

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

**PRODUÇÃO DE NOVOS MATERIAIS
CARBONÁCEOS POR ALTAS
PRESSÕES**

Antonio Emel López Villanueva

Dissertação realizada sob orientação do
Dr. Altair Sória Pereira e co-orientação
do Dr. João Alziro Herz da Jornada e
apresentada ao Instituto de Física da
UFRGS em preenchimento parcial dos
requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Física

Porto Alegre

Maio -2003

Agradecimentos

Ao ter concluído este trabalho quero primeiramente agradecer ao Instituto de Física da UFRGS, por ter me dado a oportunidade e o estímulo para me aperfeiçoar.

Agradeço em especial, o professor Dr. Altair Sória Pereira, que sempre disponibilizou seu tempo entre ocupações acadêmicas, de pesquisa e ainda pessoais, colocando toda vontade, interesse e preocupação em me orientar no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao professor João Alziro Herz da Jornada, por ter me acolhido desde o primeiro momento com a maior gentileza, e sob sua co-orientação me outorgado a possibilidade de me incorporar e trabalhar junto ao grupo do LAPMA. Também agradeço:

- Ao conjunto de integrantes do grupo de altas pressões e materiais avançados do IF, especialmente ao Marcelo Sasso por ter me guiado e ajudado em todos os processos experimentais.
- À professora Naira Maria Balzaretto pelas permanentes sugestões e grande apoio no desenvolvimento deste trabalho.
- Ao professor Marcos A. Z. Vasconcellos e ao Laboratório de Microsonda Eletrônica do Instituto de Geociências da UFRGS pelo uso da microsonda Raman excitada por laser de argônio

Dou meus parabéns a todos os integrantes do LAPMA por ter constituído um ambiente de trabalho muito profissional, agradável e estimulante.

Agradeço de coração a minha família inteira por todo o esforço compartilhado para me ajudar permanecer nesta linda terra.

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as condições de estabilidade e de eventuais transformações de fases em diferentes materiais carbonáceos processados em altas pressões e altas temperaturas. Além disso, foi explorada a possibilidade de produção de compactos de diamante policristalino sem o uso de fases metálicas como ligante. Diferentes materiais de partida (pó de diamante, açúcar, mistura de pó de diamante e açúcar -10 % em peso, e mistura de pó de diamante e negro de fumo - 10% em peso) foram processados a 7,7 GPa, durante 15 min a diferentes temperaturas (900°C, 1200°C, 1500°C e 1700°C), mas sempre na região de estabilidade termodinâmica do diamante. As amostras foram analisadas por espectroscopia Raman e difração de raios X. As amostras de diamante compactaram bem a altas temperaturas sem mostrar grafitação, mas mostraram indícios de formação de uma fase desordenada de C com hibridização sp^3 . Os compactos de negro de fumo e diamante são extremamente frágeis e foi identificada a formação de estruturas gráficas. A amostra de açúcar sofreu um grafitação acentuada a temperaturas elevadas, que levou a obtenção de grafite bem cristalizado. Os compactos obtidos com a mistura de açúcar e diamante são bastante homogêneos e possuem boa resistência mecânica. Para a amostra tratada a 1700°C, além de ser obtida uma fase diamante muito bem cristalizada, também são observados indícios de formação de uma fase desordenada de C com hibridização sp^3 . A origem do comportamento observado para as amostras com açúcar deve estar ligada à liberação de H_2O associada à pirólise da sacarose, o que parece acelerar significativamente a cinética de cristalização de fases do carbono. A possível fase desordenada, obtida para amostras com pó de diamante processadas em altas temperaturas, pode desempenhar um papel importante como fase ligante para produção de compactos de diamante policristalino.

Abstract

In this work we have studied the stability conditions, as also possible phase transitions, on several carbonaceous materials processed at high-pressure and high-temperature. Besides that we have exploited the possibility of production of polycrystalline diamond compacts without metallic binding phases. Samples of diamond powder, sugar, and mixtures of diamond powder and sugar (10 wt. %), and of diamond powder and black furnace (10 wt.%) have been processed at 7,7 GPa, during 15 min at different temperatures (900°C, 1200°C, 1500°C e 1700°C), always in the thermodynamic stability region of diamond. The samples have been analyzed by Raman spectroscopy and x-ray diffraction. The diamond powder is well compacted at high temperatures and there is no evidence of graphitization. However the Raman results point for the formation of a possible disordered phase of sp^3 -C. The compacts obtained from the mixture of diamond powder and black furnace are very fragile and contain graphitic structures. The sugar sample has suffered an extensive graphitization at high temperature, which produced well crystallized graphite. The mixture of diamond powder and sugar produced homogeneous compacts with fair mechanical strength. The sample processed at 1700°C contains a very well crystallized diamond phase, and possibly a disordered phase of sp^3 -C. The observed behavior for the samples containing sugar is probably related to the H_2O releasing associated to the pyrolysis of sucrose, which seems to increase the crystallization kinetics of the carbon phases. The possible disordered phase of sp^3 -C, obtained for the samples containing diamond powder, can play an important role as a non-metallic binding phase on the production of polycrystalline diamond compacts.

