ESTUDO DE NANOESPUMAS DE CARBONO PRODUZIDAS POR DEPOSIÇÃO DE LASER PULSADO (PLD – PULSED LASER DEPOSITION), VISANDO A ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL E O MECANISMO DE FORMAÇÃO DE C sp .

Marcelo Evers

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Instrumentação e Óptica Aplicada, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, e Universidade Federal Fluminense, UFF, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Instrumentação Óptica.

Orientador: Dante Ferreira Franceschini Filho

Rio de Janeiro
Dezembro, 2025

ESTUDO DE NANOESPUMAS DE CARBONO PRODUZIDAS POR DEPOSIÇÃO DE LASER PULSADO (PLD – PULSED LASER DEPOSITION), VISANDO A ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL E O MECANISMO DE FORMAÇÃO DE C sp

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Instrumentação e Óptica Aplicada, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, e Universidade Federal Fluminense, UFF, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Instrumentação Óptica.

Marcelo Evers

Banca Examinadora:

gov.br Documento assinado digitalmente
DANTE FERREIRA FRANCESCHINI FILHO
Data: 16/04/2026 11:21:41-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Presidente, Professor Dr. Dante Ferreira Franceschini Filho (UFF) (Orientador)

Ana Lucia Ferreira de Barros
Assinado de forma digital por Ana Lucia Ferreira de Barros
Dados: 2026.04.16 15:23:41 -03'00'

Professora Dra. Ana Lucia F. de Barros (CEFET)

gov.br Documento assinado digitalmente
JUAN LUCAS NACHEZ
Data: 16/04/2026 12:10:10-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Professor Dr. Juan Lucas Nachez (UFF)

gov.br Documento assinado digitalmente
YUTAO XING
Data: 16/04/2026 13:00:52-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Professor Dr. Yutao Xing (UFF)

gov.br Documento assinado digitalmente
DIEGO BARRETO HADDAD
Data: 16/04/2026 15:21:19-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Professor Dr. Diego Haddad (CEFET)

gov.br Documento assinado digitalmente
PEDRO PAULO DE MELLO VENEZUELA
Data: 16/04/2026 14:30:15-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Professor Dr. Pedro Paulo de Mello Venezuela (UFF)

Rio de Janeiro
Dezembro 2025

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe e aos meus amigos, em especial, meu amigo Dante.

AGRADECIMENTOS

A realização deste doutorado só foi possível graças ao conjunto de pessoas e ambientes que me acompanharam ao longo dessa trajetória. Agradeço ao PPGIO pela oportunidade de desenvolver este trabalho e por ter sido o espaço onde essa etapa pôde, de fato, se concretizar. À Universidade Federal Fluminense, deixo meu agradecimento pelo ambiente acadêmico que me acompanha desde o mestrado e que foi fundamental para a minha formação científica ao longo dos anos.

Aos amigos e colegas do grupo de pesquisa com os quais trabalhei na UFF, agradeço pela convivência e pelo apoio ao longo dessa caminhada, que foi longa e, muitas vezes, desafiadora. Entre eles, agradeço especialmente ao professor Yutao Xing, pela presença e colaboração ao longo do percurso. Agradeço ao meu amigo prof. Lucas Nachez pela amizade e pelas conversas ao longo do doutorado, que contribuíram de forma importante para manter a motivação durante esse período e, também, ao meu amigo Cauê, pois sem sua ajuda, paciência e motivação, também seria difícil o trabalho ter sido desenvolvido da forma que foi.

Agradeço à profa. Ana Barros pela oportunidade, pela confiança e pelo apoio em momentos importantes deste caminho. Por fim, meu agradecimento mais especial vai ao meu grande amigo e orientador Dante. Sua paciência, profissionalismo e, sobretudo, sua postura humana foram decisivos para que este doutorado fosse concluído. Sem seu apoio e compreensão ao longo de todo o processo, este trabalho certamente não teria sido finalizado.

RESUMO

Estudos de nanoespumas de carbono produzidas por deposição de laser pulsado (PLD – Pulsed Laser Deposition), visando a elucidação estrutural e o mecanismo de formação de C sp

Neste trabalho, investigou-se a formação de estruturas de carbono contendo ligações sp, especificamente cadeias lineares curtas de carbono (short carbon atom chains, CACs), em nanoespumas produzidas por deposição a laser pulsado (PLD). Para elucidar o mecanismo responsável pelo surgimento do sinal característico da região sp nos espectros Raman com realce de superfície (SERS), foram preparadas duas amostras sob as mesmas condições experimentais, porém submetidas a diferentes regimes de energia de colisão entre nanopartículas de carbono: uma posicionada diretamente em frente ao jato de plasma e outra localizada lateralmente ao alvo de grafite. As análises combinadas de SERS e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) indicaram que a formação dessas cadeias ocorre predominantemente em condições de colisões de baixa energia, nas quais as nanopartículas preservam irregularidades e rugosidades superficiais que favorecem o surgimento de contatos atômicos simples e ligações lineares efêmeras. Os resultados demonstram que as ligações sp estão associadas a interações suaves entre nanopartículas durante a deposição, e não a reações fora do equilíbrio no interior da pluma do jato de plasma, oferecendo assim uma nova interpretação estrutural para a origem das cadeias de carbono em nanoespumas produzidas por PLD.

Palavras-chave: nanoespuma de carbono; hibridização *sp*; deposição a laser pulsado; espectroscopia Raman com realce de superfície (SERS); cadeias curtas de átomos de carbono.

ABSTRACT

Studies on carbon nanofoams produced by pulsed laser deposition (PLD) aimed at elucidating the structural characteristics and formation mechanism of sp carbon.

In this work, the formation of carbon structures containing sp bonds, specifically short carbon atom chains (CACs), in nanofoams produced by pulsed laser deposition (PLD) was investigated. To elucidate the mechanism responsible for the emergence of the characteristic sp signal in surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) spectra, two samples were prepared under the same experimental conditions but subjected to different collision energy regimes between carbon nanoparticles: One positioned directly in front of the plasma plume and the other located laterally to the graphite target. Combined analyses of SERS and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) indicated that the formation of these chains occurs predominantly under low energy collision conditions, where the nanoparticles preserve surface irregularities and roughness that favor the emergence of simple atomic contacts and linear bonds. The results demonstrate that sp bonds are associated with gentle interactions between nanoparticles during deposition, rather than out-of-equilibrium reactions within the plasma plume, thus offering a new structural interpretation for the origin of carbon chains in nanofoams produced by PLD.

Keywords: carbon nanofoam; sp hybridization; pulsed laser deposition; surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS); short carbon atom chains.

]

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Gráfico da razão de intensidade sp/sp² em função da razão entre a distância alvo-substrato, para 10, 50 e 500 Pa de argônio.

Figura 2 – Sistema de PLD do Laboratório de Produção de Nanomateriais (LPN) do Instituto de Física da UFF.

Figura 3 – Ilustração esquemática da configuração experimental com as posições das amostras.

Figura 4 – – Representação esquemática dos processos envolvidos na espectroscopia de Raman

Figura 5 – Espalhamentos de Rayleigh, Stokes e anti- Stokes

Figura 6 – Esquema do funcionamento da espectrscopia Raman relacionado com o equipamento utilizado.

Figura 7 – Esquema básico de funcionamento de um Microscópio Eletrônico de Varredura.

Figura 8 – Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol 7100 F do LAMAR

Figura 9 – Visão esquemática do MET.

Figura 10 – Microscópio Eletrônico de Transmissão do LAMAR – Instituto de Física da UFF.

Figura 11 – Imagens de MEV das nanoespumas de carbono obtidas em diferentes aumentos.

Figura 12 – Imagens de MET das nanoespumas de carbono obtidas em diferentes regiões.

Figura 13 – Espectro de Raman da amostra de nanoespuma de carbono depositada diretamente sobre lâmina de Si(100),

Figura 14 – Imagens de MEV de nanoespumas de carbono depositadas sobre nanopartículas de prata: 10000 X; (b) 20000 X

Figura 15 - Espectro de Raman da amostra de nanoespuma de carbono depositada sobre uma camada de nanopartículas de Ag

Figura 16 – Imagens de M*E*V de mistura C-Ag obtidas por meio de (a) elétrons secundários, (b) elétrons retroespalhados

Figura 17 – Imagens de MET da mistura C-Ag obtidas nas configurações (a) campo claro e (b) campo escuro. No canto superior da figura 21(b) é mostrado o diagrama de difração de elétrons de área selecionada da amostra , aonde está demarcada a região de espalhamento utilizada na imagem de campo escuro.

Figura 18 – Imagens obtidas em modo STEM: (a) imagem de elétrons; (b) e (c) – mapas de EDS de Ag e C, respectivamente

Figura 19 – Espectro de Raman relativo à mistura C-Ag.

Figura 20 Espectros Raman das amostras depositadas sobre nanopartículas de Ag

Figura 21 – Esquema do mecanismo de formação de carbono sp em nanoespumas por PLD, mostrando a influência da energia de colisão entre nanopartículas: colisões de baixa energia favorecem a formação de cadeias curtas de carbono (CACs), enquanto colisões de alta energia promovem coalescência compacta.

Figura 22 – MET de alta resolução das amostras depositadas em frente à pluma [(a),(b)], e na lateral do alvo [(c) e (d)].

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de ajuste das bandas D e G do espectro Raman

SUMÁRIO

1	Introdução.....	14
2	Procedimento experimental	23
2.1	Produção de nanoespumas de carbono por Deposição por Laser Pulsado (PLD)	23
2.2	Espectroscopia de Raman	25
2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	27
2.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão	29
3	Resultados e Discussão.....	31
3.1	Produção de Nanoespumas e caracterização inicial por microscopia Eletrônica e alguns questionamentos ----------.	31
3.2	Estratégia de dois substratos na caracterização das nanoespumas de Carbono	32
3.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Raman.....	32
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução.....	38
3.3	Discussão das origens do sinal do carbono sp	39
4	Conclusão.....	44
5	Referências Bibliográficas.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ag – Prata

Ar – Argônio

a-C:H – Carbono amorfo hidrogenado (hidrogenated - *amorphous carbon)*

CAACs – *Carbon Atom Chains* (cadeias de átomos de carbono)

CAWs – *Carbon Atom Wires* (fios de átomos de carbono)

CCD – *Charge-Coupled Device* (dispositivo de carga acoplada)

DLC – *Diamond-Like Carbon* (carbono tipo diamante)

EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy* (espectroscopia por dispersão de energia)

FEG – *Field Emission Gun* (canhão de emissão de campo)

FEG-SEM – *Field Emission Gun – Scanning Electron Microscopy*

HRTEM – *High-Resolution Transmission Electron Microscopy* (microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução)

ID/IG – Razão entre as intensidades das bandas D e G do espectro Raman

LAMAR – Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução

LPN – Laboratório de Produção de Nanomateriais

LSPR – *Localized Surface Plasmon Resonance* (ressonância plasmônica de superfície localizada)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

Nd:YAG – Neodímio–Ítrio–Alumínio–Granada (*Neodymium-doped Yttrium Aluminum Garnet*)

Pa – Pascal

PLD – *Pulsed Laser Deposition* (deposição por laser pulsado)

R6G – *Rhodamine 6G* (Rodamina 6G)

RX – Raios X

SEM – *Scanning Electron Microscopy*

SERS – *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy* (espectroscopia Raman intensificada por superfície)

Si – Silício

W – Tungstênio

ωD – Posição da banda D no espectro Raman

ωG – Posição da banda G no espectro Raman

ΓD – Largura da banda D

ΓG – Largura da banda G

1- Introdução

O presente trabalho tem como motivação os resultados e interpretações apresentadas por Casari et al. (2016) [1], que investigaram nanoespumas de carbono produzidas por deposição a laser pulsado (PLD) e identificaram a presença banda de espectroscopia de Raman característica de carbono sp, atribuído à presença de fios de átmoso de carbono (CAWs – Carbon Atom Wires). A presença de carbono sp nas nanoespumas, e principalmente as condições que favorecem a sua obtenção, despertaram enorme interesse porque sugerem que cadeias lineares de carbono, estruturas altamente reativas, pouco estáveis e historicamente de difícil síntese podem surgir espontaneamente em ambientes de deposição em condições fora do equilíbrio. Ainda argumentaram que condições específicas de pressão do gás, distância alvo–substrato e dinâmica da pluma de plasma (plasma gerado pela ionização das espécies ablatadas pelo laser intenso) favoreciam a formação dessas cadeias.

