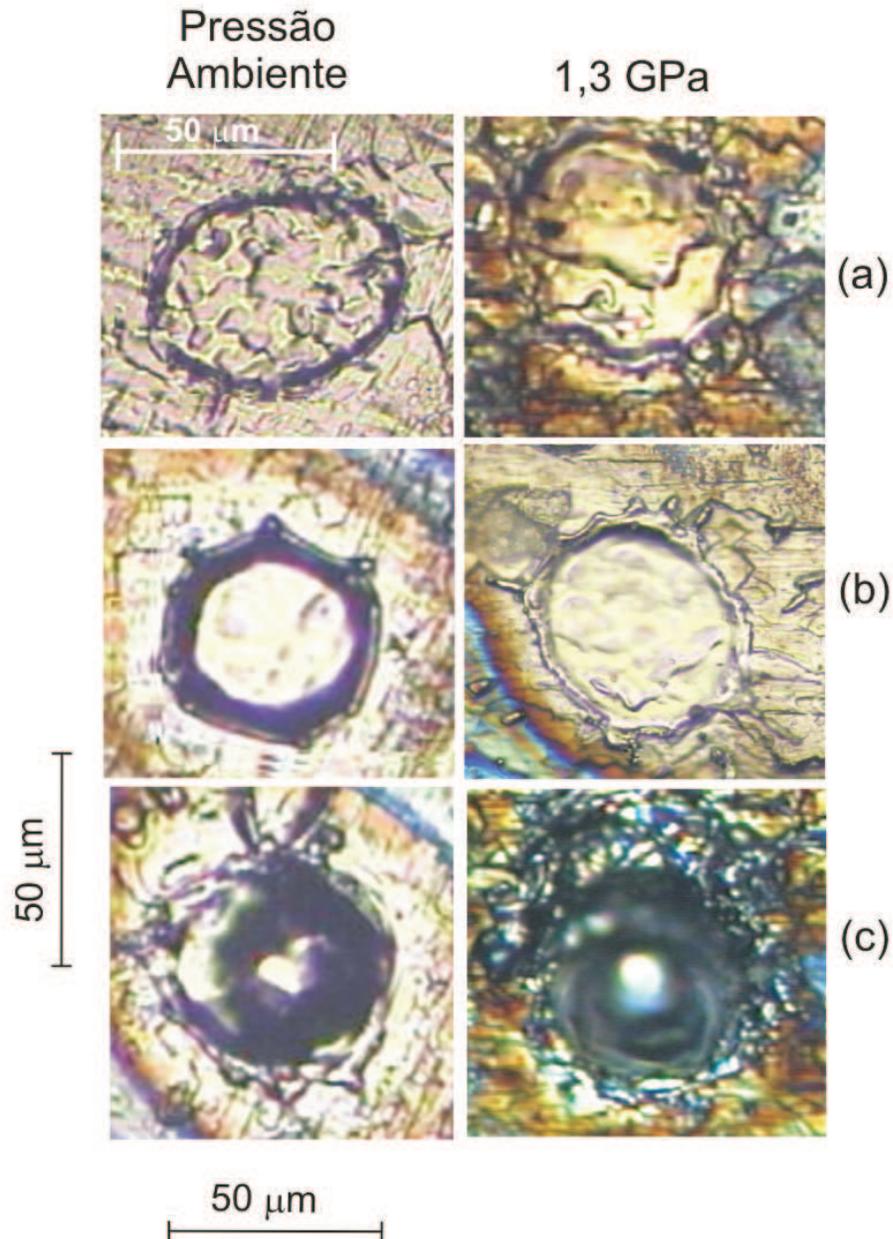


Fig. 3.24: Microfotografias dos processamentos de uma amostra de tungstênio sob pressão ambiente e sob 1,3 GPa. Os valores de temperaturas medidos foram: (a) 2470 ± 100 K e 3500 ± 150 K; (b) 3600 ± 150 K e 3750 ± 150 K; (c) 5000 ± 150 K e 5100 ± 150 K.

3.9 MÉTODOS DE ANÁLISE

Nesta seção é feita uma breve descrição dos métodos de análise utilizados neste trabalho. Para melhor interpretar a natureza e identificar os elementos

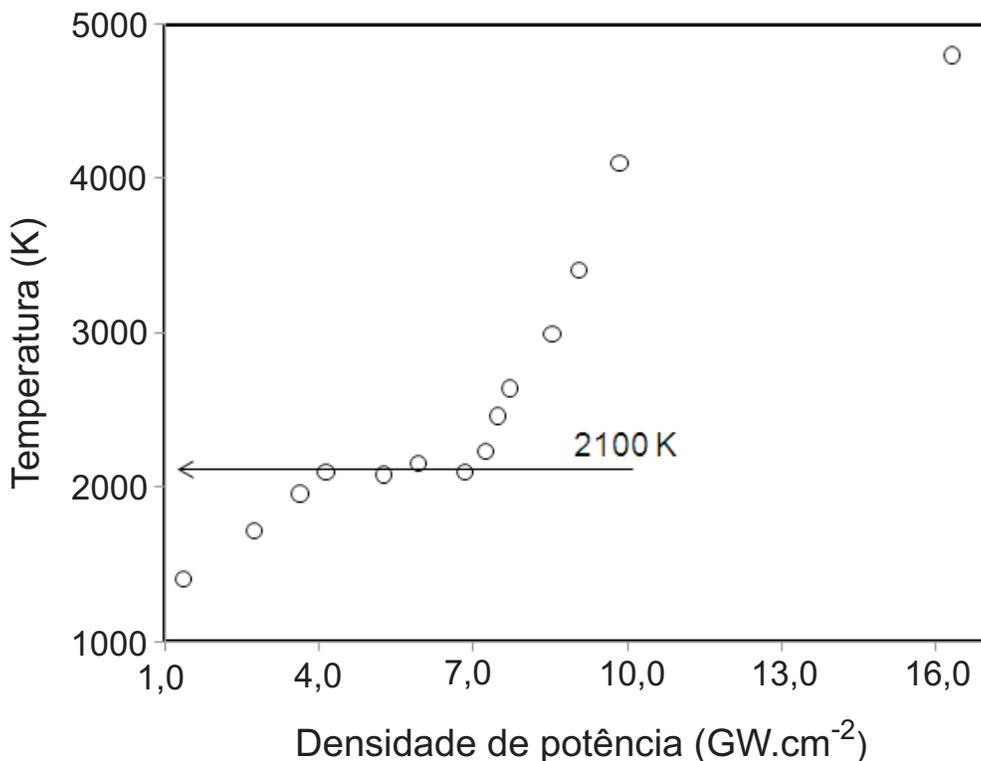


Fig. 3.25: Gráfico da temperatura em função da densidade de energia obtida pelo processo de aquecimento com pulso laser em uma amostra de platina sob pressão ambiente.

presentes nas amostras e na espécie C^* , foram utilizadas as seguintes técnicas de análise: Espectroscopia Raman com duas diferentes frequências de excitação; espectroscopia de raio X por dispersão de energia (EDS); difração de elétrons retroespalhados (EBDS) e espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS). Para identificação da morfologia e do aspecto espacial da amostra e da espécie C^* , foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica. A técnica de microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para determinar a espessura dos filmes de carbono produzidos neste trabalho.

3.9.1 Microscopia óptica

As técnicas de análise por microscopia óptica foram usadas para observar posições sobre a amostra, nas quais a espécie C^* se formava. Por meio desse método,

não era possível determinar com absoluta certeza a presença da *espécie* C*, podendo-se, contudo, identificar as posições nas regiões processadas das amostras com alta probabilidade de encontrar *espécie* C*. Somente por meio da espectroscopia Raman, era comprovada a sua existência.

Neste trabalho foram utilizados os microscópios Olympus, modelo BH-2 e, para uma análise mais detalhada, um microscópio Carl Zeiss (AXIOTECH 25HD), que permitiu realizar avaliações e capturar imagens da superfície das amostras após o processamento com laser.

3.9.2 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM) foi usada neste trabalho para analisar mais detalhadamente o filme de carbono amorfo produzido pela técnica de deposição por pulsos de laser. Mediante a técnica de AFM, e produzindo um filme com degrau, foi possível determinar com precisão de décimos de nanômetros a espessura dos filmes de carbono amorfo usados nas amostras deste trabalho. Na seção 3.3 do capítulo 3, são apresentadas as análises por AFM realizadas nos filmes de carbono amorfo usados neste trabalho.

O equipamento AFM usado neste trabalho foi um microscópio de força atômica NANOSCOPE IIIa, fabricado pela Digital Instruments Co., que possibilita varrer áreas de até $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$, com variação de $3\ \mu\text{m}$. As análises foram realizadas no Laboratório de Magnetismo do IF- UFRGS. As análises das imagens foram realizadas com o auxílio do programa WSxM, que é disponibilizado de forma livre na Web.

3.9.3 Microscopia eletrônica de varredura

As análises feitas mediante essa técnica mostraram características da superfície da amostra e das vizinhanças nos locais onde a *espécie* C* se encontrava. Essas análises vieram a contribuir para o entendimento da formação da *espécie* C*.

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas na divisão de metrologia de materiais do Inmetro e foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta 200, marca FEI/Philips, equipado com detectores para microanálise via espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e análise cristalográfica por difração de elétrons retroespalhados (EBSD). O detector de EDS da EDAX utiliza o programa Genesis Spectrum 4.61 para a aquisição e análise dos dados de EDS. O detector de EBSD da TSL/EDAX utiliza o programa TSL OIM Data Collection 4.6 para a aquisição dos dados de EBSD e o programa TSL OIM Analysis 4.6 para a análise dos dados.

3.9.4 Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raio X

Neste trabalho a técnica de análise por espectroscopia de fotoelétrons induzida por raio X (XPS) foi utilizada para determinar possíveis espécies que poderiam formar ligações C_nO_m (com $n = 1, 2, 3, \dots$ e $m = 1, 2, 3, \dots$) e também C_nO_mCu . Uma das contribuições obtidas das análise XPS foi identificar, nas regiões onde a espécie C^* está presente, a existência de elevadas concentrações de óxido de cobre.

As ligações químicas dos átomos em moléculas, ou em sólidos, induzem uma redistribuição dos elétrons de valência, alterando as energias de ligação desses elétrons e dos níveis eletrônicos mais internos. A mudança de energia de ligação dos níveis mais internos é investigada por XPS. Essa técnica permite identificar elementos presentes nas amostras com concentrações maiores que 1% [125, 126].

XPS é essencialmente uma técnica de análise de superfícies e permite identificar quantitativamente quase todos os elementos químicos na superfície de uma amostra, em profundidades da ordem de nanômetros, e com grande precisão. O fato dos espectros XPS fornecerem informações sobre a energia de ligação dos átomos da superfície de uma amostra torna possível identificar, com um certo grau de confiabilidade, seus estados de ligação. Uma base de dados e uma relação de espectros para todos os elementos químicos conhecidos encontram-se na literatura [127].

As análises das amostras foram realizadas em uma estação de análise de

superfícies da OMICRON, utilizando um analisador hemisférico EAC2000 SPHERA e DAR400 X-ray Source.

A pressão de trabalho durante as medidas foi sempre inferior a $2,0 \times 10^{-7}$ Pa. Essa pressão garante a limpeza da superfície pelo tempo necessário para fazer as análises. Os espectros de XPS foram obtidos a partir de anodo de alumínio (1486,6 eV). Foi utilizada uma energia de passagem (E_{pass}) de 50 eV na obtenção do espectro geral (survey), enquanto que 20 eV foi usado no espectro de alta resolução.

Os envelopes da região de alta resolução foram analisados com o programa CasaXPS, tomando-se como linha de base o tipo Shirley, e uma função mista gaussiana-lorentziana foi usada para ajustar os picos. O pico do C_{1s} (284,6 eV) foi tomado como referência para a calibração das amostras.

3.9.5 Espectroscopia de raio X por dispersão de energia

Neste trabalho foram realizadas análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com o objetivo de identificar os elementos químicos presentes nas regiões onde a *espécie* C* estava presente.

A técnica de EDS utiliza efeitos gerados pela incidência de um feixe de elétrons sobre a superfície de um material. Como descrito anteriormente o equipamento utilizado nas análises EDS foi o mesmo utilizado nas medidas de microscopia eletrônica de varredura.

A análise por EDS detecta a energia da radiação por raio X dispersa por uma amostra quando da incidência de um feixe focalizado de elétrons. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes naquela região. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5\mu m$), para uma análise quase pontual. Mediante a técnica de EDS, é possível fazer uma análise quantitativa da composição química presente na superfície do material.

3.9.6 Difração de elétrons retroespalhados

A análise por difração de elétrons retroespalhados (EBSD) consiste em colocar a amostra com a superfície perfeitamente plana com a normal inclinada em aproximadamente 70° com relação à direção do feixe de elétrons incidentes. Os elétrons retroespalhados geram um padrão de interferência, que pode ser visualizado em uma tela fosforescente. O padrão de interferência aparece na forma de raias, denominadas padrões de Kikuchi. Por meio desses padrões é possível determinar a orientação cristalográfica de regiões muito pequenas, ou, dependendo da largura do feixe de elétrons do MEV, de grandes áreas da superfície da amostra.

Neste trabalho, as análises por EBSD foram realizadas para identificar as fases cristalinas nas regiões onde a *espécie* C* era observada sobre o substrato de cobre.

3.9.7 Espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman e por infravermelho caracteriza-se por trazer informações sobre os estados de energia vibracionais dos materiais examinados.

Foram utilizados dois equipamentos Raman neste trabalho. Para medidas com energias de excitação em 1,96 eV (632,8 nm), foi usado equipamento montado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA). Esse equipamento utiliza um microscópio Olympus, modelo BH-2, ao qual foi acoplado um espectrômetro de 32 cm da Jobin-Yvon, modelo HR320, munido com uma grade de difração de 600 linhas/mm. Um CCD, com 1024x256 pixels e refrigerado com nitrogênio líquido, é usado para a detecção do sinal disperso pelo monocromador. A Figura 3.26 apresenta um esquema desse equipamento.

A fonte de excitação usada nesse dispositivo é um laser He-Ne ($\lambda = 632nm$), com potência nominal de 10 mW. A geometria utilizada é de retroespalhamento. Montado no eixo óptico do microscópio um espelho holográfico, modelo HB-1887, fabricado pela Kaiser Optical Systems, Inc., é usado para direcionar o feixe laser sobre a objetiva do microscópio que o focaliza sobre a amostra. Montado sobre o

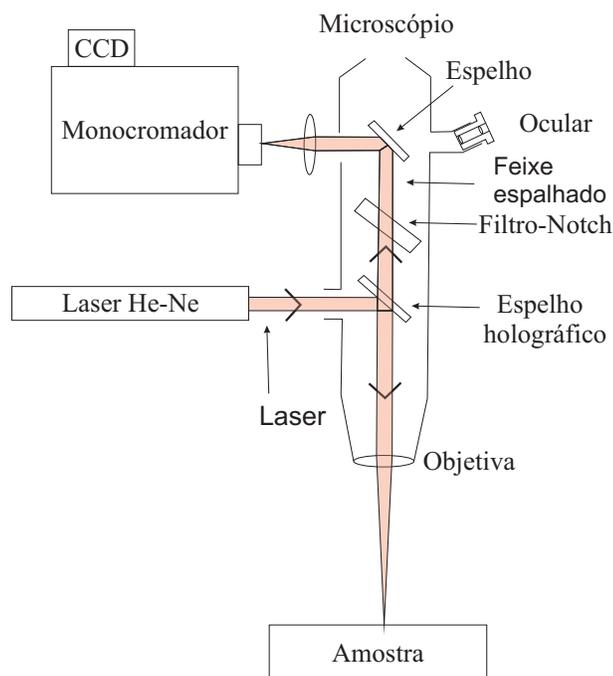


Fig. 3.26: Desenho esquemático do equipamento Raman usado neste trabalho

divisor de feixe, no eixo óptico do microscópio, um super Notch , modelo HSNF-3057 do mesmo fabricante do divisor de feixe, atenua a componente elástica espalhada pela amostra por um fator de 10^5 .

Para medidas com energia de excitação Raman em 2,41 eV ($\lambda = 514\text{nm}$), foi usado o equipamento Raman do Laboratório da Divisão de Metrologia de Materiais do Inmetro. É um equipamento Raman fabricado pela Horiba Scientific Co. (Jobin-Yvon), modelo T64000. Possui três espectrômetros de alta resolução acoplados cada um com três grades de difração, as quais podem ser trocadas por meio de um seletor externo. Nas medidas realizadas neste trabalho foi utilizada a grade de 1800 l/mm . Para realizar as análises os espectrômetros podiam ser usados no modo aditivo, com os três espectrômetros (estágio triplo), no modo subtrativo com dois espectrômetros (estágio duplo) e também, é possível usá-lo com um só espectrômetro com filtros super Notch intercambiáveis (modo *single*). As fontes de excitação disponíveis geravam feixes laser no comprimento de onda em 514,0 nm e 632,8 nm.

Pelo fato das espécies C^* se decomporem quando expostas à radiação do laser

de excitação, as medidas tinham que ser realizadas em tempos curtos, da ordem de 1 s. Desse modo, foi necessário usar o equipamento Raman T64000 no modo *single*.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho. Primeiramente são apresentadas as medidas obtidas no SMT e o intervalo de pressão e temperatura na qual a *espécie* C* se forma. Nesta seção são apresentados alguns espectros Raman que caracterizam a presença da *espécie* C* e um gráfico P x T com os resultados obtidos de processamentos nos quais a *espécie* C* se formou.

Em seguida, são apresentados os resultados das análises usadas para esclarecer a natureza da *espécie* C*. São apresentadas análises por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e análises de EDS para identificar a composição química das áreas das amostras nas quais se produziu a *espécie* C*. São também apresentadas análises por EBSD para identificar as fases cristalinas nos locais onde a *espécie* C* se forma. São apresentados também os resultados de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS), que contribuem para a identificação dos elementos presentes nas regiões nas quais a *espécie* C* foi observada.

A seguir são mostrados os resultados que indicam que a *espécie* C* apresenta diversas características do poliacetileno. Uma análise ampla do espectro Raman da *espécie* C* mostra que há a presença dos mesmos modos Raman ativos do poliacetileno. Medidas com mais de uma frequência de excitação Raman mostraram que a dispersão dos modos Raman da *espécie* C* dos dois picos mais intensos, em

função da frequência de excitação, apresentam o mesmo comportamento dos modos do poliacetileno. Outra característica determinante que levaram a uma identificação positiva de que a *espécie* C* é poliacetileno foi que variação relativa entre as razões das intensidades dos dois modos Raman mais intensos para as duas diferentes energias Raman de excitação medidas no presente trabalho da *espécie* C* resultaram idênticas as do poliacetileno.

Na seção seguinte são apresentados os resultados que mostram a dependência da formação da *espécie* C* em função da prévia exposição do substrato de cobre à umidade. Estes resultados evidenciam que o hidrogênio presente na região de processamento, necessário para a formação de poliacetileno, são produzidas das moléculas de água adsorvidas na superfície do substrato de cobre. Esta hipótese foi testada realizando-se diferentes experimentos, nos quais os diversos dispositivos e partes das amostras foram expostos a umidade. Estes experimentos mostraram que a formação da *espécie* C* dependia da prévia exposição do substrato de cobre à umidade.

Uma vez identificada a fonte de hidrogênio foram realizados experimentos para substituir o hidrogênio da cadeia poliênica por deutério. Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos destas tentativas de substituição isotópica na *espécie* C*.

Outra gama de experimentos foram realizados para testar uma provável dependência da formação do poliacetileno com a proporção entre C-H presentes na amostra durante o processamento. Uma seção é dedicada aos resultados do processamento com pulsos de laser de benzeno sobre prata e cobre. Nos trabalhos conduzidos por Lenz et al. foi mostrada uma dependência da formação da *espécie* C* com a gaxeta de cobre, a qual não era obtida quando outros metais eram utilizados como gaxetas, foram testados alumínio, prata, platina, ouro e titânio. No presente trabalho é mostrada a possibilidade de produzir a *espécie* C* a partir do processamento de filmes de carbono amorfo sobre gaxetas de prata no qual foi incorporado benzeno ao filme. Diferentes compostos, em substituição ao benzeno e que possuíam diferentes proporção entre C-H na sua constituição foram utilizados

nos experimentos, tais como: querosene, parafina e naftaleno, mas somente com o benzeno foi obtido um resultado positivo para a formação da *espécie* C*.

Por fim neste capítulo são apresentados os resultados do processamento com pulsos de laser de um filme de poliacetileno confinado na SAC. Estes experimentos foram realizados para testar a hipótese de que o poliacetileno poderia ser estável a temperaturas superiores a 600 K desde que, durante o aquecimento e resfriamento do polieno o hidrogênio presente na amostra fosse impedido de sair.

4.1 AQUECIMENTO COM LASER EM FILMES DE CARBONO AMORFO

Os filmes obtidos para este procedimento foram padronizados e obedeceram ao mesmo processo de deposição para todas as amostras. Uma descrição detalhada desse processo de deposição e das características dos filmes de carbono amorfo, se encontram na seção 3.3 do terceiro capítulo.

Para produzir a *espécie* C*, uma região sobre a superfície da amostra era processada com cinco pulsos consecutivos de laser em intervalos de 1 s. O tamanho da região exposta à radiação (região focal) podia ser controlado. O tamanho mínimo da região de processamento era determinado pela óptica de focalização, e o maior tamanho pela dimensão da culaça da bigorna. Neste trabalho, as regiões menores tinham um diâmetro na ordem de 70 μm e as maiores da ordem de 1,5 mm . A energia dos pulsos era medidos em tempo real como descrito na seção 3.5 do terceiro capítulo.