Sumário

1	Introdução	1
2	Materiais carbonáceos	5
2.1	O átomo de carbono	5
2.2	Formas alotrópicas do carbono	10
2.2.1	Diamante	11
2.2.2	Grafite	12
2.2.3	Fulerenos	13
2.3	Síntese de diamante	14
2.3.1	Síntese em alta pressão (HP) e alta Temperatura (HT)	14
2.3.2	Síntese por onda de choque	17
2.3.3	Síntese por CVD	18
2.4	Outras formas de carbono em fases de não equilíbrio	19
2.4.1	Negro de fumo (Furnace black)	19
2.4.2	Carbono vítreo (Glassy carbon)	20
2.4.3	Diamond-like carbon (DLC)	20
2.5	Diamante policristalino	21

3	Técnicas experimentais	25
3.1	Técnica de Alta Pressão	25
3.1.1	Fundamentos gerais	25
3.1.2	Sistema experimental utilizado	32
3.1.2.1	Câmaras toroidais	32
3.1.2.2	Conjuto gaxeta/célula de reação	33
3.1.2.3	Prensa hidráulica e sistema de aquecimento	37
3.1.2.4	Calibração de pressão e temperatura	38
3.2	Técnicas de análise	42
3.2.1	Espectroscopía Raman	42
3.2.2	Difração de raios X	44
4	Resultados e discussão	48
4.1	Resultados de espectroscopía Raman	48
4.1.1	Diamante	48
4.1.2	Diamante + Negro de fumo	54
4.1.3	Açúcar / Açúcar + Diamante	57
4.2	Resultados de difração de raios X	63
5	Conclusões	70
7	Referências	74

CAPÍTULO 1

Introdução

O carbono é um elemento que pode ser encontrado em diversas formas com propriedades extraordinariamente diferentes. Ele pode ser encontrado abundantemente na natureza como carvão de pedra ou grafite natural, e em escala reduzida como diamante. Além disso é obtido rapidamente da pirólise dos hidrocarbonetos e pode se depositar a partir da fase vapor pela quebra de gases ricos em hidrocarbono.

O grafite, o diamante e as fases líquida e vapor, são as formas reconhecidas como termodinamicamente estáveis do carbono em diferentes condições de pressão e temperatura. Devido as altas energias de ativação para as transições entre essas fases, e eventuais efeitos específicos associados às condições em que ocorre a transformação, uma ampla variedade de formas híbridas complexas podem ser geradas, constituindo formas metastáveis do carbono.

Atualmente, são reconhecidas três formas alotrópicas básicas de carbono: o diamante, o grafite e os fulerenos. Para estabelecer as ligações covalentes necessárias à formação dessas fases, o carbono elementar sofre hibridização de seus orbitais. O tipo de hibridização, em cada caso, permite entender as propriedades das diferentes formas alotrópicas e seus arranjos estruturais.

O diamante é a substância mais dura conhecida, sendo constituído por átomos de carbono com hibridização sp^3 . As fortes ligações C-C e a simetria da estrutura cristalina que é formada no diamante são a causa da sua dureza, que o faz um material estratégico para diversos setores industriais.

O grafite é formado por átomos de carbono com hibridização sp^2 , que formam lâminas de simetria hexagonal. A estrutura cristalina é formada pelo empilhamento dessas lâminas, que se ligam umas às outras por forças de Van der Waals. Termodinamicamente o grafite é mais estável que o diamante em condições normais de pressão e temperatura. Embora a diferença entre as energias livres das duas fases seja pequena, a barreira energética para a transição de uma para a outra é elevada ($\sim 2,9$ kJ/mol).

Os fulerenos formam-se a partir do fechamento do plano hexagonal do grafite sobre si mesmo, formando uma bola composta, em geral, por C_{20+2m} ($m = 0,1,2,3,\dots$) átomos de carbono, onde m indica o número de hexágonos. No diagrama de fases do carbono, a região de obtenção dos fulerenos acha-se na faixa de baixa pressão e alta temperatura, embora não seja definida na literatura nenhuma região onde essa fase seria a fase de equilíbrio termodinâmico. Uma forma condensada cristalina (fulerita) pode ser formada pela agregação das moléculas de fulereno via forças de Van der Waals.

Somadas a essas fases cristalinas, também são identificadas várias formas sólidas não cristalinas de carbono como o negro-de-fumo, o carbono vítreo e o carbono amorfo tipo DLC.

Além do interesse científico na compreensão das condições que podem levar à obtenção desse grande número de fases carbonáceas, elas também apresentam grande potencialidade de aplicação do ponto de vista tecnológico. De particular interesse é a utilização da dureza extremamente elevada da fase diamante, por exemplo, em abrasivos e ferramentas de corte, que faz desse material um insumo indispensável para a indústria metal-mecânica moderna.

Essa grande potencialidade motivou o desenvolvimento de tecnologias de síntese industrial de diamante, que foram primeiramente dominadas pelo grupo de pesquisa estabelecido pela General Electric na década de 1960. A grande dificuldade do desenvolvimento dessas técnicas reside no fato que, apesar do diamante ser a fase termodinamicamente estável em altas pressões, não é suficiente submeter grafite, ou carbono grafítico, a pressões elevadas para transformá-lo para a fase diamante. Barreiras cinéticas extremamente elevadas exigem que nas tecnologias de síntese mais difundidas sejam usados catalisadores/solventes metálicos, que permitem a obtenção da transição em condições de pressão e temperatura que, apesar de consideráveis dificuldades técnicas, podem ser produzidas mesmo em escala industrial.

Em muitas aplicações, o diamante não pode ser usado na forma de monocristais, em função de sua anisotropia frente a muitas das propriedades de interesse e, particularmente, de

sua relativa fragilidade mecânica, apesar da dureza elevada. Além disso, grandes monocristais sintéticos têm um custo de produção elevado.

Em função disso, foram desenvolvidos compactos de diamante policristalino (PCD's), que, mantendo, por exemplo, a dureza e a condutividade térmica elevadas típicas do diamante, são mais isotrópicos e menos frágeis mecanicamente. Os PCD's são formados por pó de diamante sinterizado na presença de um metal solvente/catalisador, que cria condições para uma ligação forte entre as partículas de diamante. Um dos principais problemas do uso dessa tecnologia é que o uso de aditivos metálicos introduz a presença de fases secundárias, que possuem propriedades significativamente distintas da fase diamante.