Baseado no estudo detalhado desse fenômeno, esse trabalho busca avançar esse entendimento a partir de uma análise mais profunda do papel do ambiente físico durante a deposição, especialmente no que diz respeito ao regime de baixa energia efetiva, às colisões brandas entre nanopartículas e aos fenômenos de condensação.

A motivação adicional para esta tese é o fato de que a detecção do carbono sp depende quase exclusivamente da Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS), técnica que amplifica sinais fracos e permite observar modos vibracionais que normalmente não seriam detectáveis em Raman convencional. Nesse sentido, este trabalho também é fortemente amparado pela evolução histórica e científica do SERS, desde sua descoberta até sua consolidação como técnica essencial para a investigação de materiais de carbono altamente desordenados.

A história do SERS começou de maneira inesperada. Em 1974, Fleischmann, Hendra e McQuillan [2] investigavam o comportamento eletroquímico de piridina em eletrodos de prata e observaram um aumento anômalo na intensidade Raman. À época, acreditou-se que o fenômeno se devia apenas à maior área superficial do eletrodo rugoso. Porém, em 1977, Jeanmaire e Van Duyne propôso mecanismo eletromagnético do SERS, discutido por Li et al [3] e também Albrecht e Creighton [4] demonstraram que a intensificação observada era muito maior que a explicada apenas por área. Surgia então o conceito moderno de Surface Enhanced Raman Scattering, um dos marcos mais disruptivos da espectroscopia vibracional.

O entendimento do SERS evoluiu rapidamente nas décadas seguintes. O trabalho histórico de Moskovits (1985) [5], discutido também por Le Ru et tal [6] sintetizou os conceitos fundamentais que explicam a intensificação, dividindo o fenômeno em dois mecanismos principais:

1. Eletromagnético, dominado pelas ressonâncias plasmônicas de superfície localizadas (LSPR), responsáveis pelos chamados hotspots.
2. Químico, relacionado a efeitos de transferência de carga entre moléculas e superfícies metálicas.

Esses avanços abriram caminho para demonstrações impressionantes, como a detecção de uma única molécula por Kneipp et al. (1997) [7] e Nie & Emory (1997) [8], consolidando o SERS como a técnica espectroscópica mais sensível disponível. Nas décadas de 2000 e 2010, o SERS se expandiu para aplicações em química analítica, detecção biomolecular, nanotecnologia e, mais recentemente, investigação de nanomateriais de carbono. Esse trabalho do Micahels et al [9] é famoso porque mostrou SERS perto de sensibilidade de molécula única, atuando como ponte entre temas analíticos e nanotecnológicos.

A partir desse marco, o SERS passou a ser explorado de forma sistemática em múltiplas áreas aplicadas. Na química analítica, tornou-se ferramenta central para detecção ultratraço de contaminantes ambientais, incluindo pesticidas organofosforados, herbicidas e poluentes industriais, com limites de detecção na faixa de partes por bilhão ou até partes por trilhão, conforme demonstrado por Vo-Dinh et al. [10] e posteriormente expandido por Sharma et al. [11]. Em sistemas aquosos, substratos plasmônicos coloidais e estruturados permitiram a detecção seletiva de compostos como atrazina, paraquat e glifosato em amostras ambientais reais.

No campo da segurança alimentar, o SERS foi aplicado para identificação de resíduos de pesticidas em frutas e vegetais, adulteração de leite, detecção de melamina e análise de corantes ilegais, como relatado por Liu et al. [12] e por Xu et al. [13]. A possibilidade de realizar medições rápidas e praticamente não destrutivas torna o SERS particularmente atrativo para monitoramento em linha na indústria alimentícia.

Na área biomédica, o SERS revolucionou estratégias de biossensoriamento. Trabalhos de Qian et al. [14] e Wang & Irudayaraj [15] demonstraram a utilização de nanopartículas

funcionalizadas para detecção específica de biomarcadores tumorais, DNA, RNA e proteínas em concentrações extremamente baixas. A combinação de SERS com anticorpos e aptâmeros permitiu o desenvolvimento de imunossensores capazes de identificar células cancerígenas individuais, abrindo caminho para diagnósticos precoces e medicina personalizada.

Além disso, o SERS tem sido amplamente empregado na detecção de patógenos, incluindo bactérias e vírus. Estudos de Jarvis & Goodacre [16] demonstraram diferenciação espectral de espécies bacterianas, enquanto aplicações mais recentes exploraram a detecção rápida de vírus respiratórios por meio de nanopartículas funcionalizadas [17]. A análise espectral fornece uma "impressão digital" molecular capaz de distinguir cepas microbianas com alta especificidade.

No campo forense, o SERS tem sido utilizado para identificação de traços de explosivos, drogas ilícitas e resíduos de pólvora. Trabalhos de Guerrini et al. [18] e Dasary et al. [19] demonstraram a detecção sensível de TNT, RDX e cocaína em superfícies diversas. A portabilidade crescente dos espectrômetros Raman permitiu aplicações in situ, aumentando o interesse da técnica para investigações criminais e segurança pública.

Outra aplicação relevante está na catálise heterogênea e eletrocatálise. A técnica conhecida como operando-SERS permite monitorar intermediários reacionais em superfícies catalíticas sob condições reais de operação. Trabalhos de Tian et al. [20] e Schlücker [21] mostraram que a combinação de eletroquímica com SERS possibilita investigar mecanismos de redução de CO_2, oxidação de álcool e reações de hidrogenação em nível molecular.

Em nanotecnologia e ciência de materiais, o SERS tem sido empregado para caracterizar filmes ultrafinos, monocamadas auto-organizadas (SAMs), grafeno dopado e heteroestruturas plasmônicas [22]. A possibilidade de mapear hotspots com resolução nanométrica, quando combinada com técnicas como TERS (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy), ampliou ainda mais a capacidade de investigação estrutural em escala subnanométrica [23].

No contexto de microfluídica e dispositivos lab-on-a-chip, plataformas integradas SERS têm sido desenvolvidas para análise rápida de amostras biológicas com volumes da ordem de microlitros ou nanolitros [24]. Essa integração tem permitido diagnósticos rápidos em ambientes clínicos e aplicações point-of-care.

Em sistemas ambientais complexos, o SERS também foi aplicado na detecção de metais pesados por meio de sondas quelantes funcionalizadas [25], bem como na identificação de compostos orgânicos voláteis atmosféricos [26]. A alta sensibilidade combinada à seletividade molecular torna a técnica estratégica para monitoramento ambiental em tempo real.

Além disso, o desenvolvimento de substratos reprodutíveis baseados em nanoestruturas ordenadas, como arrays de nanopilares, nanocubos e estruturas core–shell, permitiu avanços significativos na estabilidade e repetibilidade dos sinais SERS [27]. A engenharia de hotspots controlados é atualmente uma das áreas mais ativas da pesquisa em plasmônica aplicada.

Essa ampla gama de aplicações demonstra que o SERS deixou de ser apenas uma técnica espectroscópica amplificadora para tornar-se uma plataforma analítica versátil e transversal, com impacto direto em química, física, biologia, engenharia e ciência de materiais. Nesse cenário, sua aplicação na detecção de cadeias lineares de carbono altamente instáveis insere-se em uma tradição consolidada de exploração de sistemas moleculares de baixa seção de choque Raman, reforçando sua relevância metodológica e estratégica no contexto desta tese.

Para materiais carbonosos, o SERS tornou-se particularmente relevante, uma vez que modos vibracionais associados a cadeias lineares de carbono com hibridização sp apresentam seções de choque Raman extremamente reduzidas, sendo frequentemente invisíveis em espectros Raman convencionais, conforme amplamente discutido por Cataldo (2005) [28]. As vibrações de estiramento C≡C manifestam-se tipicamente na faixa de 1800–2200 cm^{-1}, região espectral pouco povoada no espectro Raman do carbono amorfo tradicional, como descrito por Milani et al. (2017) [29] e Ferrari e Robertson (2000) [30], o que favorece sua identificação quando ocorre intensificação adequada por SERS.

A sensibilidade do SERS é crucial para revelar ligações sp em materiais carbonosos. Revisões abrangentes, como a de Pérez-Jiménez (2020) [31], consolidam o entendimento de que a formação de hotspots, tipicamente associados a lacunas, rugosidades ou junções entre nanopartículas metálicas, é um requisito central para a detecção de sinais Raman extremamente fracos em sistemas baseados em carbono. No contexto de substratos carbonosos funcionalizados, Zarei e Shafiekhani (2020) [33] mostraram que nanopartículas de prata sobre matrizes de carbono amorfo ou DLC promovem intensificação suficiente para tornar visíveis modos vibracionais que permanecem praticamente indetectáveis em espectroscopia Raman convencional. Estudos mais recentes de Liang et al. (2020) [38] e Chen et al. (2020) [40] em nanomateriais de carbono poroso e grafênicos demonstram que a

presença e a organização das nanopartículas metálicas são determinantes para a observação do sinal sp. Trabalhos como o de Perevedentseva et al. (2005) [39], ao investigar nanodiamantes suportados em prata, reforçam que sinais associados a cadeias lineares de carbono emergem de forma clara apenas quando essas estruturas estão acopladas a nanopartículas metálicas de prata ou ouro, capazes de gerar regiões de intensificação extrema do campo eletromagnético.

Em espectroscopia Raman convencional, os modos vibracionais associados a cadeias lineares de carbono (sp) apresentam intensidade extremamente reduzida, uma vez que correspondem a vibrações de estruturas altamente localizadas e representam apenas uma fração muito pequena da rede carbonosa total. Estudos sobre polinos e cumulenos, como os de Cataldo [28], bem como as análises experimentais de em [1] e a revisão de Milani et al. [29], mostram que essas cadeias frequentemente envolvem apenas poucos átomos de carbono, tornando seus modos vibracionais praticamente invisíveis em espectroscopia Raman convencional.

Nesse contexto, a intensificação promovida pelo SERS torna-se fundamental. Entendem-se por hotspots regiões altamente localizadas de amplificação do campo eletromagnético, tipicamente formadas em lacunas nanométricas, rugosidades superficiais ou junções entre nanopartículas metálicas. Conforme estabelecido no trabalho seminal de Moskovits [43] e posteriormente sistematizado por Le Ru e Etchegoin [6], a excitação de plasmons de superfície localizados nessas regiões pode gerar aumentos exponenciais da intensidade Raman de espécies adsorvidas. Estudos clássicos sobre ressonância plasmônica localizada, como os de Hutter e Fendler [36], bem como de Willets e Van Duyne [37], reforçam que tais geometrias são responsáveis pelos maiores fatores de intensificação observados experimentalmente.

Outro fator crítico é que estruturas sp são facilmente destruídas por feixes eletrônicos, radiação intensa ou colisões de alta energia. Perevedentseva et al. (2005) [39] demonstraram que cadeias lineares e defeitos atômicos apresentam estabilidade extremamente limitada quando expostos a HRTEM, tornando a espectroscopia Raman, em particular o SERS, uma técnica mais adequada para sua observação sem comprometimento estrutural.

Esse conjunto de limitações reforça que o SERS não apenas contribui para a detecção de carbono sp, mas se estabelece como a única técnica experimental prática capaz de observar, de forma indireta e não destrutiva, cadeias lineares de carbono em matrizes amorfas. De fato, revisões recentes sobre SERS aplicado a nanomateriais de carbono, como

as de Pérez-Jiménez [31] e Liang et al. [38], bem como estudos dedicados especificamente a carbon atom wires, incluindo os trabalhos de Milani et al. [29] e a análise clássica de Ferrari e Robertson [30], consolidam o SERS como ferramenta fundamental para a investigação dessas estruturas altamente instáveis.

A técnica de deposição por laser pulsado (Pulsed Laser Deposition - PLD) é amplamente empregada na produção de filmes finos e nanoestruturas devido à sua capacidade de gerar ambientes fora do equilíbrio, em que espécies altamente energéticas são ejetadas do alvo e interagem com o meio gasoso. Estudos clássicos de Chrisey & Hubler [50], Amoruso et al. [51] e Geohegan [52] mostram que alta pressão de fundo não implica necessariamente maior energia cinética das espécies ablatadas, pois colisões frequentes dissipam energia. Além disso, distingue-se colisões que ocorrem dentro da própria pluma, responsáveis por aglomeração interna e formação de clusters das colisões com o gás ambiente fora da pluma, que influenciam a trajetória e velocidade das partículas até o substrato. A compreensão da dinâmica da pluma é essencial para explicar os regimes de expansão e a morfologia final do filme. Em condições de baixa pressão, a pluma se expande quase livremente, preservando elevada energia cinética. Em pressões intermediárias, colisões brandas promovem agregação parcial, enquanto, em pressões mais elevadas, o regime de onda de choque favorece a nucleação e o crescimento de clusters.