O processamento com regiões focais pequenas favorecia a exploração, em uma mesma amostra, da dependência da formação da *espécie* C* em função de um parâmetro, como a energia e o número de pulsos do laser. A Figura 4.1 mostra uma das amostras de filme de carbono com a qual foram realizados diversos processamentos variando a energia dos pulsos do laser. Os processamentos foram feitos com

densidades de potência variando entre $0,12$ a $0,32 \text{ GW/cm}^{-2}$, com uma incerteza estimada de $0,01 \text{ GW/cm}^{-2}$. Na Figura 4.1, o processamento designado pelo número 3 resultou na formação da *espécie* C*.

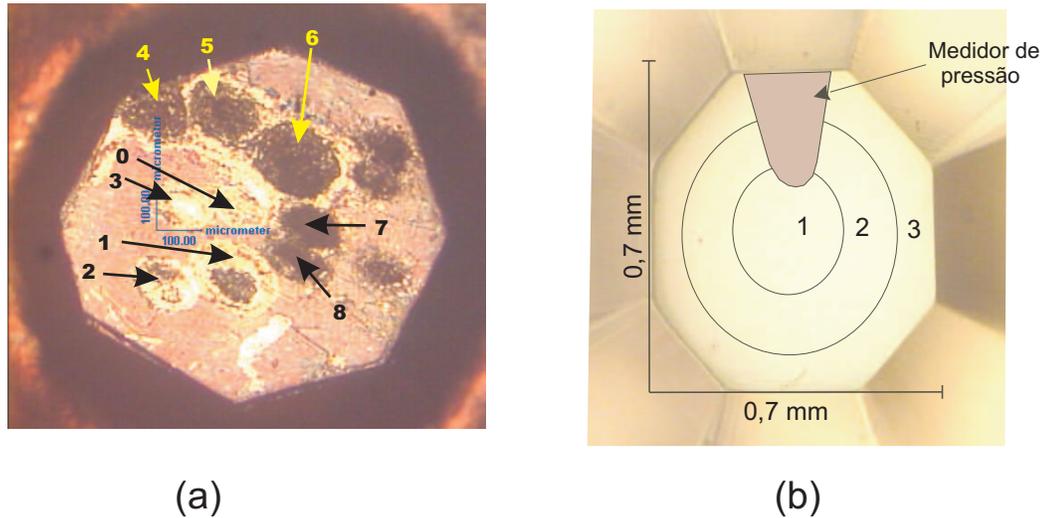


Fig. 4.1: (a) Microfotografia da região impressa pela bigorna de uma amostra de filme de carbono amorfo com diversos processamentos com laser indicados pela numeração de 0 a 8 e (b) desenho esquemático mostrando a variação de pressão sobre a superfície da culaça da bigorna quando submetida a pressão (1) 1,1 GPa, (2) 1,0 GPa, (3) 0,9 GPa).

Por meio do procedimento acima descrito e utilizando o SMT foi possível medir o espectro de emissão da amostra para cada pulso de laser e determinar a temperatura em que cada região processada era aquecida. A Figura 4.2 mostra as temperaturas determinadas pelo SMT em função da densidade de potência dos pulsos do laser.

As medidas de temperatura para o aquecimento de filmes finos de carbono amorfo sobre substrato de cobre confinados na SAC mostram um comportamento temperatura versus densidade de potência dos pulsos do laser aproximadamente linear. Por meio deste resultado foi possível estimar valores de temperaturas máxima a partir da energia dos pulsos do laser nos processamentos de filmes finos de carbono amorfo sobre substrato de cobre confinados na SAC, para os quais a temperatura não foi medida diretamente pelo SMT.

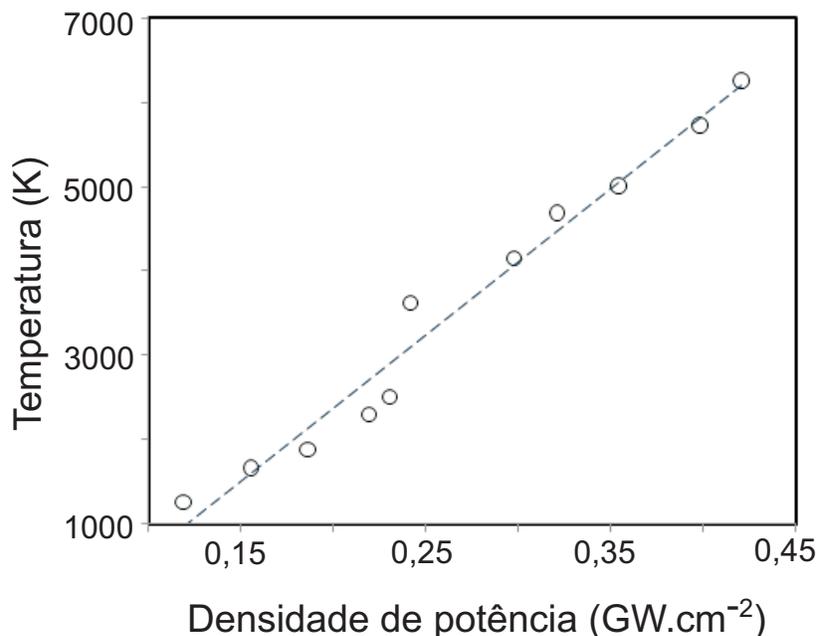


Fig. 4.2: Temperatura máxima em função da densidade de potência para amostras de filmes de carbono amorfo submetidas à pressão de $1,0 \pm 0,1$ GPa e processadas com pulsos de laser. A linha reta representa o ajuste linear aos dados experimentais.

4.2 PRESSÃO E TEMPERATURA DE FORMAÇÃO DA ESPÉCIE C*

Para determinação do intervalo de pressão e temperatura, na qual a *espécie* C* se forma, foram realizados diversos experimentos variando pressões e energia dos pulsos do laser. As amostras de filmes de carbono amorfo foram padronizadas, e o método utilizado para produzir a *espécie* C* obedeceu ao procedimento descrito na seção anterior. Para a focalização dos pulsos, foi usada uma lente com distância focal de 40 cm.

A identificação da formação da *espécie* C* foi realizada por espectroscopia Raman. Neste procedimento as amostras eram processadas e, em seguida, analisadas. Um conjunto de espectros Raman realizados em amostras, nas quais foram medidas pressões *in-situ*, são apresentados na Figura 4.3. O intervalo de pressão no qual se observou a formação da *espécie* C* foi de 0,6 GPa a 1,3 GPa, com uma incerteza

de 0,1 GPa. Uma hipótese para a não formação da *espécie* C* no limite inferior de pressões, em torno de 0,6 GPa, é que para pressões desta ordem e menores iniciasse uma perda significativa de hidrogênio da região de reação na amostra durante o processamento. O hidrogênio, para essas pressões se difunde para fora da região de reação não criando as condições necessárias para a formação de poliacetileno.

A determinação da pressão foi realizada conforme procedimento descrito na seção 3.4 do terceiro capítulo. Nas configurações de geometria confinada, pode haver um aumento da pressão devido a expansão dos gases durante o processo de aquecimento com laser, denominada de pressão dinâmica. No caso dos processamentos realizados para produzir a *espécie* C* as intensidades do laser não foram suficientes para produzir aumentos de pressão dinâmica significativos sobre a amostra. Deste modo, no presente trabalho foi feita a suposição de que a pressão durante o processamento é igual à pressão estática determinada antes dos processamentos com laser.

A Figura 4.4 mostra alguns espectros Raman de amostras de filmes de carbono, nos quais as temperaturas foram determinadas no SMT. Nesse procedimento, o intervalo de densidade de potência para a formação da espécie ficou em torno de $0,17 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $0,22 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$, o que corresponde a um intervalo de temperatura entre 1800 K a 2600 K.

Para determinar a temperatura e pressão de processamento, na qual a *espécie* C* se formava, foram realizados diversos processamentos em amostras padronizadas variando-se os parâmetros de pressão e a energia do laser.

A Figura 4.5 mostra um diagrama P x T, no qual são apresentados dezoito amostras de filmes de carbono amorfo processadas em diferentes pressões e temperaturas. Os círculos e triângulos representam os processamentos que resultaram na formação da *espécie* C*. Nos dados representados pelos triângulos e quadrados, as temperaturas foram determinadas no SMT e, nos círculos, a temperatura foi inferida usando a calibração obtida dos dados apresentados na Figura 4.2.

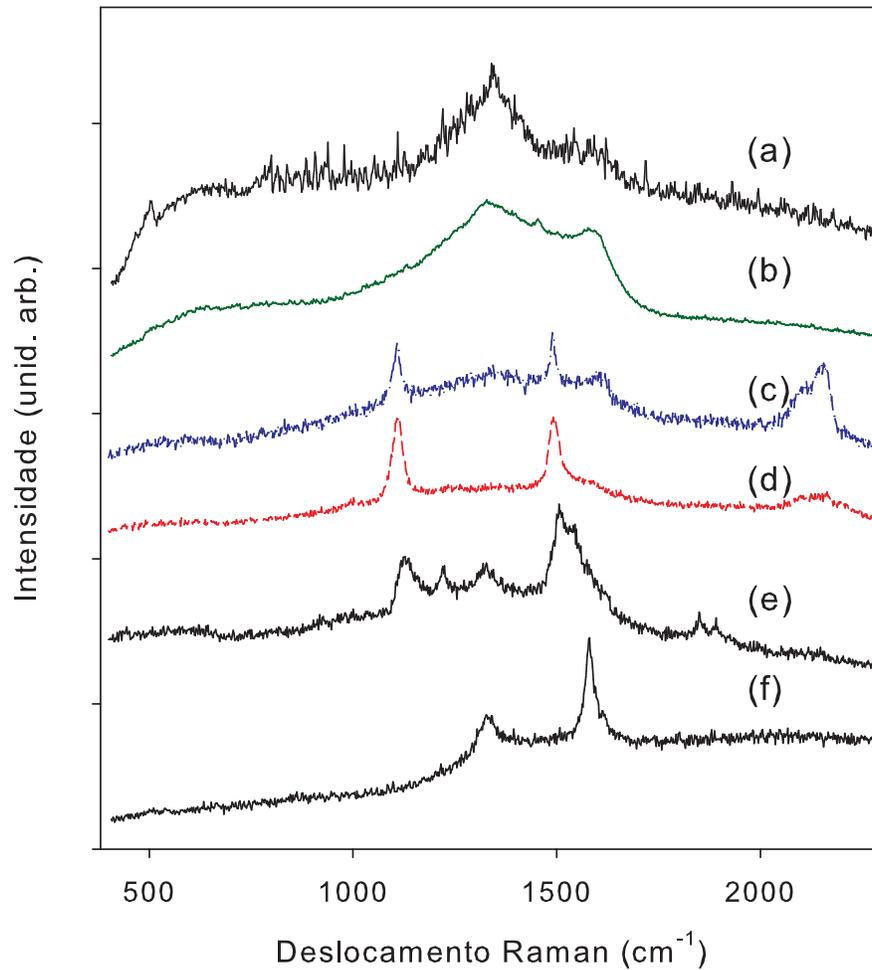


Fig. 4.3: Espectros Raman, medidos com laser de excitação em 633 nm, de amostras processadas com pulso de laser de densidade de energia de $0,21 \pm 0,06 \text{ GW/cm}^2$ para as pressões (a) $2,7 \pm 0,1 \text{ GPa}$, (b) $1,3 \pm 0,1 \text{ GPa}$, (c) $1,2 \pm 0,1 \text{ GPa}$, (d) $1,0 \pm 0,1 \text{ GPa}$, (e) $0,8 \pm 0,1 \text{ GPa}$ e (f) $0,6 \pm 0,1 \text{ GPa}$.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a formação e estabilidade da espécie C* devem ocorrer para temperaturas e pressões entre $0,6 \pm 0,1 \text{ GPa}$ a $1,1 \pm 0,1 \text{ GPa}$ e $1400 \pm 100 \text{ K}$ a $2600 \pm 100 \text{ K}$, respectivamente.

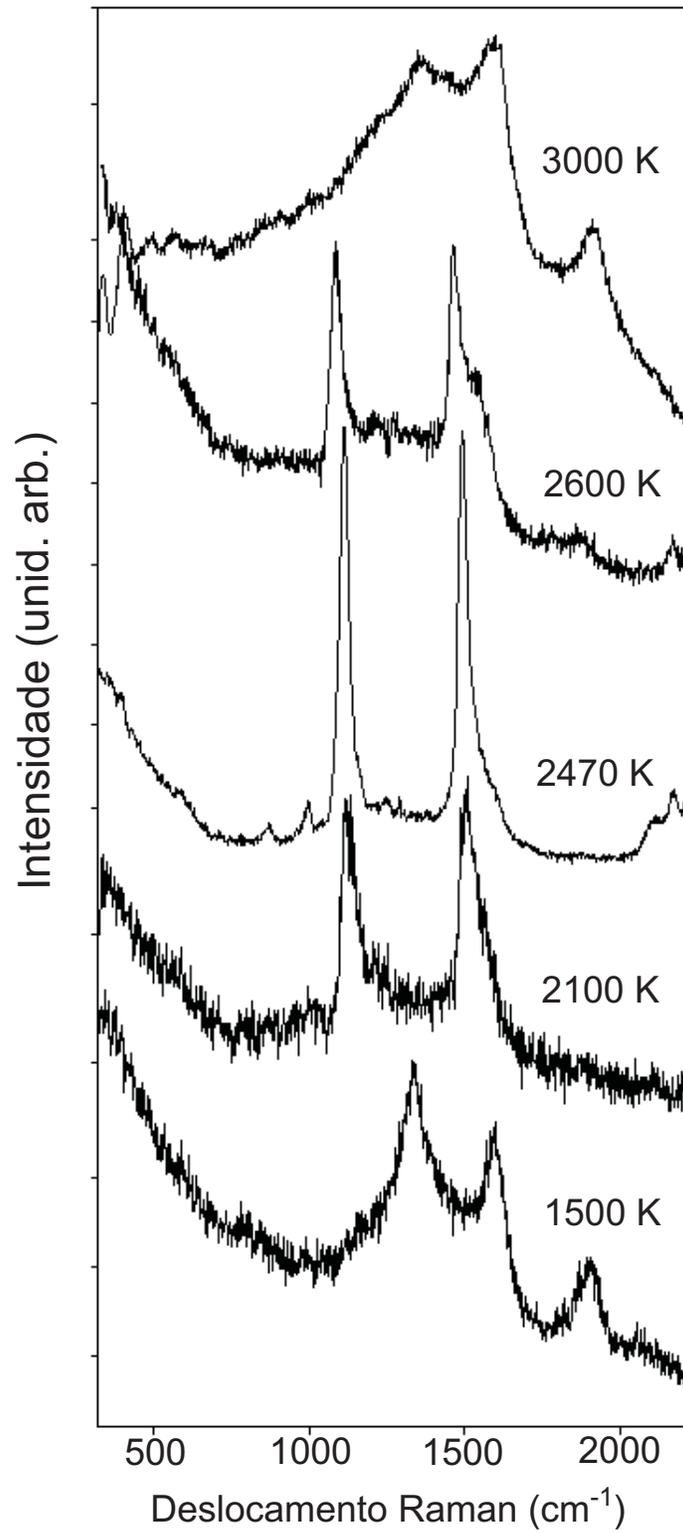


Fig. 4.4: Alguns espectros Raman das amostras nas quais houve a formação da espécie C*. A incerteza nos valores de temperatura é estimada em 100 K.

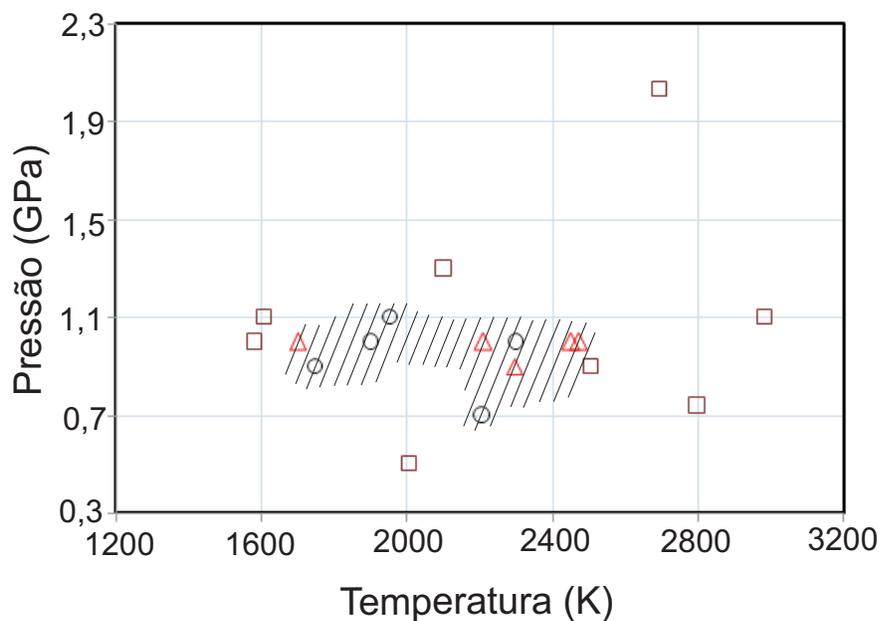


Fig. 4.5: Gráfico $P \times T$ mostrando as condições de processamento dos filmes de carbono amorfo. Os círculos e triângulos representam condições de pressão e temperatura que resultaram na formação da espécie C*, os quadrados não resultaram na formação da espécie C*. Os triângulos e os quadrados representam temperaturas que foram determinadas pelo SMT; os círculos representam temperaturas que foram inferidas a partir da Figura 4.2. A região hachurada mostra uma estimativa para o intervalo de pressão e temperatura para a formação da espécie C*.

4.3 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA

A técnica de microscopia óptica e eletrônica de varredura foram utilizadas para investigar peculiaridades da microestrutura associada a *espécie* C*. As análises por microscopia óptica e eletrônica de varredura mostraram que nas regiões onde a *espécie* C* era identificada, a microestrutura apresentava formas semelhantes a pequenos grãos, com tamanhos da ordem de alguns μm a dezenas de μm , e forma de fibras que podiam atingir tamanhos da ordem de 50 μm . As estruturas com formas de fibras, em muitos casos, estavam unidas ao longo de sua extensão formando um conjunto de estruturas com esta microestrutura.

As imagens de microscopia óptica representam apenas um indicativo da presença da *espécie* C*; sua comprovação é verificada por espectroscopia Raman. A *espécie* C* produzidas pelo procedimento padrão se degrada com a incidência do laser de excitação Raman. A Figura 4.6 mostra a evolução do espectro Raman da *espécie* C*, em função do tempo de exposição ao laser de excitação Raman.

A Figura 4.7 mostra uma microfotografia de uma região sobre a gaxeta de cobre, na qual há a presença da *espécie* C*. Nos locais apontados na figura, foi observada a presença da *espécie* C*, de modo que o aspecto da microestrutura nestas regiões apresentam as formas de grãos e fibras. A Figura 4.8 mostra outra microfotografia de um conjunto de fibras aglomeradas. As medidas por espectroscopia Raman realizadas nesses locais mostraram a presença da *espécie* C*.

A Figura 4.9 mostra uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, na qual está indicada a posição onde foi detectada a presença da *espécie* C*. A Figura 4.10 mostra uma imagem obtida por MEV, com ampliação de 20.000 vezes.

As imagens obtidas por MEV com elétrons primários nos locais onde há a formação da *espécie* C* mostram um menor contraste, estas área apresentaram características semelhantes a das imagens ópticas, com uma microestrutura filamen-

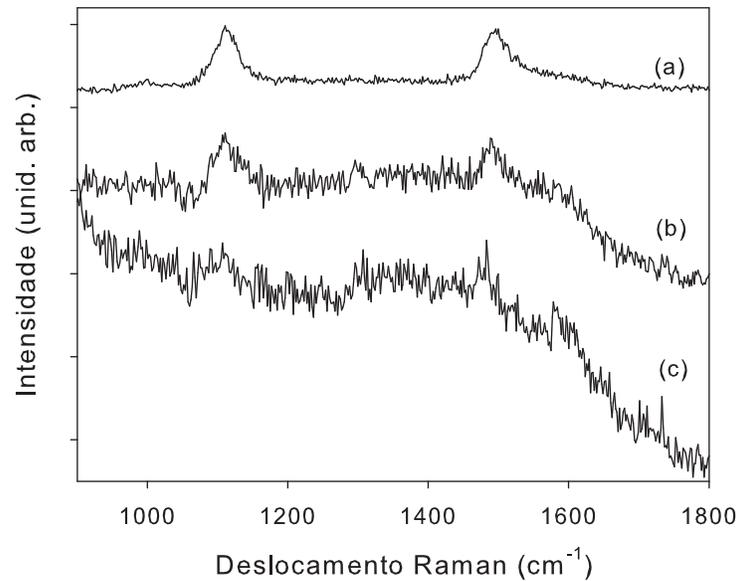


Fig. 4.6: Espectros Raman da espécie C^* em função do tempo de exposição ao feixe de excitação Raman, em 632,8 nm: (a) 1 s de exposição; (b) 230 s de exposição e (c) 1100 s de exposição.