Dentro desse contexto, o presente trabalho propõe-se a fazer uma investigação sobre a composição de fases e propriedades de compostos produzidos em altas pressões e altas temperaturas a partir de diferentes fases carbonáceas de partida. O objetivo é duplo: investigar as condições de estabilidade e eventuais transformações de fase; e explorar rotas inovadoras de produção de PCD's sem o uso de fases metálicas.

Dentro do primeiro objetivo, existe um particular interesse no estudo da cinética de cristalização de fases carbonáceas em alta pressão. No que diz respeito à tecnologia de produção de PCD's, nos interessa a possibilidade de produzi-los com fases ligantes carbonáceas de alta dureza, bem como o desenvolvimento de rotas que permitam a alteração controlada das propriedades dos PCD's.

Especificamente, para cumprir esses objetivos, amostras de diferentes materiais de partida (pó de diamante, açúcar, mistura de pó de diamante e açúcar, e mistura de pó de diamante e negro de fumo) foram processadas a 7,7 GPa, durante 15 min a diferentes temperaturas, mas sempre na região de estabilidade termodinâmica do diamante. Para esse processamento, foram usadas câmaras de alta pressão do tipo toroidal e prensas hidráulicas de alta capacidade de carga disponíveis no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

As amostras de partida e processadas foram analisadas por espectroscopia Raman e difração de raios X. As medidas Raman foram realizadas em uma microsonda Raman construída no LAPMA e as medidas de difração foram feitas no difratômetro Siemens D500 do IF-UFRGS, usando uma montagem para medida de amostras pequenas desenvolvida pela equipe do LAPMA.

Para uma melhor contextualização e compreensão do problema de interesse, no Capítulo 2, a seguir, serão apresentados alguns conceitos gerais relacionados com o átomo de carbono e às características principais de suas formas alotrópicas e de não equilíbrio. Também serão discutidos os processos de síntese de diamante e de produção de compactos de diamante policristalino (PCD's).

No Capítulo 3 é feita uma descrição da técnica de alta pressão e das técnicas de análise que foram empregadas. O Capítulo 4 é reservado para a apresentação e análise do conjunto de resultados obtidos, enquanto o Capítulo 5 destina-se a mostrar as conclusões e perspectivas para a continuidade de trabalhos vinculados a esta linha de pesquisa.

CAPÍTULO 2

Materiais Carbonáceos

2.1 O átomo de Carbono

O átomo neutro de carbono tem seis prótons no núcleo e correspondentemente seis elétrons. Para o isótopo de carbono-12, o núcleo inclui ainda seis nêutrons. A configuração eletrônica é descrita como: $1s^2 2s^2 2p^2$. Esta configuração refere-se ao estado fundamental do átomo de carbono.

Em alguns átomos, os elétrons situados nos orbitais externos são os únicos disponíveis para a ligação com outros átomos. No caso do carbono esses elétrons de valência são aqueles do orbital 2p. Neste estado, o carbono seria divalente.

Apesar de não ser usual, o carbono divalente é encontrado em alguns meios orgânicos transitórios tais como os carbenes (por exemplo: metileno). No entanto, as diferentes formas alotrópicas do carbono e os componentes estáveis de carbono possuem átomos de carbono tetravalentes.

No estado fundamental, a ocupação dos orbitais do átomo de carbono pode ser representada na forma na figura 2-1.

Átomo de carbono em estado fundamental

1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
↑ ↓	↑ ↓	↓	↓	

Fig. 2.1. Representação esquemática da ocupação dos orbitais do átomo de carbono no estado fundamental.

Para ter a configuração eletrônica necessária à simetria do sítio cristalino que ocupa nas suas diferentes formas alotrópicas, o átomo de carbono deve se alterar até um estado com valência quatro em vez de dois. Estas alterações acontecem como resposta à formação de orbitais atômicos híbridos, nos quais o arranjo dos elétrons no nível L do átomo no estado fundamental é modificado.

No estado híbrido sp^3 , o átomo de carbono tem quatro orbitais $2sp^3$, formado pelos orbitais 2s e 2p do estado fundamental do átomo. Os elétrons de valência ocuparão, cada um, orbitais separados e com spins não acoplados.

A energia requerida para executar a hibridização sp^3 do átomo de carbono a partir do estado fundamental é 230 kJmol^{-1} [Pho93]. Essa hibridização é possível, só quando a energia requerida é mais que compensada pela diminuição da energia associada com a formação de ligações com outros átomos.

Um átomo hibridizado isolado não seria útil para a formação de um grupo de ligações com outros átomos de carbono. Ou seja, os orbitais híbridos (e realmente todos os orbitais) são formados apenas no processo de ligação com outros átomos e não representam a estrutura de um átomo de carbono livre, figura 2.2.

Os orbitais híbridos sp^3 ocorrem sempre em grupos de quatro orbitais equivalentes. Cada orbital híbrido sp^3 consiste de um lóbulo longo orientado em uma direção e um lóbulo menor orientado na direção oposta. Os eixos dos 4 orbitais híbridos são orientados segundo os vértices de um tetraedro regular, o que resulta em ângulos de aproximadamente $109^\circ 28'$ entre os mesmos.

A hibridização sp^3 , associada ao pequeno tamanho do átomo de carbono, permite uma superposição substancial entre orbitais e uma forte ligação quando um átomo interage com outro átomo de carbono, pois a concentração dos elétrons de ligação entre os núcleos minimiza a repulsão nuclear [Pho93].