Esses regimes determinam se a agregação será dominada por colisões de alta energia ou por interações mais brandas. Diversos autores indicam que colisões de baixa energia tendem a preservar estruturas frágeis e favorecer a formação de agregados porosos e irregulares, nos quais cadeias lineares podem surgir de forma transitória. A relação entre energia, estrutura e morfologia foi observada em diferentes sistemas de carbono por Liang et al. (2020) [38], Chen et al. (2020) [40] e Ferrari e Robertson (2000) [30], que discutem como distintos processos de nucleação e crescimento podem favorecer ou suprimir modalidades específicas de hibridização, incluindo sp.

Nesse contexto, é fundamental compreender os diferentes regimes de expansão da pluma em PLD, que podem ser classificados como: (i) expansão quase livre, característica de ultra-alto vácuo, na qual as partículas da pluma mantêm elevada energia cinética e trajetória predominantemente perpendicular ao alvo; (ii) regime colisional, no qual interações entre partículas ablatadas tornam a pluma mais difusa e favorecem a formação de clusters; e (iii) regime de onda de choque, predominante em altas pressões, em que a pluma é fortemente desacelerada pelo gás ambiente, promovendo nucleação local e

agregação de partículas [54].

Cadeias lineares de carbono constituem estruturas de grande interesse científico, pois apresentam propriedades eletrônicas e vibracionais significativamente distintas das formas mais conhecidas do carbono, como o grafite (sp^2) e o diamante (sp^3). Revisões abrangentes, como a de Cataldo (2005) [28], mostram que os carbon atom wires (CAWs) podem ser classificados em duas grandes famílias: os polinos (polyynes), caracterizados por ligações alternadas –C≡C–, e os cumulenos (cumulenes), formados por sequências de ligações duplas consecutivas (=C=C=).

Essas estruturas apresentam assinaturas vibracionais bem definidas e tendem a ser mais estáveis quando passivadas por hidrogênio ou metais. Entretanto, quando formadas em filmes amorfos, manifestam-se apenas como cadeias curtas, altamente reativas e frequentemente transitórias. Nesse contexto, a detecção por SERS torna-se particularmente relevante, uma vez que hotspots metálicos permitem amplificar sinais que desapareceriam rapidamente em espectros Raman convencionais.

Nesse cenário, o trabalho de Casari et al. (2016) [1] representa um marco ao demonstrar que cadeias sp podem emergir em condições específicas de deposição por PLD, mesmo na ausência de rotas químicas dedicadas. Tal observação levantou a questão fundamental de quais aspectos do processo físico do PLD favorecem a formação de cadeias de carbono sp.

Casari et al. [1] observaram que a intensidade da banda de Raman associada a carbono sp aumentava com o incremento da pressão de argônio, da distância alvo–substrato e da razão entre a distância alvo–substrato e o comprimento da pluma. Esses resultados foram interpretados com base em um modelo associado à dinâmica da pluma de plasma, no qual o aumento do número de colisões reduziria a energia efetiva das espécies, favorecendo a formação de cadeias lineares. Entretanto, a análise detalhada dos resultados relatados em [1] leva a uma explicação que diverge desta. Neste sentido, um aspecto particularmente relevante encontra-se na análise cuidadosa do gráfico apresentado na Figura 4 da referência [1], que é reproduzida em nossa Figura 1. Neste gráfico, mostra-se a razão sp/sp^2 das intensidades das bandas Raman, em função da razão entre a distância alvo–substrato e o comprimento da pluma, para diferentes pressões de argônio (10, 50 e 500 Pa).

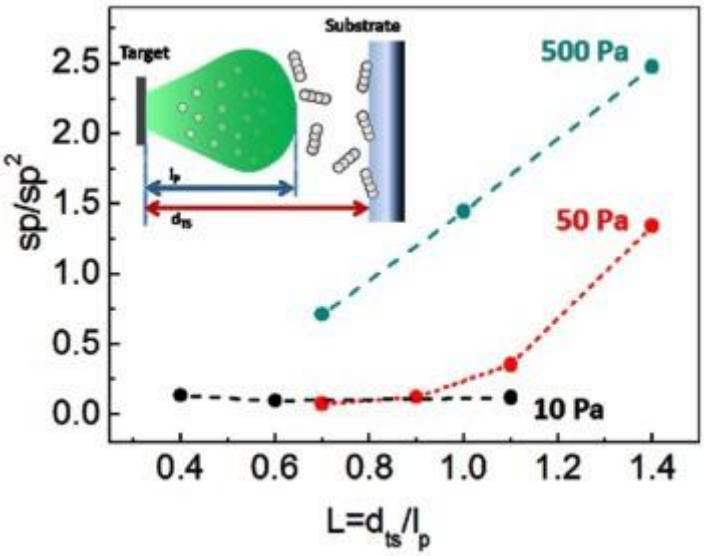


Figura 1 - Gráfico da razão de intensidade sp/sp² (em função da razão entre a distância alvo substrato e , para 10, 50 e 500 Pa de argônio. (reproduzido da referência [1]).

Os autores interpretam seus resultados como evidência de que a formação de cadeias lineares de carbono estaria associada a condições de alta energia no interior da pluma de plasma. No entanto, uma análise mais criteriosa das curvas apresentadas revela um comportamento que não sustenta essa interpretação.

Observa-se que, na figura correspondente à pressão de 500 Pa, o aumento da fração relativa de carbono sp não se restringe à região interna da pluma. Pelo contrário, o aumento significativo da razão sp/sp² ocorre justamente quando a razão entre a distância alvo–substrato e o comprimento da pluma ultrapassa a unidade, isto é, quando uma fração substancial das espécies depositadas percorre uma região fora da pluma antes de atingir o substrato. A curva obtida para a pressão de 50 Pa apresenta um comportamento ainda mais radical, com o aumento da fração sp ocorrendo apenas após a saída da região da pluma.

As limitações do mecanismo proposto em [1] para a geração de cadeias de C sp constituem-se na principal motivação deste trabalho de tese. Nos capítulos seguintes apresentaremos resultados relativos à deposição por PLD de nanoespumas de carbono, e sua caracterização detalhada por meio de microscopia eletrônica de alta resolução e espectroscopia de Raman reforçada por SERS. O estudo será realizado com a obtenção de amostras em duas configurações de deposição bastante diferentes. A primeira delas suscetível ao bombardeamento por íons e partículas de alta energia cinética, interna ou externamente à pluma

de plasma. E a segunda, resultante da propagação de nanopartículas na atmosfera de deposição, na ausência de colisões com átomos e partículas de alta energia cinética. Além disso será apresentado um estudo visando estudar a possível influência de nanopartículas de prata misturadas à nanoespuma na sua hibridização.

2- Procedimento Experimental

2.1 Produção de nanoespumas de carbono por Deposição por Laser Pulsado (PLD)

As amostras de nanoespumas de carbono foram obtidas por meio de deposição por laser pulsado (PLD -Pulsed Laser Deposition) [54]. Esta técnica consiste na vaporização do material de um alvo por meio de um pulso de laser de alta potência. O material vaporizado é ejetado do alvo e, sob o elevado campo elétrico do laser incidente, forma uma pluma de plasma que se expande perpendicularmente à superfície do alvo, em direção ao substrato, para deposição. Em nosso caso, esta expansão ocorre na presença de uma atmosfera não reativa, gás argônio. Devido às colisões com átomos de argônio, a velocidade dos átomos é reduzida e ocorrem interações, resultando em agregados ou nanopartículas. Essas nanopartículas são também freadas por colisões, agora não só com os átomos de argônio, mas também com as próprias nanopartículas formadas antes de chegarem ao substrato. Alguns agregados, por conta do processo colisional, podem anular a velocidade na direção da pluma, e ficarem flutuando câmara, por conta do processo colisional. Este é o motivo para colocar um substrato lateralmente ao alvo de grafite, na posição oposta à do substrato atingido pela pluma de plasma.

As deposições por PLD foram realizadas no Laboratório de Produção de Nanomateriais, do Instituto de Física da UFF, estando o equipamento na Figura 2. Utilizou-se um alvo de grafite (99,99% de pureza), irradiado com o feixe focalizado de laser Nd-YAG (comprimento de onda de 1064 nm, duração do pulso de 7 ns e taxa de repetição de 10 Hz), com ângulo de incidência de 45°. O procedimento foi realizado em atmosfera de argônio a 100 Pa de pressão, após evacuação da câmara à pressão de 10^{-10} Torr.



Figura 2 – PLD do Laboratório de produção de Nanomateriais (LPN) do Instituto de Física da UFF

Foram estudadas amostras obtidas a partir de substratos posicionados em 2 locais distintos na câmara de PLD. A posição 1 localiza-se em frente à direção de expansão da pluma de plasma, a 3,5 cm do alvo de grafite, enquanto a posição 2 localiza-se ao lado do ponto focal do laser no alvo de grafite, a aproximadamente 2 cm. A figura 3 mostra o posicionamento dos substratos.

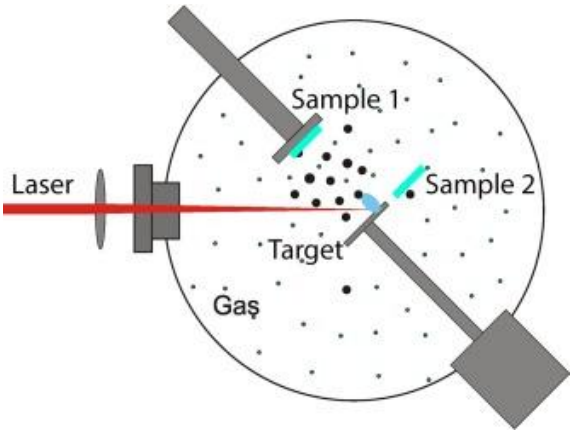


Figura 3 – Ilustração esquemática da configuração experimental com as posições das amostras

2.2. Espectroscopia de Raman

A espectroscopia Raman consiste na observação dos modos de vibração dos átomos de um material, por meio do espalhamento inelástico de um feixe de laser incidente [55]. A excitação ou desexcitação dos níveis vibracionais do sólido leva à perda ou ganho de energia dos fótons incidentes. A figura 4 representa uma visão esquemática simplificada do experimento de Raman.

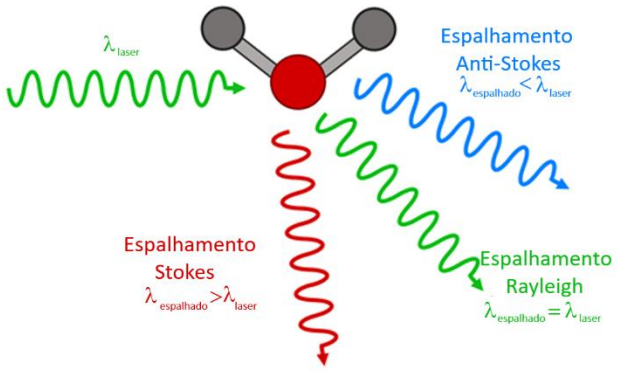


Figura 4 – Representação esquemática dos processos envolvidos na espectroscopia de Raman

Nesta representação, um feixe de luz monocromático (laser) incide sobre uma amostra (representada por uma molécula), podendo resultar em três situações: A primeira e a mais provável (pode ser até de ~10^6 vezes mais intensa que as outras) é quando o comprimento de onda espalhado é igual ao comprimento de onda do laser incidente, sendo denominado de espalhamento Rayleigh. No segundo caso, o menos provável (espalhamento Anti-Stokes), o decaimento em energia de um modo vibracional faz com que o fóton saia com energia maior do que a incidente, ou seja, o comprimento de onda é menor do que o incidente. No terceiro caso (espalhamento Stokes), a energia do fóton espalhado é menor que a energia do fóton incidente, ou seja, o fóton que incide sobre a amostra causa a excitação do nível vibracional, aumenta seu comprimento de onda. A figura 5 apresenta os esquemas de transição de níveis energéticos dos espalhamentos de Raileigh, Stokes e anti-Stokes. A referência a níveis de energia virtuais refere-se à possibilidade de associação entre estados vibracionais e eletrônicos