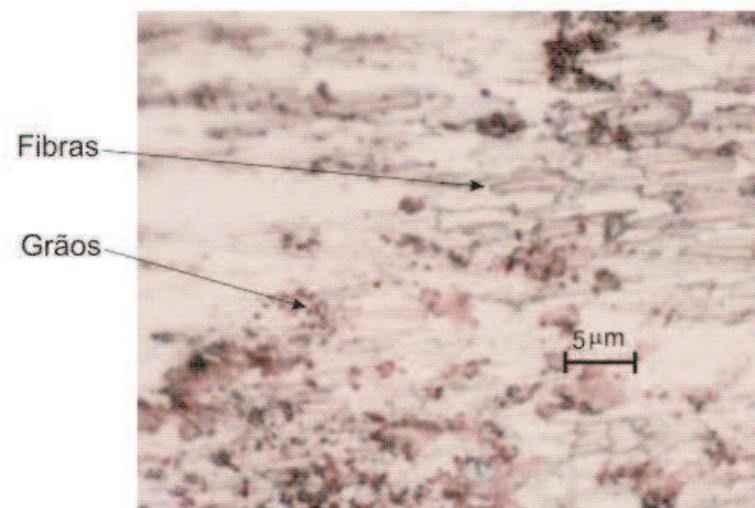


Fig. 4.7: Microfotografia óptica de uma região de uma amostra processada, indicando as regiões, nas quais há a presença da espécie.

tar. Uma conclusão é que nas regiões onde há a formação da espécie C^* existe uma concentração de elementos mais pesados, os quais parecem perfilar como vizinhas da espécie C^* .

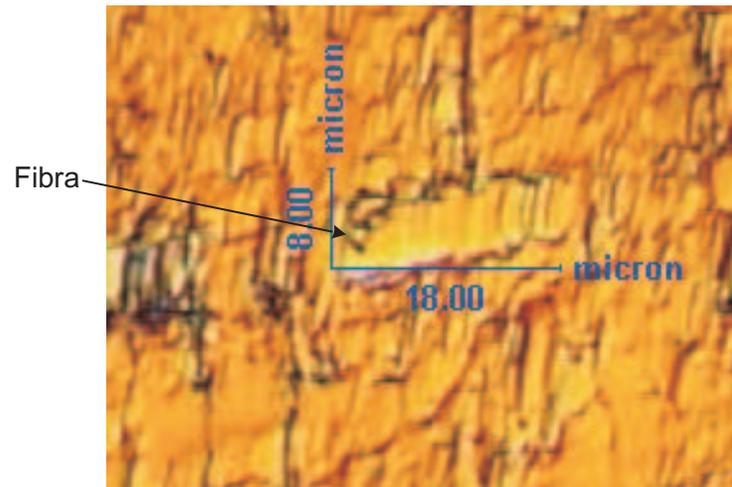


Fig. 4.8: Microfotografia de uma região de uma amostra processada indicando a presença de fibras aglomeradas lateralmente ao longo de sua extensão, nos quais foi identificada a presença da espécie.

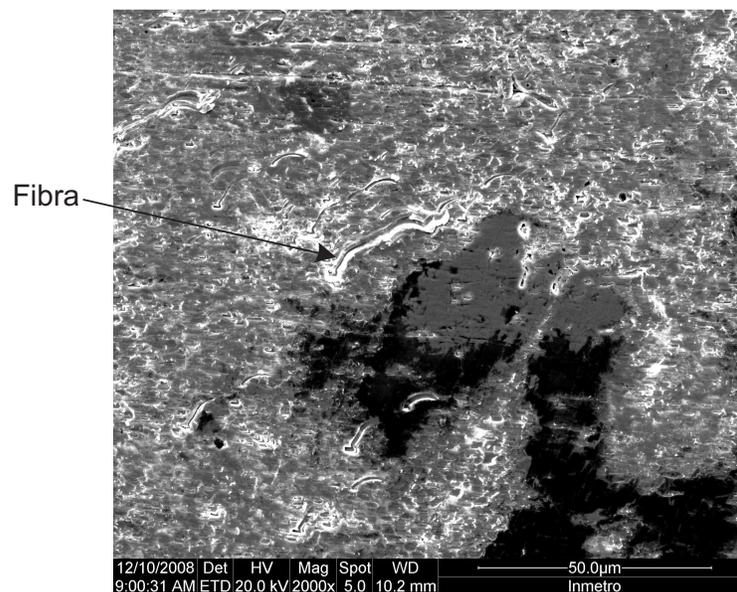


Fig. 4.9: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura. Na figura está indicado o local, no qual foi identificada a presença da espécie C*.

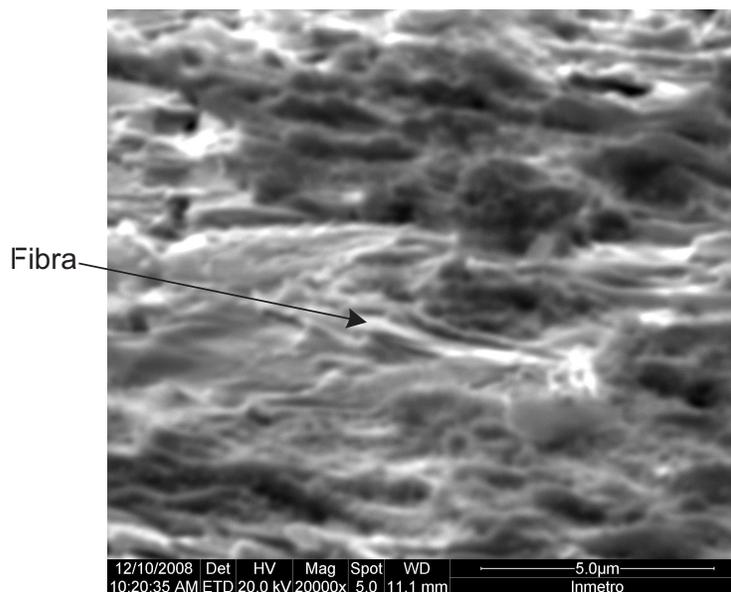


Fig. 4.10: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários. Na figura está indicado o local, no qual foi identificada a presença da espécie C^* .

4.4 ANÁLISE POR EBSD E EDS

Para identificar a composição química e o tipo de estrutura presente nas regiões onde a espécie C^* se formava, foram realizadas análises por EDS e EBSD.

As análises realizadas por EBSD mostraram que, nas regiões onde as espécies C^* aparecem, havia a presença de uma estrutura cristalina; devido às suas pequenas dimensões, os padrões de Kikuchi não apresentaram resolução suficiente para determinar, com precisão, seu parâmetro de rede. É possível afirmar que, na região em que foram observadas a espécie C^* , há a presença de uma estrutura cúbica com parâmetro de rede estimado em 0,46 nm. A Figura 4.11 mostra uma imagem por MEV indicando as posições sobre a amostra, marcadas por pontos nos quais foram medidos os padrões. A Figura 4.12 mostra um padrão, no qual foi determinado o tipo de estrutura cristalina e o parâmetro de rede dessa estrutura.

Em medidas realizadas sobre o filme de carbono amorfo e sobre o substrato de cobre, nos locais onde não foi detectada a presença das espécie C^* , não foram detectados esses padrões. O programa utilizado para a análise dos dados medidos

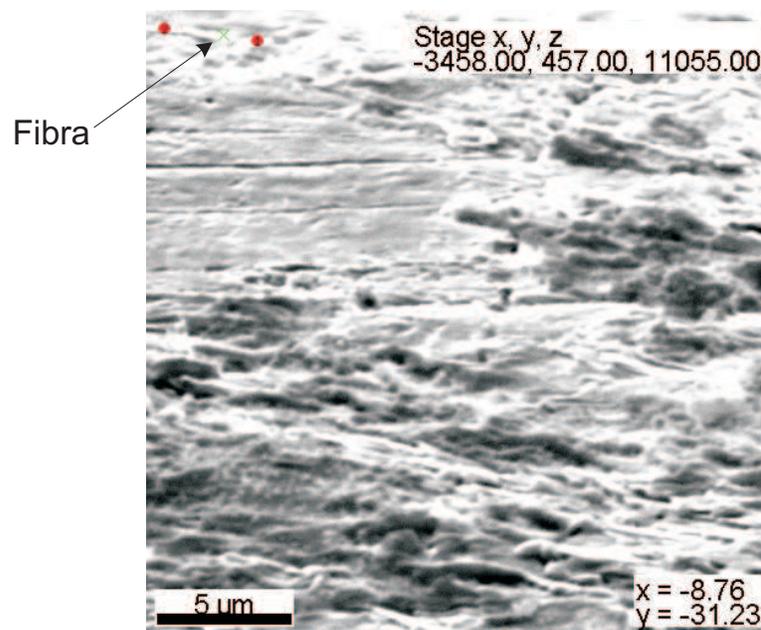


Fig. 4.11: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura: os pontos vermelhos no canto esquerdo superior mostram os locais onde foram obtidos os padrões medidos por EBSD mostrados na Figura 4.12.

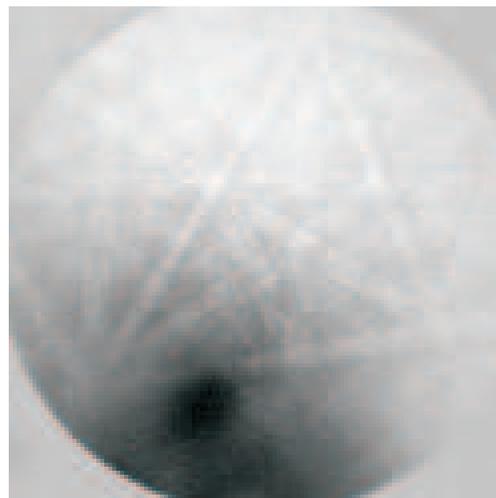


Fig. 4.12: Imagem mostrando um padrão de Kikuchi obtido em uma amostra, na qual foi observada a formação da espécie C^* .

por EBSD determinou uma estrutura cúbica. A estrutura com rede cristalina desse tipo mais provável nas amostras é o óxido cuproso (Cu_2O).

Análises realizadas por EDS mostraram que, nas regiões onde a *espécie* C* se forma, há concentrações de cobre, carbono, oxigênio e alumínio. Um valor médio das concentrações desses elementos, determinado por essa técnica, em percentuais atômicos, é de 20% de alumínio, 18% de carbono, 20% de oxigênio e 40% de cobre. A Figura 4.13 mostra uma das imagens obtida por MEV, indicando alguns dos locais onde foi detectada a *espécie* C*, e que foram realizadas análises por EDS.

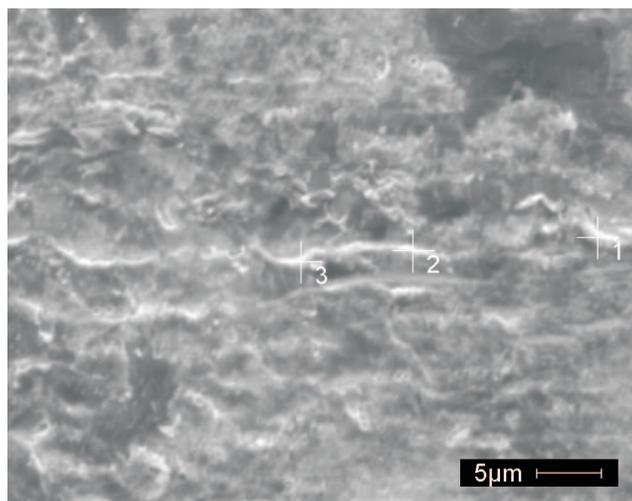


Fig. 4.13: Imagem por microscopia eletrônica mostrando posições sobre uma amostra onde há a presença da *espécie* C*. As marcações 1, 2 e 3 são posições, nas quais foram realizadas análises quantitativas da composição química por EDS.

A Tabela 4.1 apresenta as concentrações dos elementos detectados, determinados pelo do programa Genesis Spectrum 4.61. Na tabela 4.1 são apresentadas as concentrações dos elementos determinadas nas análises por EDS e suas respectivas posições relacionadas na Figura 4.13.

A Figura 4.14 mostra alguns locais nas vizinhanças de uma região onde a *espécie* C* foi observada e que foram feitas análises por EDS. As concentrações dos elementos presentes nesses locais são apresentadas na Tabela 4.2. Nessa tabela, também são apresentados os resultados obtidos das análises realizadas sobre a composição química da superfície do filme de carbono amorfo, não processado, e do substrato de cobre.

As análises por EDS mostraram que os elementos presentes nas regiões, nas

Tabela 4.1: Elementos químicos e seus respectivos percentuais atômicos, presentes nas posições indicadas na Figura 4.13 medidas por EDS.

Elementos	posição 1	posição 2	posição 3
Carbono	17,67	18,18	17,99
Oxigênio	25,34	12,66	22,66
Cobre	35,60	59,09	39,79
Alumínio	21,39	10,06	19,56

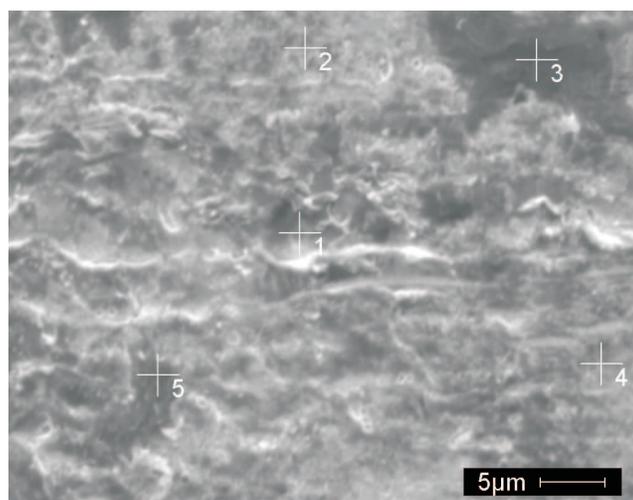


Fig. 4.14: Imagem por microscopia eletrônica mostrando posições, nas vizinhanças de uma região onde foi detectada a presença espécie C^* , nas quais foram realizadas análises quantitativas da composição química por EDS. A proporção percentual, em número de átomos, dos elementos químicos presentes nas posições numeradas está relacionada na Tabela 4.2.

quais foram identificadas a presença da espécie C^* são, principalmente, carbono, cobre, oxigênio e, em alguns casos, o alumínio. O carbono e o cobre são os elementos presentes no precursor, filme de carbono amorfo, e no substrato de cobre. O alumínio é proveniente da bigorna de safira (Al_2O_3) que durante o processamento, em algumas situações, tem parte de sua estrutura arrancada e acabam se misturando ao gás denso e quente gerado pelo aquecimento devido ao pulso de laser na interface bigorna-filme de carbono. As análises por EBSD mostraram a presença de padrões,

Tabela 4.2: Elementos químicos e seus respectivos percentuais atômicos, presentes nas posições indicadas na Figura 4.14 medidas por EDS.

Elementos	Pos. 1	Pos. 2	Pos 3	Pos. 4	Pos. 5	Filme	Gaxeta
Carbono	7,31	16,56	6,64	27,36	5,21	55,51	4,33
Oxigênio	19,75	15,23	3,16	9,65	3,96	3,56	2,65
Cobre	55,75	55,05	87,09	54,45	88,91	40,92	92,70
Alumínio	17,19	13,16	3,10	8,54	1,92	#	#

particularmente, nas áreas onde foram observadas a *espécie* C^* e quantidades consideráveis de oxigênio, estes padrões apresentam uma maior probabilidade de estarem associado a formação de Cu_2O . A presença do oxigênio para a formação destes óxidos pode ser proveniente da decomposição de moléculas de água que, supostamente, estão presentes nas camadas superficiais do substrato de cobre.

4.5 ANÁLISE POR XPS

As análises XPS foram realizadas na Divisão de Metrologia de Materiais do Inmetro (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia) por Manoel José Mendes Pires.

A calibração da escala de energia foi feita pelo pico do cobre Cu_{2p} , já que o cobre metálico está presente em todas as amostras analisadas. Os ajustes dos espectros foram feitos subtraindo-se um sinal de fundo do tipo Shirley na região dos picos, e uma função pseudo-Voigt com 30% de peso a contribuição lorentziana foi usado no ajuste dos picos. Desses ajustes resultou que a distância média entre os picos do Cu $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ foi de 19,85 eV, com desvio padrão de 0,05 eV e larguras a meia-altura de 2,30 e 2,49 eV com desvios de 0,14 e 0,21. Estes resultados exibem uma concordância muito boa com o padrão do cobre metálico.

Foram analisadas quatro amostras, nas regiões processadas, fora da região

processada e no filme de carbono (fora da região impressa pela bigorna). O sinal foi otimizado para um foco de 0,63 mm, para se obter uma melhor razão sinal/ruído. Esse tamanho de foco é muito maior que as regiões onde se forma a espécie C^* , que são da ordem de 1 a 50 μm .

A Figura 4.15 mostra o espectro amplo obtido com o filme de DLC, em uma região não processada. A Tabela 4.3 mostra os principais elementos identificados e seus percentuais. A área correspondente a cada sinal é multiplicada pelo fator de sensibilidade específico no cálculo das quantidades relativas. É possível observar, na Figura 4.15, outros pequenos picos relativos a elementos que estão presentes nas amostras. Esses elementos foram identificados como nitrogênio, cálcio e fósforo, e são provenientes de contaminação no preparo do cobre utilizado como substrato.

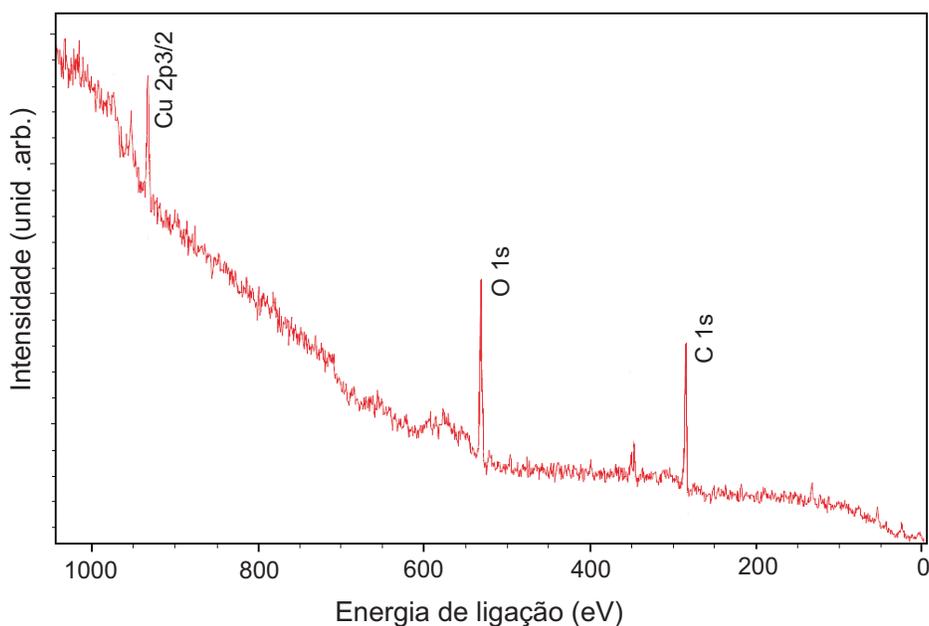


Fig. 4.15: Espectro XPS amplo realizado sobre uma amostra de filme de DLC usado para produzir a espécie C^* .

As análises comparativas entre os espectros na região processada e fora dela mostram que os picos do cobre e do oxigênio não apresentaram diferenças significativas, mas nos espectros do C_{1s} foram detectadas algumas diferenças. Para realizar a comparação, os espectros XPS foram normalizados pela área do pico C_{1s} . A Figura

Tabela 4.3: Medidas por XPS dos principais elementos presentes nas amostras utilizadas para produzir a *espécie C**.

Nome	Posição (eV)	FWHM	Área	Atômico (%)
O 1s	531,4	2,56	1856,3	26,56
C 1s	284,3	2,15	1395,8	58,51
Cu $3p_{3/2}$	932,5	2,52	1204,6	3,02

4.16 mostra dois espectros sobrepostos; a linha contínua foi medida em uma região fora do processamento e a linha tracejada na região processada.

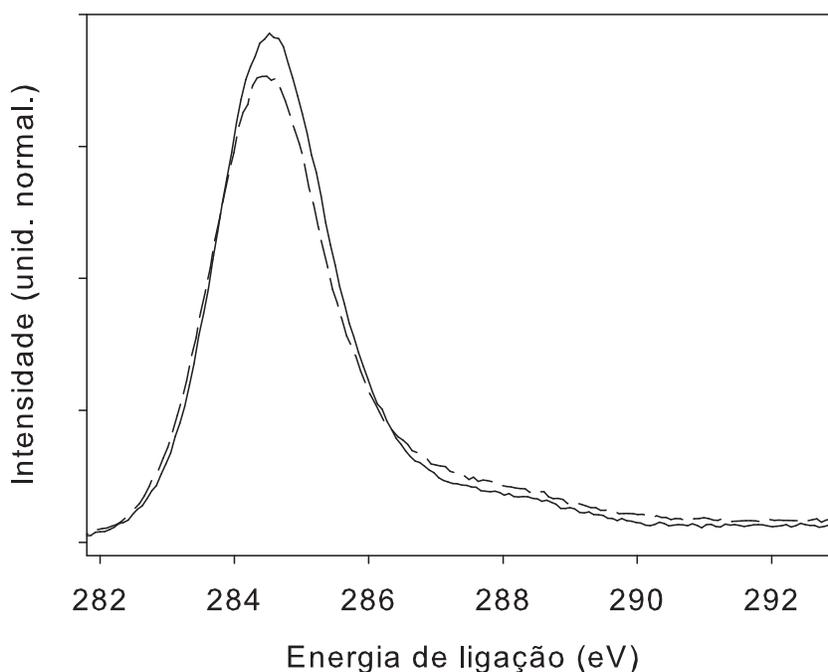


Fig. 4.16: Comparação entre os espectro XPS na região C_{1s} realizados na região processada, (linha contínua) e fora da região processada (linha tracejada)

A Figura 4.17 mostra a razão entre os espectros XPS medidos na região processada e fora da região processada. A tabela 4.4 mostra algumas energias de ligação entre carbono-carbono, carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio. Esse resultado

mostra que, nas regiões processadas por laser, há uma intensificação das ligações com energias em torno de 285 eV. Esse resultado indica um aumento de ligações carbono-carbono (sp^2 e sp^3).

