

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA**

**Processamento de Materiais Carbonáceos por Pulsos Intensos
de Laser em Alta Pressão**

Jorge Alberto Lenz

**Tese realizada sob a orientação dos
Drs. João Alziro Herz da Jornada e
Naira Maria Balzaretto e apresentada
ao Instituto de física da UFRGS, em
preenchimento final dos requisitos
para obtenção do título de Doutor em
Ciências.**

Porto Alegre 2002

À Andréia, ao nosso filho Adrian e
à minha mãe (*in memorium*)

*“A criatividade consiste
em ver o que todo mundo vê
e pensar o que ninguém pensou.”*

Szent Gyorgi
Nobel de Química

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. João Alziro Herz da Jornada, pela paciência, visão científica, determinação, desafio ao inusitado e capacidade de orientação.

À Professora Dra. Naira Maria Balzaretto, que decidiu encampar esta luta mostrando espírito elevado de perseverança e extremo poder de síntese, muito aprendi, minha eterna gratidão.

Ao Dr. Cláudio Antônio Perottoni pelas idéias extremamente úteis nas tentativas de determinarmos a fase desconhecida, cálculos de simulação do espectro Raman e no modelamento teórico para estimar a temperatura durante o processamento da amostra.

Ao meu irmão Pedro Sebastião Lenz pelo apoio financeiro durante minha graduação e o qual sempre me inspirei e que nunca me cobrou nada em troca além da amizade.

Aos colegas do LAPMA, pelo convívio harmonioso num Laboratório tão eclético.

À Professora Tânia Maria Haas Costa pelo auxílio na síntese do acetilato de cobre.

À Professora Dra. Vólia Lemos Crivellenti (IF-UFCE) pelo fornecimento dos cilindros de safira utilizados na confecção das bigornas.

Aos colegas da M205, pelo convívio e que mesmo produzindo ciência das mais variadas espécies contribuem de forma conjunta na formação de um todo.

À CAPES, FINEP, FAURGS, UFRGS e a população brasileira pelo suporte financeiro sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

Ao CEFET/PR pela aposta na qualificação de seus docentes.

Aos Professores Drs. Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori, Vólia Lemos Crivellenti, Fernando Cláudio Zawislak e Sérgio Ribeiro Teixeira pelo aceite à banca examinadora.

Ao pessoal da Oficina Mecânica do Instituto de Física da UFRGS, em especial ao Betinho e ao Gerson pela paciência e disponibilidade dispensadas.

De maneira geral aos servidores técnicos e administrativos do Instituto de Física.

Por fim, desejo expressar minha eterna gratidão a todos aqueles que, pela sua colaboração direta, ou que, pelo apoio dado às nossas idéias, tornaram esta obra possível.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvida uma câmara de alta pressão com janela de safira para processamento de filmes finos com pulsos de laser de alta potência, num regime de resfriamento ultra-rápido e geometria confinada. As amostras estudadas consistiram de filmes finos de carbono amorfo depositados sobre substratos de cobre. Os processamentos foram realizados com um laser pulsado Nd:YAG com energia de até 500 mJ por pulso, com duração de 8 ns, focalizada numa região de cerca de $1,5\text{mm}^2$, gerando uma região de elevada temperatura na superfície da amostra durante um intervalo de tempo bastante curto, da ordem do tempo de duração do pulso do laser. Para evitar a evaporação do filme de carbono, aplicava-se através da câmara, uma pressão de 0,5 a 1,0 GPa, confinando a amostra e eliminando o efeito da ablação. Este sistema tornou possível produzir taxas de resfriamento extremamente elevadas, com supressão da formação de uma pluma durante a incidência do laser, sendo o calor dissipado rapidamente pelo contato com os substratos de cobre e safira, ambos com elevada condutividade térmica. As amostras processadas foram analisadas por micro-espectroscopia Raman e os resultados revelaram a formação de estruturas com cadeias lineares de carbono, “carbynes”, caracterizadas pela presença de um pico Raman intenso na região de 2150 cm^{-1} . Outro conjunto de picos Raman foi observado em 996 cm^{-1} , 1116 cm^{-1} e 1498 cm^{-1} quando o filme fino de carbono amorfo foi processado dentro da câmara, com uma seqüência de mais de três pulsos consecutivos de laser. Várias tentativas foram feitas para investigar a natureza da fase que origina estes picos. Apesar da similaridade com o espectro Raman correspondente ao poliacetileno (C_nH_n), não foi possível constatar evidências experimentais sobre a presença de hidrogênio nos filmes de carbono processados. Estes picos Raman não foram observados quando o filme de carbono era depositado sobre outros substratos metálicos, a não ser em cobre. O conjunto de resultados experimentais obtidos indica que estes picos estariam relacionados a pequenos aglomerados lineares de átomos de carbono, diluídos numa matriz de átomos de cobre, formados durante os pulsos subseqüentes de laser e retidos durante o resfriamento ultra-rápido da amostra. A comparação dos resultados experimentais com a simulação do espectro Raman para diferentes configurações, permite propor que estes aglomerados seriam pequenas cadeias lineares, com poucos átomos, estabilizadas frente à formação de grafenos pela presença de átomos de cobre em abundância. Foram também realizados processamentos de materiais carbonáceos por pulsos de

laser em meios líquidos, através de câmaras especialmente construídas para este fim. Os resultados, em diversos materiais e configurações, mostraram apenas a formação de estruturas grafíticas, sem evidência de outras fases.

ABSTRACT

A pressure cell with a sapphire window was developed to process thin film samples using a high power Nd:YAG pulsed laser, in a regime of ultrafast quenching rate and confined geometry. Thin films of amorphous carbon deposited over copper substrates were processed under pressure by Nd:YAG laser pulses, establishing a high temperature region at the sample surface during a very short time interval, of the order of the pulse duration (8 ns), in a small area of about 1,5 mm². To avoid the complete evaporation of the film, an external pressure of about 0.5 to 1.0 GPa was applied, confining the sample. The processed samples were analyzed by microRaman spectroscopy and the results showed the formation of carbyne structures, characterized by the presence of the intense Raman peak at about 2150 cm⁻¹. Another set of Raman peaks observed at ~996, ~1116, and ~1498 cm⁻¹, also appeared when the amorphous carbon thin film was processed, inside the cell, with a sequence of more than three consecutive pulses. Several attempts were made to investigate the origin of these peaks. Despite the similarity with the polyacetylene (C_nH_n) Raman spectrum, it was not possible to find experimental evidences about the presence of H in the processed carbon films. These Raman peaks were not observed when the carbon film was deposited over metallic substrates other than copper. Considering all set of experimental results we suggest that these peaks could be related to small clusters of carbon atoms diluted into the copper matrix during the subsequent laser pulses. A comparison of the experimental results with the theoretical simulation of the Raman spectrum for several atomic configurations, indicates that these clusters could have a linear structure of carbon atoms, ended by copper atoms. The high dilution of the carbon atoms in the copper matrix would avoid the graphene formation under high temperature conditions. Another set of experiments were performed, where liquid carbonaceous materials were processed in containers especially designed for this purpose. The results for several materials and experimental configurations, just show the formation of graphitic structures, without evidences of other carbon phases.

SUMÁRIO

Introdução	1
Capítulo I - Carbono e suas Formas Alotrópicas.....	5
1.1 Introdução	5
1.2 Hibridizações no Carbono	5
1.3 Formas Alotrópicas do Carbono	6
1.3.1 Diamante.....	6
1.3.2 Grafite.....	7
1.3.3 Fullerenos.....	9
1.4 Outras Formas de Carbono	11
1.4.1 "Carbynes"	11
1.4.2 "Cebolas"	12
1.4.3 Nanotubos	13
1.4.4 "Diamond-Like Carbon" - DLC.....	15
1.5 O Diagrama de Fases do Carbono.....	16
Capítulo II - Laser como Ferramenta para Processamento de Materiais	18
2.1 Introdução	18
2.2 Absorção de Energia nos Materiais.....	19
2.3 Ablação Direta e Ablação Confinada.....	20
2.4 Características da Fonte-Laser	23
Capítulo III - Técnicas Analíticas.....	25
3.1 Introdução	25
3.2 Micro-Espectroscopia Raman	25
3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	26
3.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	26
Capítulo IV - Desenvolvimento Experimental para Processamento com Laser de	
Alta Potência	28
4.1 Introdução	28
4.2 Instrumental para Processamento na Ausência de Pressão Externa Aplicada.....	29
4.2.1 Alvo: Sólido Imerso em Líquido.....	29

4.2.2 Alvo: Líquidos Absorventes	31
4.2.3 Alvo: Filme Fino de Carbono sobre Chapa de Cobre	32
4.3 Concepção e Construção da Câmara de Bigornas de Safira e Metal Duro:	
Processamento com Pressão Externa Aplicada	32
4.3.1 As Bigornas.....	33
4.3.2 A Gaxeta Metálica.....	36
4.3.3 A Medida da Pressão Aplicada	37
Capítulo V - Preparação das Amostras e as Condições de Processamento.....	40
5.1 Introdução	40
5.2 Amostras e Condições de Processamento com Laser à Pressão Ambiente	40
5.3 Preparação das Amostras para Processamento em Alta Pressão	42
5.3.1 Câmara para Deposição de Filmes de Carbono Amorfo com Laser Pulsado	43
5.4 Procedimento Adotado para o Processamento da Amostra na Câmara de Alta Pressão.....	46
5.5 Modelamento Teórico para Estimar a Temperatura Durante o Processamento da Amostra	48
5.5.1 Estimativa da Temperatura	48
Capítulo VI - Resultados Experimentais e Discussão	55
6.1 Introdução	55
6.2 Amostras Processadas à Pressão Ambiente.....	55
6.3 Amostras Processadas em Alta Pressão	59
6.3.1 Processamento com Pulsos Não Consecutivos	61
6.3.2 Processamento com Pulsos Consecutivos.....	63
6.3.3 Tentativas de Identificação da Nova Fase	64
6.3.3.1 Efeito do Material da Gaxeta	65
6.3.3.1.1 Gaxeta de Alumínio	65
6.3.3.1.2 Gaxeta de Platina.....	66
6.3.3.1.3 Gaxeta de Prata.....	66
6.3.3.1.4 Gaxeta de Ouro.....	67
6.3.3.2 Efeito do Cobre	67
6.3.3.3 Efeito da Técnica de Deposição do Filme de Carbono Amorfo	72

6.3.3.4	Efeito da Presença de Hidrogênio	73
6.3.3.5	Fases Líquidas de Carbono	78
6.3.3.6	Compostos com Carbono, Cobre e Hidrogênio	78
6.4	Processamento de Outras Formas de Carbono.....	80
6.4.1	Carbono Amorfo Nanométrico	80
6.4.2	Monocristal de Grafite Natural	81
6.4.3	Grafite Expansível.....	82
6.5	Conclusão	83
	Capítulo VII - Conclusões e Sugestões para Futuros Trabalhos.....	86
7.1	Conclusões.....	86
	Apêndice A - Cálculo da Temperatura na Superfície do Filme de Carbono Após	
	Processamento com Pulso Intenso de Laser.....	90
	Apêndice B - Laser.....	95
B.1	Introdução	95
B.2	Laser: Princípios Básicos	95
B.3	Modos Temporais de Operação Laser	97
B.4	Densidade de Potência do Laser.....	98
B.4.1	Baixa (abaixo de 10^{10} W/m ²).....	98
B.4.2	Média (entre 10^{10} e 10^{12} W/m ²).....	98
B.4.3	Alta (acima de 10^{12} W/m ²).....	99
B.5	Tipos de Laser	99
	Apêndice C - Câmara de Bigornas de Diamante - DAC.....	103
	Referências	105

Introdução

O átomo de carbono, com seus seis elétrons, pode apresentar três hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 , o que possibilita a formação de diferentes estruturas com propriedades completamente distintas, como o diamante, o grafite, os fulerenos, nanotubos e cadeias lineares. Além disto, este elemento participa de uma série de compostos inorgânicos, como os carbonetos e carbonatos, e é a base dos compostos orgânicos os quais, por sua vez, são a base da vida. Os mecanismos de transformação entre as diferentes formas de carbono, bem como a possível existência de novas fases, ainda desconhecidas, são extremamente interessantes do ponto de vista científico e tecnológico.

O diagrama de fases do carbono contém regiões interessantes, pouco exploradas, como indicam previsões teóricas sobre fases líquidas distintas de carbono, na região de baixa pressão e alta temperatura. Até 1985 conheciam-se apenas o diamante e o grafite como as duas formas alotrópicas de carbono puro, e a incursão pela família dos fulerenos trouxe novas expectativas. A forma linear com ligações tipo sp , “*carbyne*”, foi descoberta no início dos anos sessenta, e, nas duas décadas passadas, havia ainda alguma controvérsia sobre sua existência [BBG+99]. “Onions” foram observadas e descritas pela primeira vez por Iijima em 1980 [Iij80]. Nanotubos de carbono foram descobertos em 1991 por Iijima [Iij91]. “*Diamond-Like Carbon*” - DLC foi produzido pela primeira vez por Aisenberg e Chabot em 1969 [AC71]. Apesar da riqueza de fases e de propriedades químicas e físicas do carbono, nem o processo de nucleação do próprio diamante ainda não está totalmente esclarecido.

Os estudos envolvendo estas diferentes fases do carbono geralmente utilizam altas pressões e altas temperaturas. Técnicas que permitem atingir condições fora do equilíbrio termodinâmico são bastante atraentes para o estudo de novas fases de carbono. O laser se apresenta como ferramenta bastante versátil para o processamento de materiais. O desenvolvimento de lasers pulsados, de alta potência, viabiliza pesquisas excitantes no campo da interação laser-matéria, além de promover um grande número de aplicações, tais como: corte e solda de materiais especiais, perfurações, polimentos, gravação, produção de “novos materiais”, e até em recentes experiências de fusão termonuclear. Com pulsos de laser de alta potência é possível atingir temperaturas extremamente elevadas em curtos intervalos de tempo e numa

região localizada do espaço. Estas condições, distantes do equilíbrio termodinâmico, representam um grande potencial para síntese de novas fases de carbono.

Além da gama de potencialidades que o laser apresenta, há a diversidade de processamentos que podem ser efetuados e que podem contribuir no resultado final desejado. Na parte do laser, o tipo de resultado dependerá se o laser for de forma pulsada ou contínua, de seu comprimento de onda, e se for pulsado, da energia por pulso, do tempo de duração do pulso, da taxa de repetição e do número de pulsos. No que se refere ao material a ser processado, dependerá dos coeficientes de absorção e de reflexão no comprimento de onda do laser, da capacidade calorífica, da massa específica e da condutividade térmica.

O processo de vaporização da superfície de um material devido à incidência de um laser de alta potência é chamado de ablação direta. Neste caso, há a formação de um plasma denso, gerado pelas partículas ejetadas da superfície, e, subseqüentemente, sua expansão no vácuo e uma onda de choque é lançada para dentro do material a ser processado. Uma maneira de suprimir esta expansão é a colocação de uma sobrecamada transparente ao comprimento de onda do laser sobre a superfície do alvo. Como resultado disto, haverá um aumento significativo na onda de choque que é lançada para dentro do material processado. Este outro modo de interação laser-material é chamado de ablação confinada, sendo o que particularmente nos interessa neste trabalho. A maioria dos trabalhos publicados tratam basicamente sobre estes dois modos de processamentos.

O objetivo do presente trabalho foi explorar novas condições de processamento de materiais carbonáceos, longe do equilíbrio termodinâmico, utilizando laser pulsado de alta potência em ambientes variados, sejam confinados sob pressão ou não. As amostras foram submetidas a altas taxas de aquecimento e de resfriamento, condições estas que ainda não foram devidamente exploradas na literatura. Como resultado, esperávamos investigar novas fases de carbono e/ou contribuir para o entendimento dos mecanismos responsáveis pela transformação entre as diferentes formas conhecidas de carbono. Foram realizados diversos experimentos neste sentido e resultados interessantes foram obtidos.

Para realização destes experimentos foram projetados e construídos vários dispositivos experimentais e, principalmente, um sistema inovador composto de uma câmara especial que viabilizou o processamento das amostras com laser pulsado de alta potência em alta pressão de confinamento e alta taxa de resfriamento.

A análise das amostras após o processamento foi feita por micro-espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos revelaram novos aspectos das fases de carbono quando processado em temperaturas muito elevadas, durante intervalos de tempo extremamente curtos e com alta taxa de resfriamento, numa geometria confinada e submetida à pressão externa.

Para estimarmos o valor da temperatura máxima atingida pela amostra durante o pulso de laser de alta potência, utilizamos um modelo para a configuração experimental e obtivemos a solução numérica para a equação de difusão de calor. Através deste procedimento foi possível estimar, além da temperatura máxima, a dependência temporal da temperatura da amostra, importante para a avaliação da taxa de resfriamento do sistema.

Neste trabalho, o primeiro capítulo é dedicado a uma revisão sobre carbono, suas formas alotrópicas, fases do carbono e o diagrama de fases em alta pressão e temperatura.

O segundo capítulo trata do laser como ferramenta para processamento de materiais e aspectos importantes no mecanismo de interação do laser com a matéria, e, por fim, as duas formas de processamento com laser, em ambiente confinado ou não.

O capítulo três trata das técnicas analíticas utilizadas no presente trabalho.

No capítulo quatro são apresentados os desenvolvimentos realizados na parte instrumental, constituído pelas células para processamento de líquidos e pela câmara para processamento com laser em regime confinado sob pressão, que foi especialmente desenvolvida para este trabalho.

No capítulo cinco são apresentadas as amostras estudadas e as condições de processamento com laser. Também é apresentada a câmara de deposição de filmes de carbono amorfo onde foram preparados os filmes processados com laser na câmara de alta pressão em regime confinado. Neste capítulo, também é apresentado um modelamento teórico para estimarmos o valor da temperatura da amostra durante o processamento com laser.

No capítulo seis são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos a partir do processamento de líquidos carbonáceos com laser de alta potência, e do processamento de filmes de carbono amorfo na câmara de alta pressão. Uma série de possibilidades é testada para esclarecer a origem dos interessantes resultados obtidos.

No capítulo sete são apresentadas as conclusões gerais obtidas e as sugestões para trabalhos futuros. Na parte final deste estudo, são apresentadas as referências bibliográficas. No

Apêndice A, encontram-se detalhes sobre a determinação da temperatura na superfície do filme a partir da solução analítica para a transformada de Laplace da temperatura e da solução numérica para a transformada inversa. No apêndice B, são considerados os princípios básicos de funcionamento do laser bem como dos modos temporais de operação, os regimes de densidade de potência para incidência de laser pulsado e os tipos de laser. No apêndice C são apresentadas algumas características básicas da célula de bigornas de diamante (*Diamond Anvil Cell - DAC*).

CAPÍTULO I

Carbono e Suas Formas Alotrópicas

1.1 Introdução

O carbono é um elemento do grupo 14 da tabela periódica e apresenta três possíveis estados de hibridização: sp , sp^2 e sp^3 . As fases de carbono, dependendo da hibridização e da configuração espacial, apresentam propriedades físicas e químicas distintas e interessantes. Neste capítulo serão apresentados diferentes fases de carbono puro, incluindo as três formas alotrópicas e bastante estudadas que são: diamante, grafite e fulerenos. A identificação destas fases pode ser feita através de espectroscopia Raman, técnica que foi usada no presente trabalho. Portanto, serão apresentadas as fases de carbono juntamente com o espectro Raman correspondente. Ao final deste capítulo será apresentado o diagrama de fases do carbono em função da pressão e da temperatura. No capítulo III a espectroscopia Raman será discutida com maiores detalhes.

1.2 Hibridizações no Carbono

O átomo de carbono possui quatro elétrons na camada de valência e forma ligações covalentes com outros átomos de carbono, compartilhando estes elétrons através de ligações simples, duplas ou triplas. Existem três configurações de orbitais possíveis: sp^3 , sp^2 e sp , que conferem aos compostos de carbono propriedades distintas, dependendo do tipo de orbital.

Na figura 1.1 é mostrada uma visualização gráfica da formação das hibridizações sp^3 , sp^2 e sp . Na configuração sp^3 , os quatro elétrons se concentram em lóbulos alinhados na direção dos vértices de um tetraedro imaginário com ângulo de $109^{\circ}28'$ entre estes lóbulos (figura 1.1a). O carbono, nesta configuração, se liga através de quatro ligações simples. Na configuração sp^2 , os três orbitais híbridos sp^2 se dirigem para os vértices de um triângulo equilátero com ângulo de 120° entre eles e há ainda um orbital p puro, perpendicular ao plano dos orbitais híbridos (figura 1.1b). O carbono, nesta configuração, se liga através de uma ligação dupla. Na configuração sp , a hibridização é entre um orbital s e um orbital p , restando dois orbitais p puros. Os dois orbitais sp formam entre si ângulo de 180° , isto é, dispõem-se linearmente e os orbitais p puros situam-se em eixos perpendiculares ao eixo dos orbitais híbridos (figura 1.1c). O carbono, nesta

configuração, pode se ligar através de uma ligação tripla e uma simples ($-C\equiv$), ou de duas ligações duplas ($=C=$).

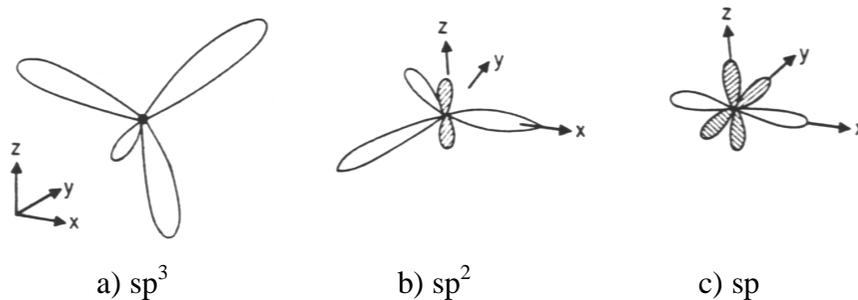


Fig 1.1 -. Formas de hibridização dos orbitais do carbono [Rob86].

1.3 Formas Alotrópicas do Carbono

1.3.1 Diamante

Na estrutura do diamante, os quatro elétrons de valência sp^3 do átomo de carbono promovem fortes ligações covalentes. Os átomos de carbono no interior do diamante estão arranjados dentro uma rede tridimensional, inteiramente covalente, rígida, com cada átomo ligado tetraedricamente com seu vizinho mais próximo, separados por uma distância de 1.544 Å. O diamante apresenta duas formas cristalográficas: cúbica e hexagonal (Lonsdalita). A figura 1.2 mostra um diagrama esquemático da estrutura do diamante cúbico.

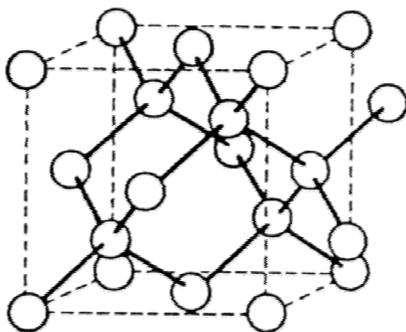


Fig. 1.2 - Estrutura cristalina do diamante cúbico [Gar88].

O diamante é um mineral muito raro, encontrado em resíduos de rochas vulcânicas (kimberlitas) e em aluviões, especialmente na Índia, Brasil, África do Sul e Congo. Diamantes sintéticos são produzidos em altas pressões (5,0 a 8,0 GPa) e altas temperaturas (em torno de 2000 °C), em condições próximas às do equilíbrio termodinâmico, ou por ondas de choque através do uso de explosivos. Mais recentemente, filmes de diamante sintético estão sendo produzidos por deposição química em vapor, num processo completamente fora do equilíbrio termodinâmico.

O diamante possui propriedades físicas ímpares, o que lhe confere uma grande importância tecnológica. É o material mais duro que existe, tem condutividade térmica cerca de cinco vezes maior que o cobre, apresenta baixo coeficiente de atrito e pequena expansão térmica, e alta resistência química e corrosiva em relação às substâncias mais ácidas e oxidantes.

O diamante é caracterizado por um único modo vibracional Raman ativo e a banda de primeira ordem aparece como uma linha fina em 1332 cm^{-1} [Huo92], com uma largura de banda à meia altura da ordem de 2 cm^{-1} , como pode ser visto na figura 1.3. Este modo vibracional é característico de ligações simples C-C entre átomos de carbono hibridizados sp^3 na rede cúbica.

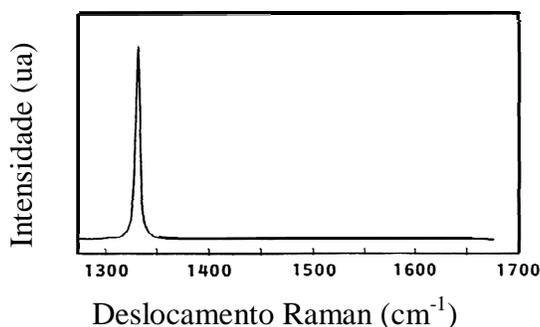


Figura 1.3 - Espectro Raman do diamante [Huo92]

1.3.2 Grafite

Grafite é formado por camadas empilhadas com os átomos de carbono no plano basal arranjados com hibridização sp^2 . Esta rede bidimensional consiste de hexágonos regulares como pode ser visto na figura 1.4. Três elétrons, nos planos hexagonais, formam fortes ligações σ , enquanto o quarto elétron fica num orbital π , fracamente ligado, perpendicular aos planos

hexagonais (paralelo à direção cristalográfica c). A distância entre estes planos é muito maior do que a curta distância típica entre átomos de carbono de anéis hexagonais. Por causa da fraca ligação entre as camadas, do tipo Van Der Waals, cristais de grafite são suscetíveis à desordem ao longo do eixo c , enquanto que, ao longo do plano basal, a forte ligação carbono-carbono preserva um alto grau de ordenamento. É a forma alotrópica mais estável de carbono a condições normais de P e T. Monocristais de grafite são encontrados na natureza na forma de “*flakes*”.

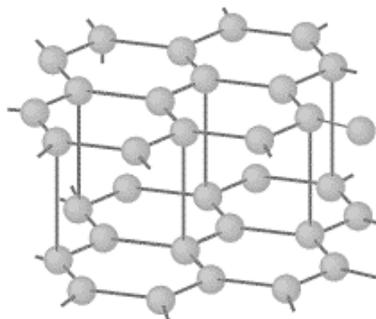


Figura 1.4 – Estrutura e empilhamento dos planos hexagonais do grafite [Bag91].

Quanto à caracterização por espectroscopia Raman, o grafite apresenta uma única banda de primeira ordem em 1580 cm^{-1} (figura 1.5a) e uma a 41 cm^{-1} [BBW+96, KW90, LMC+84]. O modo a 1580 cm^{-1} , freqüentemente referido como o modo G, é atribuído à vibração dos átomos de carbono, fortemente ligados, nos planos hexagonais. Os grafites comerciais em geral são policristalinos, ou seja, contêm diversos grãos com tamanhos diferentes. Para grãos pequenos, devido à quebra nas propriedades de simetria do sistema, um novo modo de vibração, chamado de modo D, torna-se Raman ativo. Sua freqüência Raman característica depende do comprimento de onda do laser utilizado para excitação, e situa-se na faixa de $1330 - 1350\text{ cm}^{-1}$ sendo um pico relativamente largo (figura 1.5b) [YKI+88]. A largura dos picos D e G está associada ao grau de cristalinidade do grafite.

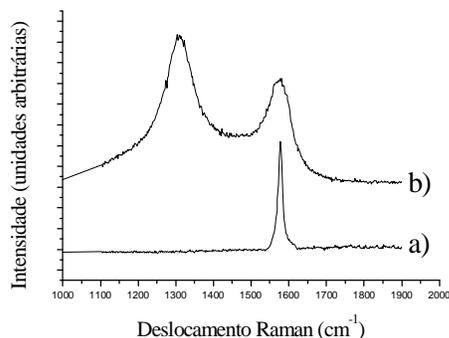


Figura 1.5 - Espectro Raman de primeira ordem do grafite. (a) grafite natural (b) grafite microcristalino.

1.3.3 Fullerenos

A existência dos fullerenos foi prevista por Kroto e Smalley [KHO+85] em 1985 e o material foi isolado em quantidades macroscópicas por Krätschmer *et al.* [KLF+90] em 1990.

Os fullerenos são formados a partir do plano do grafite hexagonal através do fechamento deste plano sobre si mesmo, formando uma bola de composição geral dada por C_{20+2m} ($m = 0,1,2,3,\dots$) onde m é o número de hexágonos. Uma molécula de fullereno de 60 átomos de carbono, chamada de C_{60} , tem 12 pentágonos e 20 hexágonos regulamentares (figura 1.6). O menor dos fullerenos, C_{20} , é o que tem só 12 pentágonos, com os quais se forma um dodecaedro regular. Três das ligações de seus átomos formam entre si ângulos de 108° , típicos dos pentágonos, e portanto próximos aos $109^\circ 28'$ que correspondem às ligações sp^3 do tetraedro característico do diamante. Razões energéticas fazem com que a quarta ligação seja compelida a adotar um ângulo equivalente, favorecendo a configuração tetraédrica. Em conseqüência, o C_{20} não é estável. Só é possível estabilizá-lo acrescentando um hidrogênio a cada um dos átomos, de modo tal que se constitua o hidrocarboneto alicíclico $C_{20}H_{20}$. Este, sintetizado pela primeira vez em 1983, é estável.

Para o caso do C_{60} , cada átomo ocupa o vértice de dois hexágonos e um pentágono, numa configuração intermediária entre o sp^2 e o sp^3 . Muitas das interessantes propriedades desse material, como a supercondutividade e a facilidade para transformar-se em diamante, podem ter sua raiz nesta mistura de hibridizações.

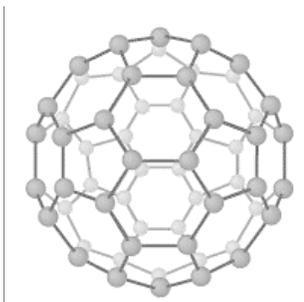


Figura 1.6 – A estrutura do Fulereno C_{60} com doze pentágonos e vinte hexágonos [Bag91].

Nos fulerenos maiores, quando é maior o número de hexágonos, a importância dos doze pentágonos e sua tendência à configuração sp^3 se torna menos relevante. Assim, espera-se que um fulereno gigante como o C_{540} deva ter propriedades semelhantes ao grafite.

É possível obter amostras de fulerenos através de métodos tradicionais de vaporização por laser de alvos de grafite ou contidos na fuligem produzida num forno de arco entre dois eletrodos de grafite em atmosfera inerte.

Os fulerenos são ótimos lubrificantes, e se comportam, combinados a outros elementos, como supercondutores ou ferromagnetos orgânicos de elevada temperatura crítica [HRH+91]. Sob pressão, podem se transformar em diamante na temperatura ambiente [RR91].

Na figura 1.7 é apresentado o espectro Raman da forma polimérica unidimensional de C_{60} .

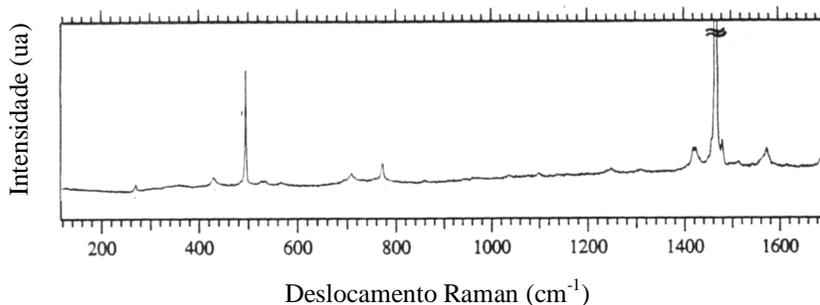
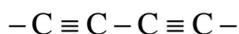


Fig 1.7 - Espectro Raman do fulereno C_{60} [REH+97].