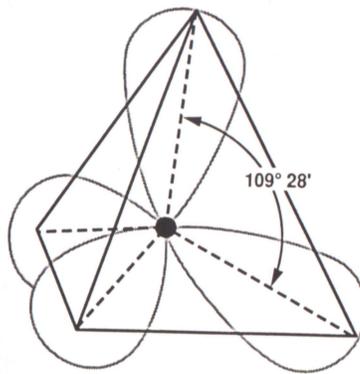


Fig. 2.2. Hibridização tetraédrica (orbitais sp^3).

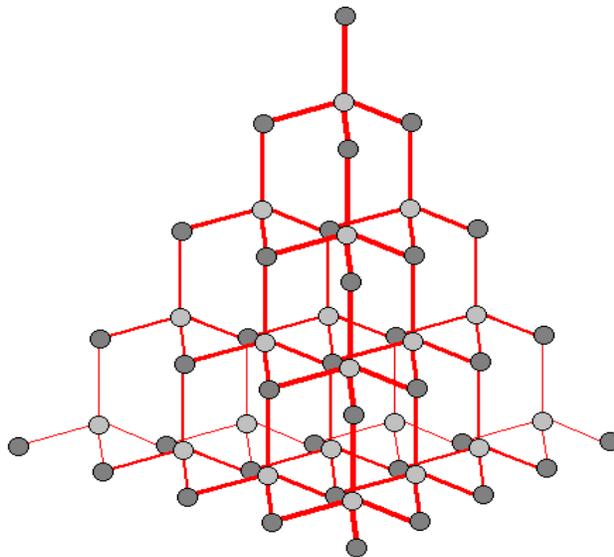


Fig.2.3 Representação tridimensional da ligação covalente sp^3 (estrutura do diamante).

Usualmente a ligação, que é altamente covalente, entre orbitais direcionais sp^3 é definida como uma ligação σ (sigma). No sólido que é formado, cada tetraedro, correspondente a um átomo de carbono hibridizado (Fig. 2.2.), combina-se com quatro outros átomos hibridizados para formar uma estrutura tridimensional e covalente. Essa é a estrutura cristalina da fase diamante (Fig. 2.3).

O mecanismo da hibridização sp^2 , que é a base de todas as estruturas gráficas e compostos aromáticos, é um tanto diferente daquele que acontece com a hibridização sp^3 . O arranjo dos elétrons do nível atômico L no estado fundamental é modificado pela combinação do orbital 2s com apenas dois dos orbitais 2p.

Isso resulta na formação de três orbitais híbridos sp^2 , permanecendo um orbital $2p$ não híbrido. Três dos quatro elétrons do nível L ocupam os três orbitais $2sp^2$ e o quarto elétron ocupa o orbital $2p$ (Fig. 2.4).

	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
Hibridização sp^2 ↓	↑ ↓	↑ ↓	↓	↓	
	1s ²	2sp ²	2sp ²	2sp ²	p _z
	↑ ↓	↓	↓	↓	elétron livre não localizado

Fig. 2.4. Hibridização sp^2 nos orbitais de carbono.

Da mesma forma que os orbitais sp^3 , os orbitais sp^2 são direcionais e chamados orbitais σ . Os três orbitais sp^2 idênticos estão em um mesmo plano e seu ângulo de orientação atinge um máximo de 120° entre um e outro (Fig. 2.5). A característica da configuração do orbital sp^2 , e o pequeno tamanho do átomo de carbono, permite uma superposição com os orbitais do mesmo tipo de átomos vizinhos, formando ligações σ fortes, altamente covalentes. O quarto orbital (ou seja aquele não híbrido: p) é orientado perpendicularmente ao plano dos três orbitais sp^2 e torna-se disponível para formar uma ligação auxiliar π (pi) com os outros átomos.

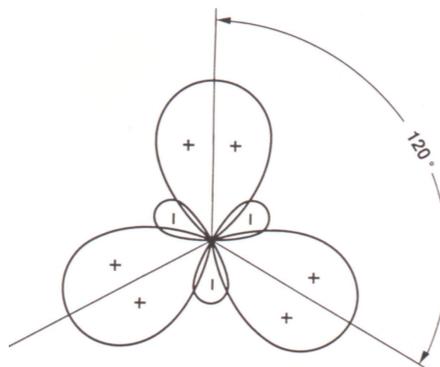


Fig. 2.5. Orbitais para um átomo de carbono com hibridização sp^2 .

Cada átomo de carbono com hibridização sp^2 combina-se com outros átomos da mesma hibridização para formar uma série de estruturas hexagonais, todas apresentando planos paralelos entre si como se mostra na figura 2.6.

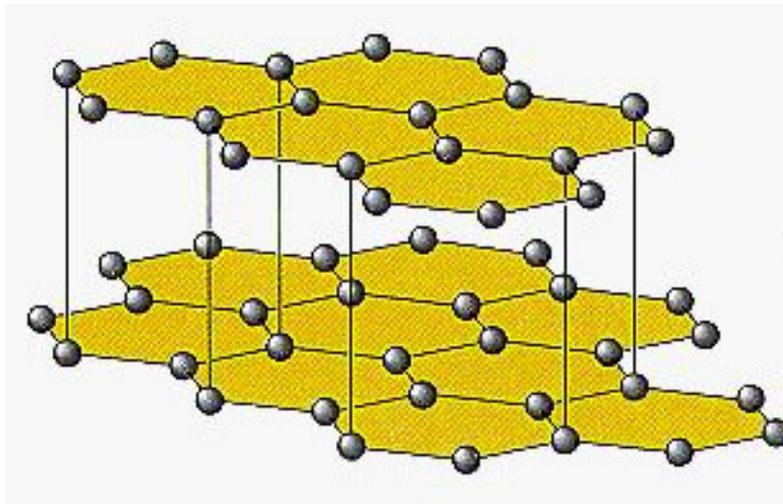


Fig. 2.6. Esquema tridimensional da estrutura do grafite.