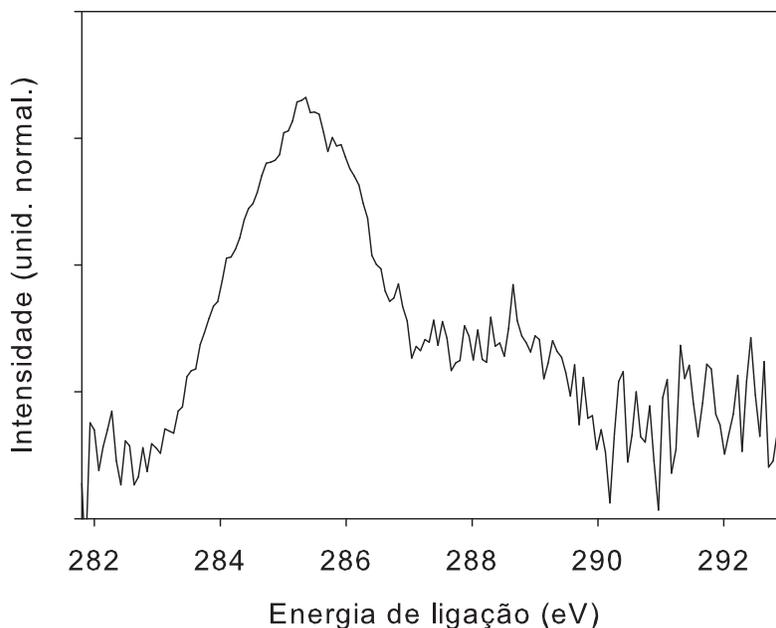


Fig. 4.17: Razão entre os espectros XPS da região processada e fora da região processada.

Na Figura 4.18 é mostrada uma comparação entre o espectro XPS de uma amostra processada e de um espectro XPS obtido da literatura, no qual o poliacetileno foi dopado com sódio [108]. Para essa comparação os espectros XPS foram normalizados pela área do pico C_{1s} . Nesta comparação é possível observar uma boa concordância entre os espectros. A diferença na região para energias da ordem de 290 eV, entre os espectros XPS do poliacetileno e da amostra ¹ são devido à presença de sódio da cadeia do poliacetileno, procedimento muito utilizado para intensificar as propriedades elétricas deste polímero [108].

¹Nas medidas XPS as regiões analisadas pelo feixe de raio X eram da ordem de décimos de milímetros, muito maiores que o tamanho estimado para a espécie C^* . Desta forma, o que está sendo apresentado nas medidas XPS são uma média da região analisada da amostra e não especificamente da espécie C^* .

Tabela 4.4: Energias de ligação entre carbono-carbono, carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio [127].

Ligação	Energia (eV)
C=C (sp_2)	284,4
C-C (sp_3)	285,9
C-H	285,2
C-O-C	286,7
C-O	287,0
C=O	288,7

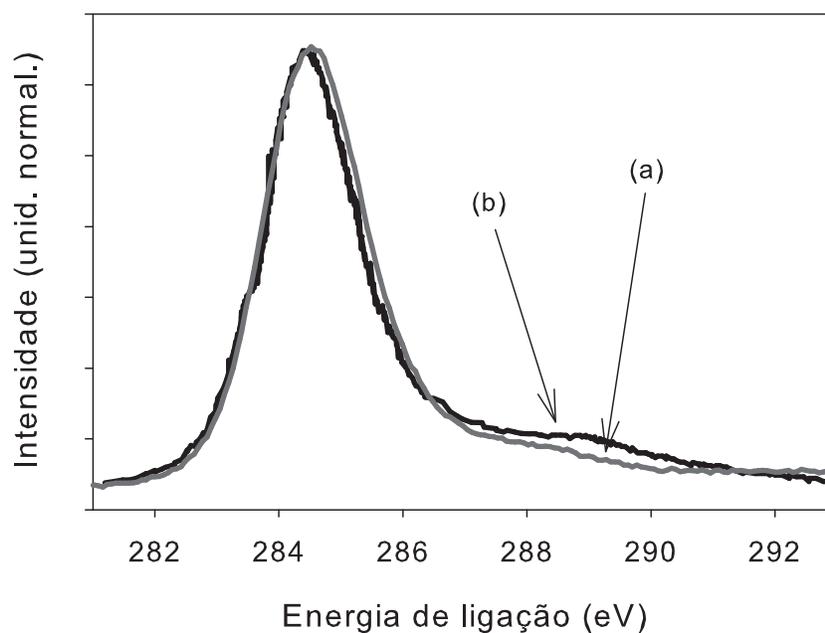


Fig. 4.18: Comparação entre os espectros XPS: (a) de uma amostra processada; (b) do poliacetileno adaptado de [108].

Nas análises XPS não é possível a identificação precisa de ligações específicas entre elementos, como por exemplo: entre o carbono e oxigênio. O ajuste com mais de três curvas para espectros XPS de um elemento em particular não trazem informações confiáveis sobre as ligações presentes na amostra. Além desse fato, para uma dada

energia existem diversas possibilidades de ligações entre o carbono e outros elementos, como o caso do carbono e nitrogênio que apresenta energia de ligação da ordem de 285,5 eV, que é da ordem da ligação C-C do tipo sp^3 . No entanto, as análises XPS, juntamente com os resultados das análises EDS, mostram a presença, além do cobre e carbono, de quantidades significativas de oxigênio nas regiões onde a *espécie* C* era identificada. Outra informação que foi possível inferir das análises XPS é que, nas regiões onde a *espécie* C* era observada, há um aumento de hibridizações sp^3 em relação a sp^2 . A região do C_{1s} , por apresentar um pico largo, indica que há contribuições de vários compostos, particularmente oxigênio adsorvido, que são devido a interações da amostra com a atmosfera ambiente.

4.6 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

A identificação da *espécie* C* foi feita por espectroscopia Raman. O espectro Raman da *espécie* C* é bem-característico e apresenta dois picos intensos em 1110(2) cm^{-1} e 1498(2) cm^{-1} , quando excitado por laser em 632,8 nm (1,93 eV).

Uma análise por meio do espectro Raman da *espécie* C* foi realizada a fim de verificar a presença de modos referentes às ligações CH. A Tabela 2.2, seção 2.8 no segundo capítulo, mostra que o modo Raman para o estiramento da ligação CH, com assinatura ν_1 , apresenta energias em torno de 3000 cm^{-1} .

Uma análise comparativa entre o espectro Raman da *espécie* C* com o espectro Raman do poliacetileno mostrou a presença do modo Raman ν_1 na *espécie* C*. A Figura 4.19 mostra os espectros Raman excitados por laser em 632,8 nm, da *espécie* C* e de uma amostra de poliacetileno na região entre 400 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} . Nos espectros da Figura 4.19, é possível observar a grande semelhança entre os dois espectros. A Figura 4.20 mostra uma ampliação da região entre 1900 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} dos espectros Raman da *espécie* C* e do poliacetileno, no qual é possível observar a presença do modo ν_1 , relativo à ligação CH. Nesses espectros também aparecem os harmônicos do modo ν_4 e ν_2 e a superposição desses modos, $\nu_2 + \nu_4$. Na Figura 4.20 estão indicadas a presença do modo ν_1 no *trans*-PA e na *espécie* C*. Na Tabela 4.5 são apresentados os valores dos deslocamentos Raman para o modo $2\nu_2$ e para o modo ν_1 para o *trans*-PA e para a *espécie* C*.

Tabela 4.5: Valores de deslocamento Raman dos modos $2\nu_2$ e para o modo ν_1 do *trans*-PA e da *espécie* C* obtidos de ajustes por curvas gaussianas.

Modo Raman	Filme de <i>trans</i> -PA (cm^{-1})	<i>trans</i> -PA (cm^{-1}) [101]	<i>Espécie</i> C* (cm^{-1})
$2\nu_2$	2952,0	2950	2945,4
ν_1	3001,7	2980	2988,5

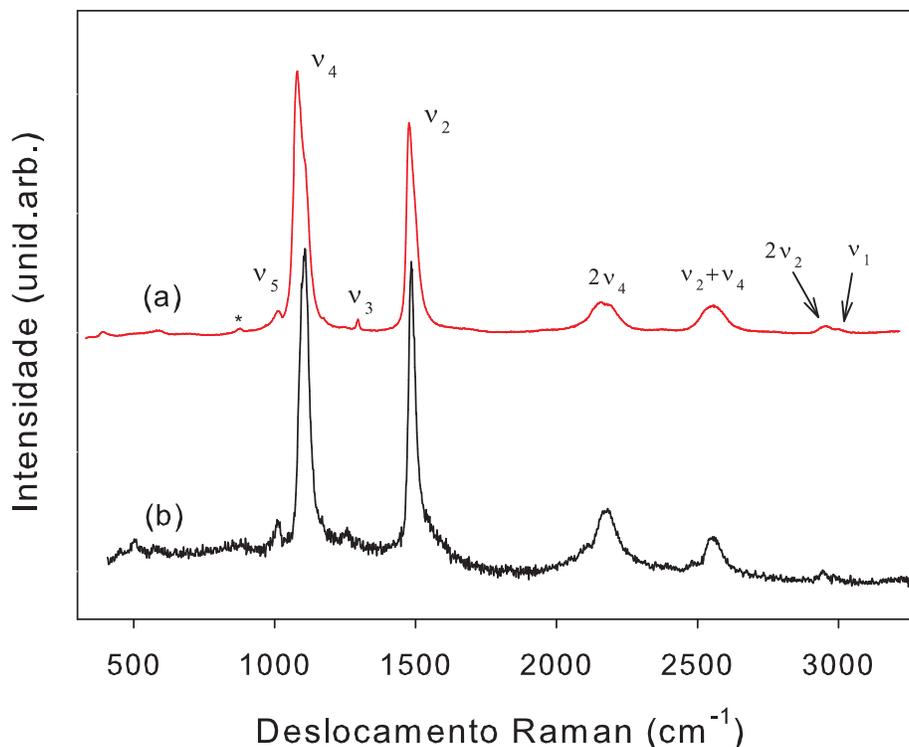


Fig. 4.19: Espectros Raman: (a) do *trans*-PA indicando as assinaturas dos modos Raman ativos amostra medida no LAPMA; (b) da espécie C^* . O asterisco no espectro (a) em 900 e em 1270 cm^{-1} indica um modo da forma *cis*-PA.

Outro indicativo de que a espécie C^* é uma cadeia poliacetilênica pode ser verificada pela dependência entre as energias Raman dos picos ν_2 e ν_4 , em função da energia de excitação. Como mostra a Figura 2.22, na seção 2.8 no segundo capítulo, a dispersão Raman desses picos depende da energia de excitação e do número de carbonos presentes na cadeia. Neste trabalho, os espectros Raman da espécie foram medidos com duas energias de excitação Raman, em 1,96 eV e 2,41 eV, que correspondem aos comprimentos de onda em 632,8 nm e 514,5 nm.

A energia Raman dos picos ν_2 e ν_4 foi obtida por meio do ajuste de gaussianas. A posição, a intensidade dos picos e a largura a meia-altura foram determinadas para quatorze espectros Raman medidos com laser de excitação em 632,8 nm e dezoito espectros medidos com laser de excitação em 514,0 nm. Os valores médios

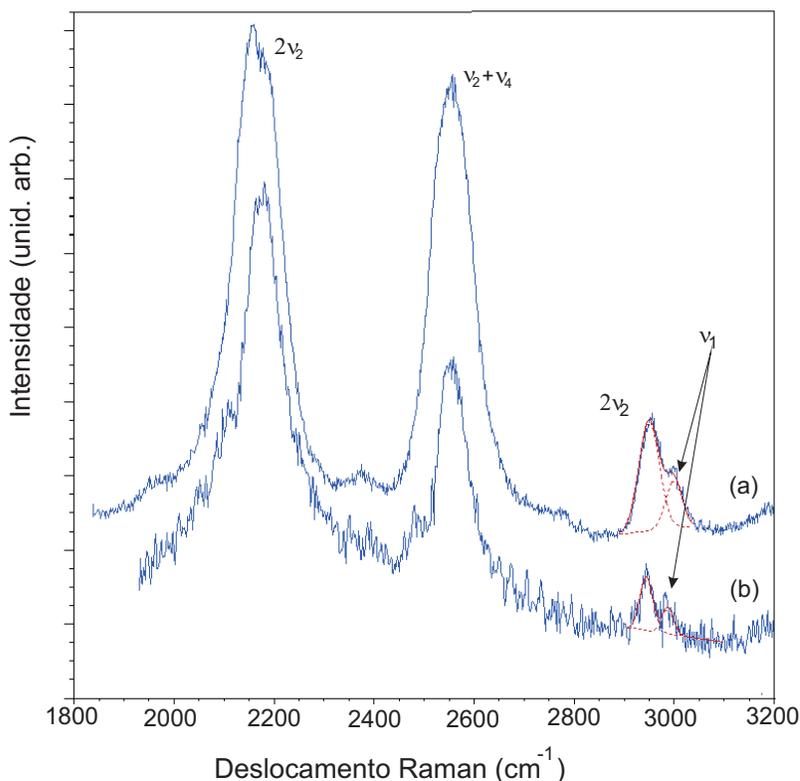


Fig. 4.20: Detalhe da região do espectro Raman entre 1900 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} , no qual aparecem a segunda ordem dos modos Raman ν_4 e ν_2 , suas superposições e o modo de estiramento da ligação CH (ν_1): (a) do *trans*-PA; (b) da espécie C^* . No espectro (a) estão indicadas as assinaturas dos modos Raman, salientando o modo ν_1 presente no espectro (b) da espécie C^* .

obtidos e os deslocamentos Raman, a largura á meia-altura (FWHM) e a razão entre as intensidades dos modos ν_2 e ν_4 , ($I(\nu_2)/I(\nu_4)$) são apresentados na Tabela 4.6. A Figura 4.21 mostra dois espectros Raman, um excitado em $632,8\text{ nm}$ e outro, em 514 nm . Na figura, é possível observar o deslocamento dos picos ν_2 e ν_4 e um visível alargamento da linha ν_4 , comportamento também observado no poliacetileno.

A Figura 4.22 identifica o comportamento, a dispersão das energias Raman dos picos ν_2 e ν_4 , em função da energia de excitação, da espécie C^* frente aos dados obtidos da literatura para o *trans*-PA. É evidente que a espécie C^* apresenta o comportamento de uma cadeia poliênica com um número de carbono finito.

O alargamento das linhas ν_2 e ν_4 foi observado e medido pela razão entre as larguras a meia-altura para uma mesma amostra. As larguras a meia-altura para as

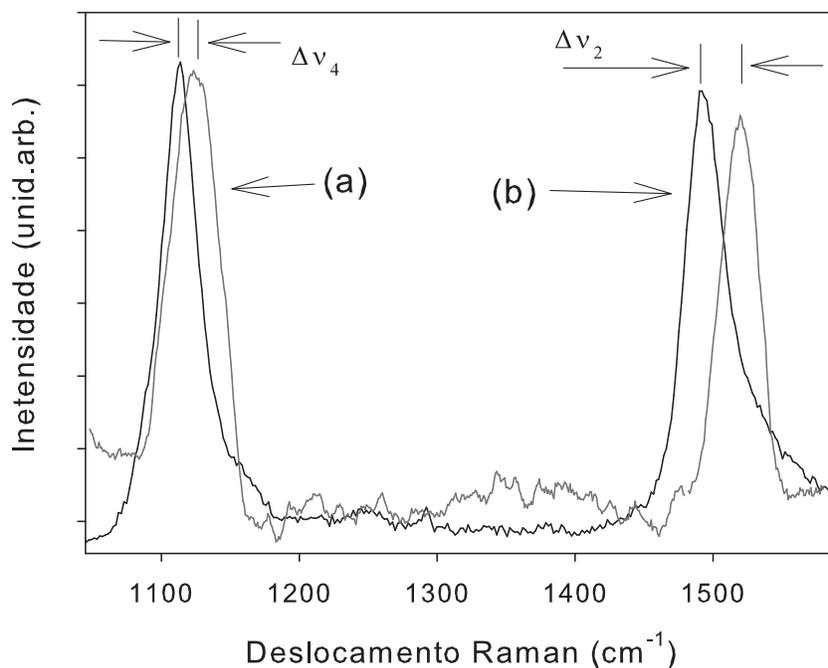


Fig. 4.21: Espectro Raman mostrando os modos Raman ν_2 e ν_4 excitados em: (a) 2,41 eV (514 nm); (b) em 1,96 eV (632,8 nm). Os deslocamentos determinados foram de $\Delta\nu_2 = 23 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta\nu_4 = 14 \text{ cm}^{-1}$.

Tabela 4.6: Valores de deslocamento Raman, da razão entre as intensidades e a largura a meia-altura dos modos ν_2 e ν_1 determinados para a espécie C^* .

Energia de excitação Raman	1,96 eV (632,8 nm)		2,41 eV (514 nm)	
Modo Raman (assinatura)	ν_4	ν_2	ν_4	ν_2
Posição Raman (cm^{-1})	1111(2)	1498(1)	1122(2)	1508(2)
Largura a meia-altura (cm^{-1})	25,4	35,9	40,0	51,2
$I(\nu_2)/I(\nu_4)$	0,8(2)		1,1(2)	
$I(\nu_2)/I(\nu_4)$ [98]	0,8		1,1	

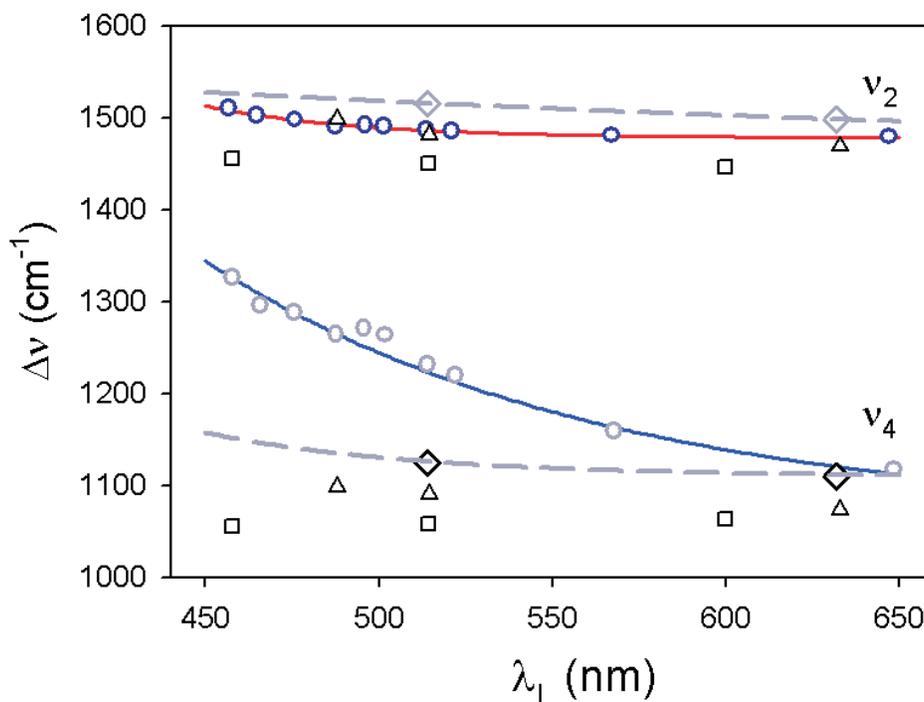


Fig. 4.22: Deslocamento Raman dos modos ν_4 e ν_2 em função da energia de excitação Raman. Os losângos mostram os dados determinados neste trabalho; os círculos foram obtidos de [103]; os triângulos de [104]; os quadrados de [101], e a linha contínua obtida de uma aproximação teórica [98].

linhas ν_2 e ν_4 , para uma energia de excitação de 1,96 eV, comparada com as larguras a meia-altura das mesmas linhas obtidas com a energia de 2,41 eV, apresentam um decréscimo.

Um dos fortes indicativos de que a espécie C^* é poliacetileno está na análise da dispersão da razão entre as intensidades dos modos ν_2 e ν_4 , decrita na Tabela 4.6 como $I(\nu_2)/I(\nu_4)$. Confrontando os resultados deste trabalho com os da literatura para o poliacetileno, como mostrado na Figura 4.23, os valores apresentam uma boa concordância.

As análises dos espectros Raman da espécie C^* , que incluíram a identificação do modo Raman relativo ao estiramento da ligação CH; deslocamento, alargamento, dispersão dos modos ν_2 e ν_4 e dispersão da razão entre as intensidades dos modos ν_2 e ν_4 , mostraram uma boa compatibilidade com o poliacetileno. Tais características

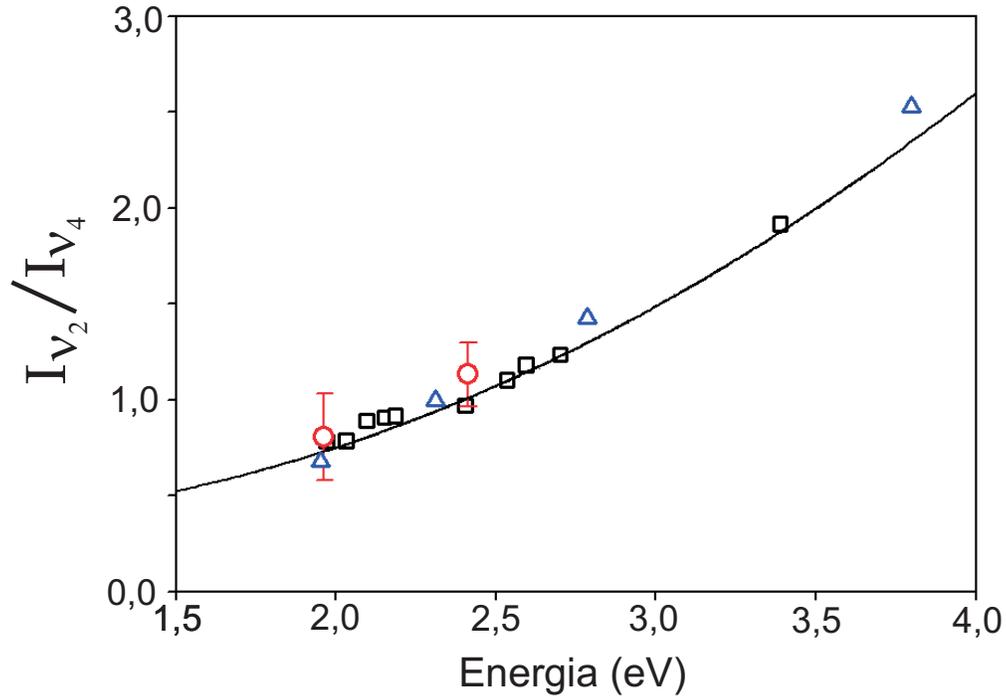


Fig. 4.23: Razão $I(\nu_2)/I(\nu_4)$ em função da energia de excitação Raman. A linha contínua mostra uma aproximação teórica para cadeias poliacetilênicas infinitas. A representação teórica e os dados representados pelos quadrados foram adaptado de [98]; os triângulos de [82], e os círculos foram obtidos neste trabalho.

são um forte indicativo de que a espécie C^* é, de fato, poliacetileno.