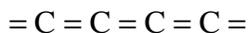
1.4 Outras Formas de Carbono

1.4.1 “Carbynes”

“Carbyne” constitui-se de cadeias lineares de átomos de carbono conectados alternando ligações triplas e simples na forma poliênica,



ou conectados exclusivamente por ligações duplas na forma cumulênica,



Hoje em dia, sua existência está bem aceita por suas características particulares evidenciadas por microscopia eletrônica por transmissão, espectroscopia Raman e infravermelho, e na análise de difração de raios X [And95, Cat97a, Cat97b, Cat98, CC99, KHK+95].

No diagrama de fases do carbono, o “carbyne” é proposto como sendo estável na região de baixa pressão e alta temperatura (2600-4000K), próximo à região de estabilidade dos fulerenos [Whi78, WHC93].

Há na literatura, diversos métodos químicos e físicos propostos para a síntese do “carbyne” [KHE96]. “Carbynes” têm atraído a atenção das comunidades de química e física, e ambas têm trabalhado lado a lado neste tópico por duas décadas. Na química, “carbynes” têm sido obtidos por diversas rotas, a maioria delas baseados na remoção de hidrogênio e de elementos halogênicos a partir das estruturas químicas que contêm o carbono, deixando um esqueleto de carbono, de natureza poliênica ou cumulênica. Esta transformação ocorre geralmente à pressão e temperatura ambientes. “Carbynes” podem não ser estáveis à temperatura ambiente uma vez que eles sofrem um entrelaçamento espontâneo, produzindo estruturas como grafenos. Entretanto, se existirem grupos terminais volumosos no ambiente da reação, que se fixam nas extremidades das cadeias de carbono, ou traços de um metal de transição entre as cadeias, estes podem inibir as reações de entrelaçamento, mantendo a fase “carbyne” estável, mesmo à temperatura ambiente.

Os processos físicos geralmente empregam alta temperatura (acima de 2500K), com ou sem alta pressão, na transformação de grafite ou fase amorfa de carbono em “carbyne”. A compressão por onda de choque [KHH+84] e processamento com laser de alta potência [BBG+99, LPB+01] também têm sido empregados. Infelizmente, as amostras obtidas são

freqüentemente muito pequenas em tamanho, dificultando a investigação de qualquer propriedade de estado sólido.

A figura 1.8 apresenta o espectro de espalhamento Raman de carbono produzido pela reação de acoplamento oxidativo de acetileno de cobre onde se observa o pico em 2143 cm^{-1} que, segundo Cataldo [Cat99], caracteriza uma possível formação da estrutura “*carbyne*” do tipo poliênica com ligações simples e triplas alternantes entre átomos de carbono.

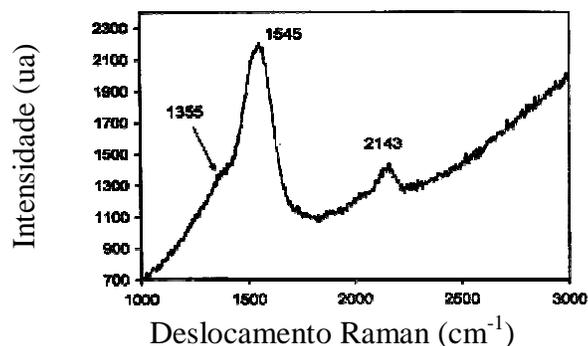


Fig 1.8 - Espectro Raman de amostra de carbono contendo “*carbyne*” acetilênico, segundo Cataldo [Cat99].

1.4.2 Cebolas

As *cebolas* esféricas são constituídas por camadas concêntricas de fulerenos, como observado por Ugarte em 1992 [Uga92], quando irradiou partículas de fuligem com um feixe intenso de elétrons, num microscópio eletrônico de transmissão. Cabioch *et al.* [CRD95] descreveram um procedimento alternativo para geração de cebolas através da implantação de íons de carbono em cobre. Os possíveis tamanhos das *cebolas* variam consideravelmente, desde uma configuração de duas camadas, como a de C_{60} e C_{240} , com um diâmetro de 1,4 nm, até cebolas com centenas de camadas, com diâmetros na escala de micrometros. Modelos de estrutura, incluindo combinações de defeitos, tais como pentágonos e heptágonos, têm sido desenvolvido sob base teórica. Uma tal configuração, conduzindo a uma curvatura uniforme das camadas, sem considerável estiramento das ligações, é mostrada na figura 1.9.

Cebolas poliédricas facetadas também são encontradas, e são formadas próximo ao equilíbrio térmico durante a condensação de vapor de carbono a alta temperatura, por exemplo, na descarga de arco.

A figura 1.10 mostra o espectro Raman de cebolas produzidas num forno de rádiofrequência pela evaporação e deposição de carbono puro [MRA+01].

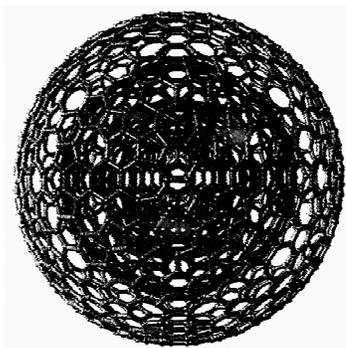


Figura 1.9 – Modelo geométrico de um cebolas de carbono esféricas com três camadas. Pentágonos e heptágonos contribuem para a curvatura esférica das camadas [Ban99].

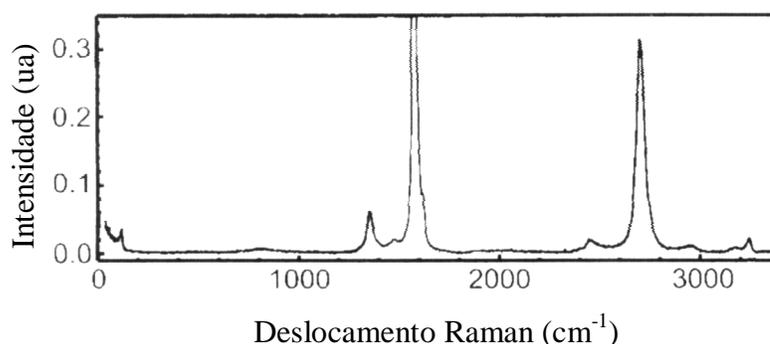


Figura 1.10 – Espectro Raman de cebolas, segundo Möschel *et al.* [MRA+01].

1.4.3 Nanotubos

Nanotubos são macromoléculas longas, únicas por seu tamanho, com quiralidade, forma, e notáveis propriedades eletrônicas e mecânicas. Podem ser imaginados como sendo uma camada de grafite (uma rede hexagonal de carbonos) curvada cilindricamente, como na figura 1.11. Defeitos, como pentágonos, estão somente presentes nas extremidades hemisféricamente fechadas. Estas intrigantes estruturas têm provocado grande excitação recentemente e assim, muita pesquisa tem sido dedicada em favor de seu entendimento. Os nanotubos possuem grande faixa de propriedades eletrônicas, térmicas e estruturais que se alteram dependendo das

diferentes espécies de nanotubos (definidas por seu diâmetro, comprimento e quiralidade). Outra característica é a existência de nanotubos com paredes múltiplas, ou seja, cilindros dentro de outros cilindros.

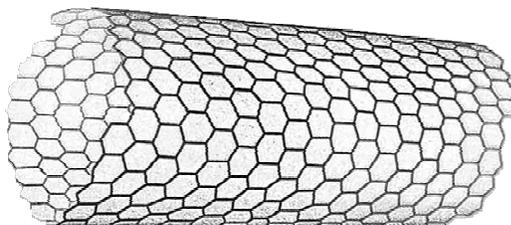


Figura 1.11 – Estrutura da molécula de nanotubo [Iij91].

Os processos geralmente utilizados para sua formação são a descarga de arco de barras de carbono com metal catalisador numa atmosfera inerte, a ablação com laser de alvos compostos de carbono, níquel e cobalto [YIK+99], e também de fullerenos na presença de um metal catalisador [ZI99].

Na figura 1.12 é apresentado espectro Raman para nanotubos. No espectro, há um pico fino em 1592 cm^{-1} acompanhado de um ombro em 1569 cm^{-1} , outro pico largo na região de 170 a 180 cm^{-1} [BCM+00].

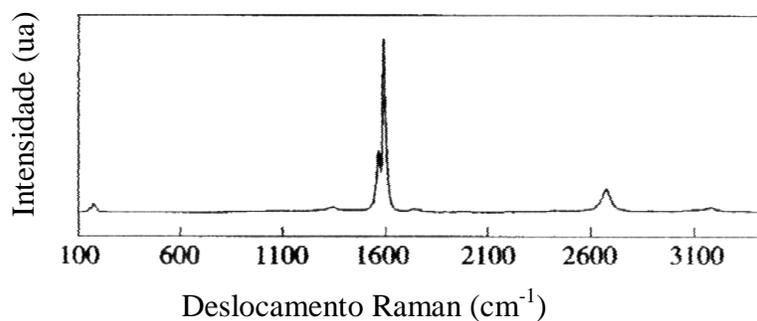


Figura 1.12 - Espectro Raman de nanotubos [BCM+00].

1.4.4 “Diamond-Like Carbon” - DLC

“Diamond-Like Carbon” consiste num material carbonáceo amorfo, com diferentes proporções de átomos com ligações sp^2 e sp^3 . Este material amorfo pode conter ou não, átomos de hidrogênio incorporados [TB87].

Este material não ocorre naturalmente, sendo produzido apenas na forma de filme fino. DLC foi produzido pela primeira vez por Aisenberg e Chabot em 1969 [AC71]. As principais tecnologias empregadas para a deposição destes filmes podem ser divididas em duas grandes classes. A primeira é um processo puramente de deposição física a vapor, que inclui pulverização por feixe de íons ou descarga incandescente, ou ainda por feixe intenso de laser, em alvo sólido de carbono. A segunda tecnologia empregada utiliza deposição física ou química a vapor, tal como de corrente contínua ou plasma de rádio-freqüência, ou ainda por feixe de íons, a partir de hidrocarboneto gasoso.

Filmes de DLC têm sido exaustivamente estudados pois, além do interesse científico nesta forma de carbono, existem interesses tecnológicos em função de suas propriedades, tais como, extrema dureza (2000 a 9000 kg/mm² na escala Vickers), transparência óptica (principalmente no infravermelho e baixa absorção na faixa de 1 a 10 μm), alta resistividade elétrica, forte adesão a substratos, alta condutividade térmica, baixo coeficiente de atrito e inércia química.

O espectro Raman característico consiste de uma banda larga assimétrica, com máximo de intensidade em aproximadamente 1450 cm^{-1} [CFR00], como mostra a figura 1.13.

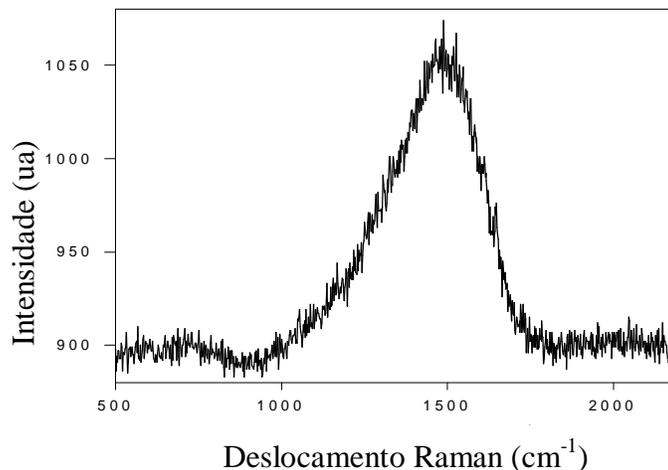


Figura 1.13 - Espectro Raman representativo de DLC [CFR00].

1.5 O diagrama de Fases do Carbono

O diagrama de fases para o carbono puro é apresentado na figura 1.14 [GR99]. De acordo com Bundy *et al.* [BBW+96], a topologia de campos de estabilidade das fases termodinamicamente estáveis apresenta-se da seguinte maneira: (1) o contorno entre as regiões estáveis de grafite e diamante vai de 1.7 GPa e 0 K até o ponto triplo grafite/diamante/líquido em torno de 12 GPa e 5000 K; (2) a linha de fusão de grafite se estende de 0.011 GPa e 5000 K até o ponto triplo diamante/líquido/grafite em 12 GPa e 5000 K; e (3) linha de fusão do diamante segue acima do ponto triplo, para valores mais altos de T e P.

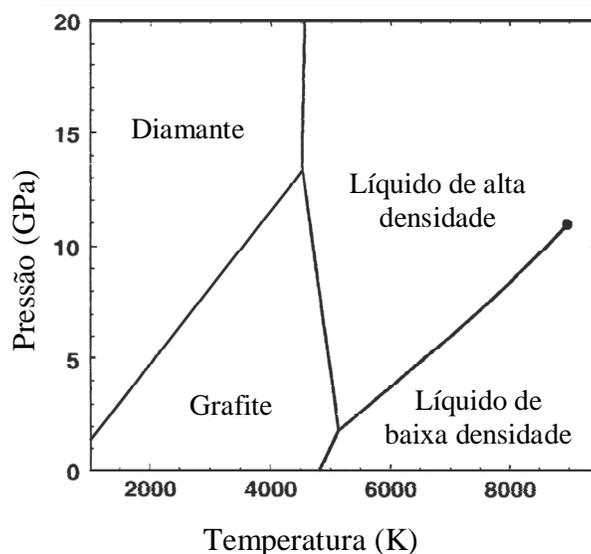


Figura 1.14 - Diagrama de fases P,T para o carbono. Figura adaptada de [GR99].

O diamante possui energia livre cerca de 0,03 eV/átomo maior do que a do grafite nas condições normais de P e T e, portanto, o diamante é uma fase metaestável de carbono à pressão ambiente. Apesar da pequena diferença entre as energias livres das duas fases, existe uma considerável barreira cinética a ser vencida (3,545 eV/átomo) durante a transformação de fase, devido à grande diferença entre as estruturas e tipos de ligações químicas das duas fases. Desta forma, para que ocorra a transformação de grafite em diamante são geralmente empregados: alta temperatura, para transpor a barreira cinética, e alta pressão, para favorecer a mudança da fase

grafite para sua forma mais densa, o diamante. Contudo, por processos de “não-equilíbrio” com deposição por vapor químico (CVD) é possível sintetizar diamante em baixas pressões.

A linha de fase que vai desde o ponto triplo situado a 5133 K e 1,88 GPa até um ponto crítico à 8801 K e 10,56 GPa foi designada como uma linha de transição de fase de primeira ordem em dois tipos de carbono líquido, através de resultados de simulações de dinâmica molecular [GR99]. O modelo teórico apresentado acusa a existência de duas fases líquidas: uma de baixa densidade com características de isolante elétrico e, outra de alta densidade com características metálicas [BBW+96]. Além disso, estas duas fases líquidas possuem estruturas locais diferentes. A fase líquida de baixa densidade é dominada por estruturas sp com poucos átomos hibridizados sp^3 , enquanto que a fase de alta densidade contém a maioria dos átomos ligados por sp^3 e poucos átomos ligados por sp , similar a um sólido “*diamondlike*”.

A primeira evidência experimental de uma tal transição de fase líquido-líquido em carbono, mesmo que indiretamente, foi realizada por Togaya em 1997 [Tog97]. Este trabalho, refere-se a fusão de grafite sob pressão, e sugere que o ponto triplo situa-se a 4786 ± 38 K e 5,7 GPa diferentemente dos valores teóricos calculados por Glosli e Ree [GR99]. O estudo das propriedades das fases líquidas do carbono é dificultado pelas altas temperaturas envolvidas.

CAPÍTULO II

Laser como Ferramenta para Processamento de Materiais

2.1 Introdução

A principal vantagem de se utilizar o laser como uma fonte de calor está na capacidade de geração de radiação de alta energia, espectralmente pura, com enormes densidades de energia e completa ausência de contato mecânico com a superfície de trabalho. Focalizando o feixe através do auxílio de lentes, o diâmetro deste pode aproximar-se de dimensões da ordem do comprimento de onda da radiação emitida pelo laser, concentrando toda a energia em regiões muito pequenas. Além disso, através do processamento com laser é possível estabelecer taxas de aquecimento e resfriamento extremamente elevadas.

A interação do laser com o alvo envolve uma série de parâmetros e considerações que devem ser levadas em conta no momento da escolha de um determinado equipamento para um determinado tipo de tratamento, bem como do material a ser tratado. Dentre estes parâmetros, destacam-se os coeficientes de absorção e de reflexão do material no comprimento de onda do laser, sua capacidade calorífica, densidade e condutividade térmica. Quanto ao laser, os parâmetros relevantes são: comprimento de onda, tipo do laser, potência e, se for pulsado, duração do pulso, intensidade de energia liberada por pulso, número de pulsos e taxa de repetição. Este conjunto de parâmetros vai delinear, entre outras coisas, as taxas de aquecimento e de resfriamento, e a profundidade de fusão do material do alvo.

A interação de um laser com um alvo é um fenômeno físico muito complexo, muitas vezes longe das condições de equilíbrio termodinâmico, principalmente quando a densidade de energia do laser for elevada. No alvo ocorre a conversão da energia eletromagnética do laser em energia eletrônica, térmica, química ou mesmo mecânica. O processamento de materiais por laser permite desenvolver materiais únicos, impossíveis de se obter por outros meios e, também, com microestrutura para aplicações especiais. Altas taxas de aquecimento e de resfriamento podem produzir materiais metaestáveis com microestrutura homogênea e grãos muito finos, reduzir ou eliminar presença de outra fase e também produzir fases amorfas.

2.2 Absorção de Energia nos Materiais

O processo de absorção da energia do laser que ocorre nos metais é o seguinte: o elétron de condução absorve um fóton de energia $h\nu$, aumentando sua energia cinética. Esta absorção causa um aumento da temperatura do gás de elétrons de condução. Pela interação elétron-fônon, a energia absorvida é transferida em parte para os átomos ou íons da rede. Para a maioria dos metais o tempo típico de transferência desta energia entre elétrons quentes e a rede é da ordem de picossegundos. A condutividade térmica determina a taxa com que o calor é transferido para o interior do metal. A profundidade de penetração do calor por condução, para bons condutores térmicos, é caracterizada por $\sqrt{k\tau}$, onde k é a difusividade térmica e τ é a duração do pulso do laser. Para materiais com baixa absorção do laser, como em polímeros e algumas cerâmicas, a profundidade de penetração do calor é inversamente proporcional à absorvidade óptica a no comprimento de onda do laser.

A figura 2.1 apresenta curvas da refletividade em função do comprimento de onda incidente para cobre, ouro, prata, alumínio e platina. Como podemos observar, os metais absorvem fracamente no infravermelho (comprimento de onda maiores que $0,7 \mu\text{m}$). Estes, porém, absorvem fortemente na região visível e no ultravioleta. A refletividade também é influenciada pela rugosidade e pelo grau de oxidação do material.

Nos semicondutores, a energia do fóton deve exceder o intervalo proibido de energia entre as bandas de valência e de condução, E_g , para haver absorção significativa. O processo básico é a geração de pares elétron-buraco, correspondendo a uma transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Os elétrons e buracos têm energia cinética $h\nu - E_g$. Esta energia é rapidamente compartilhada com vibrações da rede, gerando o aquecimento do material numa escala de tempo de picossegundos. Para pulsos intensos de laser, a densidade de elétrons pode tornar-se tão alta que a rápida recombinação elétron-buraco ocorre via processo Auger, isto é, outros portadores tomam a energia de recombinação E_g . Neste caso, o material semicondutor comporta-se de forma semelhante a um metal.

No caso em que a energia do fóton seja muito menor do que o intervalo proibido, pode-se supor que este material se comporta como um meio opticamente transparente. Para intensidade muito alta de radiação incidente, a probabilidade de ocorrência do processo de absorção de multifóton torna-se significativa, gerando concentração significativa de elétrons de

condução. Quando isto ocorre, o subsequente mecanismo de aquecimento torna-se similar àquele descrito para metais e semicondutores [Blo94].

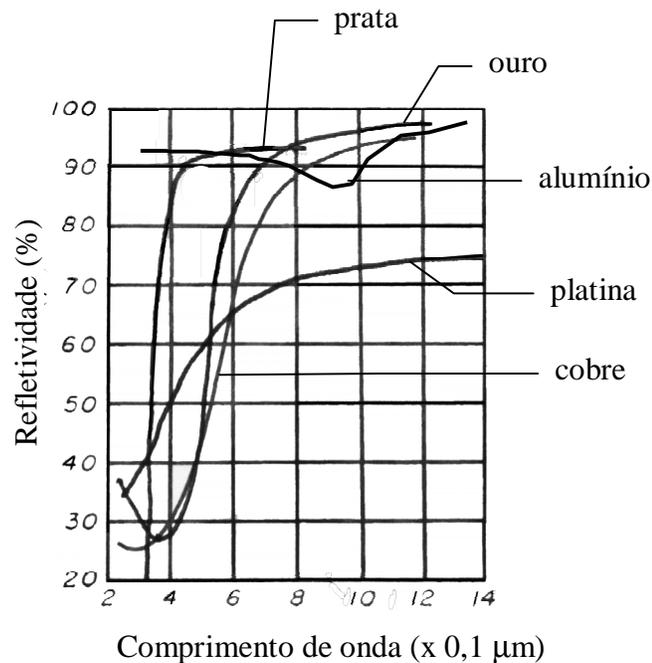


Figura 2.1 – Refletividade em função do comprimento de onda da radiação incidente para os metais utilizados no presente trabalho. Adaptada de [Lym48, Woo72].

2.3 Ablação Direta e Ablação Confinada

Se um pulso de laser, ao incidir sobre a superfície de um material, for suficientemente intenso de tal maneira que o alvo vaporize num único pulso, haverá a formação de um plasma denso gerado pelas partículas ejetadas da superfície do alvo, o que caracteriza a ablação do material que compõe o alvo. Este plasma, à alta temperatura, pode induzir uma pressão de recuo a este material de tal maneira que, além de impulsionar o vapor para longe do alvo, expele o material fundido pelas extremidades. Assim, o material removido está em ambas formas, líquida e vapor, conforme ilustrado na figura 2.2. Este modo de interação laser-matéria é chamado de ablação direta. O plasma formado no alvo irradiado, estando no vácuo, expande-se livremente. Neste regime, o tempo de duração da pressão aplicada pelo plasma é aproximadamente igual ao da duração do pulso de laser, devido ao rápido resfriamento do plasma gerado durante sua expansão adiabática no vácuo.

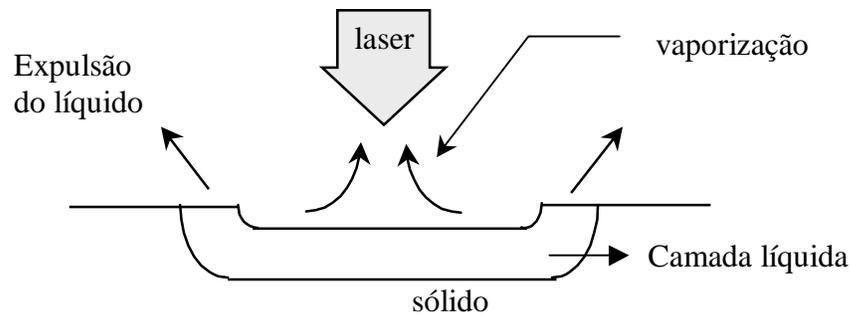


Figura 2.2 - Diagrama esquemático do processo de ablação direta [CM87].

Existe outro modo interessante de ablação, chamado de ablação confinada, onde a expansão do plasma gerado é dificultada por uma sobrecamada transparente ao comprimento de onda do laser, colocada em contato com a superfície a ser irradiada. Desta maneira, o plasma fica confinado na região entre as superfícies do alvo e do meio transparente podendo induzir um impulso mecânico maior a este material. Em consequência da pressão gerada na superfície, uma onda de choque é lançada para dentro do material. Em comparação com ablação direta, pressões de 5 GPa podem facilmente ser atingidas, mais que uma ordem de grandeza maior do que para ablação direta para a mesma densidade de potência do laser, e a pressão gerada persiste de duas a três vezes mais tempo que a duração do pulso de laser [BFP+97]. A figura 2.3 ilustra este tipo de interação.

O mecanismo de geração de pressão durante a interação laser-matéria no regime confinado pode ser descrito por três processos [PF95]:

1 - Durante o primeiro passo (quando o pulso é iniciado), a energia do laser é depositada na interface entre o alvo e a sobrecamada transparente, gerando aquecimento. A pressão gerada é tipicamente de 4 a 10 vezes maior que a correspondente obtida em ablação direta. Esta pressão induz duas ondas de choque. Uma se propaga dentro do alvo e outra no meio de confinamento. Como consequência, a distância entre o alvo e a sobrecamada aumenta.

2 - Quando o pulso termina, o plasma continua a manter uma pressão aplicada sobre um período que é cerca de 2 vezes a duração do pulso. Esta pressão diminui durante o resfriamento adiabático devido à expansão do plasma entre o alvo e a sobrecamada.

3 - Finalmente, num período posterior, após a completa recombinação do plasma, a expansão do gás dentro da interface adiciona momento mecânico ao alvo, mas durante este período a pressão exercida é muito pequena para realizar deformação plástica do material.

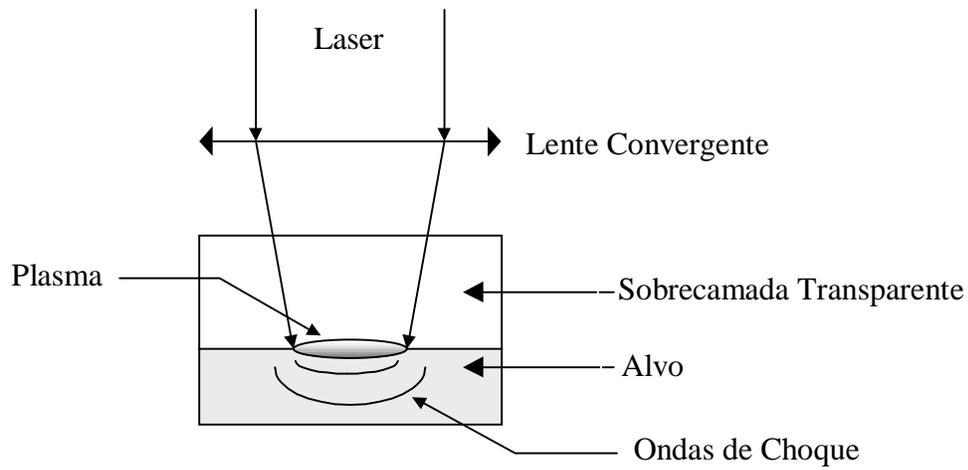


Figura 2.3 - Princípio de processamento por ondas de choque de laser no regime de ablação confinada.

Historicamente, estudos iniciais sobre processamento de materiais por ondas de choque em regime confinado por laser datam de 1968 [And68]. Em 1974, foram realizados estudos sobre a geração de ondas de tensão sobre filme metálico fino provocadas pela detonação de explosivo devido a incidência de laser de rubi com o filme confinado entre uma janela de vidro e o explosivo [Yan74]. A partir de 1979, as ondas de choque começaram a ser utilizadas como um substituto para tratamento clássico no processamento da superfície de materiais em aplicações aeronáuticas [CFH79].

Nestes tipos de experimentos parte-se de uma pressão próxima à ambiente, pois o confinamento do plasma não se dá de maneira rígida uma vez que os meios em contato podem mover-se livremente com a expansão do plasma. Por outro lado, a temperatura na região atingida pode aumentar substancialmente com a absorção da radiação do laser. Em função dos danos provocados na interface pelos efeitos de pressão e temperatura, a maioria dos experimentos utiliza a água como a sobrecamada transparente. Outra característica nestes tipos de experimentos é a colocação de uma camada escura muito fina, por exemplo tinta, sobre o material a ser investigado para que a maior parte da radiação incidente seja absorvida. Esta

técnica torna-se necessária principalmente quando o alvo é um metal polido ou material transparente à radiação do laser.

O emprego combinado de pulsos de laser de alta potência para geração de altas temperaturas, aliado ao efeito de altas pressões através da produção de ondas de tensão no regime de confinamento da amostra, é bastante promissor sob o ponto de vista de obtenção de transições de fase com alta pressão e alta temperatura.

Experimentos a temperaturas e pressões elevadas são de interesse para estudos de equilíbrio de fases, bem como para síntese de novas fases, que poderiam ser mantidas metaestavelmente a temperatura e pressão ambientes.

Neste trabalho foi desenvolvido um sistema inovador, que permite o processamento de materiais com pulsos de laser de alta potência, do tipo Nd:YAG pulsado, enquanto o material está submetido a pressões externas elevadas, da ordem de 1 GPa. Este sistema será descrito com detalhes no capítulo IV.

2.4 Características da Fonte-Laser

A fonte de laser utilizada no presente trabalho, tanto para deposição dos filmes quanto para o processamento das amostras, é um laser de estado sólido com barra de YAG (*yttrium aluminum garnet*) dopado com Nd - Nd:YAG, do tipo pulsado, com duração de pulso da ordem de 8 ns (largura à meia altura – FWHM), com comprimento de onda de 1064 nm e cuja taxa de repetição poderia ser regulada, desde um pulso isolado até 5 a 15 Hz, modelo Quanta-Ray® CGR 170 da Spectra-Physics Lasers.

A energia fornecida por pulso do laser pode ser variada alterando-se a potência da lâmpada de bombeamento através de um ajuste no painel de controle remoto do equipamento que vai de 1 a 10. A energia máxima, por pulso, no modo fundamental (1064 nm), é de aproximadamente 770 mJ num feixe com aproximadamente 0,9 cm de diâmetro.

Para nossos estudos foi necessário implementar ao sistema um dispositivo eletrônico para o fornecimento de um pulso somente, já que o laser não apresentava originalmente esta opção.

A distribuição espacial da energia do feixe do laser Nd:YAG utilizado no presente trabalho é representada na figura 2.4. Na parte superior da figura está ilustrada a formação de anéis circulares concêntricos quando o feixe laser incide num anteparo absorvedor, com perfil

especial de energia correspondente ao ilustrado na parte inferior da figura. O número de anéis depende do modo de oscilação da cavidade do laser. A utilização de uma lente esférica convergente diante do feixe de laser atua de maneira a concentrar a energia do laser numa área menor, aumentando a densidade de energia.

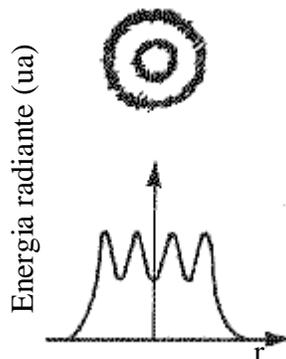


Figura 2.4 - Distribuição espacial de energia do feixe laser do mesmo tipo utilizado neste trabalho.

No próximo capítulo serão apresentadas as técnicas analíticas utilizadas no presente trabalho.