Numa estrutura sp^2 como o grafite, os elétrons que ocupam o orbital não hibridizado são não localizados (Fig. 2.7), ou seja, podem se mover livremente de um lugar a outro, dentro de uma mesma camada plana, mas não vão se mover facilmente de uma camada para outra. Como resultado disso, as propriedades mecânicas e de transporte do grafite são altamente anisotrópicas.

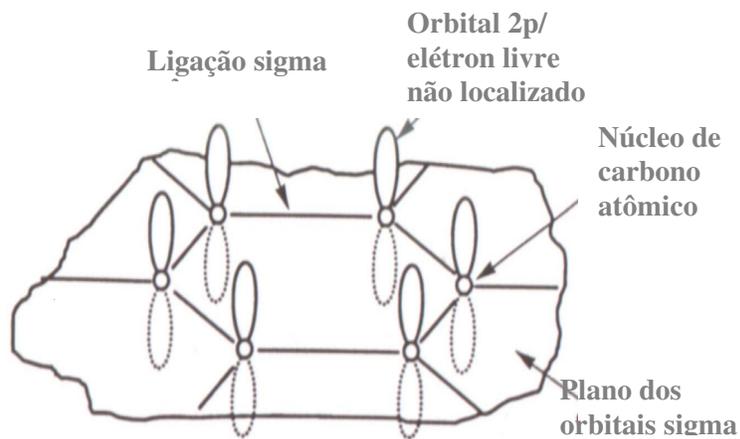


Fig. 2.7 Esquema da estrutura hibridizada sp^2 mostrando as ligações σ e os elétrons não localizados 2p (acima e abaixo do plano dos orbitais σ).

2.2 Formas alotrópicas do carbono

O carbono existe em várias fases, que são determinadas pelas condições de pressão e temperatura. O diamante, o grafite, e o Buckminsterfulereno são exemplos de fases sólidas do carbono. Em altas temperaturas, o carbono existe como líquido ou gás.

O grafite, o diamante e as fases líquida e vapor, constituem-se nas formas termodinamicamente estáveis do carbono. Devido às altas energias de ativação para as transformações entre essas fases e efeitos específicos associados às condições de reação, outras formas metastáveis podem ser geradas, o que determina uma ampla variedade de formas híbridas complexas do carbono. Na medida em que os átomos de carbono ficam estáveis numa configuração associada a uma determinada fase, uma grande quantidade de energia de ativação é necessária para produzir uma fase estável diferente. Ou seja, são necessárias temperaturas bastante altas para iniciar transformações espontâneas de uma fase sólida para outra.

Além das formas usualmente conhecidas do carbono, existem outras de natureza amorfa, como o carbono vítreo e o negro de fumo (fuligem), e possivelmente outras formas metastáveis sólidas denominadas Carbynes. Acredita-se que os carbynes são condensações sólidas de moléculas lineares de carbono, mas isto ainda está em controvérsia. Adicionalmente, existem as moléculas de carbono puro denominadas Fullerenos.

Devido à alta energia de ativação e coesão das variantes polimórficas do carbono, elas podem existir em forma metastável dentro de regiões de temperatura e pressão, onde a fase sólida termodinamicamente estável é outra. Por exemplo, o diamante sobrevive indefinidamente em condições onde o grafite é termodinamicamente a forma estável. Por outro lado, exceto em temperaturas altas, o grafite persiste, quando é submetido a altas pressões, em grande parte do campo de estabilidade do diamante. O mesmo acontece para os fullerenos e carbonos amorfos.

A capacidade de um elemento de combinar-se com outros átomos de mesma natureza para formar diferentes compostos alotrópicos não é uma peculiaridade do carbono. Outros elementos na quarta coluna da tabela periódica, como o silício, o germânio e o estanho também têm esta característica. No entanto, o carbono é único em número e variedade destas alotropias.

As propriedades das variedades alotrópicas do carbono podem variar amplamente. Por exemplo, o diamante é o material mais duro conhecido, enquanto o grafite pode ser um dos

mais macios, quando acontece um deslizamento paralelo a seus planos cristalográficos. O diamante é transparente ao espectro visível, no entanto, o grafite é opaco.

Também, o diamante é um isolante elétrico, enquanto o grafite é um condutor. Os fulerenos, por sua vez, têm propriedades distintas do grafite e do diamante, mas todos esses materiais são feitos com os mesmos átomos de carbono. A diferença é resultado dos diferentes arranjos da estrutura atômica em cada caso. Assim como as unidades do carbono formam estruturas polimórficas, estas podem se combinar com o hidrogênio e outros elementos para dar lugar a um grande número de compostos e isômeros (compostos com a mesma composição, mas com diferentes estruturas).

Existe uma variedade maior de compostos de hidrogênio e carbono e seus derivados, que de compostos de todos os outros elementos reunidos.

2.2.1 Diamante

O diamante é uma forma alotrópica do carbono, constituída por átomos com hibridização sp^3 , que possui uma rede cúbica de face centrada (FCC). Vista do plano (111), a estrutura é composta por camadas horizontais de átomos que apresentam um empilhamento do tipo ABCABC [Lfc96]. Com a mesma hibridização, existe uma variedade de diamante de simetria hexagonal (lonsdalita), com propriedades semelhantes às do diamante cúbico .