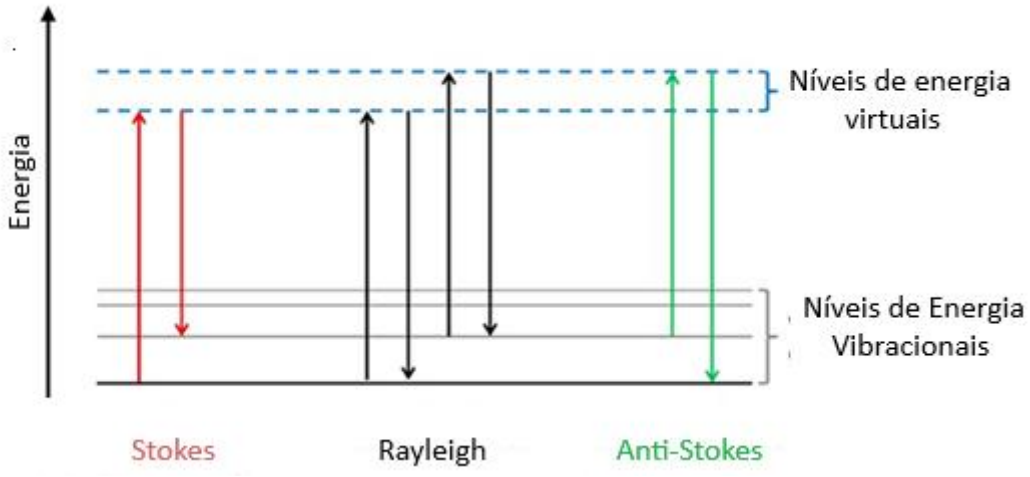


Figura 5– Espalhamentos de Rayleigh, Stokes e anti- Stokes

No espalhamento Stokes, é possível calcular a variação de energia vibracional (diferença entre a energia do fóton incidente e a energia do fóton espalhado), como mostrado na equação (1):

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda\, incidente} - \frac{hc}{\lambda\, espalhado} \quad (1)$$

Em espectroscopia, não se utiliza a energia do fótons, se utiliza o número de onda (ω), Em decorrência, a equação (1) muda para:

$$\Delta\omega = \frac{1}{\lambda\, incidente} - \frac{1}{\lambda\, espalhado} \quad (2)$$

O esquema adotado em nossas análises é o espalhamento Stokes. Para a realização das análises de espectroscopia de Raman foi utilizado um microscópio Raman Witek Alpha-300R, o qual está esquematizado na Figura 6. Neste equipamento, o feixe de laser (comprimento de onda de 532 nm) é focalizado na superfície da amostra por meio da lente objetiva de um microscópio confocal. O feixe espalhado pela amostra é recolhido pela objetiva, após o que passa por um filtro dicróico, cujo objetivo é bloquear a luz de comprimento de onda igual ao incidente, permitindo a passagem da luz espalhada inelásticamente. Esta é conduzida por uma fibra óptica a um espectrômetro, que separa os comprimentos de onda por meio de uma rede de difração, e o espectro é coletado por uma câmera CCD. Na figura também estão mostradas a associação entre as partes citadas acima, e imagens de partes do equipamento utilizado.

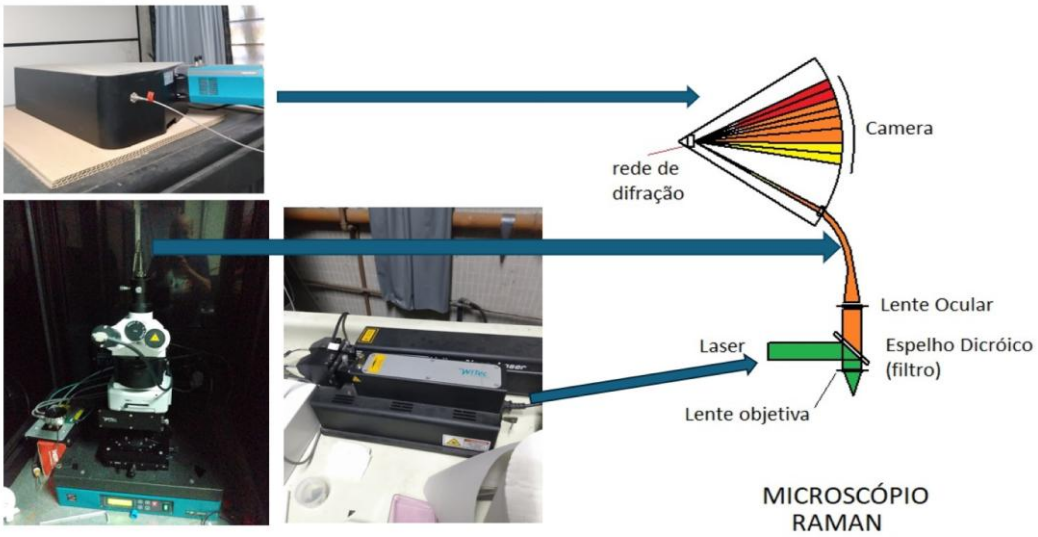


Figura 6 – Esquema do funcionamento da espectrscopia Raman relacionado com o equipamento utilizado.

Ambos os tipos de amostra estudados por SERS neste trabalho utilizaram substratos de Si revestidos com nanopartículas de prata.

2.3. Microscopia Eletrônico de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de aquisição de imagens de fácil interpretação e não destrutiva, capaz de fornecer informações importantes sobre a morfologia dos materiais, com uma resolução muito superior à microscopia óptica [57]. O esquema básico de funcionamento do MEV está representado na Figura 7. Nesta técnica, a superfície da amostra é varrida ponto a ponto por um feixe focalizado de elétrons. O feixe é gerado por uma fonte de emissão de campo, e focalizado por lentes magnéticas condensadoras, sendo a varredura realizada por bobinas de varredura. O feixe de elétrons, antes de ser focalizado sobre a amostra,e acelerado por uma diferença de potencial elétrico O feixe de elétrons atinge e penetra na superfície, arrancando elétrons, gerando elétrons espalhados em diversas direções. Parte dos elétrons é detectada por um detetor de visão lateral (detetor de elétrons secundários) formando, ponto a ponto, uma imagem que corresponde à topografia da amostra. Há também um detector de elétrons acima da amostra, que detecta elétrons retroespalhados pelos núcleos dos átomos da superfície, sendo o

contraste da imagem gerado pelo número atômico dos átomos atingidos. Há também um detector de Raios X, determinado a recolher a radiação decorrente da fluorescência de raios X causada pela colisão dos elétrons do feixe com os átomos da superfície. Esta técnica, denominada EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), denominação advinda do tipo de detector de RX utilizado, permite a determinação da composição e geração de mapas de composição da amostra estudada.

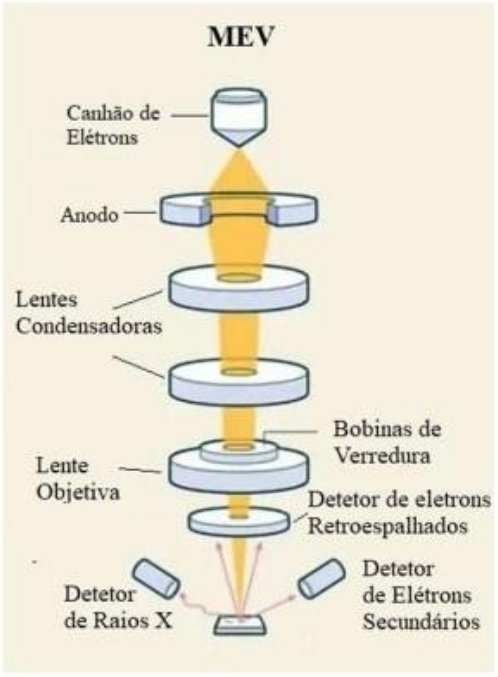


Figura 7– Esquema básico de funcionamento um Microscópio Eletrônico de Varredura

O equipamento utilizado nas análises de MEV discutidas neste trabalho é o um microscópio Jeol 7100F, mostrado na figura 8, o qual é equipado com canhão de elétrons por emissão ativada por campo elétrico (Field Emission Gun – FEG)), que permite a obtenção de imagens de alta resolução.



Figura 8– Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol 7100 F do LAMAR

2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução é uma ferramenta fundamental para a caracterização de materiais nanoestruturados, permitindo não só visualizar a morfologia, mas também identificar defeitos, determinar a estrutura cristalina, entre outras utilidades. A figura 9 mostra esquematicamente um microscópio eletrônico de transmissão. O feixe gerado pelo canhão de elétrons, é acelerado, e focalizado na amostra, sendo então transmitido por esta, incidindo na lente objetiva (uma lente magnética), sendo a imagem da amostra projetada, à semelhança do microscópio óptico, em uma tela fluorescente. O MET, devido ao pequeno comprimento de onda de um elétron acelerado (e.g. 100 kV de energia dos elétrons corresponde a λ=2,88 pm) faz com que sua resolução espacial seja bem melhor que a do microscópio óptico [60].

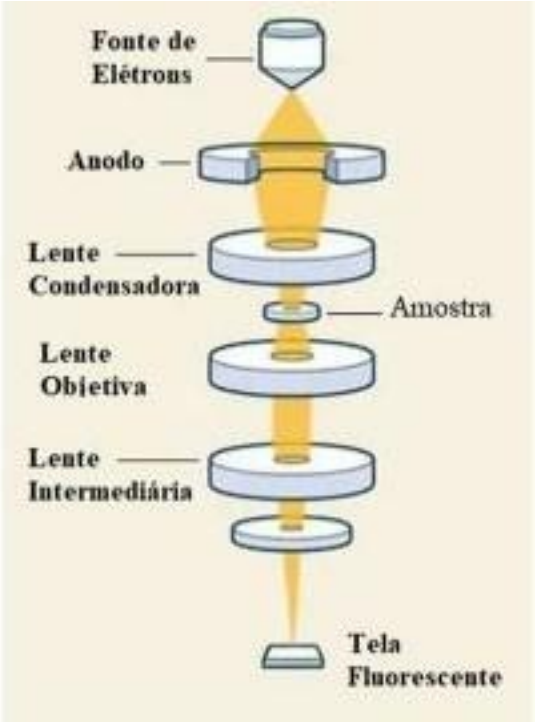


Figura 9 – Visão esquemática do MET

O microscópio utilizado na obtenção das imagens deste trabalho é o equipamento JEOL JEM 2100F, com voltagem de operação entre 80 kV e 200 kV, equipado com detetores diversos. Este equipamento está mostrado na figura 10.

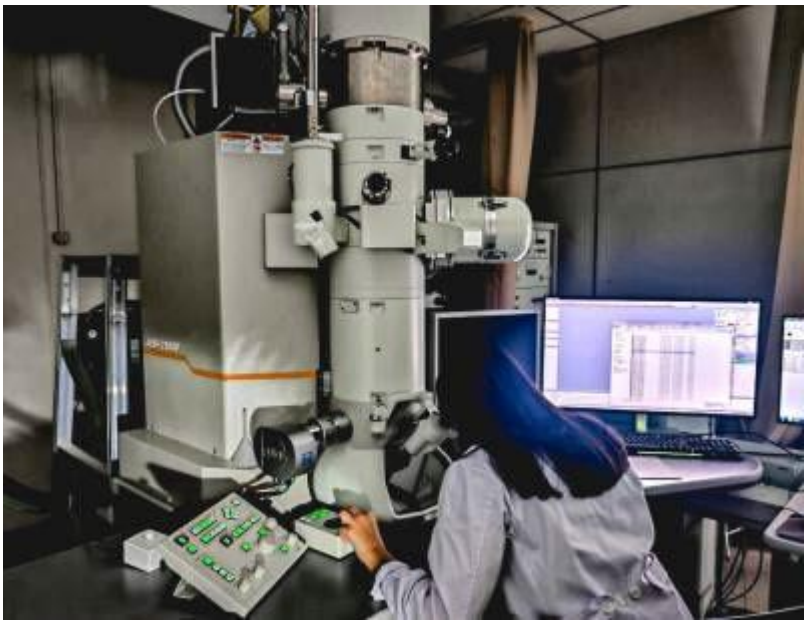


Figura 10 – Microscópio Eletrônico de Transmissão do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (LAMAR) do Instituto de Física da UFF

3. Resultados e Discussão

3.1 – Estudo inicial sobre produção de nanoespumas de C sem Ag, depositadas sobre nanopartículas de Ag, ou misturadas com nanopartículas de Ag.