CAPÍTULO III

Técnicas Analíticas

3.1 Introdução

A espectroscopia Raman tem-se mostrado como uma das técnicas mais indicadas para caracterização de materiais carbonáceos devido à sua alta seletividade em relação às diferentes fases de carbono, e a sua versatilidade, não requerendo preparação prévia da amostra. Os espectros servem como impressões digitais das fases de carbono, mesmo para quantidades muito pequenas de amostra. No presente trabalho, em particular, as pequenas dimensões das amostras estudadas limitaram o uso de técnicas analíticas diversificadas. Além de espectroscopia Raman, em alguns poucos casos foi possível utilizarmos difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho.

3.2 Micro-Espectroscopia Raman

No capítulo I apresentamos diferentes formas de materiais carbonáceos juntamente com seu espectro Raman característico, relacionado aos modos vibracionais da estrutura correspondente. Estes espectros Raman serviriam para identificar as diferentes fases de carbono que poderiam ser produzidas pelos processamentos realizados no presente trabalho.

A espectroscopia Raman envolve um processo de espalhamento inelástico da luz pela excitação de modos vibracionais e rotacionais da amostra. A radiação espalhada tem energia diferente da energia incidente, e esta diferença está relacionada à interação da radiação com a matéria. Qualquer distorção na rede devido a estresse ou deformação, afetará os modos vibracionais e rotacionais e, portanto, o espectro Raman. Em geral, deslocamentos dos picos Raman para a região de menores números de onda são atribuídos a tensões do tipo trativas, enquanto que deslocamentos dos picos para a região de maiores números de onda indicam tensões do tipo compressivas.

A seção de choque para espalhamento Raman para átomos ligados em hibridização sp^2 é consideravelmente maior do que para a hibridização sp^3 , o que faz com que esta técnica seja particularmente sensível à detecção de qualquer forma de carbono do tipo grafite. Para laser de excitação com comprimento de onda na faixa do visível, o sinal Raman detectado a partir da

superfície de material carbonáceo do tipo grafite provém apenas de uma camada superficial de aproximadamente 15 nm [QPV+01].

O espectrômetro Raman usado neste trabalho foi montado no laboratório, e é formado por um microscópio Olympus, um monocromador simples da Jobin-Yvon (0,32 m) com rede de 600 linhas/mm, e um detector do tipo CCD (*Charged Coupled Device*), refrigerado por nitrogênio líquido. A fonte de excitação do espectro Raman consiste num laser de HeNe de 10 mW, comprimento de onda de 632.8 nm, focalizado num diâmetro de cerca de 2 μm . O feixe de laser era direcionado para a amostra através da objetiva do microscópio, por um divisor de feixe holográfico. A radiação retroespalhada era coletada pela mesma objetiva, e filtrada por um filtro Super-Noch Plus da Kaiser Optical Systems Inc. A resolução era de aproximadamente 4-5 cm^{-1} e a calibração espectral foi feita com uma lâmpada espectroscópica de neônio, com uma incerteza na ordem de 1 cm^{-1} . Os espectros eram registrados num microcomputador, utilizando um software específico para aquisição de dados. O tempo de integração durante as medidas variava de 1s a 20s, dependendo da amostra.

Como as fases de carbono de interesse possuem modos vibracionais Raman-ativos na região de 1000 a 2500 cm^{-1} , a região de números de onda investigada neste trabalho foi de 350 cm^{-1} a 2500 cm^{-1} .

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Micrografias obtidas no MEV serviram para analisar qualitativamente as alterações estruturais e de relevo das amostras após o processamento com laser de alta potência, e para estimarmos a espessura do filme depositado sobre a gaxeta. Utilizamos um microscópio JEOL com tensão de aceleração do feixe de 20 kV.

3.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros de absorção ou de transmissão no infravermelho (IV) revelam informações sobre os modos vibracionais da amostra. Esta técnica não é adequada para materiais carbonáceos por serem compostos apolares e, portanto, não apresentarem modos IV ativos. Entretanto, esta técnica é bastante conveniente para investigar a presença de radicais C-H ou OH na amostra [Cat98].

Quando foi possível e conveniente, realizamos medidas de transmissão na faixa de 350 cm^{-1} a 6000 cm^{-1} utilizando um espectrômetro da BOMEM, modelo MB 100, do tipo Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR, para investigarmos sobre a presença de H nos filmes de carbono.

No próximo capítulo serão apresentados os desenvolvimentos experimentais para processamento com laser de alta potência.

CAPÍTULO IV

Desenvolvimento Experimental para Processamento com Laser de Alta Potência

4.1 Introdução

Um dos principais objetivos deste trabalho foi estabelecer condições de processamento fora do equilíbrio termodinâmico, favorecendo o surgimento de novas fases de carbono, potencialmente interessantes sob o ponto de vista tanto científico quanto tecnológico. Uma maneira de estabelecer tais condições seria através da aplicação de pulsos de laser ultra-curtos e suficientemente intensos sobre várias formas de carbono em ambientes diversos, com resfriamento ultra-rápido da amostra. Dentre as várias combinações possíveis, investigamos amostras carbonáceas sólidas imersas em diferentes meios líquidos orgânicos, amostras carbonáceas líquidas que absorvem a radiação do laser, e amostras depositadas sobre uma chapa metálica, expostas ao ar.

Quando o alvo sólido estiver imerso num líquido e pulsos curtos de laser de alta potência incidirem sobre ele, ocorre o que se denomina resfriamento rápido e reativo [PPK+87]. O material evaporado do alvo pode reagir com o líquido, além de sofrer alterações estruturais em intervalos de aquecimento e resfriamento bastante curtos. Os átomos do meio líquido apresentam grande mobilidade e, portanto, auxiliam no processo de resfriamento rápido.

No presente trabalho foi desenvolvido um sistema que permite o processamento de amostras com pulsos de laser em geometria confinada, onde o plasma gerado pela incidência do laser sobre a amostra fica confinado sob alta pressão e impedido de expandir-se, aumentando, assim, a pressão sobre a mesma durante o processamento. Este sistema inovador proporciona uma taxa de resfriamento ultra-rápido sobre a amostra em contato íntimo com um substrato com elevada condutividade térmica.

Neste capítulo são apresentados os vários desenvolvimentos realizados na parte instrumental para promover os diferentes tipos de processamento investigados.

4.2 Instrumental para Processamento na Ausência de Pressão Externa Aplicada

4.2.1 Alvo: Sólido Imerso em Líquido

Inicialmente, projetamos e construímos uma cuba cilíndrica de vidro com base de aço, representada na figura 4.1, a fim de investigar o efeito do processamento com laser de alta potência, de um alvo sólido preso na posição horizontal imerso em líquido. Uma das características desta cuba era a sua grande capacidade volumétrica. O feixe de laser era desviado para o interior da cuba através de um prisma, e focalizado na superfície do alvo por lente convergente com distância focal de 40 mm.

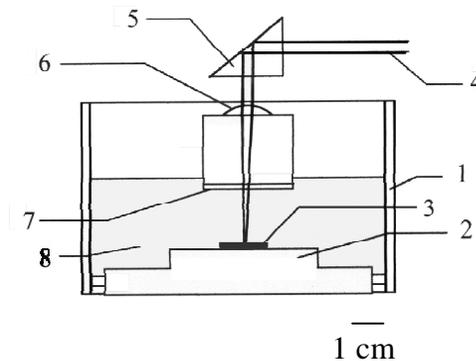


Figura 4.1 – Vista em corte transversal da cuba cilíndrica de paredes de vidro (1) com base de aço (2) onde foi presa a amostra (3). O feixe de laser (4) sofre reflexão num prisma (5), e é focalizado por uma lente (6), passando por uma janela de vidro (7) e atingindo, assim, o alvo sólido imerso em líquido (8).

Alternativamente, desenvolvemos uma outra câmara onde o alvo de grafite ficava na posição vertical, imerso em líquido, como mostra a figura 4.2. A nova cuba, quadrada, foi feita de aço, com janela de vidro. O porta-amostra foi projetado para ter maior versatilidade do que o anterior, podendo prender amostras sólidas com formas variadas, através de presilhas. A lente convergente foi colocada diante da janela de vidro.

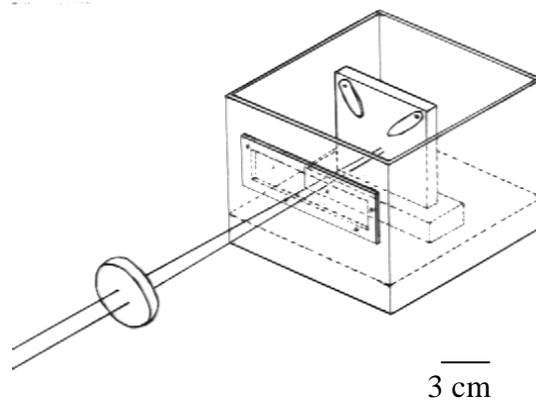


Fig. 4.2- Vista tridimensional da cuba quadrada de aço com janela de vidro. O feixe de laser convergente incide num alvo preso na posição vertical, imerso em meio líquido.

Para reduzirmos ainda mais o volume do líquido processado, foi projetada e construída uma nova cuba de teflon com uma janela na forma de disco de safira de 3 mm de espessura e 10 mm de diâmetro, com a lente focalizadora posicionada no lado externo da cuba, conforme mostra a figura 4.3. Adaptamos um dispositivo destacável à cuba, também de teflon, que encaixava perfeitamente no interior da mesma e servia tanto para o recolhimento de possíveis resíduos precipitados durante a irradiação laser sobre alvos sólidos como também para reduzir ainda mais o volume de líquido.

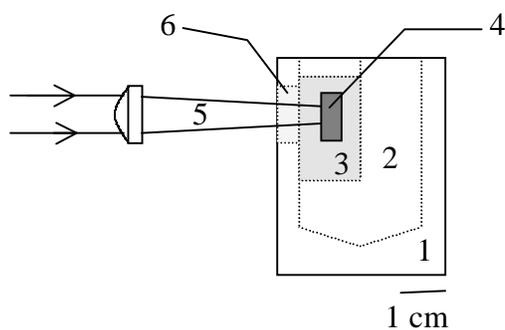


Figura 4.3 – Vista lateral do arranjo esquemático da cuba de teflon (1), com redutor de volume (2), preenchida com líquido (3). Alvo sólido (4) imerso neste líquido sendo atingido por feixe de laser convergente (5) passando pela janela de safira (6).

4.2.2 Alvo: Líquidos Absorventes

O arranjo esquemático da figura 4.3 também foi utilizado para o processamento de amostras líquidas absorventes à radiação laser. Esta absorção de energia se dava na interface entre o líquido absorvente e a janela óptica. Ao invés de amostra sólida e de líquido transparente, o preenchimento da cavidade da cuba era feito com amostra líquida e absorvente.

A escolha da safira como material para a janela óptica se baseou no fato deste material ser transparente ao comprimento de onda do laser e pelo fato da condutividade térmica da safira ser relativamente elevada quando comparada aos valores de outros materiais cerâmicos [Kit66], o que é relevante no processo de resfriamento rápido do material processado ao dissipar calor a uma taxa elevada.

Uma das dificuldades enfrentadas na análise por espectroscopia Raman de resíduos depositados sobre a janela de safira é a superposição do espectro Raman das fases carbonáceas com a região de fluorescência da safira para o laser de HeNe usado como fonte de excitação. Para eliminarmos tal adversidade, projetamos e construímos duas outras cubas: uma de teflon com uma janela de vidro (figura 4.4a); e outra composta de um copo de quartzo (figura 4.4b) (de 2 cm de altura e diâmetro interno de 1 cm). Ambas as janelas são transparentes à radiação laser.

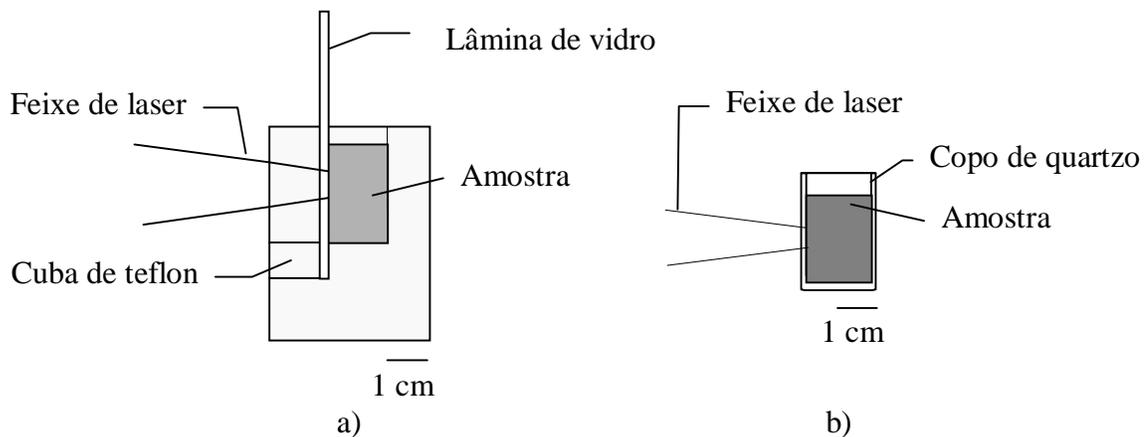


Figura 4.4 – (a) vista em corte da cuba de teflon com janela de vidro onde o feixe de laser convergente é absorvido na interface entre vidro e amostra. (b) vista em corte do copo de quartzo onde o feixe de laser é absorvido na interface entre a parede interna de quartzo e a amostra líquida.

4.2.3 Alvo: Filme Fino de Carbono sobre Chapa de Cobre

A condutividade térmica do cobre é uma das mais elevadas dentre os metais [Kit66], proporcionando um resfriamento rápido durante o processamento com pulsos de laser. A montagem experimental utilizada para processamento com laser sobre filme fino depositado na superfície de cobre está representada na figura 4.5. Utilizamos uma lente cilíndrica, com distância focal de 10 cm, que concentra a energia do laser numa linha de 10 mm de comprimento e em torno de 100 μm de largura. Desta forma, a energia do laser fica distribuída numa área relativamente maior, comparada ao caso de uma lente esférica que concentra toda a energia do laser num ponto.

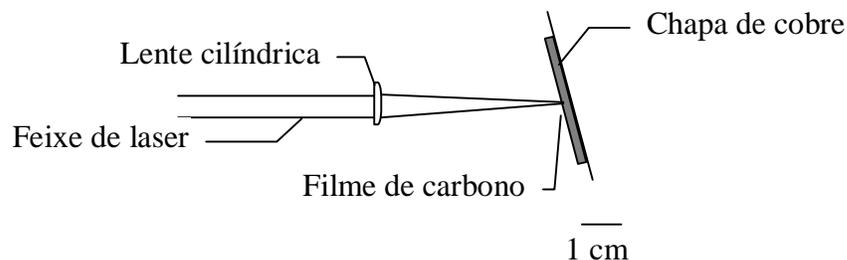


Figura 4.5 – Vista do arranjo esquemático do processamento com laser pulsado de carbono amorfo sobre chapa de cobre.

4.3 Concepção e Construção da Câmara de Bigornas de Safira e Metal Duro: Processamento com Pressão Externa Aplicada

Neste trabalho desenvolvemos uma célula de alta pressão baseada na célula de bigornas de diamante (*Diamond Anvil Cell* - DAC), apresentada no Apêndice C, que permite o processamento de amostras submetidas à pressão externa, com pulsos de laser através de uma janela transparente à radiação do laser. Conforme o que foi apresentado no capítulo II, o processamento da amostra num ambiente confinado poderia conduzir a resultados originais interessantes pois a evaporação e a expansão do plasma gerado pela ablação da superfície da amostra, seriam consideravelmente dificultadas devido à configuração experimental.

Ao desenvolvermos o projeto de construção da célula, procuramos otimizar o sistema tendo em vista a realização, em ambiente confinado, de processamentos em temperaturas bastante elevadas, num curto intervalo de tempo e com alta taxa de resfriamento. Nesse sentido,

por um lado a amostra a ser processada deveria ter espessura mínima para maximizar a taxa de resfriamento. Entretanto, quanto mais fina a amostra, maior a probabilidade de evaporar completamente durante a incidência do laser, o que seria, então, minimizado pelo ambiente confinado em alta pressão.

4.3.1 As Bigornas

Uma das funções da bigorna é a de aplicar pressão à amostra, através de uma configuração mecânica adequada, mantendo confinado o material a ser processado e impedindo a sua dispersão. A outra função é a de atuar como uma janela óptica, ou seja, ser transparente à radiação do laser Nd:YAG ($\lambda = 1,06 \mu\text{m}$) utilizado neste trabalho. Pretendíamos processar amostras carbonáceas com um volume relativamente maior comparado ao tradicionalmente estudado no caso da DAC, às custas de um menor valor de pressão na câmara devido ao aumento da área onde seria aplicada a força para a geração da pressão. A escolha da safira para a construção de uma das bigornas baseou-se no fato dela não ser um material carbonáceo, e ser capaz de suportar pressões relativamente elevadas. As bigornas de safira são utilizadas em células do tipo da DAC nos casos onde o diamante não é o material indicado [Ere96].

Apresentamos a seguir um conjunto de propriedades da safira, relevantes para a confecção e a performance da bigorna, comparadas às respectivas propriedades do diamante.

- a) A bigorna de safira não resiste a pressões tão elevadas quanto a de diamante. Quando dispostas em câmara de alta pressão, as bigornas de safira suportam pressões na ordem 13.9 GPa à temperatura ambiente num meio transmissor de pressão de grafite [FOK86] e em torno de 3 GPa quando utilizados meios transmissores de pressão líquidos¹, enquanto bigornas de diamante atingem a escala de milhares de GPa;
- b) A safira é transparente na região entre 144 nm e 6,5 μm . O diamante absorve na região de comprimentos de onda menores que 230 nm [TW91];
- c) Uma característica importante da safira é o fato de sua condutividade térmica ser relativamente elevada, comparada a outros materiais cerâmicos, e este parâmetro desempenha um papel crucial na dissipação do calor gerado pelo pulso de laser, o que determina a taxa de resfriamento da amostra;

¹ Hasegawa, M.; Furuno, K.; Onodera, A.; Kume, S. Proceedings of the 28th High Pressure Conference of Japan, 230, 1987.

d) A safira é um material relativamente duro (2000 kg/mm^2 na escala Knoop), porém não tanto quanto o diamante, o qual pode atingir durezas da ordem de 10400 kg/mm^2 ;

Apesar das propriedades superiores do diamante, ele não é o material adequado para a confecção da bigorna neste trabalho por uma série de motivos, dentre os quais: (i) é um material carbonáceo puro, o que poderia interferir nos resultados obtidos no processamento de amostras de carbono com o laser de alta potência; (ii) as dimensões da bigorna projetada eram relativamente grandes para aumentar as dimensões das amostras processadas, para facilitar a análise das mesmas. O elevado custo do diamante torna inviável o seu uso neste caso, tanto pelas dimensões da bigorna quanto pelas severas condições de processamento, que fazem com que a probabilidade de ser necessário substituir a bigorna após cada experimento seja alta.

Tendo em vista as propriedades mecânicas e térmicas convenientes da safira, e o fato de que a célula de pressão não precisaria, necessariamente, permitir análises pelo modo de transmissão, optamos por confeccionar a segunda bigorna de metal duro (carboneto de tungstênio), o qual apresenta propriedades mecânicas de sustentação e resistência adequadas ao tipo de processamento desejado. A seguir estão descritos os detalhes sobre a confecção destas bigornas neste trabalho.

A bigorna de safira foi confeccionada a partir de um monocristal sintético, de formato cilíndrico, com dimensões de 1,0 cm de diâmetro e 1,0 cm de comprimento. Após usinada, a peça assumiu a forma de um cone circular reto, com os diâmetros de 0,2 cm e 1,0 cm (figura 4.6). Tanto a “cullastra” quanto a base da bigorna de safira originalmente apresentavam polimento com alto grau de acabamento, reduzindo o espalhamento do feixe de laser. O ângulo entre a mesa e o flanco cônico foi otimizado para 18° . Os vértices sofreram um abaulamento para diminuir tensões localizadas.

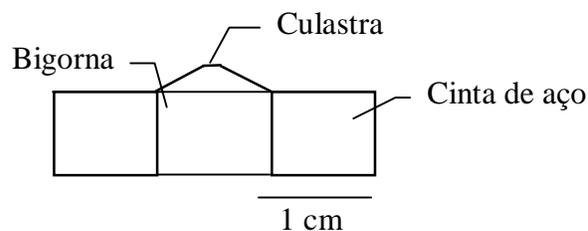


Figura 4.6 – Bigorna posicionada dentro da cinta de aço.

As duas bigornas foram confeccionadas com as mesmas dimensões, cintadas com anéis de aço ABNT 4340 temperados e revenidos. A função dos anéis é evitar que tensões de tração

surjam nas bigornas, aumentando a capacidade de atingir pressões mais elevadas. Ambas as bigornas foram embutidas nos anéis de aço por interferência com conicidade de 1°. Esta interferência entre bigorna e anel é de 0,03 mm, tendo a bigorna raio externo maior que o anel de aço. Cantos vivos onde se concentram tensões também foram evitados.

Na figura 4.7 é apresentada a câmara de bigornas de safira e metal duro, e, na figura 4.8, uma ampliação da região das bigornas [LPB+01]. Este projeto foi totalmente desenvolvido na oficina mecânica do IF-UFRGS, especialmente para este trabalho.

A força necessária para a geração de pressão é fornecida pela compressão das molas Belleville. Devido ao aperto de um parafuso, esta força é transmitida à placa pressionadora através de um braço de alavanca, o qual garante a amplificação por um fator dois. A placa pressionadora permite que a força aplicada seja sempre axial e uniformemente distribuída sobre o pistão móvel. Esta configuração é uma adaptação da bem conhecida DAC, apresentada no apêndice C, versão Piermarini e Block [PB75], ou seja, utilizamos a mesma configuração da DAC e modificamos as bigornas. Devido à menor fragilidade da safira e do metal duro comparada à do diamante, o sistema de alinhamento entre as bigornas pôde ser consideravelmente simplificado, sem prejudicar o desempenho do conjunto.

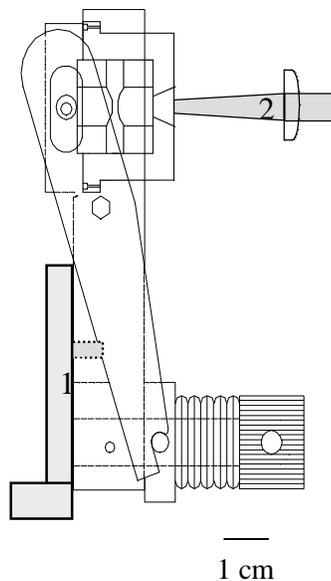


Figura 4.7 – Diagrama esquemático mostrando a montagem experimental da célula de alta pressão no suporte (1) e o feixe laser (2) transpassando a bigorna de safira e atingindo a amostra [LPB+01].

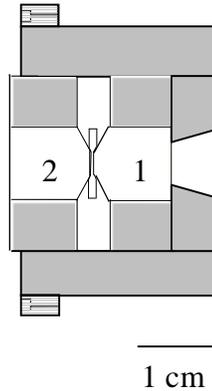


Figura 4.8 – Vista ampliada da região das bigornas, com amostra entre as bigornas de safira (1) e a de metal duro (2) [LPB+01].

4.3.2 A Gaxeta Metálica

A gaxeta consiste numa chapa metálica, onde é colocada a amostra para ser pressionada entre as duas bigornas. As funções da gaxeta, como no caso da DAC, são relativas ao posicionamento da amostra e para dar sustentação lateral às bigornas, uma vez que o metal escoia sob pressão e acaba constituindo uma camada lateral espessa que aumenta a resistência mecânica das bigornas. No caso da DAC a gaxeta é vazada e a amostra é colocada no orifício, juntamente com o meio transmissor de pressão e com o calibrante. Na célula desenvolvida neste trabalho, como uma das bigornas é feita de metal duro, não transparente, e como as amostras estudadas eram extremamente delgadas, não houve necessidade de vazar a gaxeta. Inicialmente a gaxeta passava por um processo de endentação entre as duas bigornas, para encruar o metal e proporcionar a obtenção de valores relativamente mais elevados de pressão. O material escolhido para ser usado como gaxeta deveria ser capaz de dar sustentação mecânica às bigornas em condições de pressão elevada, durante processamentos com pulsos de laser de alta potência. Foram realizados testes com gaxetas de cobre, platina, prata, alumínio e ouro. O cobre teve o melhor desempenho mecânico e viabilizou alta taxa de resfriamento devido à sua alta condutividade térmica. As dimensões das gaxetas eram 1 cm x 1 cm x 0,1 cm. A figura 4.9 mostra uma gaxeta com a região central endentada. É nesta região endentada que ocorria o processamento com o laser, numa área cerca de 1,5 mm².



—
1 mm

Figura 4.9 – Gaxeta de cobre endentada.

4.3.3 A Medida da Pressão Aplicada

Durante os processamentos, a amostra era pressionada pelas bigornas, diretamente entre a gaxeta e a bigorna de safira, sem meio transmissor de pressão. No caso da DAC, a pressão é transmitida hidrostáticamente à amostra através de um fluido que acompanha a amostra dentro do orifício da gaxeta. No nosso caso, a pressão aplicada não foi hidrostática, porém todas as gaxetas utilizadas eram bastante macias.

No caso da DAC a pressão é geralmente determinada pelo deslocamento da posição dos picos de fluorescência do rubi, previamente calibrado em relação à variação da pressão [FBB+72]. Um pedaço de rubi acompanha a amostra no orifício da gaxeta. No presente caso não foi possível utilizarmos rubi como calibrante devido à fluorescência da bigorna de safira: tanto o rubi quanto a safira consistem em Al_2O_3 com diferentes concentrações de cromo, responsável pela fluorescência em questão.

Optamos, então, pelo uso de um calibrante alternativo, o composto $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$, também fluorescente, cujo deslocamento dos picos com a pressão é conhecido [LC89] e praticamente linear. O monitoramento da pressão foi realizado usando como fonte de excitação um laser de He-Ne, cujo comprimento de onda é de 632.8 nm. À pressão ambiente, o pico de fluorescência mais intenso do composto de samário se encontra em 685.26 nm, indicado na figura 4.10, e este pico se desloca com a pressão a uma taxa de:

$$\frac{d\lambda}{dP} = 2,55 \frac{\text{nm}}{\text{GPa}}, \quad \text{IV.1}$$

onde $\Delta\lambda$ é o deslocamento relativo, induzido pela pressão, do comprimento de onda correspondente ao pico de fluorescência mais intenso, e ΔP , a pressão aplicada em relação à pressão ambiente.

Para evitar a contaminação do material a ser estudado com o pó calibrante da pressão e, uma vez que o principal objetivo da aplicação da pressão externa era confinar a região de processamento, fizemos uma calibração da pressão em função do número de voltas no parafuso da câmara. Este procedimento não garante precisão na medida da pressão, porém, para um determinado material da gaxeta, previamente endentado em condições pré-estabelecidas, a pressão poderia ser estimada a partir do número de voltas no parafuso, sem ser necessário incluir o calibrante a cada experimento. As medidas de fluorescência foram realizadas com o auxílio de um microscópio, pelo método de reflexão, com o laser de excitação entrando pela bigorna de safira, e o sinal de fluorescência refletido coletado pela óptica do microscópio. A análise foi feita através de um monocromador simples e de um sistema de detecção do tipo CCD (*Charged Coupled Device*), refrigerado por nitrogênio líquido.

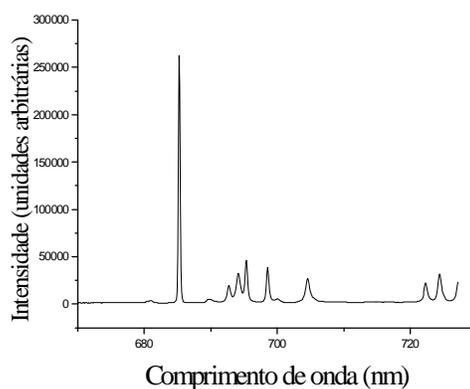


Figura 4.10 - Espectro de fluorescência do SrB₄O₇:Sm²⁺ à pressão ambiente.

Para avaliarmos o valor do gradiente de pressão na região de processamento, colocamos cristais do calibrante dispersos em diferentes posições da região endentada da gaxeta.

Para uma gaxeta de cobre, o gradiente de pressão entre a região central da endentação e as suas extremidades, foi da ordem de 0,2 GPa, devido a não-hidrostaticidade da configuração. A calibração de pressão foi realizada sem processamento com laser. Durante o processamento,

certamente a pressão na amostra varia consideravelmente, porém não foi possível estimar o valor desta variação.

A figura 4.11 mostra o gráfico da pressão na amostra em função do número de voltas aplicadas ao parafuso da célula. As barras de erro no gráfico referem-se à dispersão obtida em relação à pressão média em três pontos diferentes na região endentada [LPB+01].

A não linearidade observada deve-se, provavelmente, ao tipo de deformação que a gaxeta metálica sofre ao ser comprimida, que é um fenômeno complexo, envolvendo deformação plástica e encruamento do material.

Além de confinar o plasma e de ter propriedades mecânicas adequadas, a célula deveria propiciar uma alta taxa de resfriamento da amostra. Para tanto, as propriedades térmicas do cobre e da safira, ambos com alta condutividade térmica, são apropriadas.

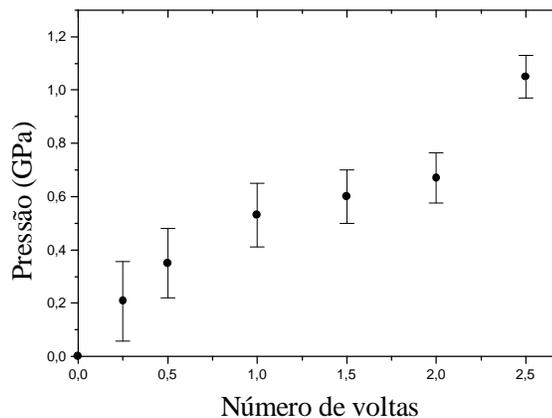


Figura 4.11 - Relação entre a pressão aplicada ao composto $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ e o número de voltas no parafuso para gaxeta de cobre previamente endentada [LPB+01].

No próximo capítulo serão apresentadas as amostras estudadas e também as condições de processamento com laser de alta potência adotadas.

CAPÍTULO V

Preparação das Amostras e as Condições de Processamento

5.1 Introdução

Como um dos principais objetivos deste trabalho é a obtenção de novas fases de carbono em condições de processamento fora do equilíbrio termodinâmico, o carbono deve estar presente nas amostras estudadas, de forma pura ou disperso em meio líquido, para que seja processado com pulsos intensos de laser em diferentes ambientes.

Todos os líquidos processados nas diversas cubas apresentadas no capítulo IV foram fontes de carbono transparentes (como hidrocarbonetos), ou não, à radiação do laser incidente. No processamento na câmara de alta pressão as amostras foram filmes de carbono amorfo e outras formas de carbono.

Neste capítulo, são apresentados os materiais carbonáceos de partida, as diferentes condições de processamento utilizadas e também o modelamento teórico para estimar a temperatura durante o processamento da amostra.

5.2 Amostras e Condições de Processamento com Laser à Pressão Ambiente

Nas diferentes cubas projetadas e construídas para viabilizar o processamento de alvos líquidos ou sólidos com pulsos de laser de alta potência, apresentadas no capítulo IV, foram realizados os seguintes experimentos (tabela V.1), cujos resultados serão apresentados e discutidos no próximo capítulo:

Tabela V.1 – Relação entre as amostras de partida, as cubas utilizadas e as condições de processamento com laser.