A Figura 4.22 mostra que os resultados deste trabalho, de dispersão Raman dos modos ν_2 e ν_4 em função da energia de excitação λ_L , apresentam uma maior linearidade se comparados aos resultado de outro autores. Contudo, a dispersão do deslocamento Raman destes modos depende não só do tamanho da cadeia como também de impurezas ou elementos intersticiais que podem estar presentes na estrutura poliacetilênica [98]. Apesar da identificação positiva da espécie C^* como sendo poliacetileno, uma estimativa do tamanho da cadeia produzida por meio do processamento com pulsos laser, utilizando-se as equações 2.2 e 2.1 na seção 2.8 no segundo capítulo, pode não dar um resultado real. Provavelmente está se produzindo uma mistura de poliacetilenos com cadeias de tamanhos variados.

4.7 INFLUÊNCIA DA UMIDADE NA FORMAÇÃO DA ESPÉCIE C*

As evidências obtidas das análises apresentadas na seção anterior, apontam a *espécie* C* como sendo *trans*-PA. O problema, então, seria explicar a origem do hidrogênio e sua formação tendo em vista que estudos anteriores, realizados por Lenz *et al.* [5], não conseguiram identificar nas amostras uma possível fonte de hidrogênio para que o poliacetileno pudesse se formar. Nesta seção é apresentado um estudo, no qual procurou-se investigar e identificar a fonte de hidrogênio que dá origem a esta espécie.

Como as amostras e a culaça da bigorna de safira da câmara SAC ficavam expostas ao meio ambiente durante sua manipulação antes da câmara ser selada, existia uma possível contaminação das superfícies desses dois materiais com umidade ou com outros compostos presentes no ar. Neste trabalho explorou-se a possibilidade da presença de umidade adsorvida nas superfícies da gaxeta de cobre ou da bigorna de safira. Estudos mostram que a adsorção de água nas camadas superficiais do cobre ocorre muito rapidamente [128–130].

Inicialmente foram realizados dois experimentos para determinar se a umidade era um fator determinante para a formação da *espécie* C*. No primeiro foram realizadas tentativas de produzir a *espécie* C* em um ambiente com quantidades mínimas de umidade, inclusive na preparação de todos os componentes presentes nas amostras e os que entravam em contato com ela. A amostra e o processamento foram realizados nos padrões para produzir a *espécie* C* somente com o diferencial de serem produzidos em ambiente ultraseco. Nestas condições não houve a formação da *espécie* C*. O segundo experimento foi o de produzir a *espécie* C* em um ambiente saturado com umidade. Este procedimento foi realizado nos padrões para produzir a *espécie* C* com água sendo adicionada no interior da câmara de pressão junto à amostra. Nestas condições também não houve a formação da *espécie* C*.

Estes experimentos levaram a explorar com maior precisão, de forma con-

trolada e reprodutível, a formação da *espécie* C* entre as quantidades mínimas de umidade e de saturação. Realizando um controle rigoroso na preparação das gaxetas e na produção do filme de carbono amorfo, verificou-se que a maneira mais fácil de proceder o controle de umidade na amostra era por meio da exposição da gaxeta em um ambiente com umidade. A adição de umidade à gaxeta podia ser controlada medindo-se a pressão no interior da câmara de deposição.

As amostras foram preparadas conforme o procedimento 2, descrito na seção 3.3.1 do terceiro capítulo. Tentativas de reduzir a umidade a níveis mínimos foram obtidas com o uso de agentes desumidificantes. Toda manipulação dos componentes, da bigorna, das gaxetas e da parte interna do corpo da câmara de pressão era realizada em ambientes com desumidificante e que passavam por um processo de secagem por aquecimento. O desumidificante utilizado foi sílica gel. Nessas condições, a umidade atingia valores da ordem de 23% de umidade relativa. Em condições normais a umidade no interior da câmara foi estimada como sendo a mesma do laboratório, que era de 40%.

Os resultados obtidos mostraram uma forte dependência da formação da *espécie* C* com a umidade que as gaxetas de cobre eram expostas. Neste trabalho, foram produzidas amostras com gaxetas expostas em ambiente com umidade em diferentes pressões. Esse ambiente foi gerado no interior da câmara de deposição e o controle da pressão foi obtido por meio de uma válvula de agulha. A Tabela 4.7 apresenta os valores e os tempos aos quais as gaxetas foram expostas a umidade.

Uma análise por espectroscopia Raman e por microscopia óptica mostrou que, para pressões da ordem de 0,53 Pa, houve uma intensificação na quantidade da *espécie* C* produzida. As imagens de microscopia óptica revelaram a formação de aglomerações nas regiões nas quais a *espécie* C* foi detectada. A Figura 4.24 mostra uma destas aglomerações, a qual foi detectada a *espécie* C*.

As Figuras 4.25 e 4.26 mostram dois espectros Raman obtidos para amostras produzidas nas mesmas condições ótimas para a produção da *espécie* C*. As gaxetas de cobre foram expostas em ambiente com água tridestilada e deionizada sob uma

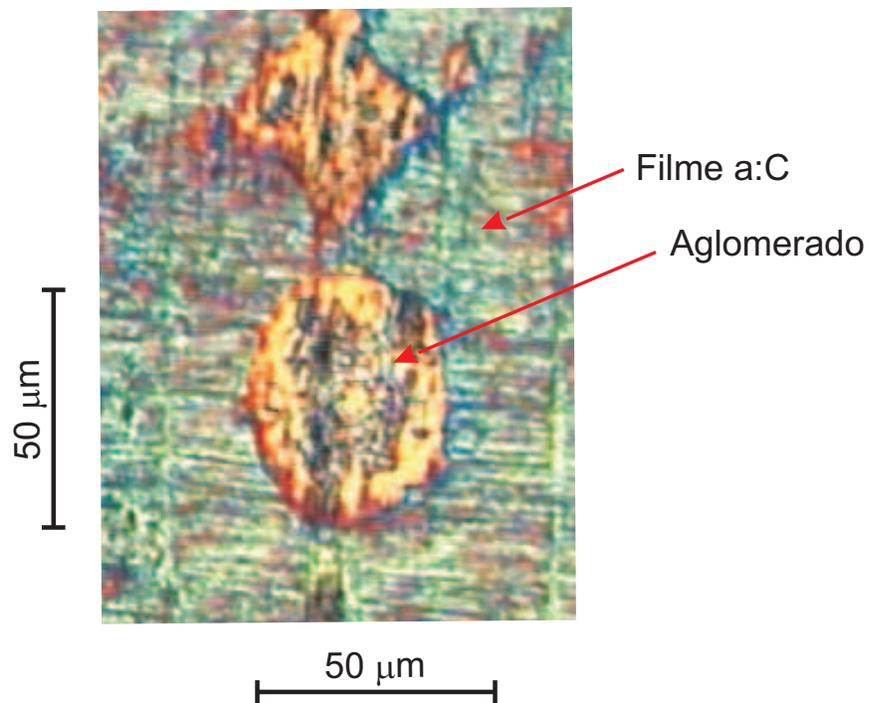


Fig. 4.24: Microfotografia obtida por microscopia óptica, mostrando um aglomerado onde foram detectadas altas concentrações da espécie C*.

Tabela 4.7: Pressões e tempos, os quais foram expostas as gaxetas de cobre em ambiente com vapor de água, antes da deposição do filme de carbono amorfo.

Medida	Pressão (Pa)	tempo (min)	Resultado
1	0,20	20	não houve formação da <i>espécie</i> C*
2	0,53	20	alta concentração da <i>espécie</i> C* e formação de aglomerados
3	0,67	20	baixa concentração da <i>espécie</i> C*
4	0,80	20	muito baixa concentração da <i>espécie</i> C*
5	2,67	20	não houve formação da <i>espécie</i> C*

pressão de 0,53 Pa durante 20 min, condições ótimas para produzir a *espécie* C*. A Figura 4.25 mostra um espectro Raman da *espécie* C*, na região entre 300 cm^{-1} a 2200 cm^{-1} . Na figura é possível observar o predomínio da forma *trans*-PA. Já a Figura 4.26 mostra o espectro Raman na região entre 720 cm^{-1} a 1720 cm^{-1} , de uma amostra produzida nas condições ótimas de umidade, no qual é possível observar a forma *cis*-PA misturada ao *trans*-PA. No espectro da Figura 4.26, os picos designados pelos asteriscos estão relacionados aos modos Raman da forma *cis*-PA; os picos se situam em, aproximadamente, 870 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} .

Amostras produzidas de gaxetas com alta quantidade de umidade resultaram em filmes com regiões oxidadas. Medidas realizadas por espectroscopia Raman não identificaram a formação da *espécie* C*. Porém, no presente trabalho foi especulada a possibilidade de estar sendo produzido compostos contendo carbono e oxigênio, como os oxalatos ou carbonatos, mas nenhum composto conhecido foi identificado. A Figura 4.27 mostra alguns espectros típicos de amostras produzidas nessas condições.

Há uma dificuldade para conseguir total ausência de umidade nas amostras produzidas pelo método usado neste trabalho. Concentrações baixas de umidade na gaxeta produziam amostras que, após processadas, resultavam em uma modificação

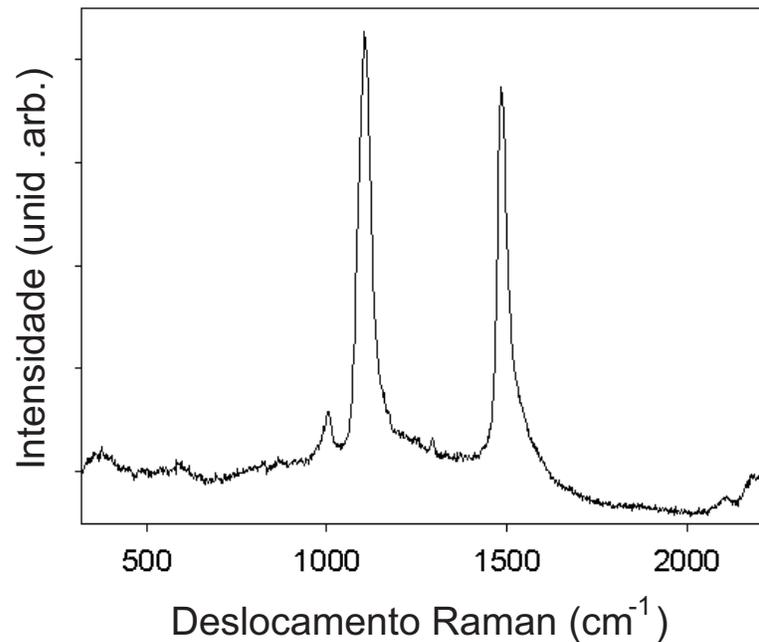


Fig. 4.25: Espectro Raman de uma amostra na qual a gaxeta foi exposta a umidade na câmara de deposição durante 20 min, sob uma pressão de água de 0,53 Pa. Após esta exposição foi depositado um filme de carbono amorfo a uma pressão de 0,2 Pa e posteriormente processada por laser.

do carbono amorfo presente nos filmes. Estas modificações parecem produzir um ordenamento do filme e em outros casos, outras estruturas parecem ser formadas. Nestas condições, de baixa umidade, também foi especulada a possibilidade de que o produto do processamento de filmes de carbono produzisse espécies como carbines, fulerenos ou nanotubos. A Figura 4.28 mostra alguns espectros típicos de amostras produzidas nessas condições.

Em resumo, os resultados obtidos nessa seção mostram que existe uma forte dependência da formação da espécie C* com a umidade. O substrato foi exposto à umidade antes da deposição do filme de carbono amorfo. Este procedimento mostra que as moléculas de água devem estar presentes nas camadas superficiais do substrato. Uma das hipóteses é que durante o processamento das amostras estas moléculas são liberadas e juntamente com o carbono e o cobre formam o gás quente e denso gerado pelo pulsos de laser. Considerando-se a identificação da espé-

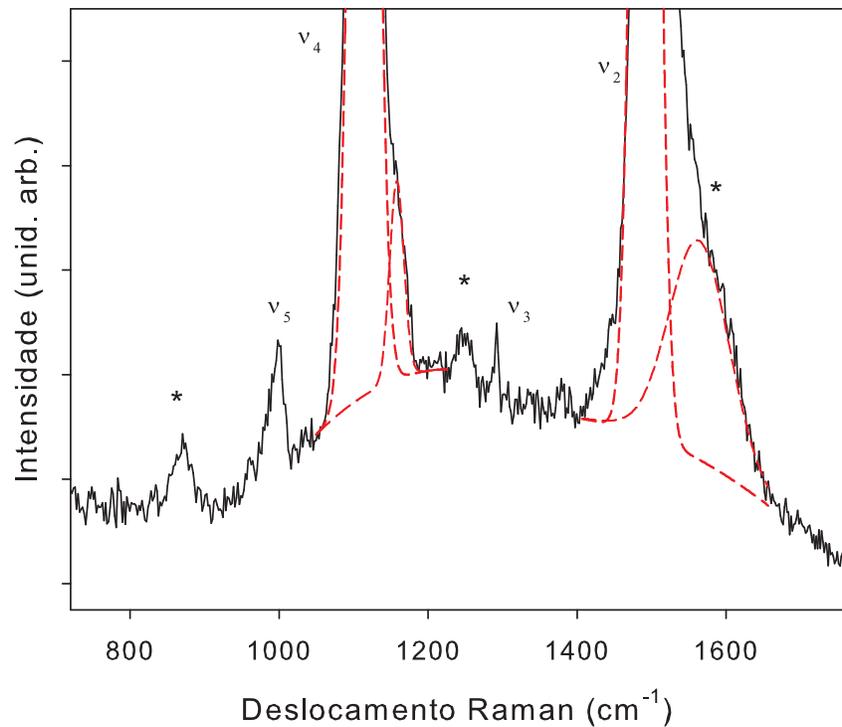


Fig. 4.26: Detalhe do espectro Raman de uma amostra produzida nas condições ótimas de umidade. No espectro é possível observar picos da forma *trans*-PA, descritos por suas assinaturas e da forma *cis*-PA designadas pelos asteriscos.

cie C* como sendo poliacetileno, esses resultados mostram que a umidade deve ser a provável fonte de hidrogênio necessária para a formação da espécie C*. Este fato também explicaria, conforme a reação 4.1, a presença de Cu_2O nas regiões nas quais a espécie era detectada, conforme observado nos resultados de EBSD.



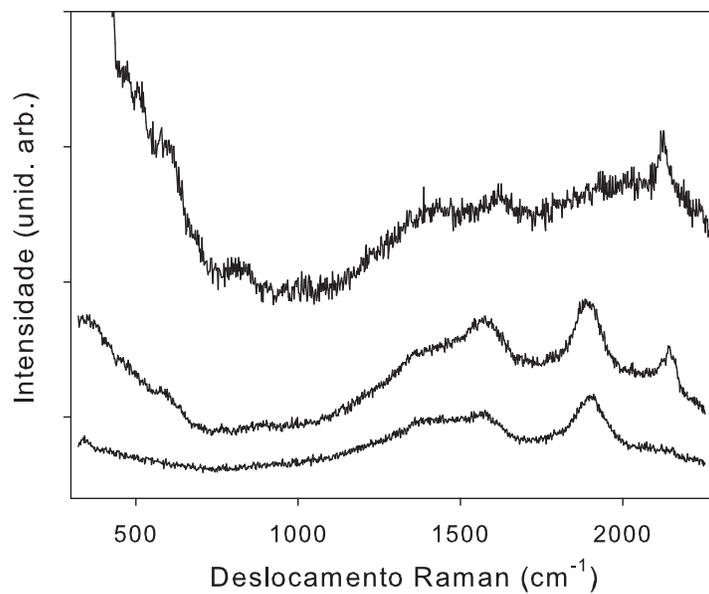


Fig. 4.27: Espectros Raman típicos de amostras produzidas de gaxetas com altas concentrações de umidade.

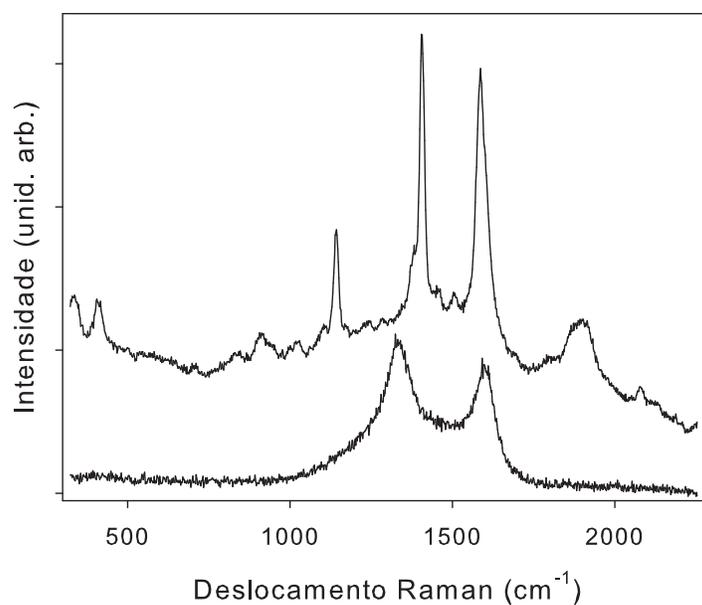


Fig. 4.28: Espectros Raman típicos de amostras produzidas de gaxetas com baixas concentrações de umidade.

4.8 SUBSTITUIÇÃO ISOTÓPICA NA ESPÉCIE C*

Para comprovar que a *espécie* C* é poliacetileno e possui em sua cadeia os elementos carbono e hidrogênio, foram realizadas tentativas para fazer a substituição isotópica do hidrogênio por deutério. Partindo da observação que a formação da *espécie* C* depende da umidade presente no substrato e que o hidrogênio possivelmente provém da decomposição da água adsorvida na gaxeta de cobre, a substituição da água normal por água deuterada na umidificação da superfície das gaxetas de cobre deveria resultar na formação da *espécie* C* deuterada.

A substituição isotópica do hidrogênio por deutério na cadeia do poliacetileno produz uma mudança na energia dos modos Raman. Na seção 2.8 do primeiro capítulo foi apresentada uma breve descrição dos deslocamentos de alguns picos do *trans*-PA deuterado em relação ao *trans*-PA hidrogenado. Como é relatado em alguns trabalhos [106, 107], no poliacetileno produzido com deutério, além do deslocamento dos picos Raman, há uma mudança na intensidade relativa de alguns modos Raman e uma maior estabilidade da forma *cis*-PA. Outro fator que torna complexa a determinação precisa das posições Raman dos picos é que estes podem variar devido ao tamanho das cadeias de PA.

Neste trabalho a proposta foi substituir água hidrogenada no interior da câmara de deposição por água deuterada. Foi utilizado óxido de deutério produzido pela Aldrich, com 99,8% de deutério. As amostras foram preparadas conforme o procedimento 2, descrito na seção 3.3.1 do terceiro capítulo. Antes da deposição dos filmes de carbono amorfo, as amostras foram expostas à umidade (D_2O) em um ambiente sob pressão de 0,53 Pa durante 20 min.

Os resultados obtidos dos processamentos das amostras produzidas a partir de gaxetas exposta a umidade deuterada apresentaram um espectro Raman rico e de difícil interpretação. Neste trabalho o espectro Raman de uma amostra produzida nestas condições foi comparado com picos obtidos da literatura do *trans* e *cis*-PA

deuterado e, também, incluindo dois picos do *trans*-PA hidrogenado. A Figura 4.29 (a) mostra um espectro obtido de uma amostra produzida a partir de uma gaxeta exposta a umidade deuterada, e a Figura 4.29 (b), mostra barras indicando a posição dos picos mais intensos do *trans*-PA deuterado, *cis*-PA deuterado e do *trans*-PA hidrogenado [97, 98, 106, 131]. Nesta comparação é possível observar uma boa compatibilidade entre as posições dos picos obtidos da literatura e os picos do espectro medido.