Inicialmente, foram realizadas sínteses de nanoespumas de carbono com os parâmetros de deposição descritos no procedimento experimental, utilizando substratos de lâminas de Si(100) posicionados em frente à pluma de ablação. Na Figura 11, são apresentadas imagens de MEV obtidas com dois aumentos (10 000 e 50 000 vezes), que revelam uma morfologia filamentar semelhante à previamente relatada na literatura [1]. Com o objetivo de investigar a possível existência de estruturas do tipo *carbon atom wires* (CAWs), anteriormente associadas a esse tipo de nanoespuma [1], foram obtidas imagens de MET de alta resolução.

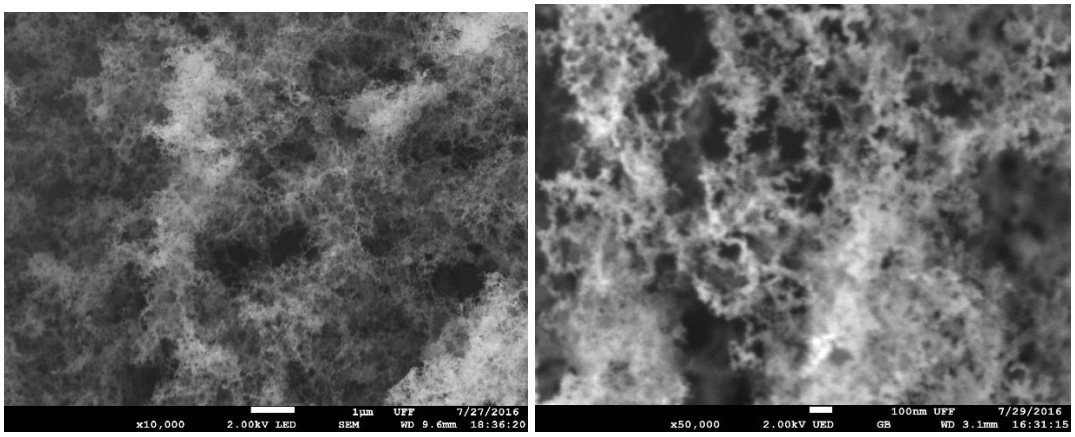


Figura 11 – imagens de MEV das nanoespumas de carbono obtidas em diferentes aumentos

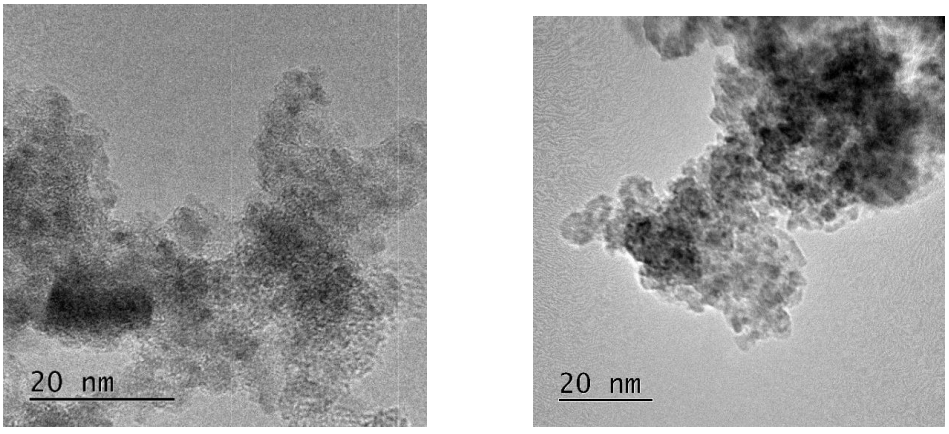


Figura 12 – Imagens de MET das nanoespumas de carbono obtidas em diferentes locais

As imagens de MET obtidas estão apresentadas na Figura 12, em amostras produzidas pela remoção da nanoespuma do substrato de Si(100), por meio do esfregaço de gradinhas de

cobre, utilizadas para observação em MET. As duas imagens mostram claramente que os filamentos observados nas imagens de MEV são constituídos por nanopartículas de carbono amorfo, e não, como reivindicado por Casari [1] , por fios de átomos de carbono (CAW)

O espectro de Raman da amostra é apresentado na figura 13. O espectro apresenta as bandas D e G de carbono amorfo, sem ter nenhum pico visível em 1800 cm^{-1}, onde se localiza a banda característica de carbono sp.

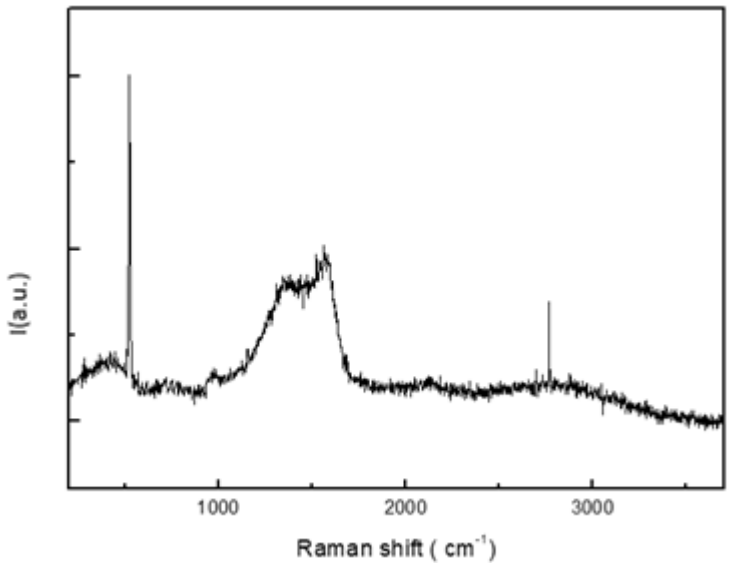


Figura 13 – Espectro de Raman da amostra de nanoespuma de carbono depositada diretamente sobre lâmina de Si(100),

Para observar o efeito SERS relatado em [1] As amostras para espectroscopia de Raman-SERS foram depositadas nanoespumas de carbono sobre substratos de Si(100) revestidos com uma camada de nanopartículas de Ag. Na figura 14 estão mostradas duas imagens de MEV com dois aumentos, de nanoespumas depositadas sobre nanopartículas de prata. Ambas as imagens mostram claramente a estrutura filamentar relatada em [1]. A figura 13 (b) mostra com nitidez a cobertura da lamina de Si(100) por nanopartículas de Ag.

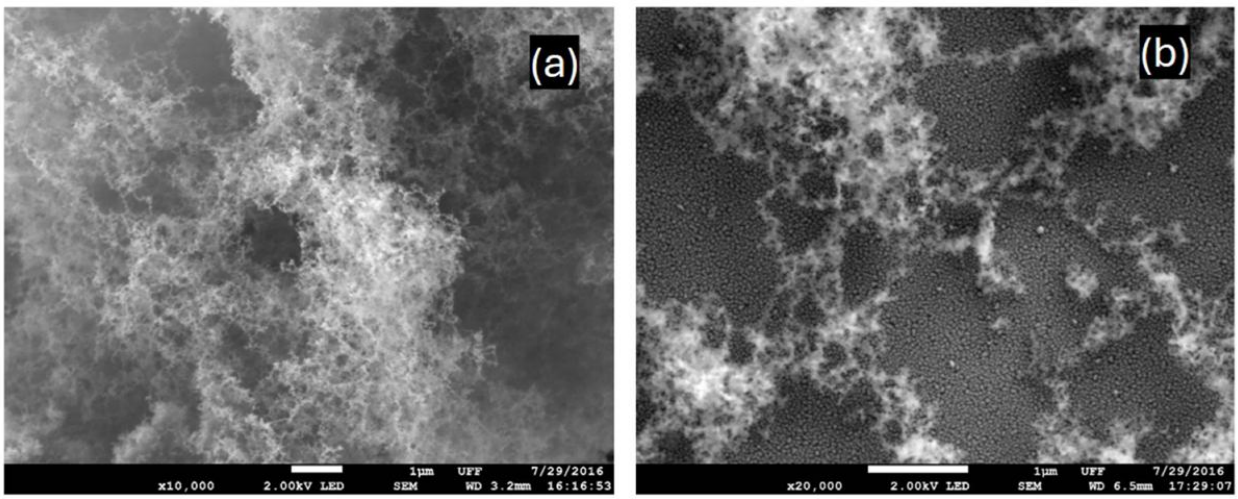


Figura 14- Imagens de MEV de nanoespumas de carbono depositadas sobre nanopartículas de prata: (a) 10000 X; (b) 20000 X

O espectro de Raman relativo a esta amostra está mostrado na figura 15. Como pode se observar, o espectro mostra as bandas D e G de carbono amorfo, com o formato um pouco diferente das bandas mostradas na figura 13figu, possivelmente pelo efeito SERS das nanopatículas de prata. Além disso observa-se claramente o pico de carbono sp localizado em 1800 cm^{-1}.

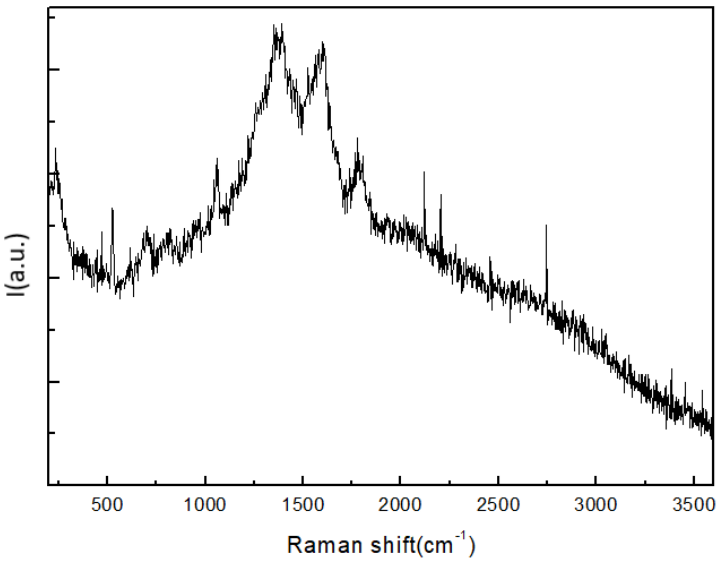


Figura 15 – Espectro de Raman da amostra de nanoespuma de carbono depositada sobre uma camada de nanopartículas de Ag.

Para estudar o efeito de nanopartículas misturadas à nanoespuma de crabono foram produzidas amostras por deposição por PLD, alternando-se os alvos de carbono e prata, nas mesmas condições de deposição utilizadas na obtenção de nanoespumas, e substratos SERS, respectivamente. Desta forma, foram obtidas amostras que consistem em mistura de nanoespumas de C com nanopartículas de Ag.

Na Figura 16 são mostradas imagens obtidas da mesma região de uma amostra de mistura nanoespuma de C com nanopartículas de Ag. A figura 16(a) mostra a imagem de elétrons secundários e a figura 16(b) mostra a imagem de elétrons retroespalhados. É importante ressaltar que a imagem de elétrons secundários é sensível à morfologia da amostra, e a imagem de elétrons retroespalhados é sensível ao número atômico dos átomos componentes da amostra, sendo que a intensidade é maior para números atômicos maiores. A Figura 16(a) mostra a morfologia filamentar característica das nanoespumas estudadas neste trabalho. A figura 16(b) mostra regiões mais escuras, que correspondem ao menor número atômico, e portanto, às nanoespumas de carbono, e as mais claras correspondem às nanopartículas de Ag, como esperado.