<u>Amostra</u>	Cuba	Condições de processamento com laser			
		Energia	Tempo	Taxa de repetição dos pulsos	Observações
Grafite policristalino imerso em água	Cubas representadas nas figuras. 4.1 e 4.2	420 mJ	2 minutos	10 Hz	Laser focalizado no alvo de grafite imerso
Grafite policristalino imerso em Álcool etílico (CH₃CH₂OH)	Cuba representada na figura 4.3	600 mJ	10 minutos	5 Hz	Laser focalizado no alvo de grafite imerso através de lente esférica
Líquidos absorventes	Cubas representadas nas figuras 4.4, 4.5a e 4.5b	420 mJ	20 minutos	5 Hz	Laser absorvido na interface janela/líquido
Filme de carbono amorfo sobre chapa de cobre	-	140 mJ	-	10 Hz	O laser foi varrido sobre a superfície da amostra. com lente cilíndrica

5.3 Preparação das Amostras para Processamento em Alta Pressão

Para que ocorra aquecimento e resfriamento ultra-rápidos da amostra de carbono durante o processamento com laser na câmara de alta pressão, é conveniente que a amostra seja o mais delgada possível. Amostras de grafite geralmente são muito espessas. Em vista disso, filmes finos de carbono depositados sobre substratos metálicos foram a alternativa encontrada. Além disso, filmes de carbono evaporados são convenientes e interessantes pois contêm frações de carbono participando de ligações do tipo sp^2 e sp^3 .

Existem diferentes técnicas para deposição de filmes finos de carbono amorfo, tais como: por deposição por laser pulsado (*Pulsed Laser Deposition* - PLD) [WH00, LPB+01], por feixe de íons [AC71], deposição química a vapor (CVD) [SBD81], deposição por plasma [JMK+85], por descarga de arco [Rob92], por “*sputtering*” [MKK+84], chama de acetileno, dentre outras. A técnica escolhida para deposição dos filmes finos de carbono amorfo para o presente trabalho foi a PLD. Sua escolha se deu, em parte, pela disponibilidade em nosso laboratório de todo o aparato necessário para a montagem do sistema de deposição das amostras, e por ser relativamente barata e simples. A técnica PLD pode ser utilizada para produzir filmes de carbono com estruturas do tipo carbono amorfo (a-C) [FKI82] ou carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) [MKO+90].

Além dos filmes de carbono amorfo depositados por PLD a partir de alvo de grafite, também foram processados filmes de carbono amorfo obtidos a partir da chama de uma vela, da queima de acetileno e pela técnica de “*sputtering*”, e monocristais de grafite natural, carbono amorfo em pó nanométrico e grafite expansível. No presente trabalho as amostras eram colocados diretamente sobre a gaxeta metálica endentada para serem posteriormente processadas com o laser.

A seguir serão apresentados detalhes da câmara de deposição por laser pulsado bem como da preparação das amostras de filmes finos de carbono amorfo.

5.3.1 Câmara para Deposição de Filmes de Carbono Amorfo com Laser Pulsado

A deposição por laser pulsado (PLD) consiste em incidir um feixe convergente de laser sobre um alvo, no interior de uma câmara em vácuo, onde as partículas desprendidas depositam-se num substrato posicionado frontalmente ao alvo, a certa distância.

A câmara utilizada para deposição dos filmes utilizada no presente trabalho está detalhada na figura 5.1. Possui paredes de aço inox com espessura de 10 mm. O acesso do feixe laser ao interior da câmara é realizado através de uma janela de quartzo. A câmara possui outras três janelas, uma por onde se faz vácuo; uma para entrada de ar na câmara; e outra para permitir o ajuste da posição do espelho e do porta-amostras. No interior da câmara foi inserido um conjunto composto de uma lente convergente (distância focal de 15 cm) e um espelho de cobre altamente polido. Este conjunto ficava protegido num invólucro que permitia somente acesso e saída do feixe laser para evitar depósitos provindos da ejeção de partículas do alvo sobre o a lente e sobre o espelho, garantindo, desta maneira, que o feixe não sofresse desvios e nem fosse absorvido nas paredes destes.

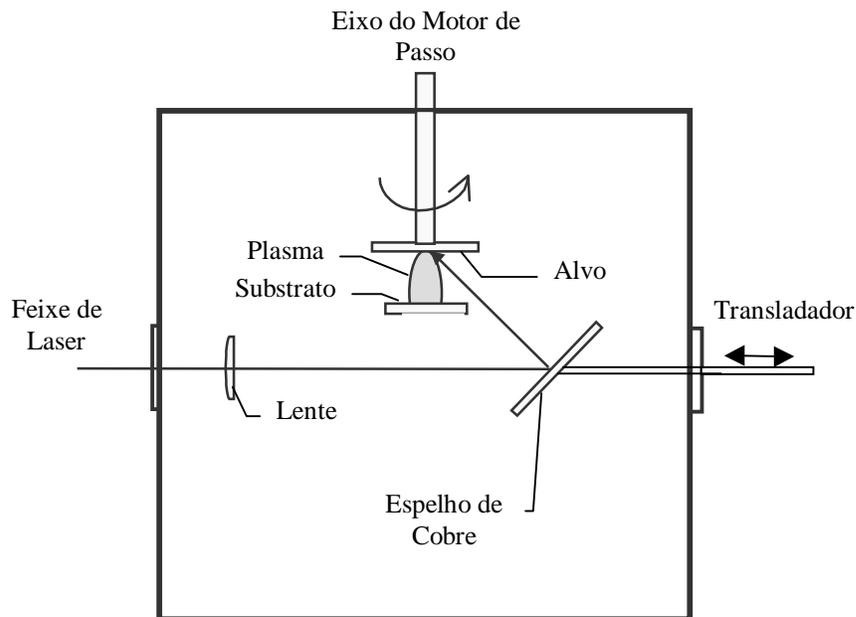


Figura 5.1 - Esquema da câmara de deposição de filmes finos por laser pulsado (PLD) utilizado neste trabalho.

O alvo ficava preso ao corpo da câmara através de um suporte acoplado ao eixo de um motor de corrente contínua, que permitia girá-lo livremente de acordo com uma velocidade pré-determinada. Este procedimento tinha por finalidade prevenir que a incidência do feixe sobre o alvo danificasse profundamente a superfície do mesmo. Girando-o, este desgaste distribuía-se de forma uniforme. Outra vantagem na rotação do alvo foi prevenir que a formação de buracos profundos causasse alterações significativas na espessura do filme com o tempo. Entre uma deposição e outra, o espelho sofria um deslocamento em profundidade para que a incidência do feixe laser sobre o alvo seguisse uma nova trajetória.

O controle da espessura do filme depositado se deu indiretamente, através do tempo de deposição. Trabalhamos basicamente com três espessuras de filme, correspondentes a tempo de deposição de 5 s, 10 s e 15 s. Para tempos de deposição de 5 s, estimamos que a espessura seja em torno de 200 nm, através da análise da micrografia tomada no MEV do filme depositado sobre substrato de cobre. Os filmes foram depositados sobre duas chapas de cobre de mesma espessura justapostas de tal maneira que o centro da deposição coincidiu com a linha de separação entre as duas chapas. Desta maneira, a análise micrográfica da espessura do filme se deu com uma das chapas presa na vertical com o feixe de elétrons incidindo de perfil. As figuras 5.2 (a-c) mostram esta vista de perfil para filmes depositados durante 5 s, 10 s e 15 s.

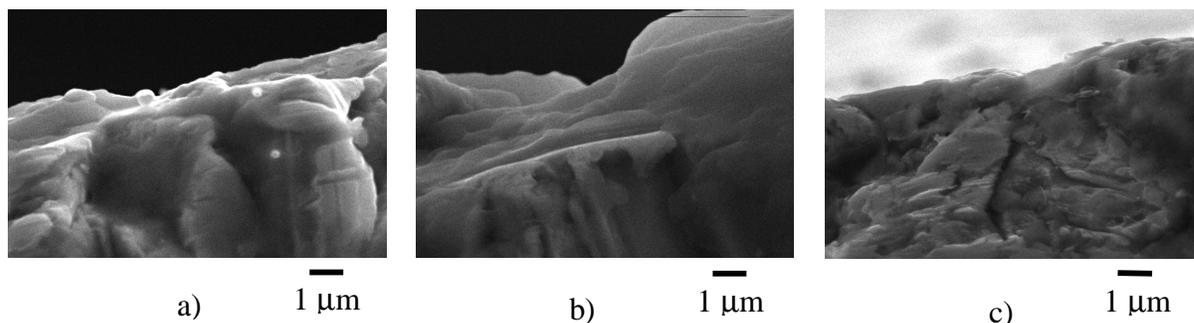


Figura 5.2 - Imagens de MEV dos filmes de carbono amorfo antes do processamento, para diferentes tempos de deposição: (a) 5 segundos (b) 10 segundos e (c) 15 segundos.

Inicialmente, a chapa de metal com 1 mm de espessura que constituiria a gaxeta, era cortada em quadrados de 10 x 10 mm, lavada com água deionizada e detergente neutro, e submetida a um banho ultra-sônico em acetona por 15 minutos.

A gaxeta era, então, colocada entre as duas bigornas da câmara de alta pressão descrita no capítulo IV, de forma que sua região central correspondia ao ponto de contato entre as bigornas. Uma pré-endentação era feita na gaxeta através do aperto das bigornas relativo a 2 voltas e meia no parafuso. A espessura do metal nesta região era reduzida em cerca de 30 %, e o escoamento provocado servia para dar sustentação lateral às bigornas, de forma semelhante ao caso da DAC. O diâmetro da região endentada, definido pelas bases menores das bigornas, era de aproximadamente 2 mm.

A gaxeta endentada era colocada no interior da câmara de deposição por PLD, a uma distância otimizada de 15 mm do alvo, onde era feito o recobrimento com filme de carbono amorfo sobre a face endentada pela bigorna de safira, a uma pressão de 10^{-3} Torr e à temperatura ambiente. Esta pressão (10^{-3} Torr) serviu para minimizar a contaminação do filme e para aumentar a eficiência do processo de crescimento do filme através do aumento do livre caminho médio das partículas de carbono. Praticamente em todas as deposições de filmes neste trabalho, foi utilizada a energia de pulso laser de 122 mJ focalizado no alvo de grafite e taxa de repetição dos pulsos de 10 Hz, salvo quando descrito explicitamente de forma diferente. A figura 5.3 mostra uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da área endentada e com depósito de carbono amorfo sobre gaxeta de cobre.

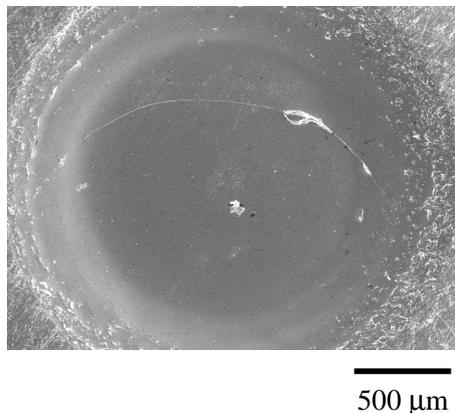


Figura 5.3 – Imagem de MEV do filme de carbono amorfo sobre a gaxeta de cobre, referente à área endentada, antes do processamento com laser, com aumento de um fator de 50.

A figura 5.4 mostra o espectro Raman do filme de carbono amorfo depositado sobre gaxeta de cobre, com tempo de deposição de 5s, energia de 225 mJ por pulso e taxa de repetição de 10 Hz. Este espectro do filme não processado é característico de carbono quase como diamante (*diamondlike carbon* – DLC), conforme apresentado no capítulo I.

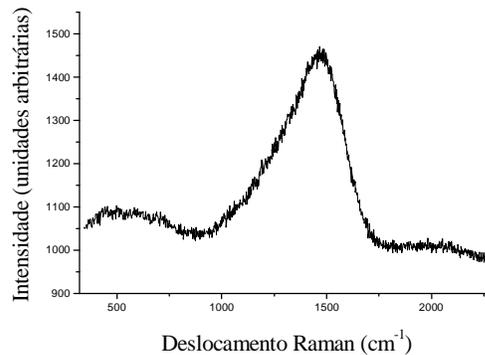


Figura 5.4 - Espectro Raman de filme de DLC não-processado.

5.4 Procedimento Adotado para o Processamento da Amostra na Câmara de Alta Pressão

Após o depósito do filme, a gaxeta era recolocada entre as bigornas com o filme em contato com a bigorna de safira, e submetida a uma pressão externa de 1 GPa, reduzindo a espessura inicial do filme de 200 nm para cerca de 20 nm, de acordo com estimativa avaliada por imagens de MEV. A porosidade inicial do material é enorme, tipo uma esponja, reduzindo sensivelmente ao ser compactada a amostra. Além disso, a amostra tem liberdade de escoar lateralmente, permitindo que sua espessura reduza mais ainda. Ou seja, há a porosidade e o escoamento lateral, que seriam responsáveis por tamanha redução da espessura.

Durante o processamento com laser, nenhum calibrante foi utilizado, de modo a prevenir a contaminação do filme de carbono.

O laser pulsado de alta potência era, então, focalizado sobre a superfície do filme através da bigorna de safira, com um sistema de alinhamento adequado, como mostrado na figura 4.9. A área da região da amostra afetada pelo pulso de laser era aproximadamente de 1,5 mm².

As condições de processamento são determinadas pelos seguintes fatores:

- a) pressão aplicada sobre o filme de carbono no interior da célula;
- b) potência (energia) do pulso de laser;
- c) número de pulsos aplicados (N);
- d) taxa de repetição dos pulsos;
- e) tempo de processamento;
- f) espessura do filme.

Após o processamento, a gaxeta era retirada do interior da câmara, e o espectro Raman da amostra era adquirido sem nenhuma preparação da amostra. A mesma gaxeta poderia ser reprocessada, caso fosse conveniente.

Usualmente, após o processamento com laser, a bigorna de safira ficava levemente danificada e impregnada com resíduos de carbono. Por esta razão, a bigorna sofria uma seqüência de limpeza, com polimento com pasta de diamante de granulação de 1 a 2 μm e lavagem com água deionizada antes do próximo processamento.

A vida útil das bigornas correspondia a cerca de 20 processamentos, após os quais era preciso substituí-la devido à enorme quantidade de trincas e deformações na safira.

Com relação ao número de pulsos durante o processamento, consideramos três situações: (i) amostras processadas com um pulso somente; (ii) um pulso de cada vez (ou não-consecutivos), e (iii) com pulsos consecutivos. A seguir serão apresentadas as condições de processamento adotadas.

Para processamentos com pulsos não consecutivos de filmes depositados durante 5s, com energia de 225 mJ e taxa de repetição de 10 Hz, as condições de processamento foram as seguintes: pressão de 1 GPa, energia do pulso variável e processamento com apenas 1 pulso de cada vez. Após cada processamento, a câmara era aberta, o espectro Raman de diferentes regiões era adquirido, e a mesma amostra era recolocada na câmara para um novo processamento.

Para processamentos com pulsos consecutivos, as condições de processamento utilizadas foram: pressão de 0,5 a 1 GPa, 5 e 10 pulsos a uma taxa de repetição de 0,5 Hz e energia de pulso variável.

5.5 Modelamento Teórico para Estimar a Temperatura Durante o Processamento da Amostra

As condições experimentais utilizadas dificultam sobremaneira a medida direta da temperatura (e da pressão) da amostra durante o processamento com laser. Dentre os principais fatores complicadores, encontram-se o intervalo de duração do pulso de laser, que é extremamente curto, as pequenas dimensões da amostra, e o difícil acesso ao interior da câmara de pressão. Na literatura existem alguns trabalhos relativos a estimativas experimentais da temperatura durante o processamento com laser na DAC, baseados em medidas da radiação emitida pela amostra [BW87, SPT94]. Algumas estimativas teóricas também foram propostas [Hei90, BD97, LPB+01].

Neste capítulo apresentamos uma estimativa para o valor da temperatura da amostra durante o processamento com laser, obtida a partir da equação de difusão de calor adaptada às condições de contorno experimentais.

5.5.1 Estimativa da Temperatura

A estimativa do valor da temperatura da amostra a partir da solução da equação da difusão do calor requer a definição das condições de contorno geométricas específicas, bem como das características espaciais e temporais da fonte de calor utilizada. Existem vários modelos propostos na literatura para geometrias específicas [CJ59] e o que mais se aproxima das nossas condições experimentais foi proposto por Matricon [Mat51], o qual trata da condução de calor através de um sistema do tipo bicamadas com absorção de calor na superfície de uma das camadas. Entretanto, algumas adaptações foram necessárias ao modelo de Matricon para levar em conta as três camadas envolvidas no nosso caso: safira, filme de carbono e substrato.

A figura 5.5 representa o sistema geométrico considerado, constituído basicamente: por um material semi-transparente à radiação incidente (meio 1), o filme fino de espessura h (meio 2) onde uma quantidade de calor q_0 atravessa com absorção exponencialmente decrescente; e, por fim, o substrato semi-infinito (meio 3) em contato térmico ideal com o filme fino. Neste modelo não são consideradas reflexões múltiplas nas interfaces.

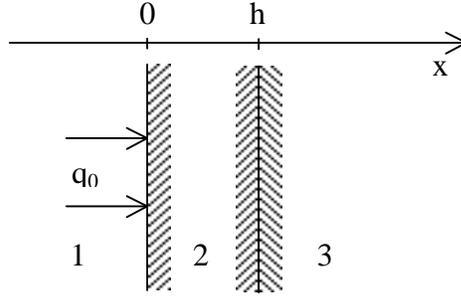


Figura 5.5 – Sistema multicamadas, com substrato semi-infinito, chamado de meio 3, coberto por um filme fino de espessura h , chamado de meio 2, onde incide uma quantidade de calor q_0 proveniente da passagem através de um material semi-transparente, chamado de meio 1.

Denotamos as constantes térmicas k , c e μ como a condutividade térmica, o calor específico e a massa específica, respectivamente. Estas constantes estão correlacionadas através de $\alpha^2 = \frac{k}{\mu c}$, onde α é a difusividade térmica. Para o meio 1, as constantes térmicas são dadas por α_1 e k_1 , para o meio 2, por α_2 e k_2 , e para o meio 3, por α_3 e k_3 . Sejam $T_1(x, t)$, $T_2(x, t)$ e $T_3(x, t)$ as funções temperatura nos meios 1, 2 e 3, respectivamente. Suponhamos que a face frontal do meio 2 receba Q calorías por segundo e por centímetro quadrado, já considerada a absorção no meio 1. Nestas condições, as equações para a difusão do calor a serem resolvidas são:

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_1} \frac{\partial T_1}{\partial t} = 0 \quad (\text{V.1})$$

$$\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_2} \frac{\partial T_2}{\partial t} + \frac{\beta q_0 e^{-\beta x}}{k_2} = 0 \quad (\text{V.2})$$

$$\frac{\partial^2 T_3}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_3} \frac{\partial T_3}{\partial t} = 0 \quad (\text{V.3})$$

com condições iniciais e de contorno dadas por:

$$T_1(-\infty, t) = 0 \quad (\text{V.4})$$

$$T_1(0, t) = T_2(0, t) \quad (\text{V.5})$$

$$T_2(h, t) = T_3(h, t) \quad (\text{V.6})$$

$$T_3(+\infty, t) = 0 \quad (\text{V.7})$$

O problema se torna perfeitamente definido levando em conta as condições que expressam as igualdades dos fluxos de calor nas interfaces em $x = 0$ e $x = h$.

$$k_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial x} \right)_{x=0} = k_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial x} \right)_{x=0}, \quad (\text{V.8})$$

$$k_2 \left(\frac{dT_2}{dx} \right)_{x=h} = k_3 \left(\frac{dT_3}{dx} \right)_{x=h}. \quad (\text{V.9})$$

O procedimento adotado para o cálculo da temperatura no filme fino (meio 2) é tratado no apêndice A.

No presente caso, o meio semi-transparente corresponde à safira, o filme fino corresponde ao filme de carbono amorfo, e o substrato semi-infinito corresponde à gaxeta de cobre. O cálculo da temperatura atingida pelo filme durante o processamento com o laser, seguindo o modelo escolhido, requer o conhecimento das propriedades pertinentes dos três materiais, conforme apresentado na tabela V.2. Em primeira aproximação, consideramos que estes parâmetros não variam com a temperatura, e que as propriedades do filme de carbono são iguais às do grafite, uma vez que os valores encontrados na literatura para o DLC apresentam grande dispersão [Lif99].

Tabela V.2 - Parâmetros físicos utilizados no cálculo da temperatura a partir da solução analítica da equação de difusão de calor para um filme fino de grafite sobre um substrato de cobre quando a energia do pulso de laser foi depositada sobre a superfície do filme transpassando na safira [Lyn75].

Parâmetro	Grafite	Cobre
Densidade (kg/m^3)	2260	8933
Condutividade térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	6,328	382
Calor específico ($\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	700	386
Espessura (nm)	20	Semi-infinito

Neste modelo, a superfície do filme fino é uniformemente aquecida pela fonte de calor, com $Q(t) = q_0$ para $t \leq \tau$, e $Q(t) = 0$ para $t > \tau$, onde τ é o tempo de duração do pulso ($\tau = 8$ ns no

presente caso), e q_0 é a densidade de potência liberada pelo pulso de laser sobre a superfície do filme fino.

A figura 5.6 mostra a temperatura atingida pelo filme de carbono em função do tempo, t/τ , para diferentes valores de energia do pulso laser utilizados nos experimentos. A figura 5.7 mostra a temperatura máxima atingida na superfície de um filme de Carbono, sobre substrato de cobre, em função da energia do pulso. A taxa de aumento da temperatura e a temperatura máxima dependem das propriedades térmicas do filme fino e, também, das propriedades térmicas do substrato de cobre. No presente caso, o substrato de cobre dissipa o calor de forma eficiente devido à sua elevada condutividade térmica. A temperatura máxima não seria tão elevada se o filme fosse depositado num substrato com menor condutividade térmica, tal como alumínio ou grafite. Para o cálculo destes valores consideramos que a energia do pulso era distribuída uniformemente numa região de área $1,5 \text{ mm}^2$. Na prática, entretanto, a energia do laser não se distribui homogeneamente na área de incidência do pulso, mas se concentra em anéis, como representado na figura 2.4. Os valores calculados representam apenas uma estimativa da temperatura média atingida na superfície da amostra durante a incidência de um pulso de laser.

A Figura 5.8 mostra a temperatura máxima calculada para a superfície do filme em diferentes substratos, considerando a energia do pulso laser de 95 mJ. Os materiais estudados, bem como os correspondentes parâmetros físicos, encontram-se na tabela V.3.

Tabela V.3 - Parâmetros físicos dos metais utilizados como gaxeta neste trabalho [KL60].

Parâmetro	Alumínio	Grafite	Ouro	Platina	Prata
Densidade (kg/m^3)	2700	2260	19320	21400	10490
Condutividade térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	230	6,3	310	72	417
Calor específico ($\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	386	700	129	134	236

O coeficiente de atenuação linear no filme de carbono (β), que trata da absorção exponencialmente decrescente no filme de carbono, foi obtido baseado na medida da energia do feixe após este passar pela bigorna de safira coberta com filme de carbono. O filme foi

depositado nas condições padrão (capítulo V) sobre a culastra da bigorna e o valor estimado foi de 429500 m^{-1} .

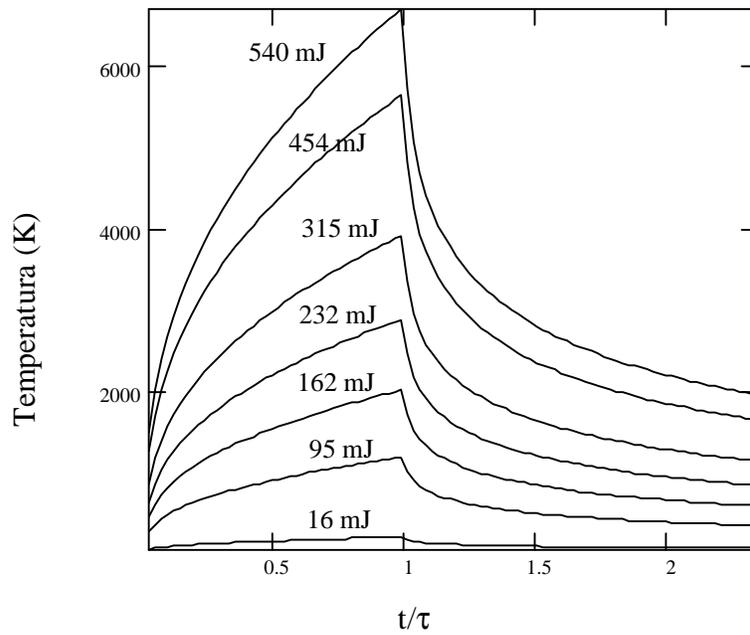


Figura 5.6 – Temperatura atingida na superfície do filme de carbono como função do tempo t/τ , onde τ é a largura temporal do pulso de laser $\sim 10^{-8}$ s. Os correspondentes valores de energia do pulso laser são apresentados no gráfico.

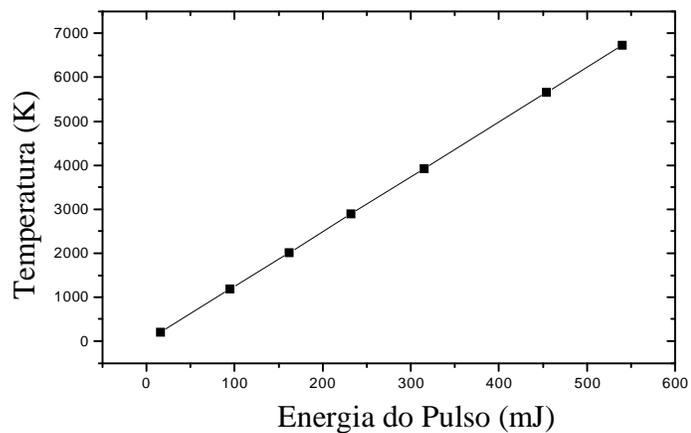


Figura 5.7 – Temperatura máxima na superfície do filme em função da energia do pulso de laser.

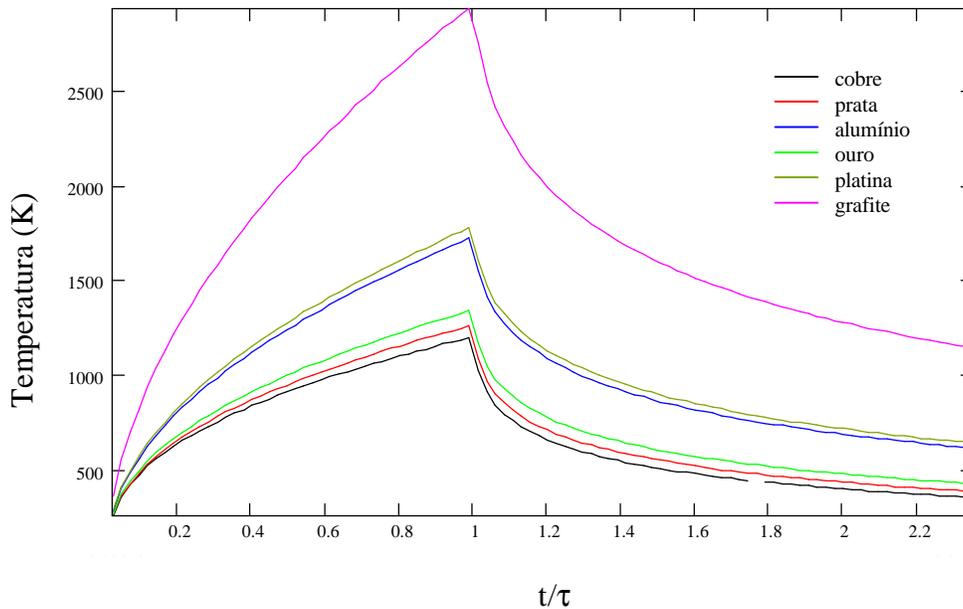


Figura 5.8 – Temperatura na superfície do filme de carbono em função do tempo t/τ levando em conta diferentes substratos e considerando o efeito da bigorna de safira.

Como pode-se notar, o valor máximo da temperatura atingida é maior para um substrato de grafite, que apresenta o menor valor da condutividade térmica dentre os materiais selecionados. Entretanto, a taxa de resfriamento após o tempo de duração do pulso laser, é maior para o cobre, que apresenta uma alta condutividade térmica.

A tabela V.4 mostra o tempo necessário para a temperatura cair pela metade após cessado o pulso de laser e a temperatura máxima atingida na superfície do carbono para diferentes materiais considerando ou não a contribuição da bigorna de safira. Os cálculos destes valores servem para dar uma estimativa para os valores experimentais. A taxa de resfriamento pode ser calculada a partir da metade do valor da temperatura máxima atingida na superfície do filme dividida por $t_{1/2}$ correspondente. Assim, quanto menor $t_{1/2}/\tau$ maior será a taxa de resfriamento.

O tempo necessário para que a temperatura do filme decaia para a metade do valor máximo, é cerca de 2 vezes menor para o cobre do que para o grafite quando o efeito da bigorna de safira é considerado. Caso contrário, a taxa de resfriamento no cobre é 20 vezes maior que no grafite. Portanto, o processamento do filme de carbono com laser sobre um substrato de cobre

numa geometria confinada promove temperaturas elevadas e, principalmente, uma elevada taxa de resfriamento com supressão de evaporação e condensação do plasma gerado.

Tabela V.4 – Tempo necessário ($t_{1/2}$) para que a temperatura na superfície do filme de carbono seja reduzida pela metade após o tempo de duração do pulso do laser (τ) e temperatura máxima atingida no processamento para diferentes materiais.

Material	Com safira		Sem safira	
	$t_{1/2}/\tau$	Temperatura máxima (K)	$t_{1/2}/\tau$	Temperatura máxima (K)
Cobre	0,28	1204	0,03	4077
Prata	0,32	1267	0,05	4340
Ouro	0,36	1347	0,06	4697
Alumínio	0,50	1734	0,16	6780
Platina	0,52	1790	0,19	7140
Grafite	0,66	2963	0,63	23600

Os resultados calculados sem levar em consideração a safira foram obtidos a partir de uma solução analítica [Mat 51, LPB+01] para a temperatura da amostra em função do tempo. Os resultados considerando a safira, entretanto, foram obtidos a partir de soluções numéricas já que não existe solução analítica para o problema proposto. Como podemos observar na tabela V.4 é significativa a contribuição da safira tanto no valor da temperatura máxima atingida quanto na taxa de resfriamento.

CAPÍTULO VI

Resultados Experimentais e Discussão

6.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais correspondentes ao processamento dos materiais carbonáceos citados no capítulo V em diferentes ambientes (capítulo IV) com pulsos de laser de alta potência.

6.2 Amostras Processadas à Pressão Ambiente

Durante o processamento de grafite imerso em água com laser, surgiram alguns problemas tais como a formação de bolhas (devido a recombinação do oxigênio da água com o carbono liberado do grafite, formando óxidos de carbono) e acumulação gradativa destas na superfície inferior da janela de vidro, formando uma lente divergente com espessura variável, que dificultaram o prosseguimento do experimento.

Com a cuba de aço o maior problema encontrado foi o da coleta do material carbonáceo processado, disperso em água. O alvo de grafite, na região atingida pelo laser, mantinha suas características de grafite ao ser analisado por micro-espectroscopia Raman e por difração de raios-X.