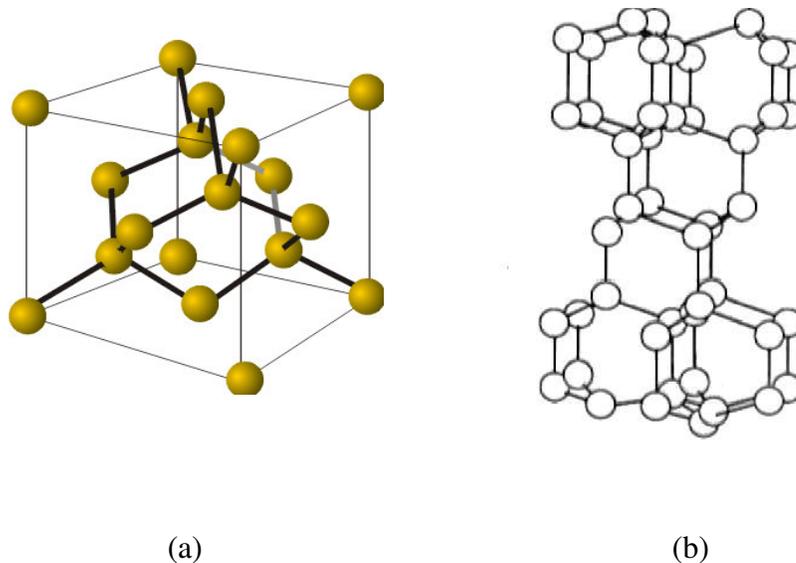


Fig. 2.8 Diamante com estrutura: a) Cúbica, b) Hexagonal.

O diamante é um excelente isolante elétrico com resistividade elétrica da ordem de $10^{16}\Omega.cm$ à temperatura ambiente. Do ponto de vista térmico, tem um alto ponto de fusão

(~3500°C) e é o melhor condutor de calor conhecido (condutividade térmica da ordem de $2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 300 K).

A dilatação térmica do diamante é muito baixa, sendo o coeficiente de dilatação linear de $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ [Fie92, Lfc96]. O conjunto dessas propriedades, bem como a valorização do diamante como uma pedra preciosa, são altamente relacionados com o grau de perfeição do cristal considerado e com a alta energia de ligação da estrutura do diamante.

2.2.2 Grafite

O Grafite é a forma alotrópica mais estável do carbono em condições normais de pressão e temperatura. Sua estrutura é formada por um empilhamento de camadas de átomos de carbono com hibridização sp^2 (ver figura 2.6).

As ligações químicas e, portanto, a distribuição dos átomos nessas camadas, conhecidas como planos basais, são governadas pelo tipo de hibridização dos átomos, que determina a formação de uma estrutura bidimensional composta de hexágonos regulares. Nesses planos hexagonais, três elétrons formam ligações sigma, enquanto o quarto elétron fica num orbital π , fracamente ligado e perpendicular aos planos. Enquanto as ligações entre átomos da mesma camada são altamente covalentes, a ligação química entre camadas sucessivas da estrutura do grafite é do tipo Van Der Waals.

A anisotropia extrema nas energias de ligação da estrutura cristalina do grafite resulta em propriedades altamente anisotrópicas. Devido a ligação fraca entre as camadas, os cristais de grafite são bastante susceptíveis à desordem nessa direção. Ao longo do plano basal um alto grau de ordem é preservado pela forte ligação entre os átomos (Fig. 2.7). O grafite é a forma termodinamicamente estável do carbono à temperatura e pressão ambiente. No entanto, a energia livre de Gibbs da fase diamante, a 298K e 1 atm, é apenas cerca de 0,03 eV/átomo mais alta que a do grafite. Esse valor é apenas um pouco maior que o valor correspondente ao produto kT . O fato do diamante existir à pressão e temperatura ambiente, longe de sua região de estabilidade termodinâmica, indica que a taxa da reação diamante-grafite nestas condições é essencialmente zero, devido à barreira cinética muito alta (3,545 eV/átomo) para esta transição (Fig. 2.9). A barreira de ativação é consequência das diferentes estruturas e tipos de ligações entre as duas formas alotrópicas do carbono.

A grafitação do diamante acontece em altas temperaturas, quando a agitação térmica é suficiente [Lfc96]. Se o grafite é sujeito a um incremento estável de pressão, enquanto a temperatura é mantida constante num nível apropriado, pode se transformar em diamante sob

condições químicas apropriadas. Esta mudança vai ser acompanhada de um decréscimo abrupto no volume.

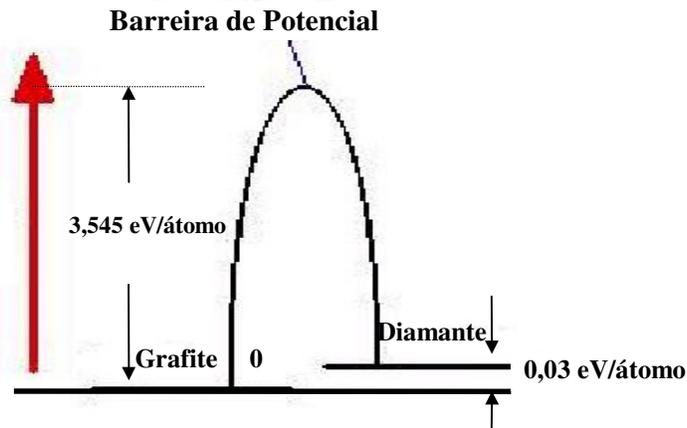


Fig. 2.9 Representação esquemática da barreira cinética existente entre o grafite e o diamante nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) [Lfc96].

2.2.3 Fullerenos

Os fullerenos formam-se a partir do fechamento do plano hexagonal do grafite sobre si mesmo, formando uma bola composta, em geral, por C_{20+2m} ($m = 0,1,2,3,\dots$) átomos de carbono, onde m indica o número de hexágonos.

A molécula C_{60} é a mais conhecida, mostrando uma estrutura geodésica contendo 12 pentágonos e 20 hexágonos, que permitem transformar o conjunto num esferóide (Fig. 2.10). O C_{20} é o menor dos fullerenos, contendo apenas 12 pentágonos, que formam um dodecaedro regular. No diagrama de fases do carbono, a região de obtenção dos fullerenos acha-se na faixa de baixa pressão e alta temperatura, embora não seja definida na literatura nenhuma região onde essa fase seria a fase de equilíbrio termodinâmico.