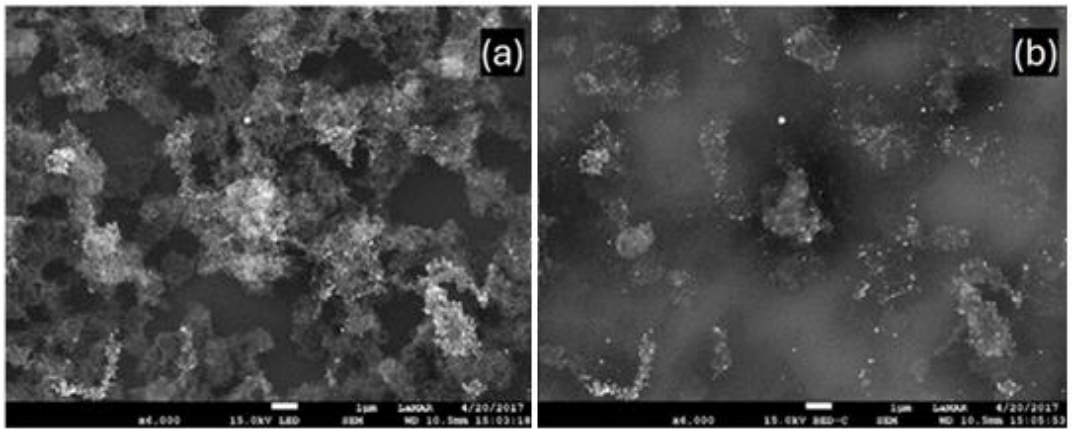


Figura 16 – Imagens de MEV de mistura C-Ag obtidas por meio de (a) elétrons secundários, (b) elétrons retroespalhados

Para uma observação mais detalhada da mistura nanoespuma de C- nanopartículas de prata, foram realizadas análises de MET de alta resolução, apresentadas na figura 17. A Figura 17(a) é a imagem obtida em campo claro (observação apenas da parte central do feixe transmitido). A Figura 17(b) é a imagem obtida em campo escuro (observação apenas de regiões de elétrons espalhados e difratados, captados longe da parte central). Observando as duas imagens, pode-se verificar que as esferas escuras na imagem de campo claro são cristalinas, pois correspondem às esferas claras na imagem de campo escuro.

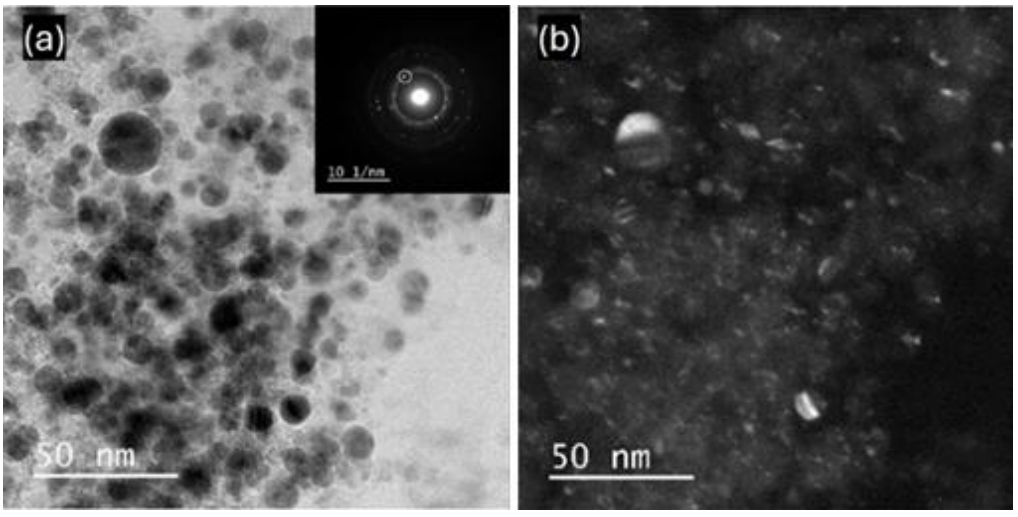


Figura 17 - Imagens de MET da mistura C-Ag obtidas nas configurações (a) campo claro e (b) campo escuro. No canto superior da figura 21(b) é mostrado o diagrama de difração de elétrons de área selecionada da amostra , aonde está demarcada a região de espalhamento utilizada na imagem de campo escuro.

Esta amostra também foi observada s por meio de microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM – Scanning Transmission Electron Microscopy) cujos resultados estão mostrados na figura 18. Nesta técnica, o feixe incidente varre a superfície da amostra, e o feixe transmitido é captado ponto a ponto, à semelhança da técnica de MEV. Na figura 18(a) está mostrada a imagem de STEM de uma amostra da mistura C-Ag. Nela, podem-se observar

claramente manchas escuras circulares e regiões assombreadas. Nas figuras 18(b) e 18(c), são apresentadas imagens de EDS provenientes da emissão de raios X característicos. Na Figura 18(b), que corresponde à emissão característica de Ag, observa-se a perfeita correspondência entre as manchas circulares e as nanopartículas de Ag. Na figura 18(b), que corresponde à emissão de fótons característicos de C, observa-se uma imagem difusa, o resultado esperado para as nanoespumas de C.

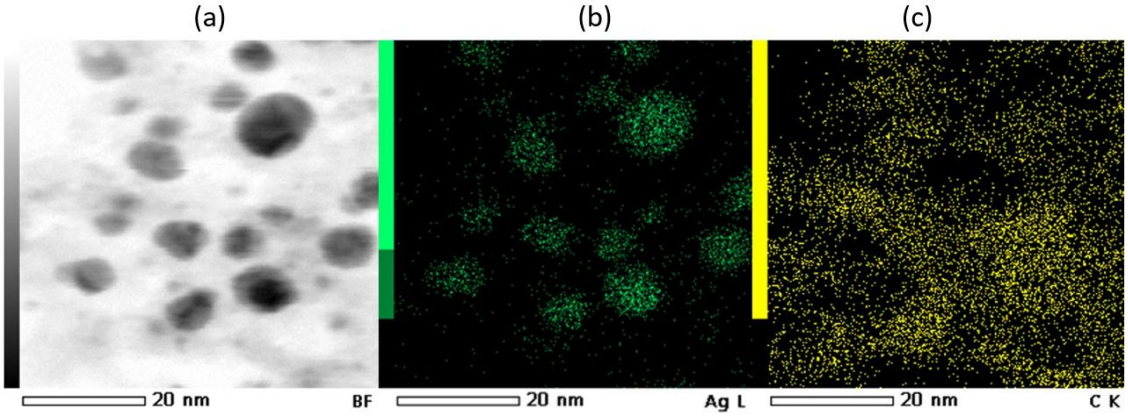


Figura 18 – Imagens obtidas em modo STEM: (a) imagem de elétrons; (b) e (c) – mapas de EDS de Ag e C, respectivamente.

Uma vez que as misturas C-Ag estão bem caracterizadas, passamos à análise do espectro de Raman, apresentado na figura 19. Neste espectro predominam as bandas D e G do carbono amorfo, apesar de estarem um pouco modificadas em relação às das nanoespumas diretamente depositadas sobre lâminas de Si(100). O pico de C sp, em 1800 cm^{-1}, está presente, mas com baixíssima intensidade, em comparação ao observado nas nanoespumas depositadas sobre substratos Ag/Si, figura 15. Esta diferença pode ser explicada pela grande proximidade entre as nanopartículas destas amostras, formando os chamados “hotspots” do efeito SERS, aumentando bastante a intensidade do pico se C sp. Além disso, estando as nanopartículas concentradas em um plano, elas estarão todas na região de maior importância do plano focal do microscópio Raman.

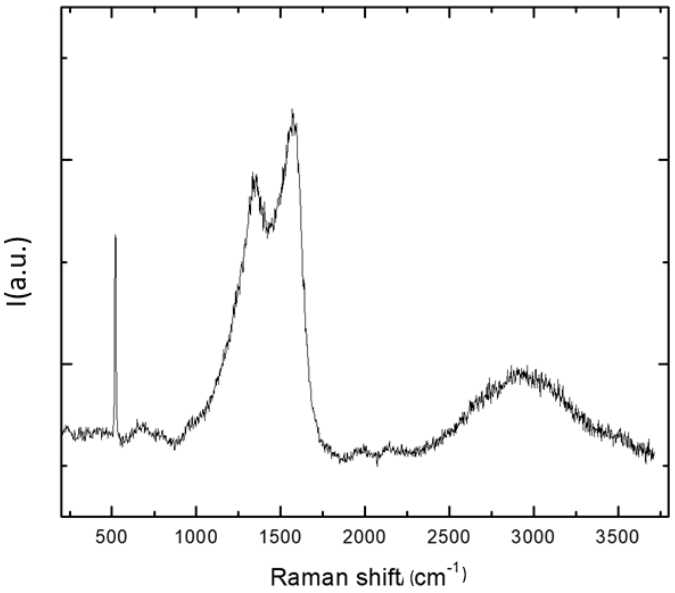


Figura 19 -Espectro de Raman relativo à mistura C-Ag.

3.2 Estratégia de dois substratos na caracterização das nanoespumas de carbono

///

Nesta seção, serão apresentados resultados de caracterização obtidos adotando a estratégia de uso de dois substratos. Como mostra a figura 8, um substrato será colocado na posição 1, em frente à pluma de plasma gerada pela ablação do alvo, e outro, na posição 2, lateralmente ao alvo. Desta forma serão obtidas amostras em que a propagação das nanoestruturas formadas dentro da pluma é preponderante (posição 1), e amostras em que a propagação das nanoestruturas na pluma é irrelevante (posição 2). Na posição 2, o filme é gerado por nanoestruturas formadas na pluma, mas que saem dela e, através de colisões difusionais na atmosfera da câmara, retornam à posição próxima ao alvo. É importante ressaltar que há grande probabilidade de átomos inicialmente propagando na pluma colidirem frontalmente com um átomo de argônio, reduzindo o módulo de sua velocidade e invertendo o sentido. É claro que existem outras possibilidades de colisão que mantenham a trajetória de átomos e partículas formadas para a frente, mas uma fração considerável deve ir em direção à posição 2, colidindo entre si com baixas velocidades

Por ser o indicativo da presença de carbono sp nas nanoespumas, iniciamos a discussão pela espectroscopia de Raman. Foram obtidos espectros de Raman em amostras de nanoespumas depositadas sobre nanopartículas de Ag. Os espectros de Raman estão mostrados na Figura 20, onde estão representados espectros obtidos na posição 1 – em frente à pluma (a e b), e posição 2 – lateralmente ao alvo (c e d)

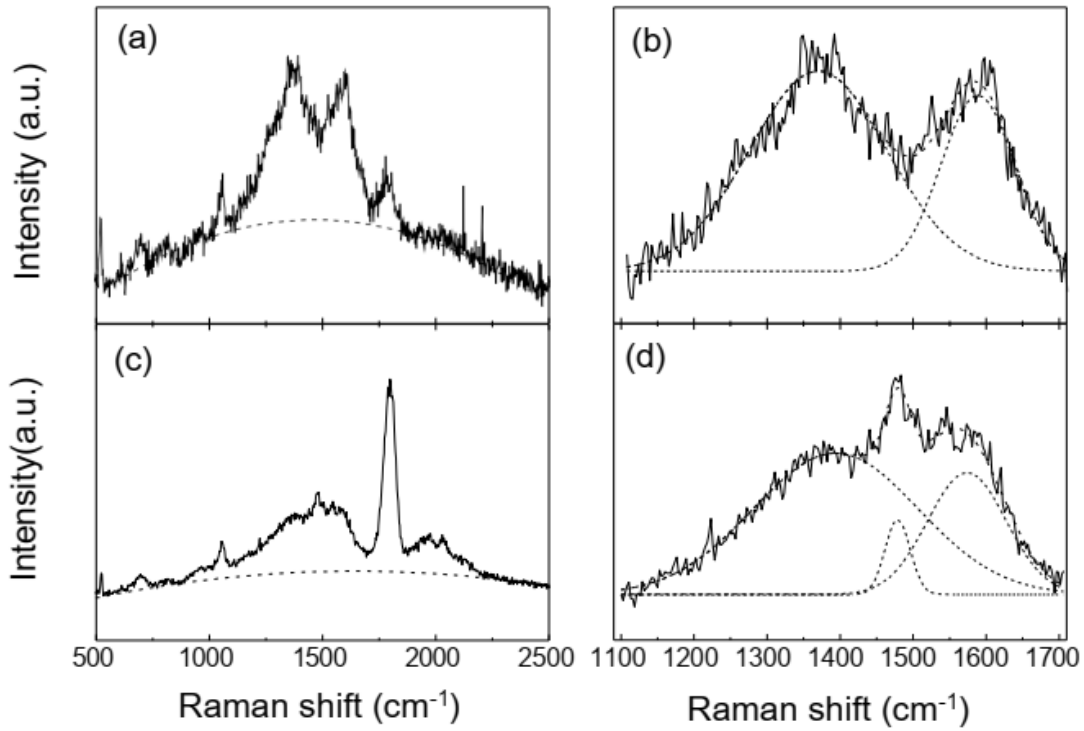


Figura 20 – Espectros Raman das amostras depositadas sobre nanopartículas de Ag

As principais características observadas em ambos os espectros são as bandas D e G, características do carbono sp^2, a banda em torno de 1780 cm^{-1}, característica de carbono sp. Adicionalmente, no espectro da amostra 2, há uma banda em 1475 cm^{-1}, que foi relatada em espectros, com reforço SERS ou não, de outros nanomateriais de carbono, e atribuída a estruturas semelhantes ao transpoliacetileno pelo autor M. Veres, et al [62] e Ferrari and Robertson [30]

Uma característica marcante das duas amostras analisadas, a razão de intensidades entre a banda sp e a banda G (2,9) para a amostra 2 é 8 vezes maior do que a razão observada na amostra 1 Este valor é semelhante ao obtido em [1] para d_{st} igual a 5 cm e pressão de 500 Pa, sendo que a pressão em nosso caso foi bem menor, igual a 100 Pa. Estes dados serão discutidos adiante.