Para o grafite processado em álcool etílico, observamos a formação de uma película fina sobre a superfície interna da janela de safira, provavelmente devida ao desprendimento de partículas ejetadas da superfície do grafite. Após algum tempo em descanso, para que o álcool evaporasse, esta película se despreendeu da safira, restando-nos, assim somente a análise das partículas precipitadas no fundo da cuba. As Figuras 6.1 e 6.2 mostram os espectros Raman da região atingida pela radiação laser na superfície do alvo de grafite e dos resíduos no fundo da cuba, respectivamente.

A análise dos espectros Raman mostra que a região processada do alvo de grafite permanece grafítica com os picos G e D. É interessante observar que a intensidade do pico D é maior que a do pico G, o que sugere a existência de núcleos de grafite com tamanho bastante reduzido. Quanto aos espectros dos resíduos encontrados na cuba, eles também apresentam

natureza grafitica, porém com uma cristalinidade consideravelmente maior, dada a pequena largura a meia altura (tipicamente 5 cm^{-1}) e a alta intensidade do pico G, comparado ao pico D. Neste caso o pico G é bem mais intenso que o pico D, indicando a presença de cristalitos de grafite com tamanho maior.

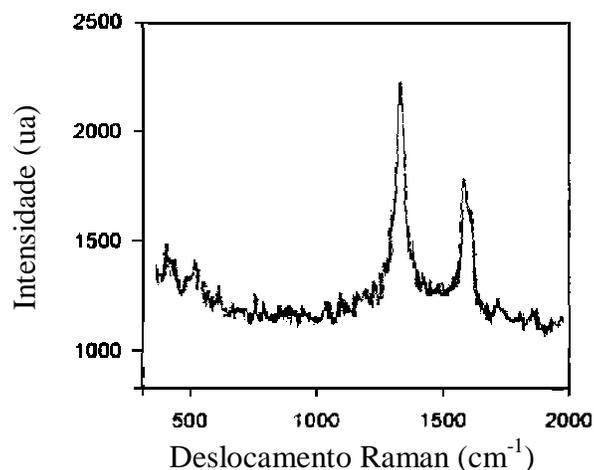


Figura 6.1 - Espectro Raman da superfície do alvo de grafite atingida pelo pulso do laser.

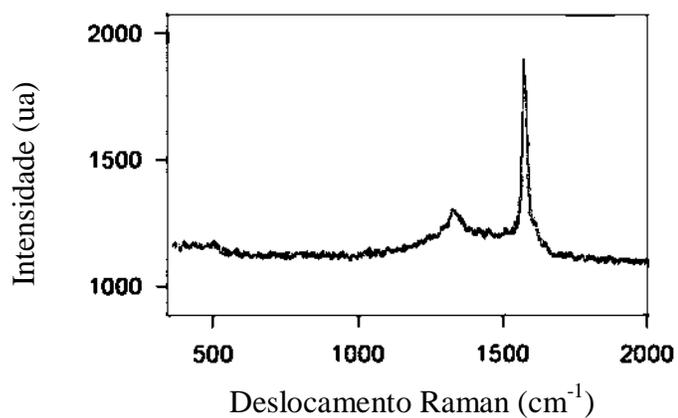


Figura 6.2 - Espectro Raman dos resíduos encontrados no álcool após o processamento do grafite com o laser.

Os resíduos depositados no fundo da cuba foram misturados a KBr, em pó, seco, na proporção de aproximadamente 1 % em peso dos resíduos, e compactados na forma de uma

pastilha, da qual foi medido o espectro de transmissão no infravermelho, mostrado na figura 6.3. Este espectro revela a presença apreciável, nos resíduos, de ligações C-H, na região de 2800-3000 cm^{-1} , e OH, na região de 3600 cm^{-1} , nos resíduos.

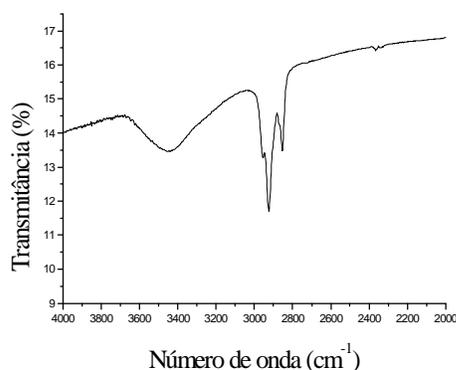


Figura 6.3 - Espectro de transmissão no infravermelho dos resíduos em pastilha de KBr.

No caso dos processamentos dos líquidos enegrecidos com negro de fumo ou grafite, houve a formação de marcas escurecidas sobre as janelas de safira, vidro e quartzo. O material analisado, por espectroscopia Raman, foi o depósito escurecido no lado interno das respectivas janelas. O copo de quartzo foi cortado convenientemente para dar acesso ao seu interior. Para os três casos, a análise Raman mostrou apenas estruturas grafíticas. Para aumentar a área correspondente ao material depositado, houve movimento relativo entre as cubas com janela de safira e de vidro em relação ao laser, com $v = 0,6 \text{ mm/s}$. Mesmo com este procedimento a quantidade de amostra não foi suficiente para a análise por difração de raios-X.

A análise do depósito sobre a janela de safira foi dificultada pela coincidência dos picos de fluorescência da safira ($\sim 1440 \text{ cm}^{-1}$), com a região de interesse para espectroscopia Raman de espécies carbonáceas para o laser de HeNe usado como fonte de excitação. Infelizmente não dispúnhamos de um laser com comprimento de onda alternativo para realizar as medidas Raman sem coincidir com a região de fluorescência da safira.

A figura 6.4 mostra o espectro Raman do material que ficou depositado sobre a superfície interna da janela de safira. O mesmo tipo de espectro foi observado para os depósitos nas janelas de quartzo e vidro. Os dois picos intensos, na região de 1400 cm^{-1} , correspondem à fluorescência da safira. O material carbonáceo depositado apresenta picos D e G, correspondentes ao grafite, largos, indicando baixa cristalinidade.

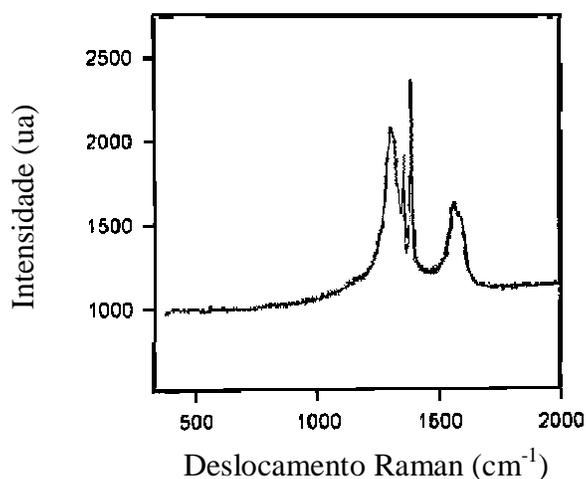


Figura 6.4 - Espectro Raman do resíduo depositado sobre a janela de safira após processamento de álcool etílico misturado a negro de fumo.

A figura 6.5 mostra uma imagem de microscopia óptica da chapa de cobre após o processamento com pulsos de laser à pressão ambiente. Como pode ser visto, o filme foi evaporado da superfície do cobre na região processada. A figura 6.6 mostra o espectro Raman tomado em diversas regiões da amostra após o processamento, revelando a presença de grafite com baixíssima cristalinidade, com picos D e G muito largos e superpostos. O processamento com laser sobre o substrato de cobre favorece a transformação do carbono amorfo em grafite, porém a alta taxa de resfriamento provavelmente inibe uma boa cristalinidade.

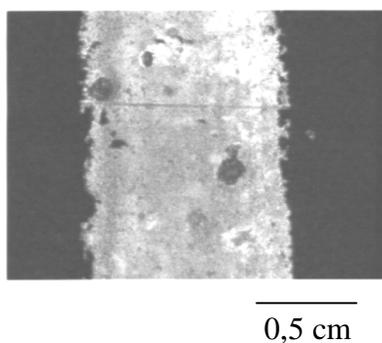


Fig 6.5 - Figura de microscopia óptica da chapa de cobre com carbono amorfo. A região escura da figura corresponde ao filme não-processado, enquanto que a região central corresponde ao filme processado.

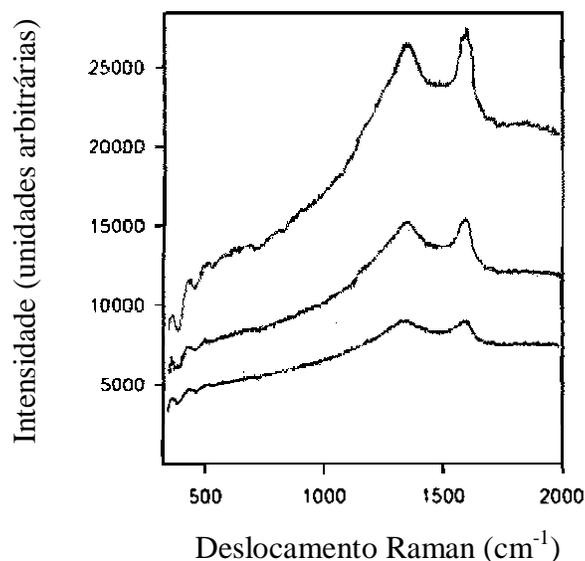


Figura 6.6 - Espectros Raman em algumas regiões da amostra após processamento com laser.

6.3 Amostras Processadas em Alta Pressão

A partir desta seção serão apresentados e discutidos os resultados correspondentes ao processamento de filmes de carbono amorfo com pulsos de laser de alta potência, na célula de alta pressão.

Devido às características peculiares das amostras processadas (tamanho reduzido, impregnação na gaxeta, não homogeneidade espacial), a micro-espectroscopia Raman foi a técnica analítica escolhida por ser adequada e conveniente, permitindo identificar diferentes fases do carbono em regiões micrométricas, sem a necessidade de preparação da amostra, e em tempos de aquisição da ordem de segundos.

A figura 6.7 mostra o espectro Raman, pós-processamento com laser, da amostra da figura 5.3, com uma pressão externa aplicada próxima à ambiente, ou seja, as bigornas tocavam levemente a amostra no momento do processamento. Este processamento foi efetuado com 10 pulsos consecutivos, de frequência de 0,5 Hz, com energia de pulso de 95 mJ.

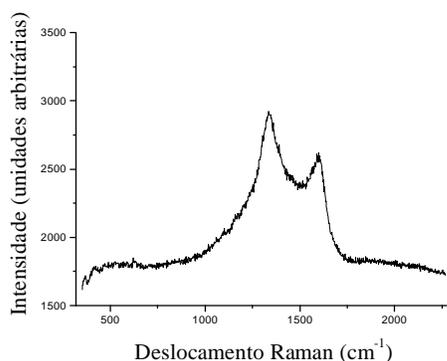


Figura 6.7 - Espectro Raman do filme de DLC pós-processamento com laser à pressão próxima à ambiente.

O que podemos notar para este tipo de processamento, é que o filme de carbono amorfo se transformou em material gráfitico, com baixo grau de cristalinidade, representado pelos largos picos D e G.

A figura 6.8 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, onde podemos observar a região endentada pela bigorna de safira, com diâmetro de cerca de 2mm (figura 6.8a), e o perfil do filme após o processamento, com um aumento maior no MEV (figura 6.8b). A região clara próxima ao centro na figura 6.8a corresponde à região de incidência do laser, cuja energia se distribui na forma de anéis concêntricos. A topografia da região processada assemelha-se a de um material que fundiu e recristalizou com certa orientação preferencial [LPB+01].

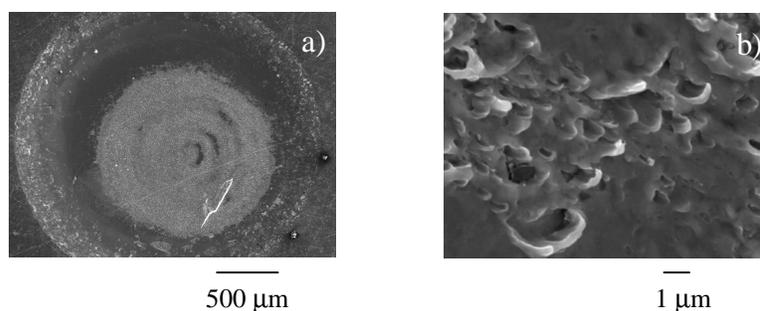


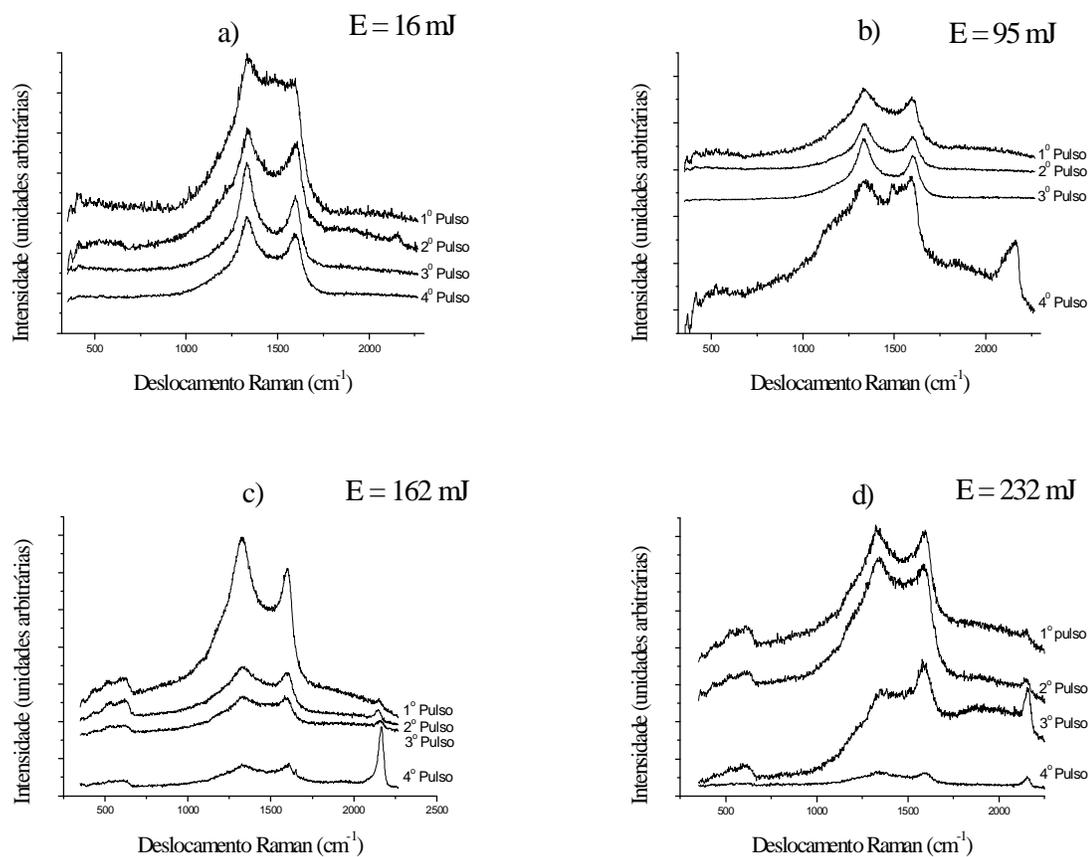
Figura 6.8 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de carbono amorfo sobre substrato de cobre após o processamento com laser de alta potência. (a) mostra a parte endentada da gaxeta, com aumento de 50x, onde a região clara próxima ao centro corresponde a que o laser incidiu, com diâmetro em torno de 1,4 mm. (b) Representa uma parte da região processada com um fator de aumento maior [LPB+01].

A análise por micro-espectroscopia Raman foi feita por varredura, com mesa x-y micrométrica no microscópio, de maneira a investigar as diferentes regiões da amostra não-homogênea.

A seguir são apresentados os resultados de micro-espectroscopia Raman característicos para diferentes condições de processamento realizadas na câmara de alta pressão.

6.3.1 Processamentos com Pulsos Não Consecutivos

A figura 6.9 mostra espectros típicos para processamentos com diferentes energias, para processamentos desde 1 até 4 pulsos não consecutivos, ou seja, após cada processamento de um pulso, a câmara era aberta, o espectro Raman de diferentes regiões era adquirido, e a mesma amostra era recolocada na câmara para um novo processamento. As condições de processamento foram as seguintes: pressão de 1 GPa, energia do pulso variável e processamento com apenas 1 pulso de cada vez. A energia de cada pulso está indicada em cada figura.



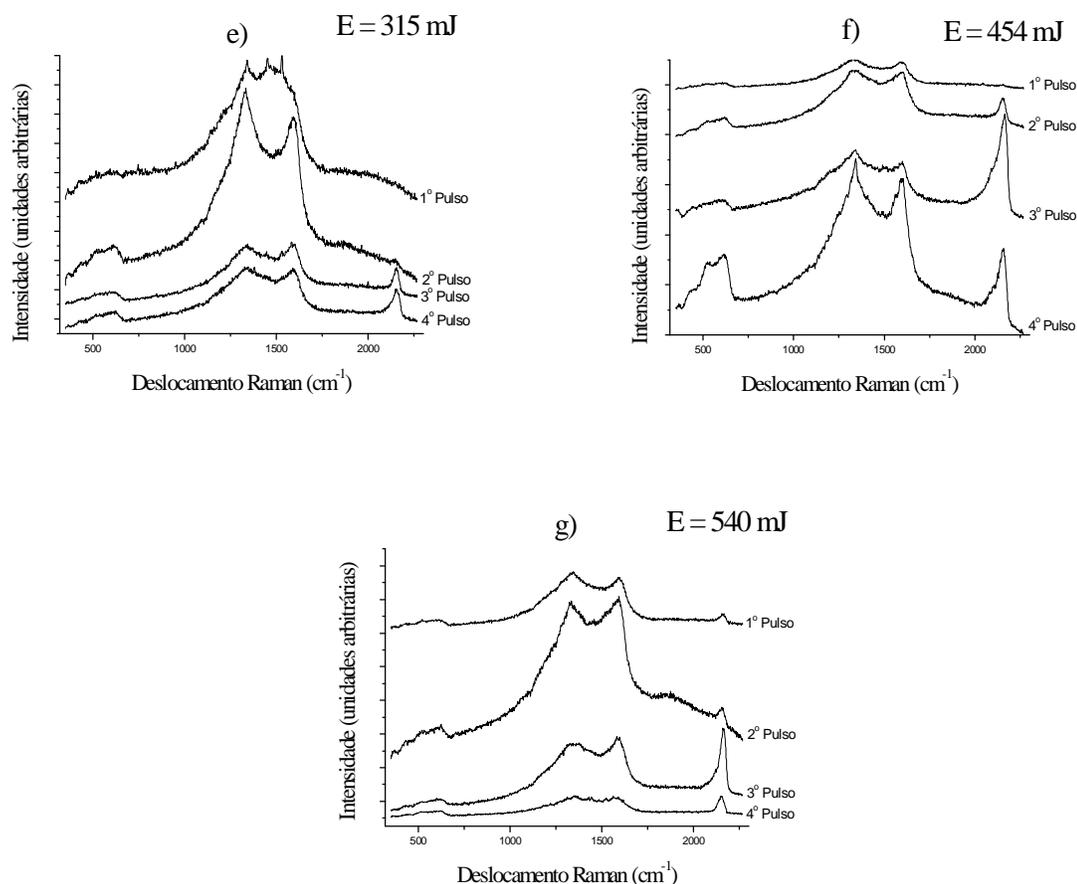


Figura 6.9 - Espectros Raman de filmes de carbono amorfo processados com pulsos não-consecutivos. (a) 16 mJ, (b) 95 mJ, (c) 162 mJ, (d) 232 mJ, (e) 232 mJ, (f) 315 mJ e (g) 454 mJ. Os espectros foram deslocados verticalmente para facilitar análise.

Para este tipo de processamento, o filme de carbono amorfo se transformou, predominantemente, em material gráfitico com baixo grau de cristalinidade, representado pelos largos picos D e G. É interessante observar que o processamento com apenas 1 pulso de laser já foi suficiente para transformar o filme de carbono em material gráfitico. Observamos que o espectro do carbono amorfo do filme original não foi encontrado na região processada.

O pico Raman na região de 2150 cm^{-1} apareceu sistematicamente e de forma estável ao longo do tempo. Este pico, segundo a literatura [KHK+95], estaria associado a uma ligação tripla de átomos de carbono ($C \equiv C$), provavelmente relacionada a cadeias lineares (“*carbynes*”) do tipo polienos, como apresentado no capítulo I. A intensidade deste pico não era uniforme ao

longo da região processada. A banda observada na região de 400 cm^{-1} a 600 cm^{-1} em algumas partes da amostra pode estar relacionada a carbono nanocristalino, como sugerido por Li e Lannin [LL92].

6.3.2 Processamento com Pulsos Consecutivos

A figura 6.10 mostra os espectros representativos para energias variando de 16 mJ a 540 mJ, após incidência de 5 pulsos consecutivos. Os filmes de carbono amorfo foram depositados durante 5s, com energia de 225 mJ e taxa de repetição de 10 Hz. As condições de processamento utilizadas foram: pressão de 1 GPa, taxa de repetição de 0,5 Hz e energia de pulso variável.

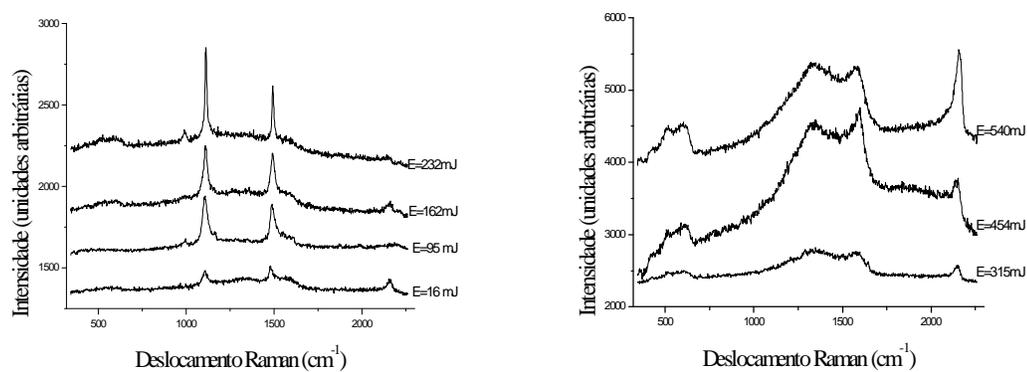


Fig. 6.10 – Espectros Raman para amostras processadas com 5 pulsos consecutivos e energia variável. Os valores das energias correspondentes encontram-se assinaladas nas figuras ao lado de cada espectro.

Para pulsos consecutivos com energia entre 16 mJ e 232 mJ, o espectro Raman apresentou dois picos intensos e finos nas regiões de $\sim 1116\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1498\text{ cm}^{-1}$, acompanhados por um pico menos intenso, na região de $\sim 996\text{ cm}^{-1}$. Esses picos sempre apareceram simultaneamente e eram instáveis frente a incidência do laser de HeNe usado como fonte de excitação Raman. Após alguns segundos de incidência do laser, eles desapareciam na maior parte dos casos. Em algumas regiões, eles eram mais estáveis. A distribuição espacial das regiões contendo estes picos também não era homogênea, porém a maior concentração era na região tipo escamada, mostrada na figura 6.8b.

Também foram realizados processamentos de filmes de carbono amorfo com 10 pulsos consecutivos, com pressão aplicada de 0,5 GPa e 1 GPa, taxa de repetição de 0,5 Hz e energia de

pulso variável. A figura 6.11 mostra os espectros medidos, onde na figura 6.11a a pressão aplicada foi de 0,5 GPa, e na figura 6.11b de 1 GPa. Observamos que os resultados são semelhantes aos do processamento com 5 pulsos consecutivos. Estes resultados serão discutidos posteriormente, em conjunto com os demais.

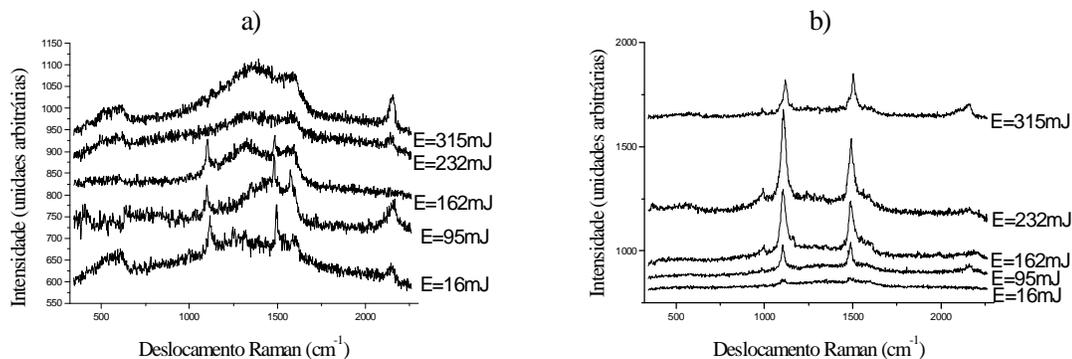


Figura 6.11 – Espectros Raman de filmes de carbono amorfo processados com 10 pulsos consecutivos, diferentes valores de energia e pressão externa. a) pressão de 0,5 GPa. b) pressão de 1 GPa.

6.3.3 Tentativas de Identificação da Nova Fase

Os interessantes resultados obtidos nestes experimentos em alta pressão serviram para nortear os esforços com o objetivo de identificar as novas fases observadas por espectroscopia Raman. Após extensiva procura na literatura, não encontramos registro de espectro Raman semelhante, contendo os picos finos, na região de 1116 cm^{-1} e 1498 cm^{-1} , associados a alguma estrutura de carbono, ou carbono-cobre. Este resultado poderia estar ligado ao efeito químico ou à condutividade térmica da gaxeta. Um espectro semelhante, entretanto, corresponde ao poliacetileno, $(\text{CH})_x$, [FAT+84]. Assim, a presença de impurezas no ambiente de processamento tal como hidrogênio poderiam também ser responsáveis pelo aparecimento deste espectro. A seguir, serão apresentados os diferentes procedimentos adotados na tentativa de elucidar a estrutura que daria origem a estes picos Raman.

6.3.3.1 Efeito do Material da Gaxeta

Procurando investigar o efeito do material da gaxeta sobre a nova fase obtida, processamos filmes de carbono amorfo em diferentes materiais, cujas propriedades estão listadas na tabela VI.1.

Adotamos como procedimento padrão, o processamento com 5 pulsos consecutivos, energia de 95 mJ, pressão de 1 GPa e taxa de repetição de 0.5 Hz, pois nestas condições, o espectro Raman do filme de carbono amorfo depositado sobre cobre apresentava os picos da fase não identificada.

Tabela VI.1 – Valores de condutividade térmica e da temperatura de fusão dos metais utilizados como gaxeta neste trabalho [KL60].

Material	K (W m⁻¹ K⁻¹)	Temperatura de Fusão (K)
Alumínio	230	933
Cobre	382	1358
Ouro	310	1337
Platina	72	2045
Prata	417	1235

6.3.3.1.1 Gaxeta de Alumínio

O baixo ponto de fusão e a alta reatividade do alumínio podem ter sido responsáveis pelo resultado catastrófico do processamento com laser: o alumínio da gaxeta fundiu e soldou na superfície da bigorna de safira de maneira tal que ela quebrou ao remover a gaxeta. O fato da estrutura da safira conter alumínio pode ter contribuído para este resultado.

6.3.3.1.2 Gaxeta de Platina

A gaxeta de platina disponível era bem mais fina do que as demais, com apenas 0.1 mm de espessura. Após o processamento com laser, a bigorna de safira apresentou várias trincas profundas, provavelmente relacionadas à pequena sustentação lateral da gaxeta fina durante a aplicação da pressão externa. O espectro Raman do filme processado nas condições padrão apresentou apenas características gráficas, sem vestígios da nova fase.

6.3.3.1.3 Gaxeta de Prata

A figura 6.12 mostra alguns espectros Raman obtidos da amostra de filme de carbono amorfo processada em gaxeta de prata. Foram processados filmes com três espessuras diferentes (10 s, 15 s e 30 s de deposição), e com 5 e 10 pulsos consecutivos, nas condições padrão. A pressão externa aplicada neste caso, foi calibrada utilizando o mesmo procedimento, descrito no capítulo V. O pico Raman em 2150 cm^{-1} aparece sistematicamente, juntamente com as bandas gráficas, porém os picos finos em 1116 cm^{-1} e 1498 cm^{-1} , não. Também foram realizadas experiências com gaxetas de prata com pressão externa de 0,5 GPa e os resultados foram similares.

A prata apresenta o efeito Raman ressonante, ou seja, ela amplifica a intensidade do espectro. No espectro Raman, este efeito se traduz no surgimento de vários picos de pouca intensidade que dificultam a análise do espectro. Apesar disto, não foram encontrados os picos relacionados à nova fase.

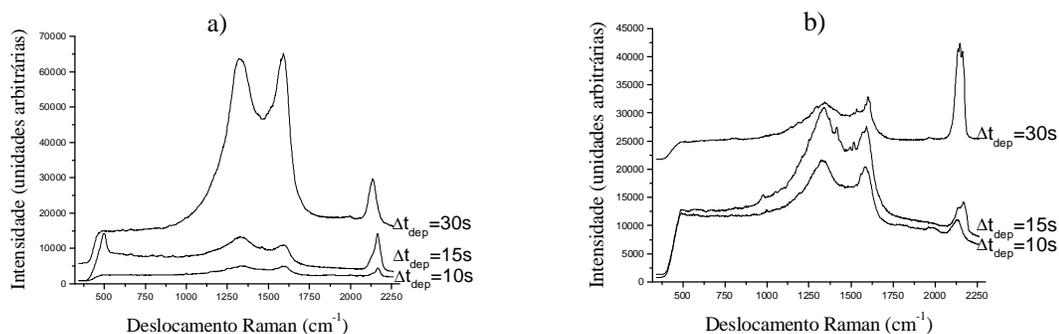


Figura 6.12 – Espectros Raman de filmes de carbono de diferentes espessuras sobre prata processados com (a) 5 pulsos consecutivos e (b) 10 pulsos consecutivos.

6.3.3.1.4 Gaxeta de ouro

A figura 6.13 mostra o espectro Raman obtido da amostra de filme de carbono amorfo processada em gaxeta de ouro. Foi processado filme com espessura de 5 s de deposição, 10 pulsos consecutivos, energia de 95 mJ e taxa de repetição de 0,5 Hz. A pressão externa aplicada neste caso, correspondeu a 1 volta e um quarto do parafuso. O pico em 2133 cm^{-1} apareceu, porém os picos finos em 1116 cm^{-1} e 1498 cm^{-1} , não. Foi também realizado processamento nas mesmas condições padrão, porém, com pulsos de energia de 162 mJ. Neste caso, observamos que a bigorna soldou na superfície da gaxeta de ouro.

Após os testes com estes diferentes materiais como gaxeta, constatamos que os picos da nova fase apareceram sistematicamente apenas quando a gaxeta era feita de cobre.