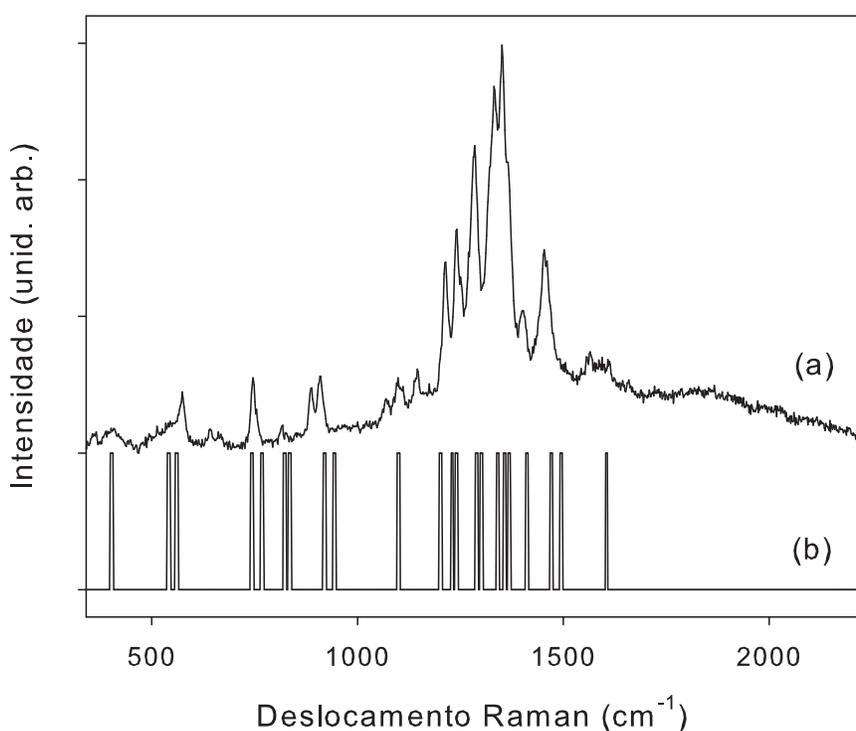


Fig. 4.29: Espectros Raman: (a) de uma amostra produzida com gaxeta umedecida com água deuterada; (b) barras mostrando os picos mais intensos do *trans*-PA deuterado, do *cis*-PA deuterado e do *trans*-PA hidrogenado.

A textura da superfície dos locais onde estavam presentes as *espécies* C* foi caracterizada por microscopia óptica, e seu aspecto visual é semelhante às *espécies* C* produzidas pelo procedimento padrão (não deuterado). A Figura 4.30 mostra uma microfotografia de um aglomerado de *espécies* C* deuterada, capturada por microscopia óptica.

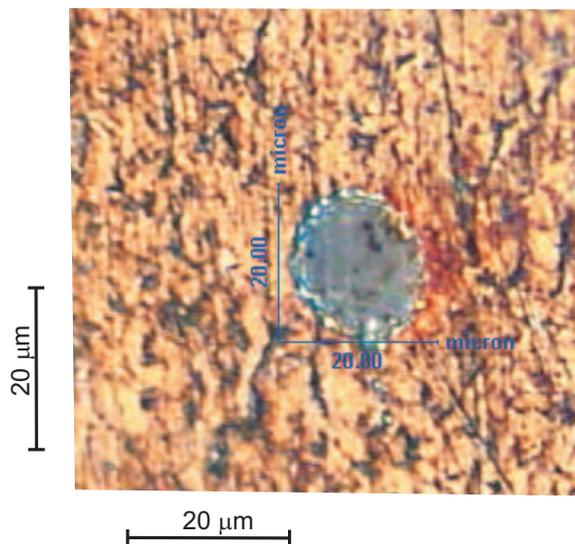


Fig. 4.30: Microfotografia de um aglomerado onde estão presentes as espécies C* produzidas, a partir de uma gaxeta umedecida com água deuterada.

Análises mostraram que para temperaturas da ordem de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ a espécie C* obtida de gaxetas umedecidas com água deuterada se degradam. As temperaturas de degradação observadas para essas espécies C* são da mesma ordem dos valores que o PA-deuterado [6]. Este resultado é mais um indício de que, por meio deste processo, é possível produzir poliacetileno e que a fonte de deutério, neste caso, é proveniente da água adsorvida na superfície da gaxeta de cobre. A Figura 4.31 mostra o comportamento do espectro Raman da espécie C* produzidas nessas condições, em função do aumento da temperatura.

O procedimento experimental utilizado nesta seção, no qual o substrato foi exposto à umidade deuterada, mostrou um resultado que indica que a espécie C* apresenta um espectro Raman semelhante a uma mistura de ambas as fases do poliacetileno deuterado. Este resultado vem a somar evidências da identificação da espécie C* como sendo poliacetileno.

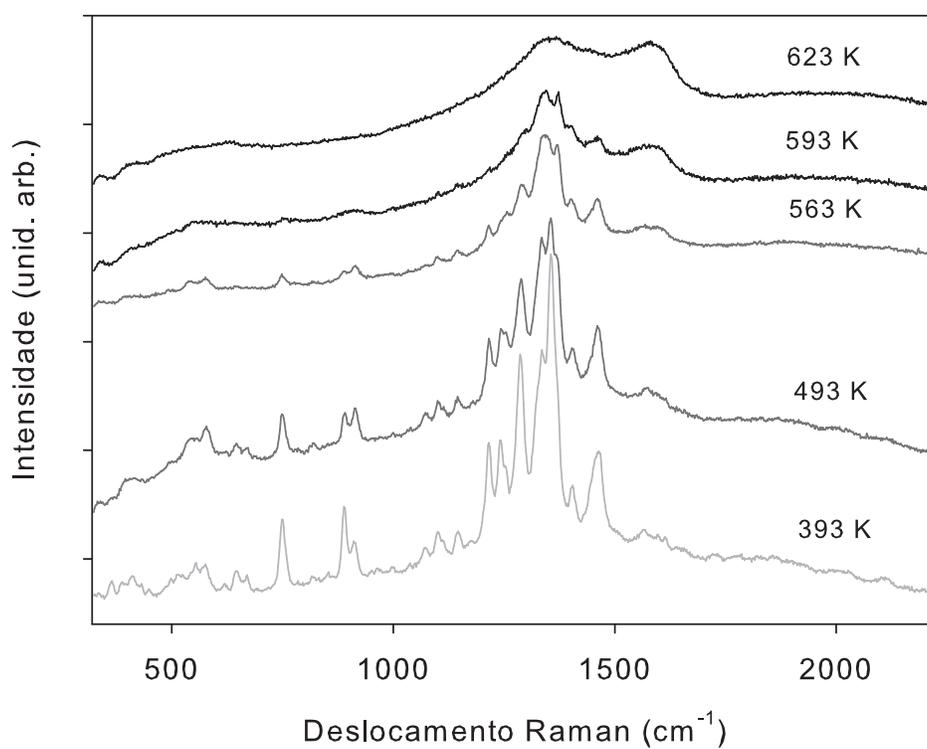


Fig. 4.31: Espectros Raman da espécie C* obtidas de gaxetas expostas a água deuterada, em diferentes temperaturas. Nos espectros é visível a degradação da espécie C* por meio da perda de hidrogênio formando carbono amorfo.

4.9 PROCESSAMENTOS COM BENZENO

Os processamentos de amostras incorporando benzeno apresentaram resultados que levam à hipótese da formação de poliacetileno, tendo como base a concentração de C:H. Foram realizados experimentos processando amostras de filmes finos de DLC adicionado benzeno ao filme de DLC.

As amostras produzidas sobre gaxetas de cobre passaram por um processo para deixá-las com baixa umidade, procedimento descrito na seção 3.3.1 do terceiro capítulo. O processamento dessas amostras, como descrito na seção 4.7 deste capítulo, não resulta na formação da *espécie* C*. Nesse experimento, o benzeno foi colocado, na forma líquida, sobre o filme de DLC, após a amostra ter sido retirada da câmara de deposição. Em seguida, a amostra era selada no interior da câmara SAC. Análises por espectroscopia Raman mostraram que nessas condições, há formação da *espécie* C*. A Figura 4.32 mostra um espectro, que identifica a presença da *espécie* C*, os picos mais intensos estão localizados em 1112 cm^{-1} e em 1498 cm^{-1} , o que indica ser a forma *trans*-PA.

Outro experimento, para comprovar que a *espécie* C* está sendo produzida a partir do benzeno, foi utilizar-se gaxetas de prata. Os resultados obtidos por Lenz *et al.* [5] mostraram que a *espécie* C* somente se formava sobre amostras produzidas com gaxetas de cobre. Testes com gaxetas de diferentes elementos (prata, platina, ouro e titânio) não resultaram na formação da *espécie* C* [5]. Nesse experimento o procedimento foi idêntico ao realizado com a gaxeta de cobre, substituindo-a por prata. As gaxetas de prata foram preparadas pelo procedimento 2, o mesmo realizado com as gaxetas de cobre, e o processo de deposição foi realizado de modo a se obter baixa umidade. As condições de processamento, no caso a energia do laser foram aumentadas, para compensar a alta refletividade da prata que mesmo com a presença do filme de carbono amorfo apresentava uma menor absorção da radiação do laser. Nessas condições, após o processamento com laser foi observada a formação da *espécie* C* na forma *trans*-PA e, em alguns casos, identificou-se indícios da formação da forma *cis*-PA.

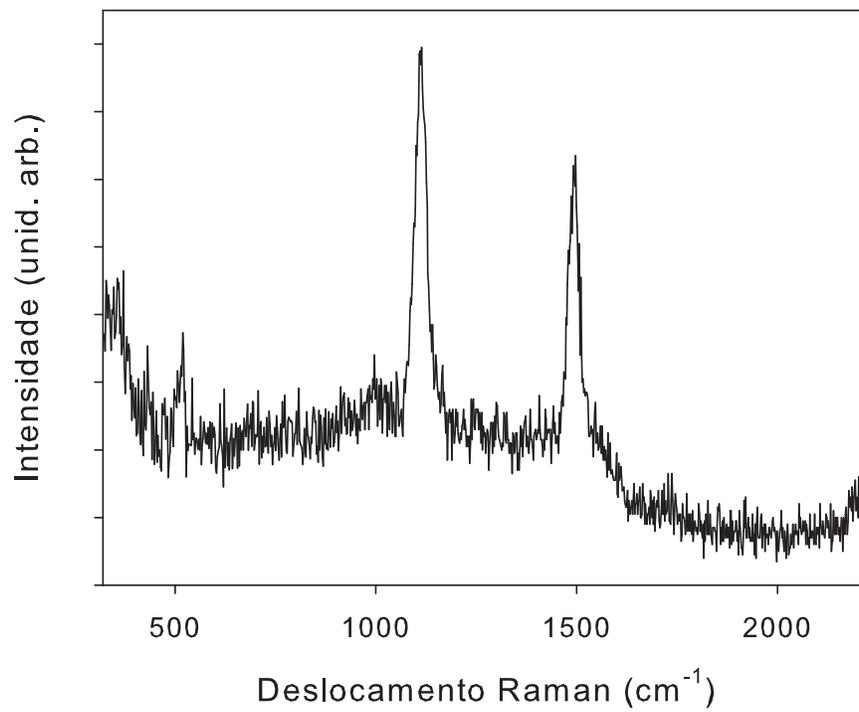


Fig. 4.32: Espectros Raman da espécie C* obtida de uma amostra produzida com gaxeta de cobre preparadas com baixa umidade, e adicionando benzeno ao filme de DLC.

A Figura 4.33 mostra o espectro Raman de uma amostra produzida com gaxeta de prata, na qual foi observada a presença da *espécie C** na forma *trans*-PA. A Figura 4.34 mostra um espectro Raman de uma amostra produzida com gaxeta de prata, no qual há uma proporção maior da forma *cis*-PA em relação à forma *trans*-PA.

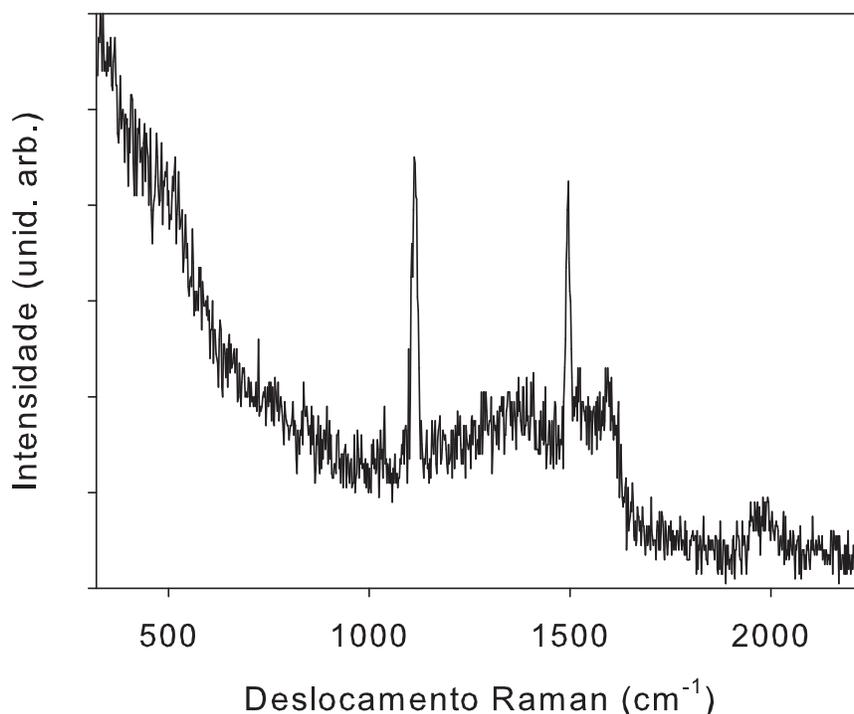


Fig. 4.33: Espectro Raman da *espécie C** obtido de uma amostra produzida com gaxeta de prata, adicionando benzeno ao filme de DLC. Este espectro mostra a presença da forma *trans*-PA.

Os resultados obtidos dos processamentos de amostras produzidas com baixa umidade mostraram que a *espécie C** não se formava nestas condições. No entanto, a adição de benzeno propicia a sua formação. O efeito da presença do benzeno na formação da *espécie C** fica mais evidente nos processamentos das amostras de filmes de carbono amorfo sobre substrato de prata, nos quais a adição de benzeno levou à formação da *espécie C**. Nos processamentos de filmes de carbono amorfo sobre substratos de prata, sem a adição do benzeno, não foi observada a formação da *es-*

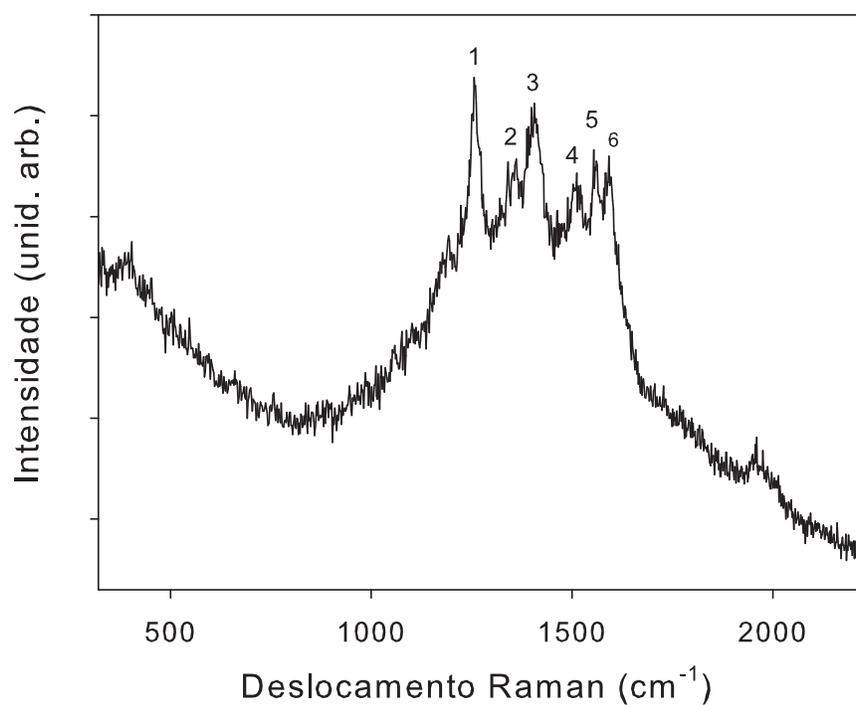


Fig. 4.34: Espectro Raman da forma *cis*-PA obtido de uma amostra produzida com gaxetas de prata, adicionando benzeno ao filme de DLC. Esse espectro mostra uma proporção maior da forma *cis*-PA sobre a forma *trans*-PA. Os modos Raman numerados na figura correspondem às energias, por ordem crescente: 1244 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} *trans*-PA, 1410 cm^{-1} , 1498 cm^{-1} (*trans*-PA), 1550 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} .

pécie C*. Experimentos realizados substituindo o benzeno por querosene, parafina (C_nH_{2n+2}) e naftalina ($C_{10}H_8$) levaram a resultados negativos. A substituição de benzeno por outros compostos, com diferentes proporções C:H, mostrou que a formação da *espécie* C* é favorecida por uma mesma proporção entre o carbono e o hidrogênio.

4.10 PROCESSAMENTO DE FILMES DE POLIACETILENO

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos do processamento de poliacetileno confinado na câmara SAC. A amostra de poliacetileno foi preparada de modo a ter baixa umidade. Para isso, foi seca em estufa a 60 °C, durante 40 min. Um filme de poliacetileno, com uma espessura de $10,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$, foi sobreposto a uma gaxeta de cobre. As condições às quais o poliacetileno foi submetido no interior da SAC, são semelhantes às condições as quais os filmes de carbono amorfo eram submetidos.

Os processamentos com pulsos de laser foram realizados incidindo-se um único pulso sobre uma região da amostra. Foram realizados quatro processamentos variando-se a potência do pulso do laser. Os resultados estão resumidos nos espectros da Figura 4.35. Nesse experimento, as temperaturas da amostra não foram medidas durante o aquecimento com pulsos do laser. Foram realizadas estimativas das temperaturas na superfície do filme de poliacetileno, considerando-se características semelhantes entre a superfície da amostra (de coloração preta) e de amostras de grafite pirolítico. Nesta comparação as temperaturas foram estimadas entre 2000 K a 4500 K.

No espectro mostrado na Figura 4.35 (d) ocorreu a ablação do material, perfurando a película de poliacetileno. As medidas Raman foram realizadas na borda do orifício produzido no processamento.

O processamento por aquecimento e resfriamento ultrarrápido de poliacetileno

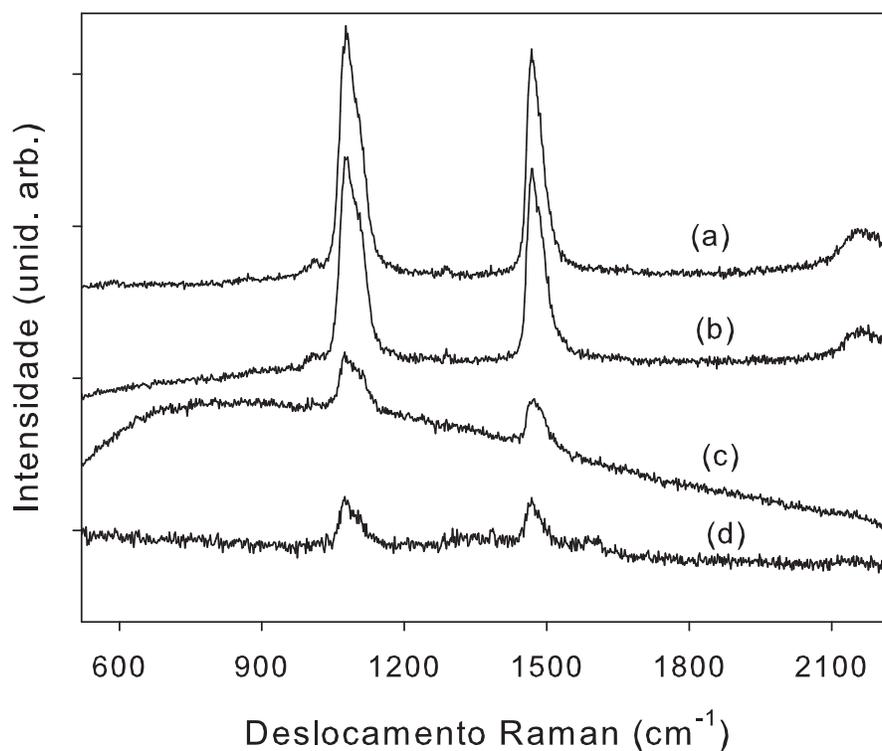


Fig. 4.35: Espectro Raman do poliacetileno confinado na câmara SAC: (a) poliacetileno não processado; (b) processado com um pulso de laser com energia de $E=130$ mJ, temperatura estimada em 2500 K; (c) processado com um pulso de laser com energia de $E=150$ mJ, temperatura estimada em 3500 K; (d) processado com um pulso de laser com energia de $E=180$ mJ, temperatura estimada em 4500 K.

confinado na SAC mostrou que as cadeias $(C_2H_2)_n$ são mantidas, não havendo uma despolimerização do poliacetileno. Mesmo quando temperaturas estimadas em 4500 K são atingidas, fazendo com que o material na região mais quente difundisse pelas laterais da amostra. Medidas realizadas por espectroscopia Raman nestas vizinhanças, Figura 4.35 (d), revelam que as cadeias poliênicas continuam intactas. Os resultados sugerem que o PA é estável mesmo em altas temperaturas, desde que o ambiente proporcione uma alta concentração de hidrogênio.

Capítulo 5

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizado o estudo sistemático de uma fase carbonácea produzida no processamento ultrarrápido, com pulsos de laser, de filmes de carbono amorfo sobre substrato de cobre. O dispositivo experimental utilizado para produzir esta fase foi aperfeiçoado de modo a permitir um controle preciso dos parâmetros de processamento, particularmente a pressão, a temperatura e a umidade da amostra. O estudo desta fase, que neste trabalho foi referida como a *espécie* C*, levou à determinação de sua natureza, das características de sua formação e forneceram evidências da estabilidade de compostos C:H em altas pressões e temperaturas.