Para tomar informações da estrutura básica de ambas as amostras, utilizamos o espectro na região das bandas D e G de carbono amorfo. Para isso fizemos ajustes de funções gaussianas aos espectros, na região entre 1100 cm^{-1} e 1700 cm^{-1}, que estão mostrados nas figuras 20(b) e 20(d), relativas, respectivamente, às amostras 1 e 2. Para obter resultados adequados para a amostra 2, foi incluída a banda de 1475 cm^{-1} no ajuste. Os resultados dos ajustes estão mostrados na Tabela I.

	ω_D (cm^{-1})	ω_G (cm^{-1})	Γ_D (cm^{-1})	Γ_G (cm^{-1})	I_D/I_G
Região da Pluma	1370	1587	257	97	2.2
Região do alvo	1370	1588	235	101	2.1

Tabela 1 – Parâmetros de Ajuste para as bandas D e G

Em primeiro lugar, devemos observar que os parâmetros de ajuste mais importantes relativos às bandas D e G - w_G , w_D, I_D/I_G e Γ_G, são praticamente idênticos nas duas amostras. Apesar de não pertencerem a nenhuma categoria específica de carbonos amorfos alterados por bombardeamento de íons, eles têm estes parâmetros dentro da faixa de valores característica deste tipo de materiais, Robertson et al [30] e Gurgan et al [46]

Isto indica que a formação desta base de carbono amorfo da nanoespuma deve ter ocorrido quando a nanoestrutura estava em trânsito dentro da pluma e, portanto, sujeita ao bombardeamento por íons rápidos.

Por outro lado, como observado acima, a razão de intensidades entre o pico característico da banda sp (1750 cm^{-1}) e o da banda G (1587-1588 cm^{-1}) é completamente diferente nos dois casos. Este fato indica que a única possibilidade de alterar a fração de carbonos sp na estrutura é a interação entre agregados que se deslocam em direção à posição da amostra 2. Uma proposta para este mecanismo é que os agregados (nanoestruturas) colidem entre si, com baixa energia cinética, formando ligações átomo-átomo e, ao se afastarem, esticam essas ligações, formando cadeias de átomos de carbono com grande fração de átomos sp. Este efeito, formação de cadeias de carbono por estiramento mecânico, já foi observado anteriormente [58] e parece explicar o que ocorre neste caso.

A Figura 21 apresenta o mecanismo físico proposto para a formação de átomos de carbono com hibridização sp em nanoespumas produzidas por deposição por laser pulsado (PLD), evidenciando o papel decisivo da energia de colisão entre as nanopartículas durante a etapa de deposição. No processo de PLD, o pulso laser incide sobre o alvo de grafite promovendo a ablação do material e gerando uma região de alta pressão e alta temperatura próxima à superfície do alvo. O intenso gradiente de pressão resultante induz a expansão da pluma plasmática predominantemente na direção normal ao alvo, acelerando átomos, íons e pequenos agregados de carbono a altas velocidades. À medida que a pluma se expande no interior da câmara contendo argônio a pressão controlada, os átomos de carbono sofrem

múltiplas colisões com o gás de fundo, o que reduz progressivamente sua energia cinética e favorece a nucleação e crescimento de agregados e nanopartículas ainda no interior da pluma.

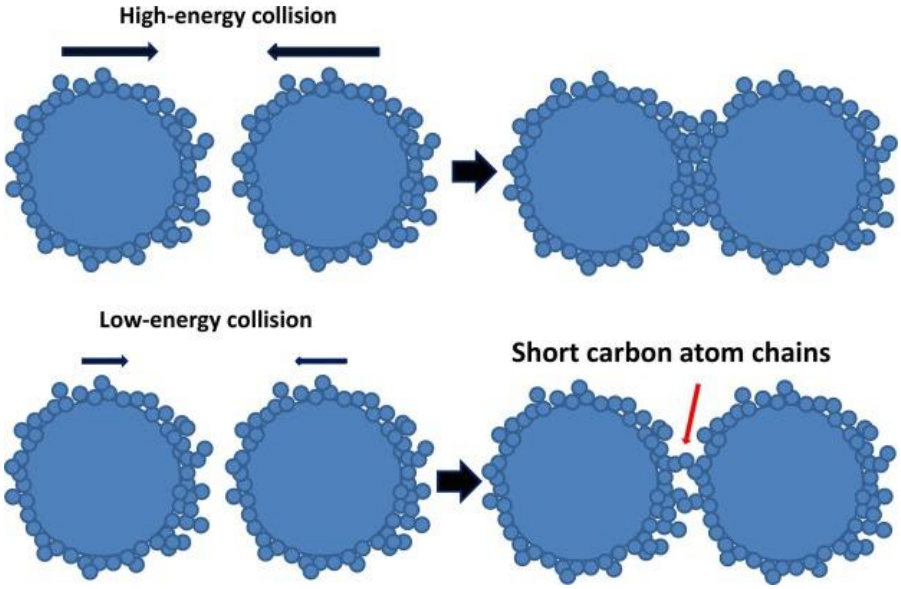


Figura 21 - Esquema do mecanismo de formação de carbono sp em nanoespumas por PLD, mostrando a influência da energia de colisão entre nanopartículas: colisões de baixa energia favorecem a formação de cadeias curtas de carbono (CACs), enquanto colisões de alta energia promovem coalescência compacta.

Embora a formação inicial das nanopartículas ocorra durante a propagação da pluma, a energia com que atingem o substrato depende fortemente da posição geométrica em relação ao eixo de expansão. As partículas que permanecem alinhadas ao eixo principal da pluma preservam maior momento linear e, consequentemente, atingem o substrato com energia cinética relativamente elevada, tipicamente da ordem de centenas de eV. Nessas condições, quando duas nanopartículas colidem durante a deposição, a energia envolvida é suficiente para promover reestruturações locais significativas nas superfícies de contato. As irregularidades superficiais são parcialmente destruídas, ocorre deformação plástica local e tende a se formar uma área de contato extensa entre as partículas, favorecendo coalescência mais compacta e ligações predominantemente sp^2. A elevada energia de impacto dificulta a estabilização de contatos atômicos pontuais, pois qualquer protrusão superficial tende a ser reconfigurada ou colapsada durante a colisão. Como consequência, a probabilidade de formação de cadeias lineares curtas de carbono é reduzida, o que se reflete em menor intensidade do sinal Raman característico de carbono sp.

Por outro lado, nanopartículas que sofrem um maior número de colisões com o gás de fundo ou que se deslocam lateralmente em relação ao eixo principal da pluma perdem parte significativa do seu momento direcional. Essas partículas passam a se mover com velocidades menores e trajetórias mais aleatórias, caracterizando um regime de deposição dominado por colisões de baixa energia, tipicamente da ordem de dezenas de eV. Nessa situação, quando ocorre o encontro entre duas nanopartículas amorfas com superfícies naturalmente irregulares, as pequenas saliências atômicas não são destruídas, pois a energia disponível não é suficiente para promover reorganização estrutural extensa. Assim, podem formar-se contatos altamente localizados, inclusive junções envolvendo poucos átomos ou até mesmo contatos monoatômicos. Esses contatos pontuais favorecem a estabilização de cadeias curtas de carbono (carbon atom chains – CACs) na interface entre as nanopartículas. Tais cadeias consistem em sequências lineares de ligações C≡C ou alternâncias C≡C/C=C, configurando átomos com hibridização sp.

A evidência experimental desse mecanismo é sustentada pelos resultados de espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS), nos quais se observa uma banda característica em torno de 1780 cm^{-1} associada a vibrações de carbono sp. A intensidade dessa banda aumenta significativamente nas amostras depositadas em condições em que predominam colisões de menor energia, enquanto as bandas D e G, associadas ao carbono sp^2, permanecem relativamente semelhantes entre as amostras. Isso indica que a diferença estrutural relevante não está na matriz amorfa sp^2, mas sim na quantidade de cadeias lineares formadas durante a etapa final de agregação e deposição. Adicionalmente, a presença de um pico próximo a 1475 cm^{-1}, atribuído a estruturas do tipo trans-poliacetileno, reforça a hipótese da existência de ligações conjugadas C=C associadas a essas cadeias curtas formadas nas interfaces.

Portanto, a Figura 21 sintetiza dois regimes físicos distintos governados pela energia de colisão entre nanopartículas: um regime de alta energia, no qual ocorre coalescência mais compacta e menor formação de carbono sp, e um regime de baixa energia, no qual as colisões preservam irregularidades superficiais e favorecem a formação de contatos atômicos pontuais que estabilizam cadeias curtas lineares. O modelo proposto desloca a interpretação da origem do sinal sp de reações fora do equilíbrio ocorridas exclusivamente durante a propagação da pluma para um mecanismo predominantemente associado às interações de baixa energia entre agregados. Assim, a formação do carbono sp é compreendida como um fenômeno interfacial controlado pela dinâmica das nanopartículas na etapa final do crescimento da nanoespuma.

De modo a verificar a possível formação de cadeias curtas de carbono, obtivemos imagens de MET de alta resolução de amostras depositadas sobre substratos colocados na região 1 e região 2. Estas imagens estão mostradas na figura 22.

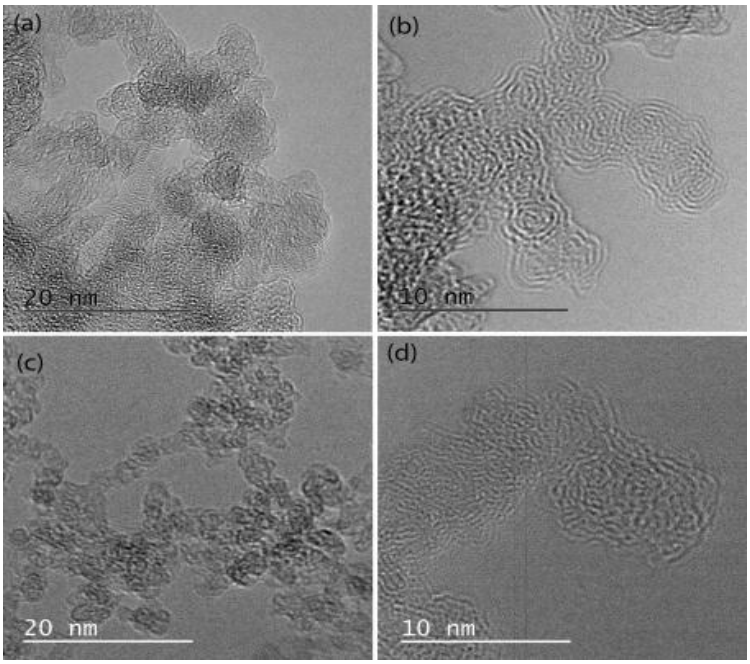


Figura 22 – MET de alta resolução das amostras depositadas em frente à pluma [(a),(b)], e na lateral do alvo [(c) e (d)]

As imagens de HRTEM com baixa ampliação [Fig. 16 (a) e (c)] indicam que ambas as amostras são compostas de filamentos de baixa densidade. No entanto, a amostra 2 mostra claramente mais estruturas semelhantes a partículas interligadas do que a amostra 1, que se mostra mais compacta. A morfologia está de acordo com nossa suposição: colisões de energia relativamente alta produzem contatos mais compactos entre as nanopartículas de C; colisões de energia relativamente baixa destroem muito menos as irregularidades na superfície, e as nanopartículas de C mantêm a maior parte da forma original, exibindo uma morfologia mais granular. As imagens de maior resolução [Fig. 16(b) e (d)] mostram que as duas têm estruturas muito semelhantes de C amorfo. Os CACs curtos não podem ser vistos nas imagens de alta resolução, principalmente devido à resolução insuficiente do microscópio e ao dano causado pelo feixe de elétrons de 200 keV.