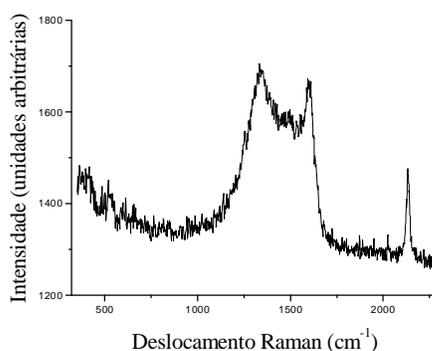


Figura 6.13 – Espectro Raman de filme de carbono amorfo sobre ouro, processado.

6.3.3.2 Efeito do Cobre

Os resultados obtidos a partir de gaxetas feitas com estes distintos metais indicavam que o cobre desempenharia um papel importante na estabilização da fase não identificada. As propriedades mecânicas do cobre durante o processamento com laser de alta potência poderiam ser responsáveis pela manutenção de alta pressão e alta temperatura na câmara ou, por outro lado, poderia haver a fusão do cobre e a interação de átomos de cobre com átomos de carbono, formando uma estrutura correspondente à fase não identificada.

Em paralelo, realizamos um teste onde foi processada apenas a gaxeta de cobre, sem filme de carbono amorfo, porém com bigorna de safira utilizada em experimentos anteriores. O objetivo foi o de investigar se os eventuais resíduos de processamentos anteriores, ainda

presentes nas microtrincas da bigorna, teriam algum efeito sobre os resultados obtidos. A figura 6.14 mostra o espectro Raman medido na superfície da gaxeta de cobre, evidenciando que estes resíduos não influenciariam de forma relevante os resultados obtidos, já que não há indício de fases carbonáceas na gaxeta.

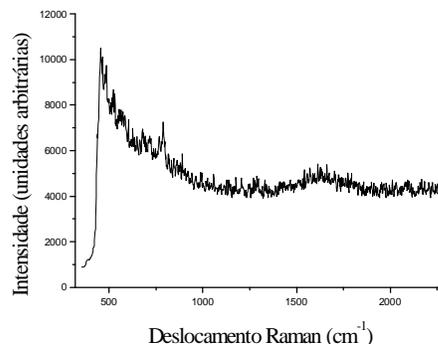


Figura 6.14 – Espectro Raman pós-processamento de cobre.

Com o objetivo de fazer uso das propriedades térmicas e mecânicas do cobre, porém evitando o contato direto do filme de carbono com o substrato, depositamos, sobre gaxeta de cobre, um filme fino de ouro (espessura ~500 nm), empregando a técnica de “*sputtering*” e, sobre este, depositamos uma camada de carbono amorfo via PLD durante 5 segundos. A figura 6.15 mostra o espectro Raman da amostra processada, evidenciando a presença dos novos picos finos.

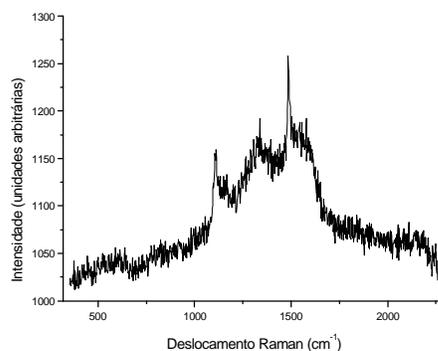


Figura 6.15 – Espectro Raman do filme tipo bicamadas de ouro/DLC, sobre cobre, processado.

A figura 6.16 mostra o espectro Raman correspondente ao processamento de um filme de titânio recoberto com carbono amorfo, em gaxeta de cobre. Ambos os filmes foram depositados por PLD. A deposição do filme de titânio ocorreu durante 2 minutos e a de carbono amorfo durante 5 segundos. Para este caso não foram observados os picos finos, apenas o pico em 2150 cm^{-1} .

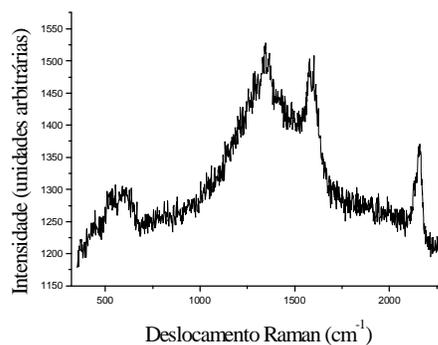


Figura 6.16 – Espectro Raman do filme tipo bicamadas de titânio/DLC, sobre cobre, processado.

A figura 6.17 mostra o espectro Raman correspondente ao processamento de filme de prata recoberto com carbono amorfo, em gaxeta de cobre. Ambos os filmes foram depositados por PLD durante 1 minuto e 10 segundos, respectivamente. O espectro se assemelha aos da figura 6.12, correspondentes à gaxeta de prata, e não apresenta os picos finos.

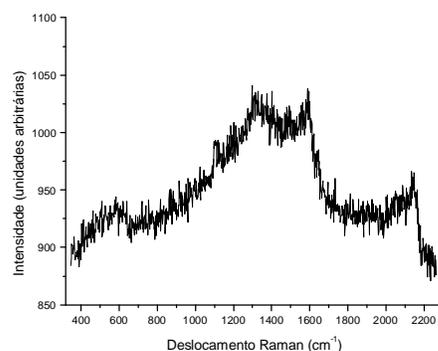


Figura 6.17 – Espectro Raman do filme tipo bicamadas composto de Ag/DLC, sobre cobre, processado.

Estes resultados sugerem que as propriedades mecânicas e térmicas do cobre são importantes para o surgimento da nova fase, porém não são suficientes. Outra alternativa investigada foi a deposição de filmes mistos, por PLD, com alvo de cobre/carbono, sobre gaxetas de cobre, ouro e prata. A figura 6.18 ilustra uma vista frontal do alvo utilizado. O primeiro e o terceiro quadrantes são de cobre, e o segundo e o quarto, de grafite. Nestes processamentos, havia cobre e carbono disponíveis no filme com contato íntimo entre os átomos.

Para os três tipos de gaxetas, adotamos o procedimento padrão de tempo de deposição do filme misto de 15 s, e processamento com 10 pulsos consecutivos, com energia de 95 mJ por pulso, taxa de repetição de 0,5 Hz e pressão externa de 1 GPa.

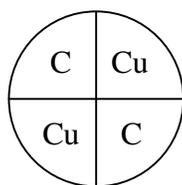


Figura 6.18 – Vista frontal do alvo misto de cobre/carbono.

No caso da deposição mista sobre gaxeta de cobre, percebemos a presença evidente dos picos muito finos nas regiões de 1116 cm^{-1} e 1498 cm^{-1} , acompanhados por um pico menos intenso, na região de 996 cm^{-1} , além do pico em 2150 cm^{-1} , como mostra a figura 6.19. Este espectro só foi obtido para processamentos com pulsos consecutivos.

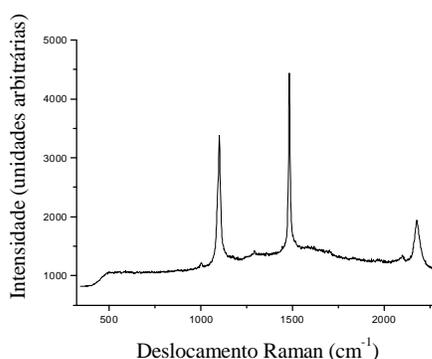


Figura 6.19 – Espectro Raman pós-processamento de filme misto sobre cobre.

Já, nos outros dois casos, com gaxetas de prata e de ouro, estes picos não foram encontrados, como mostram as figuras 6.20 e 6.21.

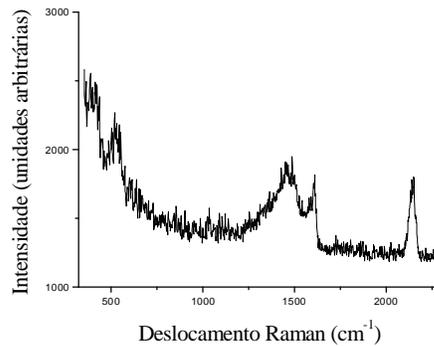


Figura 6.20 – Espectro Raman pós-processamento de filme misto de carbono e cobre, sobre ouro.

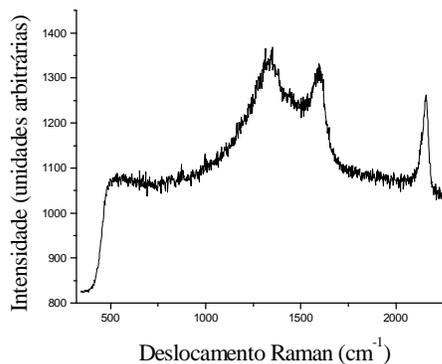


Figura 6.21 – Espectro Raman pós-processamento de filme misto de carbono e cobre, sobre prata.

Estes resultados indicam que: (1) a presença de átomos de cobre na região de processamento do filme de carbono não é condição suficiente para o surgimento desta nova fase; (2) as propriedades mecânicas da gaxeta de cobre, para determinadas condições de pressão externa e energia do laser, viabilizam processamentos em condições de pressão e temperatura favoráveis ao surgimento desta fase, e (3) ela surge apenas para processamentos com mais de 3 pulsos consecutivos.

O pico em 2150 cm⁻¹ surge para quaisquer condições de processamento, independente da presença de cobre.

6.3.3.3 Efeito da Técnica de Deposição do Filme de Carbono Amorfo

Para investigarmos o efeito da técnica de deposição do filme de carbono amorfo sobre os resultados obtidos, processamos filmes depositados por chama de acetileno, chama de vela e “*sputtering*”, todos sob gaxeta de cobre. O espectro Raman dos filmes antes do processamento é similar ao do filme depositado por PLD. As figuras 6.22, 6.23 e 6.24 mostram os espectros Raman destes filmes após processamento com 5 pulsos consecutivos de laser, com energia de 95 mJ, taxa de repetição de 0,5 Hz e pressão externa de 1 GPa.

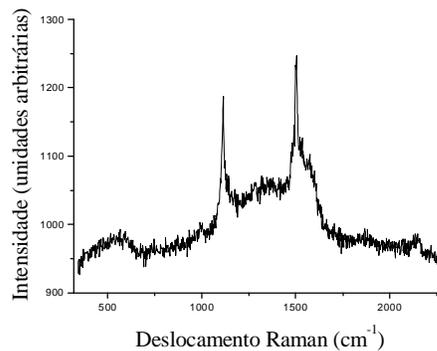


Figura 6.22 – Espectro Raman pós-processamento de filme de carbono amorfo depositado por chama de acetileno em gaxeta de cobre.

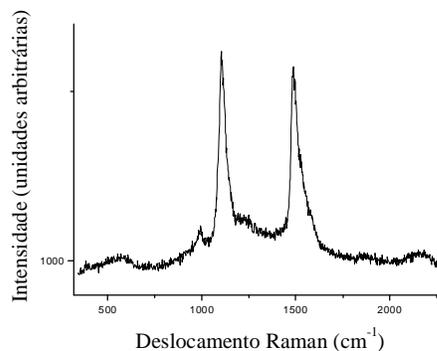


Figura 6.23 – Espectro Raman pós-processamento de filme de carbono amorfo depositado por chama de vela em gaxeta de cobre.

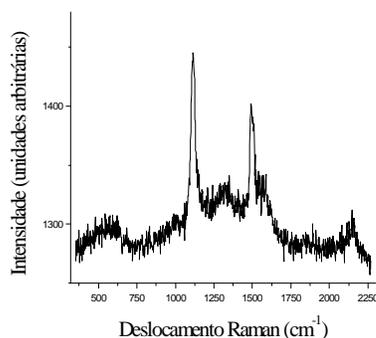


Figura 6.24 – Espectro Raman pós-processamento de filme de carbono amorfo depositado por “sputtering” em gaxeta de cobre.

Podemos notar que em todos os casos surgiram os novos picos Raman. Estes resultados comprovam que a técnica utilizada para produzir o filme de carbono amorfo não influencia no resultado obtido pós-processamento.

6.3.3.4 – Efeito da Presença de Hidrogênio

Shimayama *et al.* [SNY92] obtiveram um espectro Raman contendo picos estreitos nas regiões de 1112 cm^{-1} e 1488 cm^{-1} , também acompanhados por um pico em 2188 cm^{-1} e outro, menos intenso em 910 cm^{-1} , após irradiação com laser pulsado de KrF ($\lambda=248\text{ nm}$), com densidade de energia de 25 a 30 mJ/cm^2 e taxa de repetição dos pulsos de 1 Hz, em cloreto de polivinila clorado (C-PVC). A energia do laser seria suficiente para remover parcialmente os átomos de H e de Cl do C-PVC, deixando uma estrutura de carbono na superfície, com cadeias lineares, conforme esquematizado na figura 6.25. Segundo os autores, a presença de átomos de H remanescentes seria responsável pela formação de uma estrutura do tipo poliacetileno, cujo espectro Raman obtido é mostrado na figura 6.26. Para efeito de comparação, a figura 6.27 mostra o espectro Raman do poliacetileno.

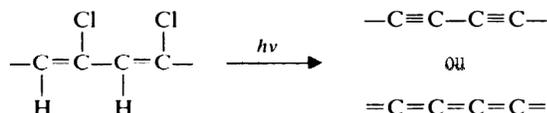


Figura 6.25 – Processo de fotólise de C-PVC com laser de KrF [SNY92].

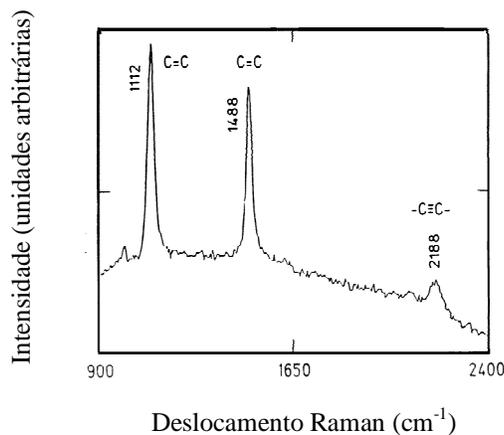


Figura 6.26 – Espectro Raman medido por Shimayama *et al* que corresponde ao PVC irradiado com luz UV. [SNY92].

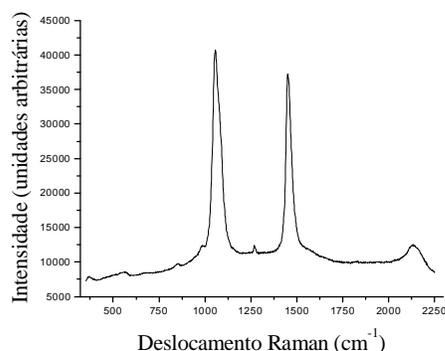


Figura 6.27 – Espectro Raman do poliacetileno.

Como os espectros medidos no presente trabalho se assemelham ao mostrado na figura 6.26, realizamos alguns experimentos para investigar a possível presença de H nas amostras, que poderia ser responsável pela natureza poliacetilênica das amostras processadas.

O primeiro teste consistiu na avaliação da quantidade de hidrogênio no filme de carbono amorfo depositado por PLD. Utilizamos a técnica de absorção na região do infravermelho, por transformada de Fourier (FTIR), para avaliarmos a quantidade de ligações do tipo CH no filme. Como o silício é transparente à radiação no infravermelho na faixa considerada, de 350 cm^{-1} à 6000 cm^{-1} , o filme de carbono amorfo foi depositado sobre silício, utilizando as mesmas condições empregadas no caso do cobre. A figura 6.28 mostra a intensidade da transmissão da radiação na faixa de 2600 e 3400 cm^{-1} . As ligações CH de estiramento absorvem energia na região correspondente à $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. Como podemos observar na figura 6.28, a quantidade

de CH é praticamente nula, indicando ser muito pequena a quantidade de H no filme de carbono depositado por PLD. Este tipo de filme é denominado a-C (“*amorphous carbon*”).

Durante o processamento do filme com laser, na geometria confinada utilizada, a eventual interação com H seria através da atmosfera.

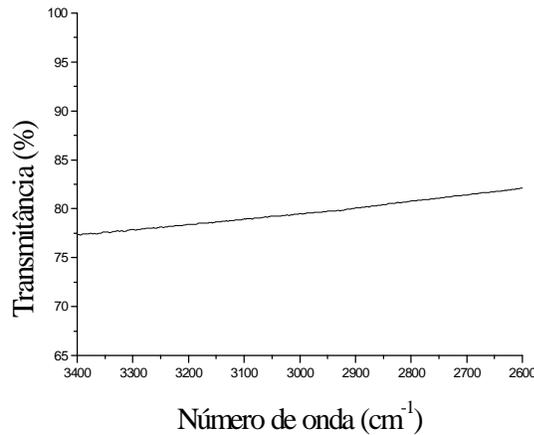


Figura 6.28 - Espectro de FTIR do filme de DLC sobre silício.

Com o objetivo de aumentar a proporção de átomos de H disponível no ambiente, adicionamos gotas de água (H₂O) na região próximo à gaxeta de cobre no momento do processamento, através de uma ranhura feita na parede da cinta de aço da bigorna, no momento do processamento. A deposição do filme de carbono amorfo na gaxeta de cobre e as condições de processamento com o laser foram as mesmas que garantiam o surgimento da nova fase sem a adição de água. Entretanto, adicionando H₂O à atmosfera, não encontramos os respectivos picos Raman. O espectro característico, neste caso, está mostrado na figura 6.29. A banda em torno de 2150 cm⁻¹, por outro lado, esteve presente de forma evidente.

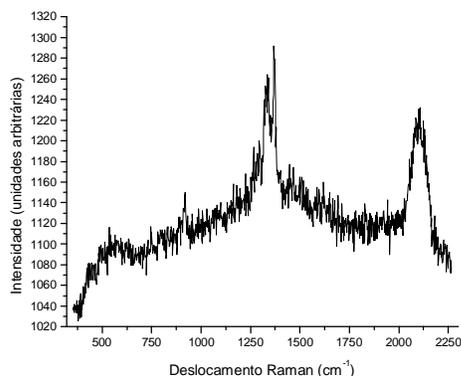


Figura 6.29 – Espectro Raman de filme de carbono amorfo processado num ambiente rico em H com colocação de H₂O na ranhura do pistão no momento do processamento.

Consideramos, também, o efeito da substituição isotópica no espectro Raman de poliacetileno para verificar a presença de C_nH_n em nossas amostras. O esperado era o de que, se os filmes de carbono processados contivessem uma estrutura poliacetilênica, com átomos de hidrogênio, os picos Raman deveriam deslocar-se pela substituição de hidrogênio por deutério. Ou seja, esperaríamos o aparecimento de um pico situado em 855 cm⁻¹, característico de poliacetileno deuterado [FAT+84, VEB+83]. Para promover esta substituição isotópica, adotamos dois procedimentos alternativos. Primeiramente, depositamos o filme de carbono amorfo sobre a gaxeta de cobre a partir da chama de acetileno deuterado. O procedimento para a obtenção deste filme consistiu na injeção de gotas de D₂O sobre pedras de CaC₂. Passamos a gaxeta de cobre sobre a chama até escurecê-la de forma semelhante às demais gaxetas. Este filme foi processado com laser nas condições padrão e o espectro Raman típico está na figura 6.30, contendo os picos da nova fase na mesma região espectral, apesar de mais largos. Este fato corrobora a idéia de que o hidrogênio (ou deutério) não participam desta fase.

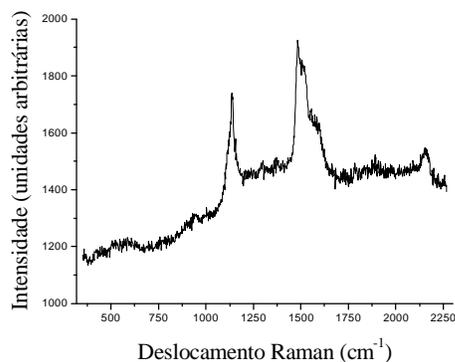


Figura 6.30 – Espectro Raman pós-processamento de acetileno deuterado.

O outro experimento consistiu em processar um filme de carbono amorfo sobre gaxeta de cobre, numa atmosfera rica em deutério. A água deuterada (D_2O) foi adicionada no interior da célula de alta pressão pela ranhura do anel de sustentação da safira, durante o processamento com laser. A figura 6.31 mostra o espectro Raman do filme processado, onde não foram encontradas evidências da nova fase.

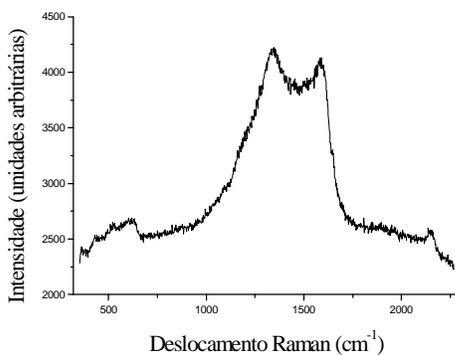


Figura 6.31 – Espectro Raman pós-processamento de carbono amorfo processado com colocação de D_2O na ranhura do pistão no momento do processamento.

Estas tentativas sugerem ser pouco provável a formação de poliacetileno nas amostras processadas com laser de alta potência.

6.3.3.5 Fases Líquidas de Carbono

Outra alternativa plausível para explicar os resultados obtidos referentes a nova fase, seria o possível congelamento rápido da fase líquida de carbono, de baixa densidade, proposta por Grosli e Ree [GR99], conforme apresentado no capítulo I. Durante o processamento com laser, o filme de carbono atingiria temperaturas suficientemente altas a ponto de se transformar nesta fase líquida, que seria congelada rapidamente pela alta condutividade térmica do cobre e da safira, e pela curta duração do pulso de laser. Os picos estreitos que apareceram nos espectros Raman poderiam estar relacionados a cadeias lineares de carbono do tipo cumulênicas ($=C=C=C=$) e o pico em 2150 cm^{-1} , a cadeias lineares do tipo poliênicas ($-C\equiv C-C\equiv C-$), presentes no líquido congelado. Se esta hipótese fosse verdadeira, o aumento da pressão externa na câmara poderia levar às condições de obtenção da fase líquida de alta densidade, com ligações sp^3 e sp^2 , além das lineares. Para verificarmos esta possibilidade, tentamos realizar testes a pressões mais elevadas, porém a configuração mecânica da câmara não permitiu que obtivéssemos êxito nestas tentativas.

6.3.3.6 Compostos com Carbono, Cobre e Hidrogênio

Outra possibilidade seria a formação de compostos de carbono, cobre ou hidrogênio durante o processamento com laser. Procuramos na literatura pelo espectro vibracional de compostos conhecidos que pudessem conter átomos de carbono e cobre ou hidrogênio, considerando somente estruturas lineares dos seguintes tipos: C_nH_m , Cu_nC_m , C_n , e Cu_n , onde n e m são números inteiros. Dos espectros vibracionais encontrados, o espectro Raman do aleno (C_3H_4) é o que mais se assemelha ao observado em nossos experimentos [LXS+91, YC93]. Existem poucos trabalhos acerca de pequenos aglomerados de cobre e carbono.

Realizamos a síntese de acetileno de cobre (Cu_2C_2), segundo o método de Klement *et al.* [KK47], para verificar se o seu espectro Raman apresentava os picos finos da nova fase, como na figura 6.10, já que uma das possibilidades seria a formação de pequenos aglomerados de carbono finalizados por átomos de cobre durante o processamento com o laser. A figura 6.32 apresenta o espectro Raman de Cu_2C_2 antes e depois do processamento com 5 pulsos consecutivos com energia de 162 mJ e 0.5 GPa de pressão externa. Não observamos a formação dos picos finos como os da figura 6.10, porém, surgiram novos picos, um deles na região de 2100 cm^{-1} .

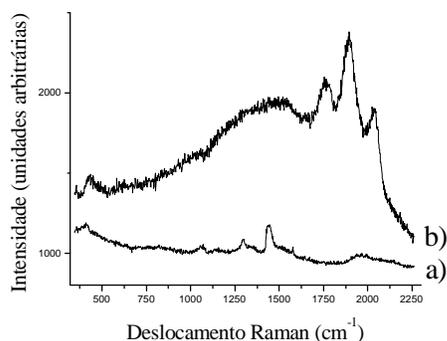


Figura 6.32 – Espectro Raman de Cu_2C_2 antes (a) e depois (b) do processamento.

Outra possibilidade seria a formação de compostos inorgânicos contendo alumínio e oxigênio, provindos da própria bigorna de safira. Os compostos do tipo carbetos de alumínio e oxicarbeto são geralmente estáveis a altas temperaturas [LTD99]. Portanto, se eles tivessem sido formados durante o processamento com laser, deveriam resistir ao aquecimento posterior em vácuo. Aquecemos a gaxeta de cobre contendo o filme processado, com a fase de carbono investigada, a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora, com vácuo de 10^{-6} Torr, e repetimos para $200\text{ }^\circ\text{C}$ e $300\text{ }^\circ\text{C}$. A rampa de aquecimento foi de 20 minutos. A figura 6.33 mostra os espectros Raman do filme de carbono antes e após o aquecimento. A $200\text{ }^\circ\text{C}$ os picos finos desapareceram completamente. Esta instabilidade térmica, somada à instabilidade frente a incidência do laser de HeNe durante a medida dos espectros Raman, é típica de compostos orgânicos, e minimiza a possibilidade de formação de compostos inorgânicos.

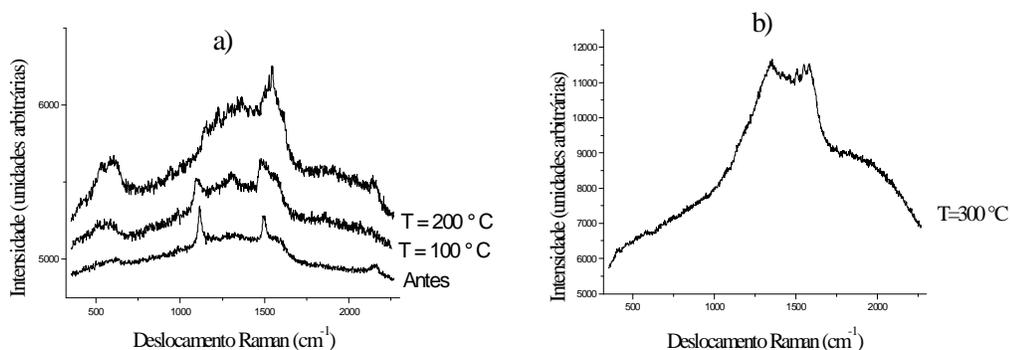


Figura 6.33 – Espectro Raman de amostra processada antes do aquecimento (a), e após aquecida em vácuo nas figuras (a) e (b).

Para efeitos de comparação, a figura 6.34 mostra os espectros Raman para o poliacetileno submetido aos mesmos tratamentos térmicos em vácuo, mostrando que o composto se manteve inalterado até 300 °C, mesmo sendo orgânico. Em 600 °C ele começa a grafitar.

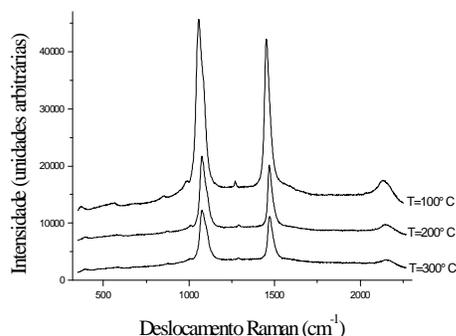


Figura 6.34 – Espectro Raman de poliacetileno após aquecimento.

Observamos, por outro lado, que o filme de carbono amorfo processado, contendo a nova fase, se mantém inalterado ao longo do tempo e exposto ao ar. Ou seja, não ocorre degradação da amostra pela exposição à atmosfera.

6.4 Processamento de Outras Formas de Carbono

O sistema de alta pressão projetado durante este trabalho viabiliza o processamento de amostras não necessariamente na forma de filme. Como estamos interessados no comportamento do carbono em condições extremas de temperatura, com resfriamento rápido e em geometria confinada, exploramos, paralelamente, outras amostras de carbono.

6.4.1 Carbono Amorfo Nanométrico

Utilizamos gaxeta de cobre e colocamos sobre ela uma pequena quantidade de carbono amorfo nanométrico, PRINTEX 60 da Degussa. Inicialmente o carbono disperso em tolueno foi gotejado sobre a endentação com a gaxeta de cobre sobre uma fonte quente (~450 °C). A dispersão foi feita para minimizar a aglomeração do pó. Após a evaporação do tolueno, a amostra foi processada na célula de pressão. A figura 6.35 mostra o espectro Raman antes e após

o processamento com 10 pulsos com energia de 95 mJ e pressão de 1 GPa. Como podemos verificar, houve pouca alteração no espectro.

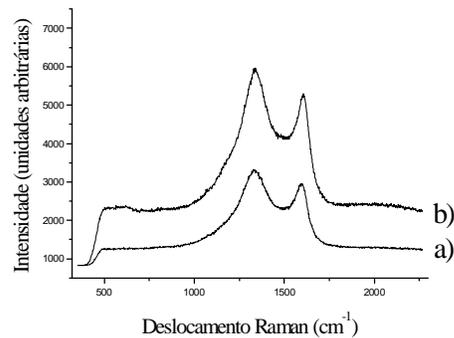


Figura 6.35 – Espectro Raman do Printex 60 antes (a) e após (b) o processamento com pulsos de laser em geometria confinada.

6.4.2 Monocristal de Grafite Natural

Monocristais de grafite natural, “*flakes*”, provenientes de Minas Gerais, foram colocados sobre a endentação de uma gaxeta de cobre para serem processados com pulsos intensos de laser numa geometria confinada. Estes “*flakes*” estão dispostos em camadas justapostas, de espessura muito fina. Procuramos isolá-las manualmente até conseguirmos apenas uma destas camadas com espessura próxima à dos filmes depositados por PLD. A amostra foi processada com 10 pulsos com 162 mJ por pulso e taxa de repetição de 0,5 Hz com uma pressão externa de 1 GPa. A incidência se deu na direção perpendicular aos planos grafíticos.

A figura 6.36 mostra o espectro Raman obtido antes e após o processamento. A análise do espectro indica que houve uma introdução de desordem no monocristal, com diminuição do grau de cristalinidade através do processamento, devido ao aparecimento do pico largo em torno de 1350 cm⁻¹. Também, apareceu o pico em 2150 cm⁻¹ com razoável intensidade.

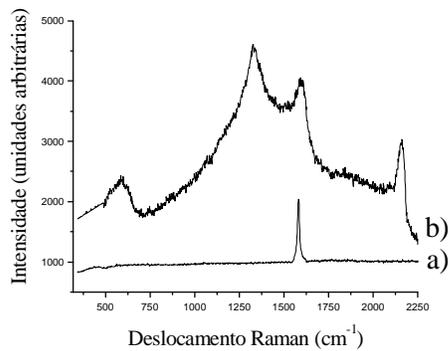


Figura 6.36 – Espectro Raman de grafite monocristalino “flakes” antes (a) e após (b) o processamento com pulsos de laser em geometria confinada.

6.4.3 Grafite Expansível

Esta espécie de grafite apresenta planos hexagonais de carbono com compostos intercalados (SO_4). Diminui consideravelmente de densidade quando sofre aquecimento a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante uma hora. Para o processamento, foi colocado um grão desta amostra (Nacional Grafite S.A.) sobre a indentação, pressionado à 1 GPa, e fornecidos cinco pulsos com energia de 315 mJ a uma taxa de repetição de 0,5 Hz. A figura 6.37 mostra os espectros Raman antes e após o processamento com laser em geometria confinada. Como podemos notar pela análise destes espectros, aumentou o grau de desordem no grafite após o processamento.