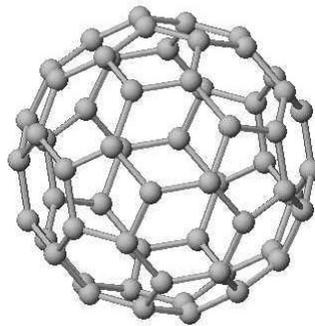


Fig. 2.10 Estrutura do fullereno C_{60}

Os fulerenos foram descobertos, no início dos anos 70, independentemente por dois grupos de cientistas: D. Bochvar e E. Galperin, em Moscou, e E. Osava [<http://www.csa.ru/fuleren/prog.html>], no Japão.

No ano de 1985, Smalley e Kroto [Pho93], mediante uma análise de espectroscopia de massas do vapor de carbono, observaram a presença de um grande número de *clusters* de átomos de carbono na faixa molecular de C₃₀ até C₁₀₀. Os *clusters* de fulerenos foram fabricados espontaneamente durante a condensação do vapor do carbono, quando o plasma aquecido foi resfriado rapidamente através de um fluxo de hélio.

A síntese prática dos fulerenos como sólidos agregados foi demonstrada por Kratschmer e Huffmsan [Pho93] no ano de 1990, pela simples evaporação de átomos de carbono a partir de eletrodos de grafite. Trabalhos teóricos e experimentais têm mostrado que sólidos baseados em fulerenos podem ser isolantes, condutores, semicondutores, ou até supercondutores, quando são dopados com outros átomos ou moléculas.

2.3 Síntese do diamante

As tentativas de síntese do diamante foram iniciadas a partir do conhecimento de sua natureza elementar, bem como de evidências geológicas que indicavam que o diamante natural seria formado em condições de alta pressão e alta temperatura, devido ao tipo de rocha ígnea onde era encontrado [Lfc96].

2.3.1 Síntese em alta pressão (HP) e alta temperatura (HT)

O diamante é usualmente sintetizado em alta pressão e alta temperatura, na sua região de estabilidade termodinâmica, com a ajuda dos chamados “solvente catalisadores” como os metais de transição [YKK+02].

Em todos os processos industriais de síntese desenvolvidos até hoje, o grafite é usado como fonte de carbono. Por outro lado, é considerado que muitos diamante naturais são cristalizados nos estratos superiores da estrutura geológica terrestre, onde a fonte de carbono não é grafite ou carbono elementar. Isso inclui, por exemplo, fluídos contendo carbono como CO₂ e CH₄, carbonatos metálicos como CaCO₃ ou matéria orgânica reduzida no fundo do mar como a celulose (C₆H₁₀O₅).

Na síntese do diamante usando carbonatos metálicos como fonte de carbono, acontecem dois processos de reação [YKK+02]. O primeiro processo é a decomposição

térmica dos carbonatos para um óxido metálico e CO_2 . O segundo processo é a redução de CO_2 para C [YKK+02].

O diagrama de fases e reação para o carbono, em função da temperatura e pressão (T,P) [BBW+96], é apresentado na figura 2.11, para uma ampla faixa de pressões. As regiões de equilíbrio das fases termodinamicamente estáveis são definidas por linhas contínuas, que limitam as regiões de estabilidade do grafite e do diamante e identificam as linhas de fusão do grafite e do diamante.