4- Conclusão

Neste trabalho, estudamos em detalhe a geração de átomos de carbono com hibridização sp em nanoespumas de carbono produzidas por PLD de alvos de grafite por laser pulsado ($\lambda = 532$ nm), em atmosfera de argônio. A formação de carbono sp neste tipo de material foi sugerida em [1] como sendo devida à elevada energia cinética dos átomos no interior da pluma de plasma. Para testar esta sugestão, realizamos a caracterização de amostras depositadas no porta-substratos usual (em frente à pluma de plasma) e do lado oposto (lateralmente ao alvo de grafite). Os estudos foram feitos utilizando espectroscopia Raman reforçada por nanopartículas de prata (Raman-SERS) e microscopia eletrônica de alta resolução.

A espectroscopia Raman das duas amostras mostrou grande semelhança. Em ambos os casos foram observadas as bandas D e G do carbono, com posição das bandas, razão ID/IG e largura da banda G praticamente idênticas. A diferença entre os espectros situa-se na banda característica de ligações de carbono sp, possível de observação apenas por SERS, cuja razão de intensidades em relação à banda G é significativamente mais elevada na amostra produzida lateralmente ao alvo.

Atribuímos essa diferença às condições colisionais distintas, considerando a energia cinética dos aglomerados envolvidos. No interior da pluma, as colisões, devido à maior energia cinética, favorecem a compactação do material, mas quando se aumenta a pressão, a energia dos fragmentos cai, mesmo dentro da pluma. Fora da pluma, onde predominam colisões de menor energia, torna-se possível a formação de estruturas filamentares associadas à agregação de nanopartículas, que ao se separarem, podem induzir tensões mecânicas, favorecendo o surgimento de ligações com caráter sp..

Adicionalmente, os experimentos comparativos envolvendo a introdução de nanopartículas de prata permitiram avaliar criticamente hipóteses alternativas para a origem do sinal associado à hibridização sp. A ausência de intensificação significativa da banda em ~1800 cm^{-1} tanto na deposição sobre lâmina de Si, quanto no sistema híbrido C+Ag permitiu excluir mecanismos dominados por efeitos de realce eletromagnético ou por interações carbono–prata como origem principal do sinal observado. Esses resultados reforçam que a formação das cadeias lineares está intrinsecamente relacionada a contatos carbono–carbono estabelecidos durante o processo de

agregação sob regime colisional de baixa energia, consolidando o modelo proposto para a formação da nanoespuma.

A maior parte do trabalho desenvolvido nesta tese foi publicada no artigo de Lustosa et al. [49], contribuindo para o avanço da compreensão dos mecanismos de formação de hibridizações metastáveis em nanoestruturas de carbono produzidas por PLD.

5- Referências Bibliográficas.

1. Casari, C. S., Milani et al. (2016). Carbon-atom wires produced by nanosecond pulsed laser deposition in a background gas. Carbon 104, 190-195.
2. Fleischmann, M., Hendra, P. J., & McQuillan, A. J. (1974). Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. Chemical Physics Letters, 26(2), 163–166.
3. Li, X., Zhang, Y., Wang, H., et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy: a halfcentury historical perspective. Royal Society of Chemistry. 2025. 54. 1453.
4. Albrecht, M. G., & Creighton, J. A. (1977). Anomalously intense Raman spectra of pyridine on silver. Journal of the American Chemical Society, 99, 5215–5217.
5. Moskovits, M. (1985). Surface-enhanced spectroscopy. Reviews of Modern Physics, 57, 783–826.
6. Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Elsevier, Amsterdam, 2009.
7. Kneipp, K., et al. (1997). Single molecule detection using SERS. Physical Review Letters, 78, 1667–1670.
8. Nie, S., & Emory, S. R. (1997). Probing single molecules with SERS. Science, 275, 1102–1106.
9. Michaels, A. M., Nirmal, M., & Brus, L. E. (1999). Surface enhanced Raman spectroscopy of individual rhodamine 6G molecules. Journal of the American Chemical Society, 121(43), 9932–9939.
10. Vo-Dinh, T.; Hiromoto, M. Y.; Begun, G. M.; Moody, R. L. Surface-enhanced Raman spectrometry for trace organic analysis. Analytical Chemistry, Washington, v. 56, n. 13, p. 1667–1670, 1984.
11. Sharma, B.; Frontieira, R. R.; Henry, A.-I.; Ringenberg, M. R.; Van Duyne, R. P. SERS: Materials, applications, and the future. Materials Today, Amsterdam, v. 15, n. 1–2, p. 16–25, 2012.
12. Liu, B.; Zhou, P.; Liu, X.; Sun, X. Detection of pesticide residues using surface-enhanced Raman spectroscopy: A review. Food Chemistry, Amsterdam, v. 141, p. 3127–3134, 2013.
13. Xu, M.; Gao, Y.; Han, X.; Zhao, B. Detection of food contaminants using SERS-active

substrates: A review. TrAC Trends in Analytical Chemistry, Amsterdam, v. 105, p. 347–358, 2018.

14. Qian, X.; Peng, X.-H.; Ansari, D. O.; et al. In vivo tumor targeting and spectroscopic detection with surface-enhanced Raman nanoparticle tags. Nature Biotechnology, London, v. 26, p. 83–90, 2008.

15. Wang, Y.; Irudayaraj, J. Surface-enhanced Raman spectroscopy at single-molecule scale and its implications in biology. Philosophical Transactions of the Royal Society A, London, v. 371, 2013.

16. Jarvis, R. M.; Goodacre, R. Discrimination of bacteria using surface-enhanced Raman spectroscopy. Analytical Chemistry, Washington, v. 76, n. 1, p. 40–47, 2004.

17. Zavyalova, E.; et al. SERS-based detection of viral pathogens. Biosensors and Bioelectronics, Amsterdam, v. 117, p. 711–718, 2018.

18. Guerrini, L.; García-Ramos, J. V.; Domingo, C.; Sanchez Cortés, S. Detection of explosives by surface-enhanced Raman spectroscopy. Analytical Chemistry, Washington, v. 81, n. 22, p. 9539–9546, 2009.

19. Dasary, S. S. R.; Singh, A. K.; Senapati, D.; Yu, H.; Ray, P. C. Gold nanoparticle-based SERS for detection of cocaine. Journal of the American Chemical Society, Washington, v. 131, n. 38, p. 13806–13812, 2009.

20. Tianz, Z. Q.; Ren, B.; Wu, D. Y. Surface-enhanced Raman scattering: From noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures. Journal of Physical Chemistry B, Washington, v. 106, p. 9463–9483, 2002.

21. Schlucker, S. Surface-enhanced Raman spectroscopy: Concepts and chemical applications. Angewandte Chemie International Edition, Weinheim, v. 53, p. 4756–4795, 2014.

22. Ling, X.; Xie, L.; Fang, Y.; et al. Can graphene be used as a substrate for Raman enhancement? Nano Letters, Washington, v. 10, n. 2, p. 553–561, 2010.

23. Zhang, R.; Zhang Y.; Dong, Z. C.; et al. Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering. Nature, London, v. 498, p. 82–86, 2013.

24. SackmAnn, E. K.; Ali, O. A.; et al. The present and future role of microfluidics in biomedical research. Nature, London, v. 507, p. 181–189, 2014.

25. Yu, W.; White, I. M. Inkjet-printed paper-based SERS sensors for trace detection of heavy metals. Analytical Chemistry, Washington, v. 85, p. 825–830, 2013.

26. Li, J. F.; Huang, Y. F.; Ding, Y.; et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. Nature, London, v. 464, p. 392–395, 2010.

27. Camden, J. P.; Dohnaovâ, K.; et al. Probing the structure of single-molecule SERS hotspots. Journal of the American Chemical Society, Washington, v. 130, n. 38, p. 12616–12617, 2008

28. Cataldo, F. (2005). Polyynes: A New Class of Carbon Allotropes. Nova Science

29. Milani, A, et al (2017). Raman spectroscopy of carbon wires. Nanoscale, 9, 11954-11962.

30. Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Physical Review B, 61, 14095.

31. Pérez-Jiménez, I. (2020). Surface-enhanced Raman spectroscopy: benefits, trade-offs and future developments. Nature Reviews Chemistry, 11(8), 4563.

32. Zhong, L. B., et al. (2018). Interface self-assembly of Au/Ag nanocubes on a polyvinyl chloride template for surface-enhanced Raman spectroscopy. Environmental Science & Technology, 52(10), 5812–5819.

33. Zarei, A., & Shafiekhani, A. (2020). Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of Methyl Orange on Ag-DLC nanoparticles. Materials Chemistry and Physics, 242, 122559.

34. Capote, R., et al. (2022). Effect of low-pressure deposition on mechanical and tribological properties of a-C:H films. Surface and Coatings Technology, 445, 128716.

35. Kim, J., et al. (2019). Study of chemical enhancement mechanism in non-plasmonic SERS. Frontiers in Chemistry, 7, 582.

36. Hutter, T., & Fendler, J. H. (2004). Exploitation of localized surface plasmon resonance. Advanced Materials, 16(3), 1685–1706.

37. Willets, K. A., & Van Duyne, R. P. (2007). Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. Annual Review of Physical Chemistry, 58, 267–297.

38. Liang, H. W., et al. (2020). Carbon-based SERS biosensor: from substrate design to sensing. NPG Asia Materials, 13, 1–13.

39. Perevedentseva, E., et al. (2005). Surface-enhanced Raman spectroscopy of nanodiamond particles

on silver. Journal of Vacuum Science & Technology B, 23(5), 1980–1984.

40. Chen, Y., et al. (2020). Porous carbon nanowire array for SERS. Nature Communications, 11, 4772.

41. Zarei, A., & Shafiekhani, A. (2020). Materials Chemistry and Physics, 242, 122559.

42. Albrecht, M. G., & Creighton, J. A. (1977). Anomalously intense Raman spectra of pyridine on silver. Journal of the American Chemical Society, 99, 5215–5217.

43. Moskovits, M. (1985). Surface-enhanced spectroscopy. Reviews of Modern Physics, 57, 783–826.

44. Kneipp, K., et al. (1997). Single molecule detection using SERS. Physical Review Letters, 78, 1667–1670.

45. Nie, S., & Emory, S. R. (1997). Probing single molecules with SERS. Science, 275, 1102–1106.

46. Gurgan , N. Siddique , Y.X. Li , S Jang , G.A. Noh , S.H. Kim, - Carbon 238 (2025), 120214

47. Banhart, F. (1999). Irradiation effects in carbon nanostructures. Reports on Progress in Physics, 62, 1181–1221.

48. Enoki, T., & Ando, T. (2013). Physics and Chemistry of Graphene. Springer.

49. Giustino, F. (2014). Electron–phonon interactions from first principles. Reviews of Modern Physics, 89, 015003.

50. Chrisey, D. B., & Hubler, G. K. (1994). Pulsed Laser Deposition of Thin Films. Wiley.

51. Amoruso, S., et al. (2004). Diagnostics of nanostructured carbon films grown by PLD. Applied Surface Science, 226, 68–79.

52. Geohegan, D. B. (1995). Diagnostics and characteristics of laser-produced plumes. Thin Solid Films, 220, 138–145

53. Trava-Airoldi, V. J. DLC based substrate enabling single molecule detection by Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS). Diamond & Related Materials. 151 (2025) 111775.

54. N.A. Shepelin, z.p. Tehrani, N. Ohannessian, C.W. Schneider, w. Christof, D. Pergolesi, T. Lippert - "A practical guide to pulsed laser deposition"- Chem. Soc. Rev. 52 (2023), 2249

55. P. Larkin. “Infrared and Raman Spectroscopy – Principles and Spectreal Interpretation”. Elsevier (2010).

56. Nogueira, C.S.C. Das nanopartículas aos filmes finos produzidos na deposição de prata por laser pulsado. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física. UFF, Niterói, 2024.

57. J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy - "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis" - Springer (2018)

58. S. Jeevanandham, D. Kochhar, O. Agraqwal, S Pahari, C, Kar, T. Goswami, I. Sulania, M. Mukherjee – Nanoscale Advances. ¨(2024), 2390.

59. C.L.B. Lustosa, M. Evers, D.F. Franceschini, F.J. Litterst, Yutao Xing - "sp-ybridized carbon atoms formed by low-energy collisions in carbon nanofoams produced by pulsed laser deposition" - Materials Letters 314 (2022) 131886

60. D.B. Williams, C.B. Carter - "Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science" - Springer (2009)

61. Mayo, R.M. Electrostatic measurement of plasma plume characteristics in pulsed laser evaporated carbon. (1999) doi: 10.1063/1.371135

62. Veres, M et al. Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) investigation of amorphous carbon. Diamond and Ralated Materials (2004). 1412-1415.