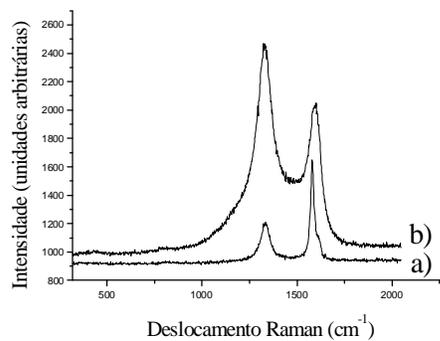


Figura 6.37 – Espectro Raman de grafite expansível antes (a) e após (b) processamento com laser.

Para estes três tipos de carbono estudados, o efeito predominante do processamento com laser de alta potência em alta pressão foi a grafitação do material. Não foi observada a nova fase de carbono, dita cumulênica, em nenhum dos casos, embora tenha aparecido no caso do grafite monocristalino, a fase poliênica. A espessura destas amostras de carbono era consideravelmente maior do que a dos filmes depositados por PLD. Os resultados observados indicam que, para o surgimento da nova fase, provavelmente seja necessária uma diluição de átomos de carbono em cobre, a partir de uma amostra bastante fina de carbono. Os pulsos consecutivos do laser provocariam a diluição no cobre, presente em quantidade muito maior do que o carbono. Em alguns pontos da região processada as condições de concentração relativa de carbono e cobre, de pressão e de temperatura favoreceriam o surgimento da nova fase, de forma instável. Se, no entanto, a concentração de carbono for elevada, em altas temperaturas ocorre maior probabilidade de formação de estruturas do tipo grafeno, com a conseqüente formação de grafite pela incorporação de átomos adicionais de carbono.

6.5 Conclusão

O processamento de diferentes materiais carbonáceos com pulsos de laser de Nd:YAG de alta potência favorece a grafitação do carbono em ambientes sem pressão externa aplicada. Não foram observados indícios da formação de diamante na espectroscopia Raman, nem nos padrões de difração de raios-x, quando possíveis de determinar.

O processamento de filmes de carbono amorfo com pulsos consecutivos de laser de alta potência, sobre gaxeta de cobre em ambiente confinado e alta pressão, conduz à geração de uma fase distinta, não encontrada na literatura. Nas diversas propostas de experimentos realizadas para identificar tal fase, chegamos às seguintes conclusões preliminares:

- (1) a gaxeta de cobre apresenta propriedades térmicas e mecânicas tais que favorecem o surgimento desta fase. O mesmo não ocorre para gaxeta de ouro, prata, alumínio ou platina;
- (2) a presença de átomos de cobre na região de processamento não é condição suficiente para que surja a nova fase pelo menos em pequena quantidade. Provavelmente seria necessária uma grande concentração de átomos de cobre para que fosse possível diluir a amostra de carbono durante o processamento com pulsos consecutivos de laser, minimizando a

probabilidade de formação de estruturas do tipo grafenos, observadas quando aumenta a concentração de carbono;

- (3) a nova fase provavelmente não contém H, não é poliacetileno e nenhum composto simples com cobre e carbono;
- (4) esta fase não é encontrada após o processamento de grafite nanométrico, grafite expansível ou monocristalino;

O tamanho microscópico da amostra processada e a impregnação na gaxeta, inviabilizam o uso de outras técnicas mais adequadas para a identificação de novas fases. Além disso, seria muito conveniente conhecermos com relativa precisão, os valores de pressão e temperatura atingidos durante o processamento. Medidas *in situ* são complicadas devido ao curto tempo de duração do pulso do laser e ao difícil acesso ao interior da câmara.

A taxa de aumento da temperatura e a temperatura máxima dependem das propriedades térmicas do filme fino e, também, das propriedades térmicas do substrato de cobre. No presente caso, o substrato de cobre dissipa o calor muito eficientemente devido ao sua elevada condutividade térmica.

Algumas hipóteses relacionando a natureza do produto obtido nestes experimentos por irradiação laser foram checados por meio de cálculos *ab initio* utilizando o pacote derivativo analítico de Cambridge – CADPAC [LPB+01]. Os cálculos computacionais foram realizados pelo Dr Cláudio Antônio Perottoni (comunicação privada do LAPMA) ao nível de Hartree-Fock, usando o conjunto base 3-21 G padrão de Pople tanto para átomos de cobre quanto de carbono. Nestes cálculos, obtivemos estimativas para as frequências e intensidades relativas de modos vibracionais Raman ativo para algumas cadeias lineares de carbono finalizada por cobre tais como: Cu_4C_2 , Cu_4C_3 , Cu_4C_4 , e Cu_4C_7 . No caso específico de uma cadeia de três átomos de carbono finalizada por dois átomos de cobre em cada lado, o deslocamento Raman dos modos mais intensos se localizaram em 1034, 1444, e 1970 cm^{-1} . Este resultado, assemelha-se muito com nossa observação experimental, sugerindo que pequenas moléculas contendo carbono e cobre, similar ao acetileno de cobre, poderiam ser formadas no processo de irradiação por laser devido ao rápido congelamento. Estas pequenas moléculas, tendo uma espinha dorsal de “*carbyne*”, poderiam ser estabilizadas pelos átomos de cobre nas extremidades, prevenindo assim, o entrelaçamento entre cadeias vizinhas. A distância calculada entre os átomos de carbono

estava entre os valores típicos de $C=C$ e $C\equiv C$, indicando uma hibridização ressonante entre estes dois estados.

Com relação ao pico acima de 2000 cm^{-1} , Akagi *et al.* [ANS87] propuseram a seguinte relação para estimar o comprimento da cadeia “*carbyne*” de frequência de estiramento das ligações triplas ($\nu_{C\equiv C}$):

$$n = \frac{698}{\nu_{C\equiv C} - 2104} - 1, \quad (\text{VI.1})$$

onde n é o número de átomos de carbono na cadeia, e a frequência é dada em cm^{-1} . Utilizando os valores da frequência $\nu_{C\equiv C}$ achados para todas as amostras estudadas, variando de 2145 a 2165 cm^{-1} , achamos que as cadeias lineares conteriam de 11 a 16 átomos de carbono. É interessante ressaltar que este pico apareceu para praticamente todas as amostras processadas, independente da presença de cobre. Além disso este pico é estável frente à incidência do laser utilizado como fonte de excitação Raman.

CAPÍTULO VII

7.1 Conclusões

Neste trabalho, realizamos um estudo sobre o processamento de diferentes materiais carbonáceos com pulsos ultra-curtos de laser de Nd:YAG de alta potência em ambientes variados. O efeito deste processamento foi investigado através de micro-espectroscopia Raman, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Verificamos em experimentos preliminares, que o processamento em ambientes não confinados por alta pressão favorece a grafitação do carbono durante a expansão do plasma gerado. Não foram observados indícios de formação de fases desconhecidas e nem de diamante na espectroscopia Raman, embora não descartamos a hipótese de formação de diamante nanocristalino.

Estas tentativas serviram de base para o desenvolvimento de um novo sistema, o qual denominamos de câmara de bigornas de safira e metal duro, capaz de confinar o plasma gerado pela incidência do laser, impedindo sua expansão pela aplicação de alta pressão. O sistema foi otimizado para proporcionar processamentos em altas temperaturas com resfriamento ultra-rápido, sendo o material carbonáceo depositado numa fina camada sobre um substrato metálico.

O projeto e a construção desta câmara tornaram possível a realização de diferentes experimentos, em condições nunca antes alcançadas: pulsos de laser de alta potência, de curta duração, com alta taxa de resfriamento e supressão da formação do plasma por pressão externa aplicada.

A análise por micro-espectroscopia Raman dos filmes processados revelou a formação de estruturas com cadeias lineares de carbono, “*carbynes*”, caracterizadas pelo aparecimento do pico em cerca de 2150 cm^{-1} , presente na maioria das condições de processamento utilizadas e para diferentes substratos metálicos. Além disso, para processamentos em substratos de cobre, em determinadas condições, foi observado sistematicamente o aparecimento de três picos no espectro Raman, não relacionados a nenhuma das fases conhecidas de carbono, nem de compostos conhecidos de carbono-cobre, sendo dois picos finos e intensos em $\sim 1116\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1498\text{ cm}^{-1}$, acompanhados por um pico fino menos intenso em $\sim 996\text{ cm}^{-1}$. Esses picos sempre apareceram simultaneamente e eram instáveis frente à incidência do laser de HeNe usado como fonte de excitação Raman. Após alguns segundos de incidência deste laser, eles desapareciam na maior parte dos casos. A distribuição espacial das regiões contendo estes picos não era

homogênea. Verificamos que estes resultados se deram sistematicamente para processamentos com 5 e 10 pulsos consecutivos de laser de alta potência, com tempo de duração de 8 ns e energia por pulso entre 16 mJ e 232 mJ, concentrada numa área de cerca de 1,5 mm², com pressão externa aplicada de 0,5 GPa e 1 GPa.

Várias abordagens foram investigadas com objetivo de elucidar a natureza desta fase, levando em conta as dimensões nanométricas da amostra. Uma delas referia-se à possível formação de uma estrutura do tipo poliacetilênica, com átomos de hidrogênio participando, porém não foi encontrado nenhum indício experimental a favor desta hipótese. Constatamos que o substrato desempenha um papel importante na temperatura máxima atingida, no processo de resfriamento e, também, na transformação de fase do filme de carbono amorfo durante o processamento por laser pulsado. Observamos que o surgimento desta nova fase depende do substrato ser de cobre, e provavelmente ela contenha átomos de cobre em sua estrutura, embora a presença de átomos de cobre na região de processamento não tenha sido condição suficiente para que surgisse a nova fase. A técnica utilizada para a produção do filme de carbono amorfo não influenciou o resultado obtido pós-processamento, entretanto a espessura do filme processado é relevante, pois não foi observada a fase desconhecida quando filmes espessos de carbono amorfo foram processados sobre substratos metálicos. O espectro Raman desta fase foi observado apenas para filmes muito finos, com poucas centenas de nanômetros de espessura.

O modelo proposto para explicar o conjunto de resultados obtidos é o seguinte:

1. A câmara de alta pressão construída permite processar amostras em temperaturas elevadas, durante intervalos de tempo muito curtos e com alta taxa de resfriamento, num ambiente confinado que elimina a ablação;

2. O processamento de filmes finos de carbono depositados em substratos metálicos com pulsos de laser favorece a formação de uma estrutura desordenada de carbono, contendo moléculas do tipo grafenos e aglomerados de cadeias lineares de carbono, denominados “carbynes”, caracterizados por um pico Raman em torno de 2150 cm⁻¹. Estes resultados reforçam a idéia de que os “carbynes” seriam estáveis na região de alta temperatura e pressão não muito elevada, como proposto no diagrama de fases do carbono (fig. 1.14), retidos metaestavelmente durante o resfriamento ultra-rápido no substrato metálico. Estas estruturas lineares de carbono seriam similares às obtidas em experimentos com ondas de choque em ambientes confinados com alta taxa de resfriamento;

3. Quando um filme fino de carbono, depositado em substrato de cobre, é processado com múltiplos pulsos consecutivos de laser, além de grafenos e “carbynes”, é observada a fase desconhecida. O surgimento desta fase estaria relacionado a uma grande diluição do filme fino de carbono na matriz de cobre, provocada pelos pulsos consecutivos. Através do resfriamento ultra-rápido, seria possível manter algumas cadeias lineares contendo carbono e cobre, isoladas, com comprimentos variáveis, que seriam responsáveis pela nova fase. Estes resultados estão de acordo com simulações teóricas para o espectro Raman de pequenos aglomerados de carbono e cobre. A química entre os átomos de cobre e carbono nas condições de processamento, responsável pela mobilidade e reatividade dos átomos, favoreceria o isolamento destas cadeias. Estas condições não seriam satisfeitas para os demais substratos metálicos investigados.

Em resumo, as condições necessárias para o surgimento da nova fase seriam: (i) alta diluição de carbono em cobre, obtida através de filme com espessura muito fina (algumas centenas de nanômetros) em substrato de cobre, e pulsos consecutivos de laser de alta potência; (ii) alta taxa de resfriamento, para reter estas cadeias de forma isolada, obtida através de processamentos com pulsos de curta duração e bons condutores térmicos em contato e confinando a amostra em alta pressão.

Infelizmente, o tamanho microscópico da amostra processada e a impregnação no substrato de cobre, inviabilizaram o uso de outras técnicas mais adequadas para a identificação de novas fases. Além disso, seria muito conveniente conhecermos com relativa precisão, os valores de pressão e temperatura atingidos durante o processamento. Entretanto, medidas *in situ* são complicadas devido ao curto tempo de duração do pulso do laser e devido à configuração experimental adotada.

Com este trabalho estabelecemos uma nova linha de pesquisa no campo de processamento com laser em geometria confinada. Muitas questões ainda precisam ser esclarecidas, e sugerimos as seguintes ações na continuidade deste estudo: (i) otimização dos dispositivos mecânicos da câmara de bigornas de safira e metal duro, de maneira a garantirem um melhor alinhamento entre as bigornas, para que se possa aumentar a pressão externa sobre a amostra. Deste modo, poder-se-ia atingir regiões de maior pressão no diagrama de fases de carbono com condições de investigar sobre a obtenção da fase líquida de alta densidade; (ii) desenvolvimento de procedimentos para medidas *in situ* da pressão e temperatura atingidas durante o processamento; (iii) utilizar espectroscopia Raman com distintos comprimentos de

onda do laser de excitação para minimizar o efeito da influência da banda de fluorescência da safira na região das fases de carbono para o HeNe, e para investigar possíveis efeitos de fluorescência da fase desconhecida no espectro medido; (iv) processar substratos de cobre implantados com átomos de carbono. Neste caso a diluição de carbono seria favorecida e o surgimento da nova fase poderia ser otimizado; (v) realizar cálculos mais aprimorados sobre frequências Raman e intensidades relativas para estruturas contendo carbono e cobre.

APÊNDICE A

Cálculo da Temperatura na Superfície do Filme de Carbono Após Processamento com Pulsos Intensos de Laser

Neste apêndice, a partir das equações diferenciais parciais nos três meios e das condições iniciais e de contorno, apresentadas no capítulo VII, iremos determinar a temperatura na superfície do filme quando incidir uma fonte uniforme de calor, a partir da solução analítica para a transformada de Laplace da temperatura, e de solução numérica para a transformada inversa.

Vamos definir, por simplicidade, uma nova variável:

$$U(x, t) = T(x, t) - T_0. \quad (\text{A.1})$$

Apliquemos a transformada de Laplace de $U(x, t)$:

$$\mathcal{L}\{U(x, t)\} = \int_0^{\infty} U(x, t)e^{-pt} dt \equiv u(x, p). \quad (\text{A.2})$$

E, por sua vez,

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial U(x, t)}{\partial t}\right\} = \int_0^{\infty} \frac{\partial U(x, t)}{\partial t} e^{-pt} dt, \quad (\text{A.3})$$

porém,

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\infty} U(x, t)e^{-pt} dt = \int_0^{\infty} \frac{\partial U(x, t)}{\partial t} e^{-pt} dt - p \int_0^{\infty} U(x, t)e^{-pt} dt, \quad (\text{A.4})$$

então,

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial U(x, t)}{\partial t}\right\} = \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\infty} U(x, t)e^{-pt} dt + p \int_0^{\infty} U(x, t)e^{-pt} dt \quad (\text{A.5})$$

$$= \frac{\partial}{\partial t} u(x, p) + pu(x, p). \quad (\text{A.6})$$

Como $\frac{\partial}{\partial t} u(x, p) = 0$ (pois $u(x, p)$ não depende explicitamente de t),

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial U(x, t)}{\partial t}\right\} = pu(x, p). \quad (\text{A.7})$$

Da mesma forma, apliquemos a transformada de Laplace ao outro termo da equação diferencial parcial para a difusão do calor:

$$\mathfrak{L} \left\{ \frac{\partial^2 U(x,t)}{\partial x^2} \right\} = \int_0^\infty \frac{\partial^2 U(x,t)}{\partial x^2} e^{-pt} dt = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^\infty U(x,t) e^{-pt} dt = \frac{d^2 u(x,p)}{dx^2}. \quad (\text{A.8})$$

Assim, as transformadas de Laplace das equações diferenciais parciais para $U(x, t)$ nos três meios serão dadas por:

$$\frac{d^2 u_1}{dx^2} - \frac{p}{\alpha_1} u_1 = 0 \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{d^2 u_2}{dx^2} - \frac{p}{\alpha_2} u_2 + \frac{\eta e^{-\beta x}}{p} = 0 \quad (\text{A.10})$$

onde $\eta = \frac{\beta q_0}{k_2}$

$$\frac{d^2 u_3}{dx^2} - \frac{p}{\alpha_3} u_3 = 0. \quad (\text{A.11})$$

Com as condições iniciais e de contorno dadas por:

$$u_1(-\infty, p) = 0, \quad (\text{A.12})$$

$$u_3(+\infty, p) = 0, \quad (\text{A.13})$$

$$u_1(0, p) = u_2(0, p), \quad (\text{A.14})$$

$$u_2(h, p) = u_3(h, p), \quad (\text{A.15})$$

$$k_1 \left(\frac{du_1}{dx} \right)_{x=0} = k_2 \left(\frac{du_2}{dx} \right)_{x=0}, \quad (\text{A.16})$$

$$k_2 \left(\frac{du_2}{dx} \right)_{x=h} = k_3 \left(\frac{du_3}{dx} \right)_{x=h}. \quad (\text{A.17})$$

A solução da equação (A.9) é dada por,

$$u_1(x) = C_1 e^{q_1 x} + C_2 e^{-q_1 x}, \quad (\text{A.18})$$

onde $q_1 \equiv \sqrt{\frac{p}{\alpha_1}}$.

Aplicando a condição de contorno $u_1(-\infty, p) = 0$, resulta $C_2 = 0$ e, então,

$$u_1(x) = C_1 e^{q_1 x}. \quad (\text{A.19})$$

No substrato, meio (3), a equação diferencial é do mesmo tipo e a solução (já aplicada a condição de contorno $u_3(+\infty, p) = 0$) fica:

$$u_3(x) = C_4 e^{-q_3 x}, \quad (\text{A.20})$$

onde $q_3 \equiv \sqrt{\frac{p}{\alpha_3}}$.

Por sua vez, a equação diferencial (A.10), no meio (2), possui a seguinte solução:

$$u_2(x) = -\frac{\eta e^{-\beta x}}{\alpha_2 q_2^2 (\beta^2 - q_2^2)} + C_5 e^{q_2 x} + C_6 e^{-q_2 x}. \quad (\text{A.21})$$

Por simplicidade, vamos definir novas funções $g_i(x)$:

$$g_1(x) = \frac{du_1(x)}{dx} = C_1 q_1 e^{q_1 x}, \quad (\text{A.22})$$

$$g_2(x) = \frac{du_2(x)}{dx}, \quad (\text{A.23})$$

$$g_2(x) = \frac{\eta \beta e^{-\beta x - q_2 x} + C_5 q_2^3 \alpha_2 \beta^2 - C_5 q_2^5 \alpha_2 - C_6 q_2^3 e^{-2q_2 x} \alpha_2 \beta^2 + C_6 q_2^5 e^{-2q_2 x} \alpha_2}{\alpha_2 q_2^2 (\beta^2 - q_2^2)} e^{q_2 x}, \quad (\text{A.24})$$

$$g_3(x) = \frac{du_3(x)}{dx} = -C_4 q_3 e^{-q_3 x}. \quad (\text{A.25})$$

Para $x=0$ nas equações (A.22) e (A.23), teremos, na superfície do filme:

$$g_1(0) = C_1 q_1, \quad (\text{A.26})$$

e,

$$g_2(0) = \frac{\eta \beta + C_5 q_2^3 \alpha_2 \beta^2 - C_5 q_2^5 \alpha_2 - C_6 q_2^3 \alpha_2 \beta^2 + C_6 q_2^5 \alpha_2}{\alpha_2 q_2^2 (\beta^2 - q_2^2)}. \quad (\text{A.27})$$

Aplicando a condição de contorno $k_1 g_1(0) = k_2 g_2(0)$, a constante C_1 será dada por:

$$C_1 = \frac{k_2 q_2}{k_1 q_1} \left(\frac{\eta \beta}{\alpha_2 q_2^3 (\beta^2 - q_2^2)} + C_5 - C_6 \right). \quad (\text{A.28})$$

Para a outra extremidade do filme:

$$g_2(h) = \frac{\eta \beta e^{-\beta h - q_2 h} + C_5 q_2^3 \alpha_2 \beta^2 - C_5 q_2^5 \alpha_2 - C_6 q_2^3 e^{-2q_2 h} \alpha_2 \beta^2 + C_6 q_2^5 e^{-2q_2 h} \alpha_2}{\alpha_2 q_2^2 (\beta^2 - q_2^2)} e^{q_2 h}. \quad (\text{A.29})$$

A função $g_3(h)$ é dada por:

$$g_3(h) = -C_4 q_3 e^{-q_3 h}. \quad (\text{A.30})$$

Aplicando a condição de contorno $k_2 g_2(h) = k_3 g_3(h)$, a solução será:

$$C_4 = -\frac{k_2 q_2}{k_3 q_3} e^{h(q_2+q_3)} \left(\frac{\eta \beta e^{-h(\beta+q_2)}}{\alpha_2 q_2^3 (\beta^2 - q_2^2)} + C_5 - C_6 e^{-2q_2 h} \right). \quad (\text{A.31})$$

Substituindo C_1 na equação (A.19) temos:

$$u_1(x) = \frac{k_2 q_2}{k_1 q_1} e^{q_1 x} \left(\frac{\eta \beta}{\alpha_2 q_2^3 (\beta^2 - q_2^2)} + C_5 - C_6 \right). \quad (\text{A.32})$$

Substituindo C_4 na equação (A.20), temos:

$$u_3(x) = -\frac{k_2 q_2}{k_3 q_3} e^{h(q_2+q_3)-q_3 x} \left(\frac{\eta \beta e^{-h(\beta+q_2)}}{\alpha_2 q_2^3 (\beta^2 - q_2^2)} + C_5 - C_6 e^{-2q_2 h} \right). \quad (\text{A.33})$$

Aplicando a condição de contorno $u_1(0) = u_2(0)$, encontramos para C_5 :

$$C_5 = \frac{C_6 (k_2 q_2 + k_1 q_1) - \frac{\eta \beta k_2 + \eta k_1 q_1}{\alpha_2 q_2^2 (\beta^2 - q_2^2)}}{(k_2 q_2 - k_1 q_1)}. \quad (\text{A.34})$$

Inserindo o termo C_5 na equação (A.21), temos que:

$$u_2(x) = C_6 \left(\frac{k_2 q_2 + k_1 q_1}{k_2 q_2 - k_1 q_1} e^{q_2 x} + e^{-q_2 x} \right) - \frac{\eta}{\alpha_2 q_2^2 (\beta^2 - q_2^2)} \left(\frac{(\beta k_2 + k_1 q_1) e^{q_2 x}}{k_2 q_2 - k_1 q_1} + e^{-\beta x} \right). \quad (\text{A.35})$$

E, substituindo C_5 na equação (A.33):

$$u_3(x) = -\frac{k_2 q_2}{k_3 q_3} e^{h(q_2+q_3)-q_3 x} \left(\frac{\eta \beta e^{-h(\beta+q_2)}}{\alpha_2 q_2^3 (\beta^2 - q_2^2)} - \frac{\eta (\beta k_2 + k_1 q_1)}{\alpha_2 q_2^2 (\beta^2 - q_2^2) (k_2 q_2 - k_1 q_1)} + C_6 \left(\frac{(k_2 q_2 + k_1 q_1)}{(k_2 q_2 - k_1 q_1)} - e^{-2q_2 h} \right) \right) \quad (\text{A.36})$$

Finalmente, aplicamos a condição de contorno $u_2(h) = u_3(h)$ para determinar a constante C_6 :

$$C_6 = \frac{(\beta k_2 + k_1 q_1)(k_3 q_3 + k_2 q_2) e^{q_2 h} + (k_2 q_2 - k_1 q_1)(k_3 q_3 - \beta k_2) e^{-\beta h}}{(k_2 q_2 + k_1 q_1)(k_3 q_3 + q_2 k_2) e^{q_2 h} + (k_2 q_2 - k_1 q_1)(k_3 q_3 - q_2 \beta k_2) e^{-q_2 h}}, \quad (\text{A.37})$$

e a função $u_2(x)$ no filme, para $0 \leq x \leq h$, é dada por:

$$u_2(x) = \frac{\eta}{\alpha_2 q_2^2 (\beta^2 - q_2^2)} \left\{ C_6 \left(\frac{k_2 q_2 + k_1 q_1}{k_2 q_2 - k_1 q_1} e^{q_2 x} + e^{-q_2 x} \right) - \left(\frac{(\beta k_2 + k_1 q_1) e^{q_2 x}}{k_2 q_2 - k_1 q_1} + e^{-\beta x} \right) \right\}. \quad (\text{A.38})$$

Para obtermos a expressão para a temperatura $T(x,t)$ na superfície do filme, é necessário efetuarmos a transformada inversa de Laplace. Neste nosso modelo, considerando a bigorna, o

filme e a gaxeta, não existe solução analítica para a transformada inversa. Os resultados apresentados no capítulo VII para $T(x,t)$ foram obtidos numericamente. Para testarmos a autoconsistência do procedimento adotado, consideramos o caso limite onde a condutividade térmica da safira foi considerada nula, e toda a absorção de calor ocorreu na superfície do filme. Este caso do tipo bicamadas corresponde ao problema tratado por Matricon [Mat51], que possui solução analítica. Nossos resultados neste caso limite concordaram com os de Matricon, o que confere confiabilidade aos valores estimados numericamente para a temperatura do filme, considerando o efeito da bigorna de safira.

APÊNDICE B

Laser

B.1 Introdução

LASER, do acrônimo: *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, é uma fonte de luz intensa, monocromática, coerente e colimada, facilmente focalizável. O princípio físico da radiação estimulada foi proposto por Einstein no início do século XX, porém o primeiro laser foi construído apenas em 1960. Hoje, este equipamento é aclamado como uma das mais importantes descobertas do século XX e é utilizado em diversas áreas da ciência e tecnologia. As aplicações se estendem desde a medicina à engenharia civil, e da análise química às comunicações.

Neste apêndice serão apresentados os diversos tipos de lasers, e discutidas suas aplicações no processamento de materiais em ambientes variados.

B.2 Laser: Princípios Básicos

A absorção e a emissão de radiação ocorrem na estrutura atômica e molecular de materiais. Se um fóton de luz interagir com um átomo cujo elétron esteja num estado excitado, ele pode estimular o retorno do elétron ao estado de mais baixa energia, resultando em dois fótons emitidos de igual energia, fase e direção. Este é o processo que pode dar origem à amplificação da luz e é chamado de emissão estimulada. Para que a emissão estimulada seja predominante frente à absorção, deve-se ter mais átomos no estado de maior do que no de menor energia. Este processo é denominado de uma inversão de população e é uma condição necessária para que a ação laser (amplificação da luz) ocorra.

O meio onde ocorre o efeito laser é chamado de meio ativo ou de amplificação, podendo ser gás, sólido cristalino ou vítreo, líquido, semiconductor, ou meios aleatórios ativos [CZH+99]. É o tipo de material constituinte do meio que irá determinar os possíveis comprimentos de onda da radiação emitida relacionada às transições específicas entre os níveis de energia deste material.

Para promover a inversão de população num laser a gás, a energia de excitação pode ser fornecida na forma de descarga elétrica, feixe de elétrons ou de bombeamento óptico (que pode

ser fornecido por uma lâmpada ou por outro laser). Em lasers de estado sólido cristalino ou vítreo, a energia de bombeamento é fornecida por lâmpadas contínuas ou pulsadas. Em lasers líquidos, são usadas lâmpadas de *flash* ou de outro laser. Lasers semicondutores, os quais são dispositivos com junção p-n, são operados através do recebimento de correntes elétricas contínuas ou pulsadas através da junção.

A emissão estimulada de luz pelos átomos excitados, dentro do meio de amplificação, ocorre inicialmente com baixa intensidade. A intensidade desta luz é amplificada por passagens múltiplas através do meio de amplificação. Estas passagens múltiplas são provocadas por espelhos nas extremidades do meio ativo, fornecendo o que é chamado de retorno positivo. Significa que uma parte da luz que emerge do meio de amplificação seja refletida de volta para uma amplificação adicional.

A figura 2.1 ilustra o sistema básico do laser.

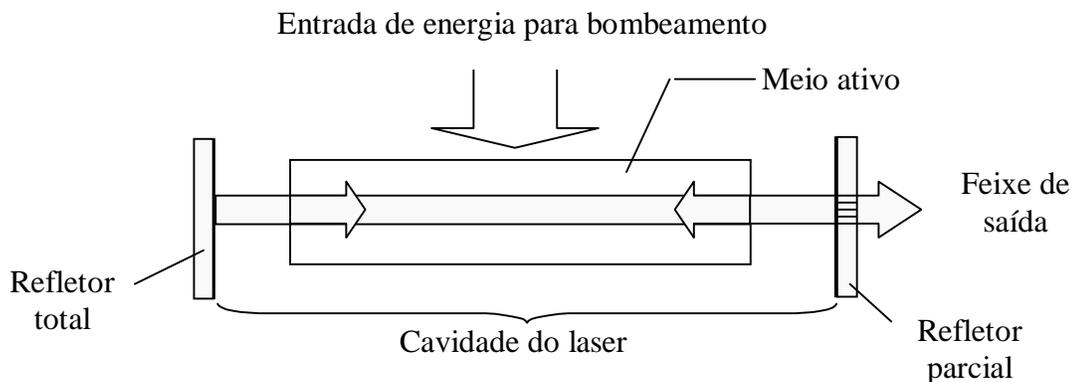


Figura 2.1 - Sistema laser com o meio ativo, espelhos e bombeamento.

O espaço entre os dois espelhos é denominado de cavidade do laser, onde o feixe é amplificado através de múltiplas reflexões entre eles. Um dos espelhos reflete praticamente toda a luz que incide nele (refletor total na figura 2.1 acima). O outro espelho reflete entre 20% e 98% da luz, dependendo do tipo de laser. A parcela de luz que não é refletida pelo espelho é transmitida e passa a constituir o feixe de saída do laser.

B.3 Modos Temporais de Operação Laser

As fontes laser podem ser divididas segundo dois modos de geração de radiação, a saber: de onda contínua (CW) e pulsada.

Muitas aplicações com laser requerem pulsos de curta duração com alta energia, sendo possível produzir pulsos com duração na faixa de milissegundos até femtossegundos. O método mais simples para controle da duração do pulso é através do controle do mecanismo de excitação do laser. Quando a energia de excitação que for fornecida ao laser for pulsada, a radiação laser emitida pode ser em forma pulsada também, ou seja, um laser pode emitir um pulso de luz cada vez que a lâmpada de *flash* pisca. A duração do pulso pode ser tão longa quanto for a da lâmpada de *flash*.

Para o processamento de materiais, a principal vantagem de se utilizar radiação de laser pulsado com alta energia por pulso como mecanismo de aquecimento, é que uma grande quantidade de energia pode ser fornecida ao material num período muito curto de tempo, eliminando a contribuição de processos de sublimação que têm sido observados em técnicas de aquecimento mais longas, como por exemplo, aquecimento por descarga de arco [SBD+85]. Dependendo da densidade de potência do laser, da duração do pulso, da difusividade térmica e do calor de sublimação do material, a temperatura da superfície do material pode atingir as condições de evaporação num curto intervalo de tempo.