A *espécie* C* foi primeiramente obtida de processamentos com pulsos de laser de filmes de carbono amorfo sobre substratos de cobre por Lenz *et al.* [5]. Naquele trabalho foi apontada a semelhança do espectro Raman desta fase com o do poliacetileno (C_nH_n), mas não foi identificada a eventual fonte de hidrogênio e, considerando-se as altas temperaturas envolvidas nos processamentos com pulsos de laser, concluiu-se que a *espécie* C* não seria poliacetileno.

Neste trabalho, uma série de aperfeiçoamentos implementados ao sistema experimental desenvolvido por Lenz *et al.* tornou possível o controle preciso dos parâmetros de processamento, bem como dos contaminantes presentes na amostra. Estes aperfeiçoamentos incluem um sistema de medição que possibilitou determinar, com boa precisão, a temperatura de pico na superfície da amostra durante os

processamentos com pulso de laser e a utilização de uma câmara de pressão com bigornas ajustáveis, que permitiu a realização de processamentos com pulsos de laser de nanossegundos com amostras sob pressões de até 5 GPa e temperaturas de até 5500 K.

Nestes processamentos, o tempo de aquecimento é da ordem da duração do pulso do laser (8,5 ns). De acordo com estimativas teóricas, taxas de resfriamento no processamento de filmes finos de carbono amorfo com pulsos de laser é da ordem de 10^{11} K/s, ordens de grandeza superiores aos dispositivos de resfriamento usuais, como o *melt-spinning* [132–134].

Os resultados obtidos das análises por espectroscopia Raman permitiram uma identificação inequívoca do poliacetileno como o principal produto do processamento de filmes de carbono sobre gaxetas de cobre confinados no interior da célula de pressão com bigornas de safira. O sistema de medição associado ao dispositivo experimental mostrou que poliacetileno foi produzido em temperaturas de 1400 K a 2600 K e sob pressões estáticas entre 0,6 GPa e 1,1 GPa.

O controle dos contaminantes, particularmente da umidade à qual a amostra era exposta antes da deposição do filme de carbono amorfo, mostrou que a produção de poliacetileno depende fortemente da umidade presente na superfície da gaxeta de cobre. Trabalhos recentes mostraram resultados semelhantes quando nanotubos de parede simples expostos à umidade e irradiados com laser exibiram picos Raman que foram identificados como sendo do poliacetileno [135]. Contudo, no referido trabalho os espectros exibem picos largos, com qualidade muito inferior à da presente tese.

A produção de poliacetileno nas condições geradas nos processamento realizados no presente trabalho mostra que estruturas de carbono-hidrogênio podem ser formadas em altas temperaturas (>1000 K) e mesmo serem estáveis nestas condições. Esta hipótese foi investigada realizando-se processamentos com pulsos de laser de filmes de poliacetileno submetidos a pressão no interior da câmara safira. Os resultados mostraram que o poliacetileno confinado sob pressão manteve sua estrutura mesmo quando irradiado com pulsos de laser de alta densidade de energia.

Os resultados aqui relatados sugerem fortemente que a evolução e a estabilidade do poliacetileno produzido no aquecimento por pulso de laser a alta pressão e alta temperatura depende da capacidade de retenção de hidrogênio no sistema. De fato, o aquecimento da amostra em tempos da ordem de nanossegundos, a alta taxa de resfriamento e o confinamento sob pressão, proporcionado pelo dispositivo experimental, não permite que o hidrogênio saia da região de reação, resultando na estabilização das cadeias de carbono e formando poliacetileno. Isso também pode ser uma possível explicação para a formação de poliacetileno na deposição de nanodiamantes em processos CVD [11, 136].

Em regiões onde o poliacetileno é encontrado foi identificada a presença de óxido de cobre. A existência de óxido de cobre nativo na superfície das gaxetas de cobre poderia ser uma explicação para sua existência nas amostras processadas. Por outro lado, essa hipótese não explica a presença do poliacetileno. Assim, a hipótese que consideramos neste trabalho é que moléculas de água presentes no gás quente e denso formado durante o processamento com pulso de laser reagem com o cobre, produzindo hidrogênio. As moléculas de água seriam provenientes da umidade adsorvida na superfície da gaxeta de cobre. Após o aquecimento, o gás quente e denso contendo carbono, cobre, oxigênio e hidrogênio entra em regime de resfriamento e, durante esse processo, o cobre reagiria com o oxigênio formando óxido de cobre e cadeias de carbono seriam estabilizadas com o hidrogênio restante, produzindo o poliacetileno, por meio das reações $2Cu + H_2O \rightarrow Cu_2O + H_2$ e $n(2C + H_2) \rightarrow (C_2H_2)_n$. Portanto, a umidade adsorvida na superfície da gaxeta de cobre deve ser a principal fonte de hidrogênio para a formação de poliacetileno.

Esta hipótese foi testada realizando-se experimentos com precursores como o benzeno, sobre filmes de carbono amorfo (usado neste caso para propiciar o aquecimento da amostra pela absorção de energia do pulso do laser) depositados em gaxetas de cobre e também de prata preparadas em ambientes com baixa umidade. Na ausência de água, a obtenção de poliacetileno a partir do processamento do benzeno (que possui em sua estrutura uma mesma proporção entre carbono e hidrogênio)

e os resultados negativos ao utilizar precursores que possuíam diferentes proporções C:H, tais como querosene, parafina e naftaleno, sugerem que a proporção entre carbono e hidrogênio presentes no processo desempenha um papel fundamental para a formação de poliacetileno.

O hidrogênio é um elemento extremamente difusivo e altamente reativo, o que torna difícil a realização de estudos experimentais sobre a estabilidade do poliacetileno e outros hidrocarbonetos em ambientes ricos em hidrogênio, sob condições estáticas, em altas temperaturas. O dispositivo experimental descrito neste trabalho, por outro lado, é especialmente adequado para tais estudos em condições transientes e oferece uma alternativa interessante para explorar a produção e a estabilidade de sistemas CH em altas pressões e temperaturas elevadas. As duas principais propriedades do dispositivo experimental que permitem a criação de um ambiente rico em hidrogênio em alta temperatura durante o aquecimento com pulsos laser, são: o confinamento da amostra sob pressão e os tempos ultracurtos em que o processamento ocorre. Ambos concorrem para impedir a fuga de hidrogênio da zona de processamento.

O dispositivo experimental desenvolvido neste trabalho poderá permitir o processamento de amostras com precursores de diferentes estequiometrias CH e CHO, como por exemplo os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Além disso, com algumas pequenas modificações, este também poderá ser usado para explorar experimentalmente detalhes da físico-química da combustão de hidrocarbonetos em ambientes confinados.

O estudo do diagrama de fases do benzeno, polienos, grafanos e de outras estruturas CH em regiões de altas pressões e altas temperaturas, tem sido realizados por simulações teóricas recentes, com resultados interessantes [137, 138]. Estudos experimentais nestas condições são difíceis de serem realizados, especialmente devido à dificuldade em reter o hidrogênio, especialmente em temperaturas muito elevadas. O dispositivo experimental utilizado neste trabalho é, sem dúvida, uma alternativa para explorar a estabilidade destas estruturas em altas temperaturas. Um estudo

que já está em andamento consiste em explorar o comportamento do benzeno em altas temperaturas, sob pressão em um ambiente de baixa umidade.

Os experimentos realizados com umidade controlada mostraram a existência de um intervalo de pressão de vapor de água no qual as amostras foram expostas e, após processamentos, resultavam na formação de poliacetileno. Explorar processamentos expondo as amostras nas regiões de alta e baixa umidade pode apresentar resultados interessantes. No presente trabalho, as amostras expostas à umidade nos limites deste intervalo apresentaram resultados que ainda não foram explicados. Interpretar estes resultados e explorar os limites de alta e baixa umidade da amostra é uma tarefa para trabalho futuros.

Por fim, há o vasto território, ainda a ser explorado, das estruturas formadas de carbono puro. Em altas temperaturas e altas pressões, a possível existência de duas fases líquidas distintas, questão ainda controversa, constitui outra perspectiva de investigação a ser realizado com o dispositivo experimental desenvolvido no presente trabalho.

APÊNDICE A

Calibração da temperatura e curva de Planck para emissão térmica de um filamento de tungstênio

Para determinar a curva de transferência do sistema CTS, foi necessário medir o espectro emitido por um filamento de uma lâmpada de tungstênio e determinar a curva de Planck correspondente a temperatura do filamento. Para medir o espectro emitido pela lâmpada foi utilizado o dispositivo experimental mostrado na Figura 3.19, seção 3.7 do quarto capítulo. A Figura A.1 mostra três espectros para três diferentes temperaturas, medidos nesse dispositivo. O aumento da temperatura do filamento da lâmpada produz um alargamento da banda em 600 nm e uma diminuição da banda, centrada em 720 nm.

Para determinar a curva de Planck, é preciso conhecer a temperatura do filamento. A temperatura do filamento da lâmpada foi determinada por uma equação empírica que relaciona a temperatura do filamento de tungstênio com sua resistência [139], expressa por,

$$\frac{R}{R_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,196} \quad (\text{A.1})$$

em que R é a resistência do filamento à temperatura T , e R_0 é a resistência à

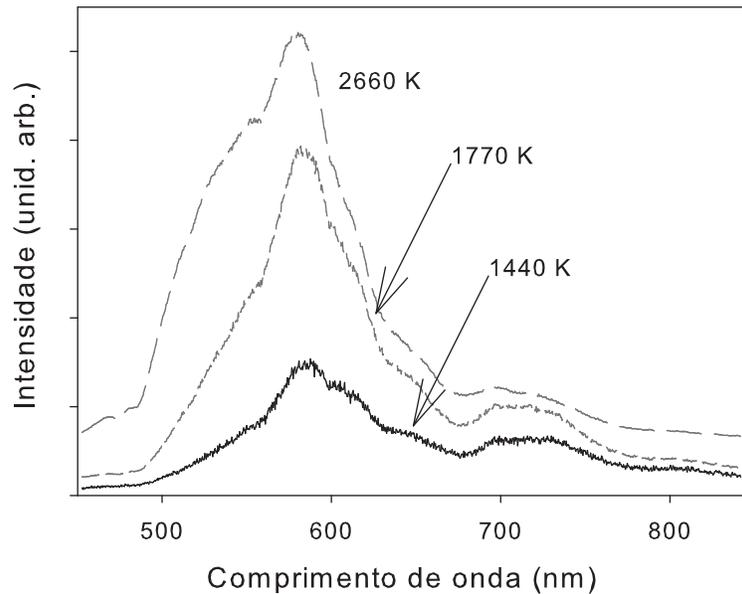


Fig. A.1: Espectros da lâmpada de calibração para diferentes temperaturas

temperatura T_0 .

O valor da resistência a frio R_0 da lâmpada é fundamental para uma determinação precisa da temperatura do filamento. R_0 foi obtido do coeficiente angular, a menos de T_0 , da reta ajustada aos dados medidos da equação A.1, fazendo-se R em função de T , a Figura A.2 mostra esse gráfico. A temperatura do filamento foi medida com um pirômetro óptico modelo Pirolax I, Prüfgerate-Werk, fabricado por Medingen/Dresden e a resistência foi determinada pela razão da tensão/corrente sobre o filamento.

Para medir a tensão e a corrente elétrica, foram usados dois multímetros Minipa ET4070, e a uma fonte estabilizada da Pasco Co. O valor de R_0 , determinado a partir desses resultados, foi de $R_0 = (87 \pm 2)m\Omega$.

Para determinar a curva de Planck, correspondente à temperatura do filamento, foi necessário considerar a emissividade do tungstênio. A Figura A.3 mostra duas curvas de Planck calculadas para a mesma temperatura, 3000 K, uma levando-se

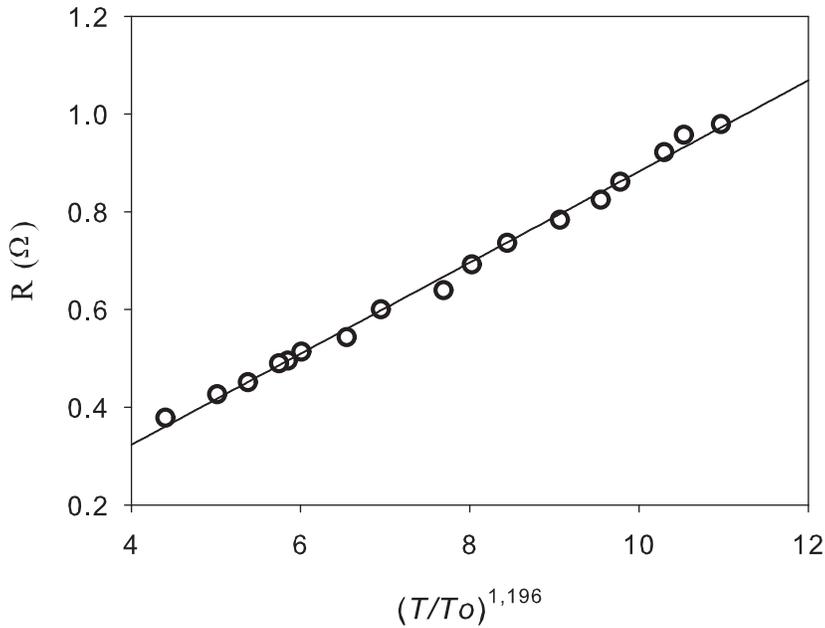


Fig. A.2: Determinação da resistência a frio da lâmpada de tungstênio, R_0 . $T_0 = 302$ K e valor ajustado de $R_0 = (87 \pm 2)m\Omega$

em consideração a emissividade do tungstênio.

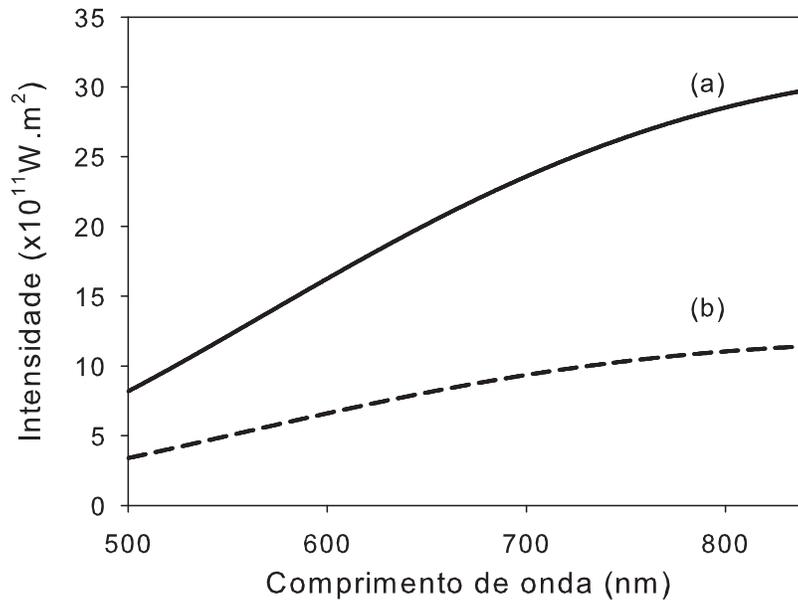


Fig. A.3: Curva de Planck determinada para a temperatura de 3000 K: (a) emissividade $\epsilon = 1$; (b) para o tungstênio determinada da Eq. A.2

A emissividade de um metal é função do comprimento de onda e da temperatura $\varepsilon(\lambda, T)$. A emissividade do tungstênio foi obtida das medidas realizadas por Dubrovinsky e Saxena [140]. A emissividade varia linearmente com o comprimento de onda. Para determinar a emissividade em função do comprimento de onda, a uma dada temperatura, foi feita a seguinte aproximação:

$$\varepsilon = A(T)\lambda + B(T) \tag{A.2}$$

onde

$$A(T) = a_1T + b_1 \text{ e } B(T) = a_2T + b_2$$

os fatores a_1 , a_2 , b_1 e b_2 foram determinados, a partir dos valores obtidos de [140].

Por meio desses procedimentos, foi determinada a curva de Planck, calculada para a temperatura do filamento da lâmpada de tungstênio, e foi possível determinar a temperatura dos espectros emitidos pela lâmpada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. J. Goldstein, E. R. G. Eckert, W. E. Ibele, S. V. Patankar, T. W. Simon, T. H. Kuehn, P. J. Strykowski, K. K. Tamma, J. V. R. Heberlein, J. H. Davidson, J. Bischof, F. A. Kulacki, U. Kortshagen, and S. Garrick. Heat transfer a review of 2001 literature. *Int. J. Heat Mass Transf.*, **46**(11), 1887-1992, 2003.
- [2] A.P. Mackwood and R.C. Crafer. Thermal modelling of laser welding and related processes: a literature review. *Opt. Laser Technol.*, **37**(2), 99-115, 2005.
- [3] M. I. Eremets. *High Pressure Experiments Methods*. Ed. Oxford University Press Inc., New York, 408 pp, 1996.
- [4] J. A. Lenz, C. A. Perottoni, N. M. Balzaretto, and J. A. H. da Jornada. Processing of amorphous carbon films by ultrafast temperature treatment in confined geometry. *J. Appl. Phys.*, **86**(12), 8284-8290, 2001.
- [5] J. Lenz. *Processamento de Materiais Carbonáceos por Pulsos Intensos de Laser em Altas Pressões*. Tese de Doutorado, UFRGS/PPGF, 122 pg, 2003.
- [6] T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda. Thermal cis-trans isomerization and decomposition of polyacetylene. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **13**(8), 1943-1950, 1975.
- [7] B. Saha, S. Shindo, S. Irle, and K. Morokuma. Quantum chemical molecular dynamics simulations of dynamic fullerene self-assembly in benzene combustion. *ACS Nano*, **3**, 2241, 2009.

- [8] S. Irle, G. Zheng, Z. Wang, and K. Morokuma. The C_{60} formation puzzle "solved": Qm/md simulations reveal the shrinking hot giant road of the dynamic fullerene self-assembly mechanism. *J. Chem. Phys. B*, **110**, 14531, 2006.
- [9] B. Saha, S. Irle, and K. Morokuma. Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons in benzene combustion: Quantum chemical molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, **132**, 224303, 2010.
- [10] T. López-Ríos, É. Sandre, S. Leclercq, and É. Sauvain. Polyacetylene in diamond films evidenced by surface enhanced Raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, **76**(26), 4935-4938, 1996.
- [11] F. Klauser, D. Steinmuller-Nethl, R. Kaindl, E. Bertel, and N. Memmel. Raman studies of nano- and ultra-nanocrystalline diamond films grown by hot-filament cvd. *Chem. Vapor Depos.*, **16**, 127-135, 2010.
- [12] I.H. Calderón. *Propriedades Ópticas dos Carvões Minerais e Grafites*. Tese de Doutorado, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 244, 1981.
- [13] K. Annamalai and I. K. Puri. *Combustion Science and Engineering*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 1 edition, 1121 pp, 2007.
- [14] M. Andrezza, C. A. Perottoni, and J. A. H. da Jornada. Apparatus for processing of samples at high pressures and high temperatures in a fast quenching-rate regime and synthesis of polyacetylene by pulsed laser heating of confined carbon thin films. *J. Appl. Phys.*, **109**, 063529/1-063529-9, 2011.
- [15] J. Perrière, E. Millon, and E. Fogarassy. *Recent Advances in Laser Processing of Materials*. Amanda Weaver Publisher, Materials Science Elsevier Limited The Boulevard, Langford Lane Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK, 1 edition, 2006.

- [16] W.A.Bassett. The birth and development of laser heating in diamond anvil cells. *Rev. Sci. instrum.*, **72**(2), 1270-1272, 2001.
- [17] R. Jeanloz and D.L. Heinz. Experiments at temperature and pressure: laser heating through the diamond cell. *J. Phys.*, **45**(nC8), 909, 1984.
- [18] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, **318**(6042), 162-163, 1985.
- [19] C. Jager, F. Huisken, H. Mutschke, I. Llamas Jansa, and T. Henning. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonaceous solids in gas-phase condensation experiments. *Astrophys. J.*, **696**, 706-712, 2009.
- [20] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, and W. Weber. High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors. *J. Appl. Phys.*, **92**(9), 5259-5263, 2002.
- [21] R. C. Bansal and M. Goyal. *Active Carbon Application*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 1 edition, 468 pp, 2005.
- [22] V. Iota, C. S. Yoo, and H. Cynn. Quartzlike carbon dioxide: An optically nonlinear extended solid at high pressures and temperatures. *Science*, **283**, 1510-1513, 1999.
- [23] W. J. Evans, M. J. Lipp, C. S. Yoo, H. Cynn, J. L. Herberg, and R. S. Maxwell. Pressure-induced polymerization of carbon monoxide: Disproportionation and synthesis of an energetic lactonic polymer. *Chem. Mater.*, **18**, 2520-2531, 2006.
- [24] D. J. Darensbourg. Chemistry of carbon dioxide relevant to its utilization: A personal perspective. *Inorg. Chem.*, **49**, 10765-10780, 2010.
- [25] T. K. Maji, D. Ghoshal, E. Zangrando, J. Ribas, and N. R. Chaudhuri. A novel 2D mixed valence copper(I/II) rectangular grid constructed with pyrazine and croconate. *Cryst. Eng. Comm.*, **6**(101), 623-626, 2004.