O tempo de aquecimento e resfriamento e, conseqüentemente, a natureza da evaporação na superfície do alvo, dependerão da taxa de repetição dos pulsos e, se o feixe varrer a superfície, também da velocidade de varredura.

Laser contínuo de alta potência causa longos períodos de aquecimento e grandes volumes são aquecidos, mesmo quando o feixe é varrido sobre a superfície do alvo. Este efeito é similar ao aquecimento resistivo ou por feixe de elétrons. Para potências acima de 10 W, geralmente empregadas em soldagem e corte de materiais metálicos, deve haver um movimento relativo entre a fonte e o material devido à formação de um plasma denso que pode absorver diretamente a radiação do laser, blindando a superfície frente à incidência do laser.

B.4 Densidade de Potência do Laser

O feixe laser é colimado e, portanto, de fácil focalização. De acordo com as propriedades da fonte laser adotadas, e de sua focalização, pode-se definir três regimes de densidade de potência para incidência de laser pulsado.

B.4.1 Baixa (abaixo de 10^{10} W/m²)

Para baixas densidades de potência, a energia do laser absorvida pelo alvo é termalizada pelo material do alvo durante o período de incidência do laser, o que leva ao aquecimento da superfície do alvo. Geralmente o aquecimento não é suficiente para provocar a evaporação do material. Porém, quando a energia absorvida for suficiente para provocar a fusão do material na superfície, ocorre a evaporação em condições próximas as do equilíbrio termodinâmico.

B.4.2 Média (entre 10^{10} e 10^{12} W/m²)

Para densidades de energia acima do chamado limiar de ablação (10^{10} W/m²), onde há fusão e vaporização de material, uma grande quantidade de átomos ou moléculas da superfície, tanto neutros como ionizados, evaporam durante a incidência de um único pulso de laser. Neste regime, a absorção da energia do laser pelo plasma gerado é pequena, embora átomos neutros hipertérmicos e espécies moleculares dissociadas são observadas na corrente de evaporação.

Para estes níveis de densidade de energia, a temperatura da superfície excede o seu ponto de sublimação T_s , assim que inicia o pulso de laser. Após atingir T_s , os átomos próximos da superfície não podem permanecer na fase sólida e deixam a mesma sem absorver mais a grande porção da energia do pulso do laser. Os átomos evaporados na forma individual param de absorver energia do laser a menos que os níveis de energia do átomo sejam ressonantes com a energia do fóton do laser. Com isto, os átomos evaporados não podem ganhar energia interna muito acima de kT_s . Por outro lado, podem ser evaporadas partículas do alvo que apresentam características volumétricas as quais podem absorver energia do laser após evaporadas. Depois de absorver a energia do laser, estas partículas maiores podem se fragmentar, emitindo espécies de alta energia. Como exemplo de aplicação, é nesta faixa de densidade de potência que são realizados os seguintes tipos de processamento: tratamento de superfícies através de recozimento para diminuir a quantidade de defeitos, congelamento de uma determinada fase, fusão de um

filme fino sobre um substrato, formando uma liga de composição desejada, e vaporização de material para análise espectroscópica.

B.4.3 Alta (acima de 10^{12} W/m²)

No regime de alta densidade de potência, há a formação de um plasma denso que interage com o feixe do laser afetando a natureza da evaporação e o acoplamento da energia do laser com o alvo. A densidade do plasma aumenta com o aumento da potência do laser e pode atingir níveis em que ele absorve diretamente a radiação do laser. Quando isto ocorre, a quantidade de energia do laser atingindo a superfície e a taxa de evaporação diminuem, o que então reduz a densidade de vapor. A formação deste plasma denso e sua subsequente expansão, dá origem a uma mistura de espécies energéticas que incluem átomos, moléculas, íons, elétrons, aglomerados, partículas sólidas micrométricas e glóbulos fundidos. Como resultado, imediatamente após a irradiação do laser, a pluma expande-se rapidamente no vácuo a partir da superfície do alvo, formando um jato com características de fluxo hidrodinâmico. É neste regime que são realizados a nucleação e o crescimento de filmes finos [SC88]. No caso de densidade extremamente alta, acima de 10^{13} W/m², o plasma se torna muito denso e, em geral, não se aplica ao processamento de materiais.

B.5 Tipos de Laser

As tabelas de II.1 a II.4 apresentam os principais tipos de laser e suas características tais como: comprimentos de onda, energia por pulso ou potência, e possíveis aplicações.

Tabela B.1 – Tipos de laser de onda contínua (CW) e suas características.

Tipo	Exemplo	Comprimento de onda (nm)	Potência de saída (W)		Aplicações
			TEM ₀₀	Multimodo	
Estado sólido	Nd:YAG	1064	0.035-26	0-150	Corte e soldagem
	CO ₂	10600	1-10000	10-10000	
Gás	Íon de Ar	333.6	0.04-4	-	Corte e processamento de materiais
		334.4			
		335.8			
		351.1			
		363.8			
		454.5	0.002-20	0.003-20	
		457.9			
		465.8			
		476.5			
		488.0			
		496.5			
		501.7			
		514.5			
		528.7			
	1092.3				
	Íon de Kr	337.5	2	-	
		350.7			
		356.4			
		406.7	0.05-6	0.2-5	
		413.1			
		461.9			
		468.0			
		476.2			
		482.5			
		530.9			
		568.1			
		647.0			
676.4					
799.3					
He-Ne	543	(0.2-2)x10 ⁻³	-	Espectroscopia	
	632.8	5x10 ⁻⁴ -0.1	-		
Semicondutor	PbSe	3000-30000			Sistemas de Comunicação por fibras ópticas e aparelhos de CD
	GaAs	750-900			
	InGaAsP	1300-1550			

Tabela B.2 – Tipos de laser pulsados e suas características.

Tipo	Exemplo	Comprimento de onda (nm)	Largura de pulso (s)	Energia de saída por pulso (J)		Aplicações
				TEM ₀₀	Multimodo	
Estado sólido	Rubi	694.3	1.5×10^{-8} - 0.0025	0.017-25	0.3-400	Processamento, corte e fusão de materiais
	Nd:YAG	1064	0.004-OC	0.0007-50	0.017-120	
	Nd:glass	1064	0.003-2000	0.001-3	0.3-400	
Gás	CO ₂	10600	> 0.01	0.01-400	0.15-7000	Corte e soldagem
	KrF	249	3×10^{-5} -1	20	0.02-5	Processamento de materiais
	XeCl	308	4×10^{-5} -1	20	10^{-4} -5	
	XeF	351	0.008-1	20	0.01-5	
	Argônio	454.5	1.2×10^{-5} - 1.5×10^{-10}	8×10^{-9} - 1.5×10^{-6}	-	
		457.9				
		465.8				
		476.5				
		488.0				
		496.5				
501.7						
514.5						
528.7						

Tabela B.3 – Tipos de laser de corante sintonizável de Onda Contínua e suas características.

Faixa de sintonia (m) x 10 ⁻⁶	Potência (W)	Largura de linha
0.4-0.92	1	0.01-300 GHz
0.4-1	1.25	120 MHz-60 GHz
0.54-0.92	2	0.03-0.1 nm

Tabela B.4 - Lasers de corante sintonizáveis pulsados e suas características.

Faixa de sintonia x 10⁻⁶ (m)	Energia (J)	Pulsos por segundo	Largura do pulso x 10⁻⁹(s)	Largura de linha x10⁻⁹(m)	Método de bombeamento
0.19-0.75	0.0015-0.1	0-40	2-8	0.001-0.002	Nd:YAG ou excímero
0.217-1.1	3x10 ⁻⁵ -8x10 ⁻⁴	0-300	2-8	0.002-0.6	N ₂ , excímero, Nd:YAG, Cobre
0.22-0.96	0.001-400	0-100	7-8000	0.001-0.4	Lâmpada de flash coaxial
0.26-0.75	0.1-5	0-100	350-400000	0.2	Lâmpada de flash coaxial ou lâmpada linear "dual"
0.4-0.7	0.4	0-20	1000-2000	variável	Lâmpada de flash linear

APÊNDICE C

Câmara de Bigornas de Diamante - DAC

O sistema para geração das mais altas pressões (em torno de 1 Mbar) produzidas pelo homem até o momento, e que revolucionou o campo da ciência de altas pressões, é denominado de câmara de bigornas de diamante – DAC (*Diamond Anvil Cell*), e foi idealizado por Weir *et al*² e Jamieson *et al*, [JLN59]. Neste sistema, a amostra é colocada num orifício feito numa chapa metálica, pressionada entre duas bigornas de diamante como mostrado na figura C.1. O diâmetro do orifício pode medir dezenas ou centenas de micrometros, dependendo da pressão desejada. Em determinadas configurações é possível atingir pressões da ordem da pressão no interior da Terra. Devido à alta pressão alcançada, distâncias interatômicas e intermoleculares podem ser significativamente alteradas, provocando transições de fase envolvendo mudanças estruturais consideráveis.

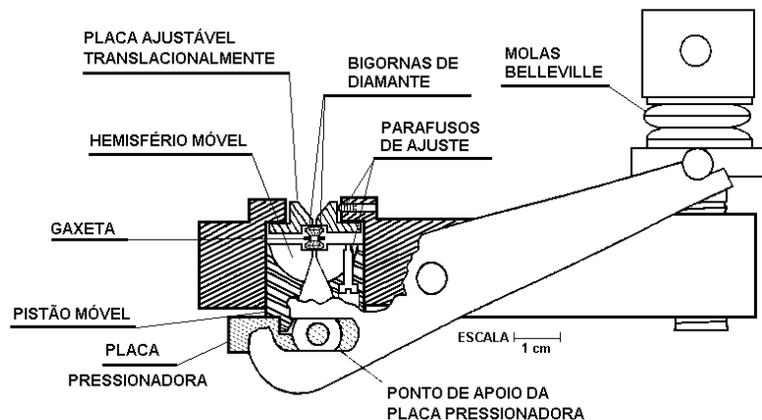


Figura C.1 – Diagrama esquemático da DAC (*Diamond Anvil Cell*).

As bigornas de diamante da DAC são feitas a partir de cristais lapidados na forma de brilhante, tipicamente com 8 ou 16 facetas laterais. A “cullastra” (ponta) do diamante é cortada, formando uma base com diâmetro de 5 a 8 μm . Diamante é o material com a maior dureza conhecida, porém é bastante frágil e não resiste a tensões cisalhantes. Os dispositivos mecânicos

² Weir, C.E.; Lippincott, E. R.; Van Valkenburg, A.; Bunting, E.N. *Journal of Research National Bureau of Standards*, 63^A, 55 (1959).

da DAC devem garantir o alinhamento perfeito entre as bigornas para evitar a ruptura das mesmas. Além disso, o diamante sofre oxidação em temperaturas da ordem de 800 °C [MMB87]. Devido a sua elevada condutividade térmica, o processamento em alta temperatura (na faixa de 2000 °C) sobre substrato de diamante tem sido conseguido apenas através do uso de pulsos intensos de laser de alta potência com recobrimentos das amostras para aumentar a taxa de absorção da energia do laser [MB74]. As dimensões das amostras são da ordem de 50 µm x 50 µm x 30 µm.

Referências

- [AC71] AISENBERG, S.; CHABOT, R. Ion-beam deposition of thin films of diamond like carbon. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 42, n. 7, p. 2953-2958, June 1971.
- [And68] ANDERHOLM, N. C. Laser generated pressure waves. *Bull. Am. Phys. Soc.*, New York, v. 13, n. 3, p. 388, Mar. 1968.
- [And95] ANDO, Y., A carbyne observed in a marketing microgrid. *Carbon*, Oxford, v. 33, n. 2, p. 171-175, 1995.
- [ANS87] AKAGI, K.; NISHGUCHI, M.; SHIRAKAWA, H. One-dimensional conjugated carbyne-synthesis and properties. *Synth. Met.* Lausanne, v. 17, n. 1/3, p. 557-562, Jan. 1987.
- [BAD+90] BREVAL, E.; ALAM, M.; DEBROY, T.; ROY R. TEM characterization of structural-changes in graphite plates due to pulsed CO₂-laser irradiation. *J. Mater. Sci. Lett.*, London, v. 9, n. 9, p. 1071-1074, Sept. 1990.
- [Bag91] BAGGOTT, J. Great balls of carbon. *New Scientist*, London, v. 131, n. 1776, p. 34-38, July 1991.
- [Ban99] BANHART, F. Irradiation effects in carbon nanostructures. *Rep. Prog. Phys.*, Bristol, v. 62, n. 8, p. 1181-1221, Aug. 1999.
- [BBG+99] BABINA, V.M.; BOUSTIE, M.; GUSEVA, M. B.; ZHUK, A. Z.; MIGAULT, A.; MILYAVSKII, V.V. Dynamic synthesis of crystalline carbyne from graphite and amorphous carbon. *High Temp.*, New York, v. 37, n. 4, p. 543-551, Aug. 1999.
- [BBW+96] BUNDY, F. P.; BASSET, W. A.; WEATHERS, M. S.; HEMLEY, R. J.; MAO, H. K.; GONCHAROV, A. F. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon: updated through 1994. *Carbon*, Oxford, v. 34, n. 2, p. 141-153, 1996.
- [BCM+00] BROWN, S. D. M.; CORIO, P.; MARUCCI, A.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. Second-order resonant Raman spectra of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 61, n. 11, p.7734-7742, Mar. 2000.
- [BD97] BELONOSHKO, A. B., DUBROWINSKY, L. S. A simulation study of induced failure and recrystallization of a perfect MgO crystal under non-hydrostatic compression: application to melting in the diamond-anvil cell. *Am. Mineral.*, Washington, v. 82, n. 5/6, p. 441- 451, June 1997.
- [Blo94] BLOEMBERGEN, N. Laser-material Interactions; fundamentals and

- applications. *Rev. Mex. Fis.*. México, v. 40, n. 2, p. 175-187, abr. 1994.
- [BMO+99] BONELLI, M.; MIOTELLO, A.; OSSI, P. M.; PESSI, A.; GIALANELLA, S. Laser-irradiation-induced structural changes on graphite. *Phys. Rev. B.*, Woodbury, v. 59, n. 21, p. 13513-13516, June 1999.
- [BW87] BASSET, W. A.; WEATHERS, M. S. Temperature measurement in a laser-heated diamond cell. In: MANGHNANI, M. H.; SYONO, Y. (Eds.). *High-pressure research in mineral physics*. Washington, 1987. p. 129-134.
- [Cat97a] CATALDO, F. Synthesis of carbonaceous material rich in carbyne, a carbon allotrope by coupling reaction of copper acetylide. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* Paris, v. 34, n. 1, p. 53-63, Jan. 1997.
- [Cat97b] CATALDO, F. A study on the structure and electrical properties of the fourth carbon allotrope: carbyne. *Polym. Int.* London, v. 44, n. 2, p. 191-200, Oct. 1997.
- [Cat98] CATALDO, F. From dicopper diacetylide ($Cu - C \equiv C - C \equiv C - Cu$) to carbyne. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, Paris, v. 35, n. 3, p. 293-304, Mar. 1998.
- [Cat99] CATALDO, F. Spectroscopical characterization of carbonaceous matter prepared through the Glazer coupling reaction route. *Carbon*, Oxford, v. 37, n. 1, p. 161-163, 1999.
- [CC99] CATALDO, F.; CAPITANI, D. Preparation and characterization of carbonaceous matter rich in diamond-like carbon and carbyne moieties. *Mater. Chem. Phys.*, Lausanne, v. 59, n. 3, p. 225- 231, June 1999.
- [CFH79] CLAUER, A. H.; FAIRAND, B. P.; HOLBROOK, J. Laser generation of high-amplitude stress waves in materials. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 50, n. 3, p. 1497-1502, Mar. 1979.
- [CFR00] CHHOWALLA, M.; FERRARI, A. C.; ROBERSTON, J.; AMARATUNGA, G. A. Evolution of sp^2 bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studied by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 76, n. 11, p. 1419-1421, Mar. 2000.
- [CJ59] CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. *Conduction of heat in solids*. Oxford: Oxford University Press, 1959. p. 75.
- [CM87] CHAN, C. L.; MAZUMDER, J. One-dimensional steady-state model for damage by vaporization and liquid expulsion due to laser-material interaction. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 62, n. 11, p. 4579-4586, Dec. 1987.
- [CRD95] CABIOCH, T.; RIVIERE, J. P.; DELAFOND, E. J. A new technique for

- fullerene anion formation. *J. Mat. Sci.*, London, v. 30, n. 19, p. 4787-4792, Oct. 1995.
- [CXZ00] CAO, H.; XU, J. Y.; ZHANG, D. Z.; CHANG, S.-H.; HO, S. T.; SEELIG, E. W.; LIU, X.; CHANG, R. P. H. Spatial confinement of laser light in active random media. *Phys. Rev. Lett.*, Melville, v. 84, n. 24, p. 5584-5587, June 2000.
- [Ere96] EREMETS, M. I. *High pressure experimental methods*. Oxford: Oxford University Press, 1996. p. 252.
- [FAT+84] FURUKAWA, Y.; ARAKAWA, T.; TAKEUCHI, H.; HARADA, I.; SHIRAKAWA, H. Vibrational spectroscopic study on partly hydrogenated *trans*-polyacetylenes. *J. Chem. Phys.*, Woodbury, v. 81, n. 7, p. 2907-2914, Oct. 1984.
- [FBB+72] FORMAN, R. A.; BLOCK, S.; BARNETT, J. D.; PIERMARINI, G. J. Pressure measurement made by utilization of ruby sharp-line luminescence. *Science*, Washington, v. 176, n. 4032, p. 284-285, Apr. 1972.
- [FKI82] FUJIMORI, S.; KASAI, T.; INAMURA, T. Carbon-film formation by laser evaporation and ion-beam sputtering. *Thin Solid Films*, Lausanne, v. 92, n. 1/2, p. 71-80, June 1982.
- [FOK86] FURUNO, K.; ONODERA, A.; KUME, S. Sapphire-anvil cell for high pressure research. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Tokyo, v. 25, n. 8, p. L646-L647, Aug. 1986.
- [Gar88] GARDINIER, C. F. Physical properties of superabrasives. *Ceram. Bull.*, Westerville, v. 67, n. 6, p. 1006-1009, June 1988.
- [GR99] GLOSLI, J. N.; REE, F. H. Liquid-liquid phase transformation in carbon. *Phys. Rev. Lett.*, Melville, v. 82, n. 23, p. 4659-4662, June 1999.
- [Hei90] HEINZ, D. L. Thermal pressure in the laser-heated diamond anvil cell. *Geophys. Res. Lett.*, Washington, v. 17, n. 8, p. 1161- 1164, July 1990.
- [HRH+91] HEBARD, A. F.; ROSSEINSKY, M. J.; HADDON, R. C.; MURPHY, D. W.; GLARUM, S. T.; PALSTRA, T. T. M.; RAMIREZ, A. P.; KORTAN, A. R.. Superconductivity at 18 K in potassium-doped C₆₀. *Nature*, London, v. 350, n. 6319, p. 600-601, Apr. 1991.
- [Huo92] HUONG, P. V. Diamond and diamond simulants as studied by micro-Raman spectroscopy. *Mat. Sci. Eng. B*, Lausanne, v. 11, n. 1/4, p. 235-242, Jan. 1992.
- [JLN59] JAMIESON, J. C.; LARSON, A. W.; NACHTRIEB, N. D. New device for obtaining x-ray diffraction patterns from substances exposed to high pressure. *Rev. Sci. Instrum.*, New York, v. 30, n. 11, p. 1016-1019, Nov. 1959.

- [JMK+85] JANSEN, F.; MACHONKIN, M.; KAPLAN, S.; HARK, J. The effects of hydrogenation on the properties of ion-beam sputter deposited amorphous-carbon. *J. Vac. Sci. Technol. A.*, Woodbury, v. 3, n. 3, p. 605-609, May/June 1985.
- [KHE96] KUDRYAVTSEV, Y. P.; HEIMAXM, R. B.; EVSYUKOV, S. E. Carbynes: advances in the field of linear carbon chain compounds. *J. Mater. Sci.*, London, v. 31, n. 21, p. 5557-5571, Nov. 1996.
- [KHH+84] KLEIMAN, J.; HEIMANN, R. B.; HAWKEN, D.; SALANSKY, N. M. Shock compression and flash heating of graphite metal mixtures at temperatures up to 3200 K and pressures up to 25 GPa. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 56, n. 5, p. 1440-1454, Sept. 1984.
- [KHK+95] KAVAN, L.; HLAVATY, J.; KASTNER, J.; KUZMANY, H. Electrochemical carbyne from perfluorinated hydrocarbons synthesis and stability studied by Raman scattering. *Carbon*, Oxford, v. 33, n. 9, p. 1321-1329, 1995.
- [KHO+85] KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C₆₀ – buckminsterfullerene. *Nature*, London, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985.
- [Kit66] KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 3 ed. New York: John Wiley, 1966. p. 192.
- [KK47] KLEMENT, V., R.; KODDERMANN-GROS, E. Die oxydationsprodukte des Kupfer(I)-actylides. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Leipzig, v. 254, p. 201, 1947.
- [KL60] KAYE, G. W. C.; LABY, T. H. *Tables of physical and chemical constants*. 15 ed. London: Longman, 1960.
- [KLF+90] KRÄTSCHMER, W.; LAMB, L. D.; FOSTIROPOULOS, K.; HUFFMAN, D. R. Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature*, London, v. 347, n. 6291, p. 354-358, Sept. 1990
- [KW90] KNIGHT, D. S.; WHITE, W. B. L. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *Mater. Res.*, Pittsburgh, v. 4, n. 2, p. 385-393, Apr. 1989.
- [LC89] LACAM, A.; CHATEAU, C. High-pressure measurements at moderate temperatures in a diamond anvil cell with a new optical sensor : SrB₄O₇-Sm²⁺. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 66, n. 1, p. 366-372, July 1989.
- [Lif99] LIFSHITZ, Y. Diamond-like carbon: present status. *Diamond Relat. Mater.*, Lausanne, v. 8, n. 8/9, p. 1659-1676, Aug. 1999.
- [LL92] LI, F.; LANNIN, J. S. Disorder induced Raman-scattering of nano crystalline carbon. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 61, n. 17, p. 2116-2118, Oct. 1992.

- [LMC+84] LESPAGE, P.; MARCHAND, A.; COUZI, M.; CRUEGE, F. Characterization of carbon materials with Raman microspectrometry. *Carbon*, Oxford, v. 22, n. 4/5, p. 375-385, 1984.
- [LPB+01] LENZ, J. A.; PEROTTONI, C. A.; BALZARETTI, N. M.; JORNADA, J. A. H. da. Processing of amorphous carbon films by ultrafast temperature treatment in a confined geometry. *J. Appl. Phys.* Woodbury, v. 89, n. 12, p. 8284-8290, June 2001.
- [LTD99] LIHRMANN, J. M.; TIRLOCQ, J.; DESCAMPS, P.; CAMBIER, F. Thermodynamics of the Al-C-O system and properties of SiC-AlN-Al₂O₃ composites. *J. Eur. Cer. Soc.*, Oxford, v. 19, n. 16, p. 2781-2787, 1999.
- [LXS+91] LIANG, C.; XIE, Y.; SCHAEFER, H. F.; KIM, III, K. S.; KIM, H. S. Vibrational-spectra of butatriene (C₄H₄) and pentatetraene (C₅H₄): is pentatetraene bent. *J. Am. Chem. Soc.*, Washington, v. 113, n. 7, p. 2452-2459, Mar. 1991.
- [Lym48] LYMAN, T. (Ed.). *Metals handbook*. Cleveland: American Society for Metals, 1948. p. 1122.
- [Lyn75] LYNCH, C. T. (Ed.). *Handbook of materials science*. Cleveland: CRC Press, 1975. v. 3, p. 360.
- [Mat51] MATRICON, M., Étude de la répartition de la chaleur dans l'anticathode d'un tube a rayons X. *J. Phys. Radium*, Paris, v. 12, n. 1, p. 15-25, jan. 1951.
- [MB74] MING, L-C.; BASSET, W. A. Laser heating in the diamond anvil press up to 2000 °C sustained and 3000 °C pulsed at pressures up to 260 kilobars. *Rev. Sci. Instrum.*, New York, v. 45, n. 9, p. 1115-1118, Sept. 1974.
- [MKK+84] MIYASATO, T.; KAWAKAMI, Y.; KAWANO, T.; HIRAKI, A. preparation of sp³ – rich amorphous carbon film by hydrogen gas reactive rf-sputtering of graphite, and its properties. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Tokyo, v. 23, n. 4, p. L234-L237, Apr. 1984.
- [MKO+90] MALSHE, A. P.; KANETKAR, S. M.; OGALE, S. B.; KSHIRSAGAR, S. T. Pulsed laser deposition of diamond-like hydrogenated amorphous-carbon films. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 68, n. 11, p. 5648-5652, Dec. 1990.
- [MMB87] MING, L. C.; MANGHNANI, M. H.; BALOGH, J. Resistive heating in the diamond anvil cell under vacuum condition. In: MANGHNANI, M. H.; SYONO, Y. (Eds.). *High pressure research in mineral physics*. Tokyo: Terrapub, 1987. p. 69-74.
- [MRA+01] MÖSCHEL, C.; REICH, A.; ASSENMACHER, W.; LOA, I.; JANSEN, M. Onion-like marbles and bats: new morphological forms of carbon. *Chem. Phys.*

Lett., Amsterdam, v. 335, n. 1/2, p. 9-16, Feb. 2001.

- [PB75] PIERMARINI, G. J.; BLOCK, S. Ultrahigh pressure diamond-anvil cell and several semiconductor phase transition pressures in relation to the fixed point pressure scale. *Rev. Sci. Instrum.*, New York, v. 46, n. 8, p. 973-979, Aug. 1975.
- [PF95] PEYRE, P.; FABBRO, R. Laser shock processing: a review of the physics and applications. *Opt. Quantum Electron.*, London, v. 27, n. 12, p. 1213-1229, Dec.1995.
- [PPK+87] PATIL, P. P.; PHASE, D. M.; KULKARNI, S. A.; GHASIAS, S. V.; KULKARNI, S. K.; KANEKTAR, S. M.; OGALE, S. B.; BHIDE, V. G. Pulsed-laser induced reactive quenching at a liquid-solid interface: aqueous oxidation of iron. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 58, n. 3, p. 238-241, Jan. 1987.
- [QPV+01] QIAN, J.; PANTEA, C.; VORONIN, G.; ZERDA, T. W. Partial graphitization of diamond crystals under high-pressure and high-temperature conditions. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 90, n. 3, p. 1632-1637, Aug. 2001.
- [REH+97] RAO, A. M.; EKLUND, P. C.; HODEAU, J.-L.; MARQUES, L.; NUNEZ-REGUEIRO, M. Infrared and Raman studies of pressure-polimerized C₆₀. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 55, n. 7, p. 4766-4773, Feb. 1997.
- [Rob86] ROBERTSON, J. Amorphous carbon. *Advances in Physics*, London, v. 35, n. 4, p. 317-374, Oct. 1986.
- [Rob92] ROBERTSON, J. Properties of diamond-like carbon. *Surf. Coat. Technol.*, Lausanne, v. 50, n. 3, p. 185-203, Feb. 1992.
- [RR91] RUOFF, R. S.; RUOFF, A. L. Is C₆₀ stiffer than diamond. *Nature*, London, v. 350, n. 6320, p. 663-664, Apr. 1991.
- [SBD81] SPITSYN, B. V.; BOUILOV, L. L.; DERJAGUIN, B. V. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces. *J. Cryst. Growth*, Amsterdam, v. 52, n. 1, p. 219-226, Apr. 1981.
- [SBD+85] STEINBECK, J.; BRAUNSTEIN, G.; DRESSELHAUS, M. S.; VENKATESAN, T.; JACOBSON D. C. A model for pulsed laser melting of graphite. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 58, n. 11, p. 4374-4381, Dec. 1985.
- [SNY92] SHIMOYAMA, M.; NIINO, H.; YABE, A. KrF excimer laser induced dehydrochlorination of a chlorinated poly(vinyl chloride): preparation of a conjugated polyene and polyiyne. *Makromol. Chem.*, Basel, v. 193, p. 569-574, Mar. 1992.

- [SPT94] SITAUD, B.; PERE, J.; THEVENIN, T. Melting curve determination for cerium up to 30 GPa. In: SCHMIDT, S. C. et al. (Eds.). *High-pressure science and technology*. New York: American Institute of Physics, 1994. p. 245-247. (AIP conference proceedings, 309).
- [TB87] TSAI, H.; BOGY, D. B. Characterization of diamond-like carbon films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording. *J. Vac. Sci. Technol.*, Woodbury, v. 5, n. 6, p. 3287-3312, Nov./Dec. 1987.
- [Tog97] TOGAYA, M. Pressure dependence of the melting temperature of graphite and the electrical resistivity of liquid carbon. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 79, n. 13, p. 2474-2477, Sept. 1997.
- [TW91] TAKANO, K. J.; WAKATSUKI, M. An optical high pressure cell with spherical sapphire anvils. *Rev. Sci. Instrum.*, Woodbury, v. 62, n. 6, p. 1576-1580, June 1991.
- [Uga92] UGARTE, D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*, London, v. 359, n. 6397, p. 707-709, Oct. 1992.
- [VEB+83] VARDENY, Z.; EHRENFREUND, E.; BRAFMAN, O.; HOROWITS, B. Resonant Raman-scattering from amplitude modes in *trans*-(CH)_x and *trans*-(CD)_x. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 51, n. 25, p. 2326-2329, Dec. 1983.
- [WHC93] WANG, C. Z.; HO, K. M.; CHAN, C. T. Structure and dynamics of liquid carbon. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 47, n. 22, p. 14835-14841, June 1993.
- [Whi78] WHITTAKER, A. G. Carbon: new view of its high-temperature behavior. *Science*, Washington, v. 200, n. 4343, p. 763-764, 1978.
- [WH00] WILLMOTT, P. R.; HUBER, J. R. Pulsed laser vaporization and deposition. *Rev. Mod. Phys.*, Melville, v. 72, n. 1, p. 315-328, Jan. 2000.
- [Woo72] WOOTEN, F. (Eds.). *Optical properties of solids*. Amsterdam: North-Holland, 1972. p. 59.
- [Yan74] YANG, L. C. Stress waves generated in thin metallic films by a Q-switched ruby laser. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 45, n. 6, p. 2601-2607, June 1974.
- [YC93] YAMADA, Y.; CASTLEMAN, JR., A. W. Gas-phase copper carbide clusters. *Chem. Phys. Lett.*, Amsterdam, v. 204, n. 1/2, p. 133-138, Mar. 1993.
- [YIK+99] YUDASAKA, M.; ICHIHASHI, T.; KOMATSU, T.; IJIMA, E. S. Single-wall carbon nanotubes formed by a single laser-beam pulse. *Chem. Phys. Lett.*, Amsterdam, v. 299, n. 1, p. 91-96, Jan. 1999.
- [YKI+88] YOSHIKAWA, M.; KATAGIRI, G.; ISHIDA, H.; ISHITANI, A. Resonant Raman scattering of diamondlike amorphous carbon films. *Appl. Phys. Lett.*,

Woodbury, v. 52, n. 19, p. 1639-1641, May 1988.

- [ZI99] ZHANG, Y.; IJIMA, S. Formation of single-wall carbon nanotubes by laser ablation of fullerenes at low temperature. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v. 75, n. 20, p. 3087-3089, Nov. 1999.