- [26] H. Yanagi, Y. Marutani, F. Sasaki, Y. Makino, T. Yamao, and S. Hotta. Prethreshold lasing with time-delayed pulse emission from a single crystal of thiophene/phenylene co-oligomer. *Appl. Phys. Express*, **4**, 06260192, 2011.
- [27] A. Hirsch. The era of carbon allotropes. *Nat. Mater.*, **9**, 868-871, 2010.
- [28] L. Pauling. *The Nature Of The Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaca, New York, 3 edition, 1960.
- [29] H. Haken and H. C. Wolf. *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry: Introduction to Experiments and theory*. Springer-Verlag, Heidelberg, 2 edition, 2004.
- [30] M. Allonso and E. J. Finn. *Fundamental University Physics*. Addison-Wesley Publishing Company, 8 edition, 1976.
- [31] M.L. Katsnelson. Graphene: Carbon in two dimensional. *Today, Oxford*, **10**, 20-28, 2004.
- [32] D. D. L. Chunfg. *Applied Materials Science. Applications of Engineering Materials in Structural, Electronic, Thermal and Others Industries*. CRC Press, Boca Raton, 1 edition, 232 pp, 2001.
- [33] Y. Wang, D. C. Alsmeyer, and R. L. McCreery. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chem. Mater.*, **2**, 557-563, 1990.
- [34] F. Tuinstra and J.L. Koenig. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.*, **53**, 1126-1130, 1970.
- [35] M. M. Lucchese. *Nucleação e Crescimento de Filmes de Diamantes em Substrato de Zircônia Parcialmente Estabilizada*. Tese de Doutorado, UFRGS/PPGF, 108 pg, 2006.
- [36] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf. Man made diamonds. *Nature*, **176**, 51-55, 1955.

- [37] T. W. Overton and J. E. Shigley. A history of diamond treatments. *Gems Gemology*, **44**(1), 32-55, 2008.
- [38] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, H. Ishitani, H. Ono, and K. Matsumura. Characterization of crystalline quality of diamond films by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **55**(25), 2608-2610, 1989.
- [39] N. Greiner, D. S. Phillips, J. D. Johnson, and F. Volk. Diamonds in detonation soot. *Nature*, **333**(6172), 440-442, 1988.
- [40] A. C. Ferrari and J. Robertson. Origin of the 1150 cm^{-1} Raman mode in nanocrystalline diamond. *Phys. Rev. B*, **63**(12), 121405-121409, 2001.
- [41] D. Zhang and R. Q. Zhang. Signature of nanodiamond in Raman spectra: a density functional theoretical study. *J. Phys. Chem. B*, **109**(18), 9006 -9013, 2005.
- [42] J. C. Withers, R. O. Loutfy, and T. P. Lowe. Fullerene commercial vision. *Fullerene Science and Technology*, **5**(1), 1-31, 1997.
- [43] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund. Raman scattering in fullerene. *J. Raman Spectr.*, **27**(3-4), 351-371, 1996.
- [44] A. V. Talyzin and L. S. Dubrovinsky. In situ Raman study of C_{60} polymerization during isothermal pressurizing at 800 K. *J. Phys-Condens. Matter*, **16**(6), 757-772, 2004.
- [45] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, V. Dubonos, S. I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, **306**, 666-669, 2004.
- [46] A.K. Geim and K.S. Novoselov. The rise of graphene. *Nat. Mater.*, **6**, 183-191, 2007.

- [47] Z. Luo, T. Yu, K. Kim, Z. Ni, Y. You, S. Lim, Z. Shen, S. Wang, , and J. Lin. Thickness-dependent reversible hydrogenation of graphene layers. *ACSNano*, **3**(7), 1781-1788, 2009.
- [48] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and G. D. Barb. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Phys. Rev. B*, **75**, 153401, 2007.
- [49] A. Savchenko and R. Srinivazan. From graphite to graphene e now graphane! *Curr. Sci.*, **97**(30), 302-303, 2009.
- [50] A. Savchenko. Transforming graphene! *Science*, **323**, 589-590, 2009.
- [51] N. Grobert. Carbon nanotubes - becoming clean. *Mater. Today*, **10**(1-2), 28-35, 2007.
- [52] M. Monthieux and V. L. Kuznetsov. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes. *Carbon*, **44**, 1621, 2006.
- [53] A. Oberlin and T. Koyama M. Endo and. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. Cryst. Growth.*, **32**, 335-349, 1976.
- [54] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature, London*, **354**(6348), 56-58, 1991.
- [55] S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, **363**(6430), 603-605, 1993.
- [56] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, M. A. Pimenta, and R. Saito. Single nanotube Raman spectroscopy. *Accounts Chem. Res.*, **35**(12), 1070-1078, 2002.
- [57] C. F. Leite. *Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante*. Tese de Doutorado, Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, 123 pg, 2005.

- [58] A. el Goresy and G. A. Donnay. New allotropic form of carbon from the ries crater. *Science*, **161**(3839), 363-364, 1968.
- [59] A. G. Whittaker. Carbyne forms of carbon: evidence for their existence. *Science*, **229**(4712), 485-486, 1985.
- [60] P. P. K. Smith and P. R. Buseck. Carbyne forms of carbon: evidence for their existence. *Science*, **216**(4549), 984-986, 1982.
- [61] A. Apponi, M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus. Laboratory detection of four new cumulene carbenes: H_2C_7 , H_2C_8 , H_2C_9 , and D_2C_{10} . *Astrophys. J.*, **530**(1), 357-361, 2000.
- [62] Á. Ruzsnyák, V. Zólyomi, J. Kürti, S. Yang, and M. Kertesz. Bond-length alternation and charge transfer in a linear carbon chain encapsulated within a single-walled carbon nanotube. *Phys. Rev. B.*, **72**, 155420, 2005.
- [63] R. Kuwahara, Y. Kudo, T. Morisato, and K. Ohno. Encapsulation of carbon chain molecules in single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. A.*, **115**, 5147-5156, 2011.
- [64] D. A. Plattner and K. N. Houk. C_{18} is a polyynes. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**(15), 4405-4406, 1995.
- [65] A. K. Ott, G. A. Rechtsteiner, C. Felix, O. Hampe, M. F. Jarrold, and R. P. Van Duyne. Raman spectra and calculated vibrational frequencies of size-selected C_{16} , C_{18} and C_{20} cluster. *J. Chem. Phys.*, **109**(22), 9652-9655, 1998.
- [66] F. Cataldo. Synthesis of polyynes in a submerged electric arc in organic solvents. *Carbon*, **42**(1), 129-142, 2004.
- [67] H. Tabata, M. Fujii, S. Hayashi, T. Doi, and T. Wakabayashi. Raman and surface-enhanced Raman scattering of a series of size-separated polyynes. *Carbon*, **44**(15), 3168-3176, 2006.

- [68] F. Cataldo. *Polyynes: Synthesis, Properties and Applications*. In: *Polyenes: Possible Bulk synthesis and Chemical Properties*. CRC press, Taylor & Francis publishing group, Boca Raton, 2005.
- [69] M. Tsuji, T. Tsuji, S. Kubayama, S. H. Yoon, Y. Korai, and T. Tsujimoto. Formation of hydrogen-capped polyynes by laser ablation of graphite particles suspended in solution. *Chem. Phys. Lett.*, **355**(1-2), 101-108, 2002.
- [70] C. S. Casari, V. Russo, A. Li Bassi, C. E. Bottani, F. Cataldo, A. Lucotti, M. Tommasini, M. Del Zoppo, C. Castiglioni, and G. Zerbi. Stabilization of linear carbon structures in a solid ag nanoparticle assembly. *Appl. Phys. Lett.*, **90**(1), 013111 - 013114, 2007.
- [71] J. Robertson. Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng. R-Rep.*, **37**(4-6), 129-281, 2002.
- [72] J. Robertson. Amorphous carbon. *Adv. Phys.*, **35**(4), 317-374, 1986.
- [73] J. C. Angus and C. C. Hayman. Low-pressure, metastable growth of diamond and diamondlike phases. *Science*, **241**(4868), 913-921, 1988.
- [74] A. C. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, **61**(20), 14095 - 14107, 2000.
- [75] G. Messina and S. Santangelo. *Carbon The Future Material for Advanced Technology Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 529 pg, 2006.
- [76] C. S. Yoo, H. Cynn, F. Gygi, G. Galli, V. Iota, M. Nicol, S. Carlson, D. Häusermann, and C. Mailhot. Crystal structure of carbon dioxide at high pressure: "superhard" polymeric carbon dioxide. *Phys. Rev. Lett.*, **83**(26), 5527-5530, 1999.
- [77] F. Tassone, G. L. Chiarotti, R. Rousseau, S. Scandolo, and E. Tosatti. Dimerization of CO_2 at high pressure and temperature. *Chem. Phys. Chem.*, **6**, 1752-1756, 2005.

- [78] S. V. Garimella, V. Drozd, and A. Durygin. High-pressure Raman study on the decomposition of crystalline $Cr(CO)_6$. *Chem. Phys. Lett.*, **454**, 242-246, 2008.
- [79] G. M. A. Junqueira, W. R. Rochab, W. B. Almeida, and H. F. Santos. Theoretical study of oxocarbons: structure and vibrational spectrum of the D_{6h} and C_2 forms of the rhodizonate ion. *J. Mol. Struct.*, **684**, 141-147, 2004.
- [80] D. E. C. Ferreira, H. F. Santos, W. B. Almeida, and G. M. A. Junqueira. Molecular properties of coordination compounds of the croconate ion with first-row divalent transition metals: a quantum mechanical study. *J. Braz. Chem. Soc.*, **18**(7), 1379-1387, 2007.
- [81] S. L. Georgopoulos^a, R. Diniz, B. L. Rodrigues^b, and L. F. C. de Oliveira M. I. Yoshida^c and. Intermolecular interaction studies in ammonium squarate: crystal structure and vibrational spectra. *J. Mol. Struct.*, **753**, 147-153, 2005.
- [82] M. Rybachuk, A. Hu, and J. M. Bell. Resonant Raman scattering from polyacetylene and poly(p-phenylene vinylene) chains included into hydrogenated amorphous carbon. *Appl. Phys. Lett.*, **93**(5), 051904, 2008.
- [83] R.L. Frost. Raman spectroscopy of natural oxalates. *Anal. Chim. Acta*, **517**, 207-214, 2004.
- [84] M. C. D'Antonio, D. Palacios, L. Coggiola, and E. J. Baran. Vibrational and electronic spectra of synthetic moolooite. *Spectroc. Acta Pt. A*, **68**, 424-426, 2007.
- [85] R. L. Frost, W. N. Martens, L. Rintoul, E. Mahmutagic, and J. T. Kloprogge. Raman spectroscopic study of azurite and malachite at 298 and 77 k. *J. Raman Spectrosc.*, **33**, 252-259, 2002.

- [86] E. Mattei, G. de Vivo, A. De Santis, C. Gaetani, C. Pelosi, and U. Santamaria. Raman spectroscopic analysis of azurite blackening. *J. Raman Spectrosc.*, **39**, 302-306, 2008.
- [87] N. Buzgar and A. I. Apopei. The Raman study of certain carbonates. *Analele Stiintifice ale Universitatii "Al. I. Cuza" - Iasi*, **55**(2), 97-112, 2009.
- [88] Romania Database of Raman Spectroscopy. Romanian Database of Raman Spectroscopy website. Nicolae BUZGAR, Andrei Ionut APOPEI, Andrei BUZATU, 2009. Disponível em <http://rdrs.uaic.ro/index.html/>.
- [89] A.I. Alajtal, H.G.M. Edwards, M.A. Elbagerma, and I.J. Scowen. The effect of laser wavelength on the Raman spectra of phenanthrene, chrysene, and tetracene: Implications for extra-terrestrial detection of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Spectroc. Acta Pt. A*, **76**, 1-5, 2010.
- [90] M. D. Watson, A. Fechtenkötter, and K. Mällen. Big is beautiful "aromaticity" revisited from the viewpoint of macromolecular and supramolecular benzeno chemistry. *Chem. Rev.*, **101**, 1267-1300, 2001.
- [91] S. Gudiyella, T. Malewicki, A. Comandini, and K. Brezinsky. High pressure study of m-xylene oxidation. *Combust. Flame*, **158**, 687-704, 2011.
- [92] S. A. Asher. Ultraviolet resonant Raman spectrometry for detection and speciation of trace polycyclic aromatic hydrocarbons. *Anal. Chem.*, **56**, 720-724, 1984.
- [93] C. Castiglioni, C. Mapelli, F. Negri, and G. Zerbi. Origin of the D line in the Raman spectrum of graphite: A study based on Raman frequencies and intensities of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *J. Chem. Phys.*, **114**(2), 963-974, 2001.
- [94] L. Guerrini, J. V. Garcia-Ramos, C. Domingo, and S. Sanchez-Cortes. Sensing polycyclic aromatic hydrocarbons with dithiocarbamate-functionalized ag

- nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Anal. Chem.*, **81**, 953-960, 2009.
- [95] M. Hatana, S. Kambara, and S. Okamoto. Paramagnetic and electric properties of polyacetylene. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **51**(156), S26-S29, 1961.
- [96] T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble ziegler-type catalyst solution. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **12**(1), 11-20, 1974.
- [97] L. S. Lichtmann, D.B. Fitchen, and H. Temkin. Resonant Raman spectroscopy of conducting organic polymers. (ch)_x, and an oriented analog. *Synth. Met.*, **1**(2), 139-149, 1980.
- [98] E. Ehrenfreund, Z. Vardeny, O. Brafman, and B. Horovitz. Amplitude and phase modes in trans-polyacetylene resonant Raman scattering and induced infrared activity. *Phys. Rev. B.*, **36**(3), 1535-1553, 1987.
- [99] G. Odian. *Principles of polymerization*. A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, New Jersey, 4 edition, 812 pp, 2004.
- [100] W. L. Parker, A. R. Siedle, and R. M. Hexter. Raman spectroscopy of unsaturated hydrocarbons on supported rhodium and palladium. *Langmuir*, **4**(4), 999-1006, 1988.
- [101] G.P. Brivio and E. Milazzi. Theoretical analysis of absorption and resonant Raman scattering spectra of *trans*-(CH)_x. *Phys. Rev B*, **30**(2), 876-882, 1984.
- [102] H. E. Schaffer, R. R. Chance, R. J. Silbey, K. Knoll, and F. L. R. Schrock. Conjugation length dependence of Raman scattering in a series of linear. *J. Chem. Phys.*, **94**(6), 4161-4170, 1991.
- [103] V. Rives-Arnau and N. Sheppard. Raman spectroscopic study of the polymerization of acetylene on titanium dioxide (rutile). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **76**, 394-402, 1980.

- [104] Jin-Yeol Kim, Y. Furukawa, A. Sakamoto, and M. Tasumi. Raman studies on the self-localized excitations in lightly doped trans-polyacetylene with sodium. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 8876-8882, 2002.
- [105] P. G. Jessop, R. Morris, and H. Azizian. The effect of deuteration on the stabilities of *cis*-polyacetylene and polystyrene. *Polymer*, **35**(9), 1952-1956, 1993.
- [106] L. S. Lichtmann, E. A. Imhoff, A. Sarhangi, and D. B. Fitchen. Resonance Raman spectra of *cis* $(CH)_x$ and $(CD)_x$. *J. Chem. Phys.*, **81**(1), 168-184, 1984.
- [107] L. S. Lichtmann, A. Sarhangi, and D. B. Fitchen. Resonance Raman spectra of deuterated polyacetylene, $(CD)_x$. *Solid State Commun.*, **36**(10), 869-873, 1980.
- [108] I. Ikemoto, T. Ichihara, C. Egawa, K. Kikuchi, H. Kuroda, Y. Furukawa, I. Harada, and H. N. Shirakawa. x-ray photoelectron-spectroscopy of sodium-doped polyacetylene. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **58**(2), 747-748, 1985.
- [109] C. A. Weir, E. R. Lippincott, A. Van Valkenburg, and E. N. Bunting. Infrared studies in the 1 to 15 m region to 30,000 atmospheres. *Journal of Research of The National Bureau Of Standards Section A-Physics And Chemistry*, **63A**(1), 55-62, 1959.
- [110] J. C. Jamieson, W. A. Larson, and N. D. Nachtrieb. New device for obtaining x-ray diffraction patterns from substances exposed to high pressure. *Rev. Sci. instrum.*, **30**(11), 1016-1019, 1959.
- [111] G. J. Piermarini and S. Block. Ultrahigh pressure diamond-anvil cell and several semiconductor phase transition pressure in relation to fixed point pressure scale. *Rev. Sci. instrum.*, *Woodbury*, **46**(8), 973-979, 1975.

- [112] C. A. Brookes. Plastic deformation and anisotropy in the hardness of diamond. *Nature*, **228**(5272), 660-661, 1970.
- [113] F. Knoop, C. G. Peters, and W. B. Emerson. Plastic deformation and anisotropy in the hardness of diamond. *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **23**, 1939.
- [114] K. S. Chan, T. L. Huang, T. A. Grzybowski, T. J. Whetten, and A. L. Rouff. Pressure concentrations due to plastic deformation of thin film gaskets between anvils. *J. Appl. Phys.*, **53**(10), 6607-6612, 1982.
- [115] A. Lacam and C. Chateau. High-pressure measurements at moderate temperature in a diamond anvil cell with a new optical sensor: $SrB_4O_7 : Sm^{2+}$. *J. Appl. Phys.*, **66**(1), 366-372, 1989.
- [116] J. E. Geusic, H. M. Marcos, and L. G. Van Uitert. Laser oscillations in nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets. *Appl. Phys. Lett.*, **4**(10), 182-184, 1964.
- [117] A. Yariv. *Quantum Electronics*. John Wiley & Sons, 3 edition, 676 pp, 1988.
- [118] Z. W. Wang and J. T. Liu. Determining the spot size and gaussian distribution coefficient of pulsed laser beams using kapton films. *J. Laser Appl.*, **5**(1), 5-12, 1993.
- [119] H. Howard, A. Conneely, G. O'Connor, and T. Glynn. Investigation of a method for the determination of the focused spot size of industrial laser beams based on the drilling of holes in mylar film. *Proceedings of SPIE (International Society of Optical Engineering)*, **4876**, 542-552, 2003.
- [120] S. Nettesheim and R. Zenobi. Pulsed laser heating of surfaces: nanosecond timescale temperature measurement using black body radiation. *Chem. Phys. Lett.*, **255**(1-3), 39-44, 1996.
- [121] S. Rekhii, J. Tempere, and I. F. Silvera. Temperature determination for nonasecond pulsed laser heating. *Rev. Sci. instrum.*, **74**(8), 3820-3825, 2003.

- [122] S. Deemyad, E. Stere, C. Barthel, S. Rekhii, and I. F. Silvera. Pulsed laser heating and temperature determination in a diamond anvil cell. *Rev. Sci. Instrum.*, **76**(12), 125104/1-125104/4, 2005.
- [123] D. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, Fl, 85 edition, 2609 pp, 2005.
- [124] E. Yu Tonkov. *Phases Transformations of the Elements Under High Pressure*. CRC Press, Boca Raton, Fl, 7 edition, 409 pp, 1960.
- [125] S. Tougaard. Surface nanostructure determination by x-ray photoemission spectroscopy peak shape analysis. *J. Of Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. and Films*, **14**(3), 1415-1423, 1996.
- [126] F. C. Hawthorne. *Reviews in Mineralogy: Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*. Mineralogical Society of America. Printed by BookCrafters, Inc. Chelsea, Michigan, 1 edition, v. 18, 698 pp, 1988.
- [127] La surface. THERMO Electron France Les Mimosas,, 2009. Disponível em <http://www.lasurface.com/accueil/index.php/>.
- [128] S. Lee and R.W. Staehle. Adsorption studies of water on copper, nickel, and iron using the quartz-crystal microbalance technique: assessment of bet and fhh models of adsorption. *Mater. Corros.*, **48**, 86-94, 1997.
- [129] S. P. Sharma. Adsorption of water on copper and cuprous oxide. *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**(6), 1557-1559, 1979.
- [130] X. Deng, T. Herranz, C. Weis, H. Bluhm, and M. Salmeron. Adsorption of water on Cu_2O and Al_2O_3 thin films. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 9668-9672, 2008.
- [131] F. Inagaki, M. Tasumi, and T. Miyazawa. Excitation profile of the resonance Raman effect of β -carotene. *J. of Mol. Spectr.*, **50**(1-3), 286-303, 1974.
- [132] G. Rosen, J. Avissar, Y. Gefent, and J. Baram. Centrifuge melt spinning. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **20**, 571-574, 1987.

- [133] S. Ozawa, T. Saito, and T. Motegi. Effects of cooling rate on microstructures and magnetic properties of $Nd-Fe-B$ alloys. *J. Alloy. Compd.*, **363**, 263-270, 2004.
- [134] S. Izumi, M. Yamasaki, and Y. Kawamura. Relation between corrosion behavior and microstructure of $Mg-Zn-Y$ alloys prepared by rapid solidification at various cooling rates. *Corrosion Sci.*, **51**, 395-402, 2009.
- [135] M. Hakamatsuka, H. Yoshimura, and M. Tachibana. Formation of trans-polyacetylene from single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, **49**(6), 1869-1872, 2011.
- [136] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, P. Knoll, S. Bokova, N. Salk, and B. Guntherd. Evidence for trans-polyacetylene in nano-crystalline diamond films. *Diam. Relat. Mat.*, **12**, 268-271, 2003.
- [137] X. D. Wen, R. Hoffmann, and N. W. Ashcroft. Benzene under high pressure: a story of molecular crystals transforming to saturated networks, with a possible intermediate metallic phase. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 9023-9035, 2011.
- [138] X. D. Wen, L. Hand, V. Labeta, T. Yangand, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft, A. R. Oganovd, , and A. O. Lyakhov. Graphane sheets and crystals under pressure. *PNAS*, **108**(26), 6833-6837, 2011.
- [139] B. S. N. Prasad and R. Mascarenhas. A laboratory experiment on the application of stefan's law to tungsten filament electric lamps. *Am. J. Phys.*, **46**(4), 420-423, 1978.
- [140] L. S. Dubrovinsky and S. K. Saxena. Emissivity measurements on some metals and oxides using multiwavelength spectral radiometry. *High Temperatures - High Pressures*, **31**(4), 393-399, 1999.