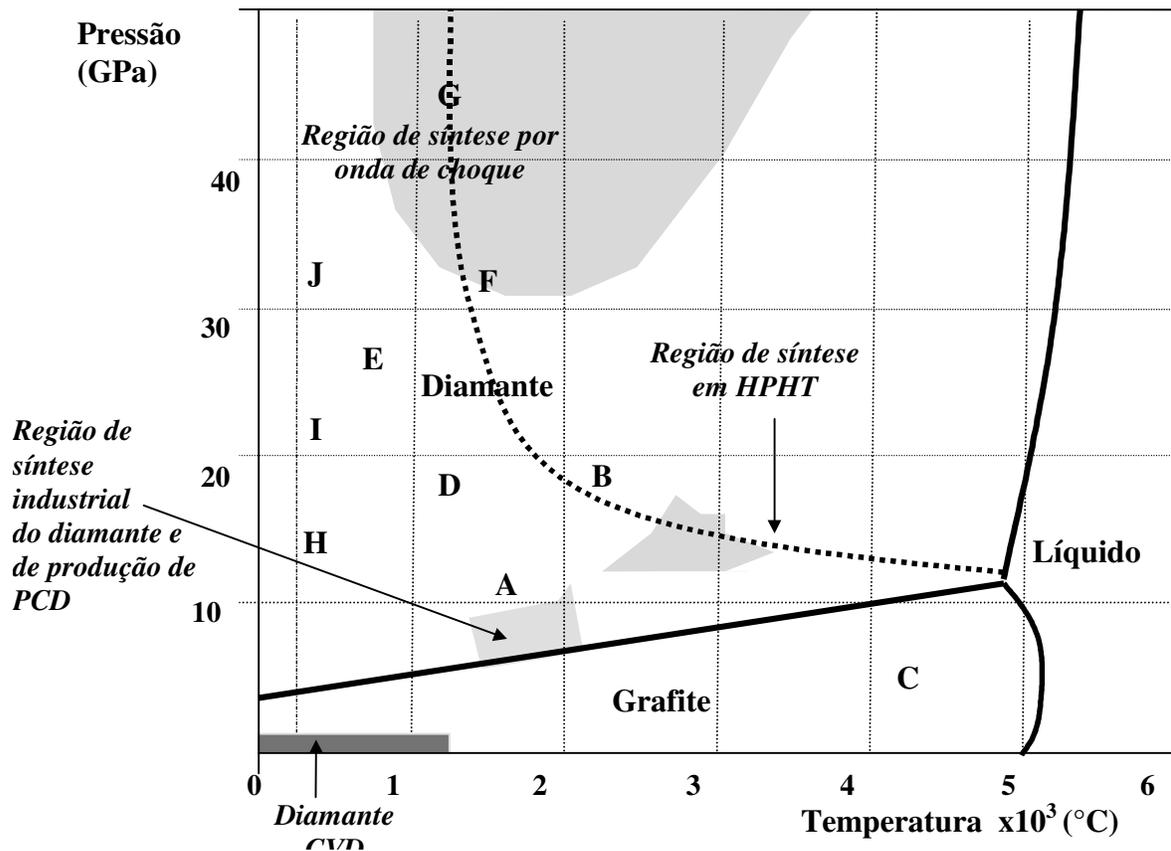


Fig. 2.11 Diagrama de fases do Carbono segundo Bundy [BBW+96] (regiões de síntese adaptadas de J. Geoph. Res. v. 85 (B12), 6930, 1980)

A região A no diagrama T,P, mostrado na figura 2.11, é a região utilizada para a síntese comercial em alta pressão de diamante a partir de grafite com o uso de catalisadores metálicos. Embora o processo comece com o grafite sólido e termine com o diamante sólido, esta não é uma transformação sólido-sólido, porque neste processo o carbono de origem gráfica dissolve-se num metal solvente-catalisador, antes de formar cristais precipitados de diamante. A energia de ativação é de aproximadamente 125 – 165 kJ/mol.

A região **B**, na linha **BFG**, é a fronteira acima da qual (região de pressões mais elevadas) é observada a transformação sólido-sólido bastante rápida (<1ms) e completa de grafite a diamante. Esta transformação sempre produz diamante de tipo cúbico. Experimentalmente, isto é feito pressurizando o grafite até acima de 12GPa e aquecendo a amostra através de um pulso de corrente elétrica ou de radiação laser.

A linha **C** define o limite a partir do qual (região de temperaturas mais elevadas) ocorre uma transformação rápida e completa de diamante a grafite. Esta é obtida experimentalmente pela compressão de cristais de diamante incrustados em uma barra de grafite, submetendo o conjunto a um rápido aquecimento pela aplicação de um pulso de corrente elétrica. Não ocorrerá a grafitização enquanto a temperatura crítica não for atingida, e, a partir deste valor, a grafitização é completa.

A região **D** demarca a região termodinâmica onde um monocristal hexagonal de grafite é transformado gradualmente em um cristal hexagonal de diamante. Esta transformação ocorre, quando o grafite é submetido a pressões cisalhantes acima de 12 GPa, com a componente principal da tensão paralela ao eixo cristalográfico “c”. Para que a fase de alta pressão seja retida nas condições ambiente, é necessário realizar um recozimento, a temperaturas de 800-2000K, sob alta pressão.

A região **E** marca os limites superiores das condições de processamento por ondas de choque (ver próxima seção), que convertem partículas de grafite do tipo hexagonal (contidas numa matriz de metal para ser possível o chamado “quenching” metálico) em diamante de tipo hexagonal.

A região **F** define os limites superiores para processamentos por ondas de choque, que convertem o grafite do tipo hexagonal (envolto em uma matriz metálica), em diamante do tipo cúbico.

A linha tracejada **BFG** marca o limiar dos valores de pressão e temperatura, aplicados em ciclos rápidos, a partir dos quais ocorre a conversão de qualquer tipo de grafite, ou de diamante hexagonal, para diamante cúbico. Evidências experimentais indicam que a linha **BFG** corresponde à energia de ativação limite para uma transformação rápida do grafite comprimido, ou do diamante hexagonal, para a fase diamante cúbico.

Quando um monocristal de grafite hexagonal simples é comprimido, segundo sua direção cristalina “c”, ao longo do caminho **HIJ** representado na figura I-16, este mantém sua estrutura de grafite comprimido, até a região de pressão **HI**, onde perde algumas de suas propriedades ópticas como refletividade, condutividade e opacidade.

Para pressões que vão desde **I** (aproximadamente 23GPa), até **J** ou mais, seu espectro Raman é semelhante ao do carbono amorfo. Se a amostra é aquecida de **J** até **G**, ela rapidamente se transforma em diamante cúbico.

Teoricamente, um cristal perfeito de grafite à temperatura de 0 K poderia ser comprimido à pressão de 80 GPa antes de se transformar espontaneamente em diamante.

2.3.2 Síntese por onda de choque

A alta pressão originada por ondas de choque pode produzir uma transformação direta e imediata de grafite para diamante. Em um dos tipos de arranjo usados para realizar essa transformação [Pho93], uma mistura de grafite e ferro nodular é posta dentro de um buraco de 25 cm de diâmetro num bloco de chumbo. Uma chapa de metal, uniformemente coberta com TNT pelo lado externo é colocada na frente do buraco. O TNT é detonado e a chapa impacta sobre o buraco a uma velocidade de pico de aproximadamente 5 km/s. A pressão de pico, estimada em ~30 GPa, e a temperatura, de aproximadamente 1000 K, são mantidas durante alguns microsegundos. A formação de diamante é assistida pela presença do solvente catalizador de ferro. Os cristais de diamante são então separados por digestão dos resíduos em um ácido seletivo, seguida de sedimentação [Pho93].

Com esta técnica, são produzidos pequenas partículas de diamantes policristalinos, que possuem algumas aplicações específicas, como componentes para polimento.

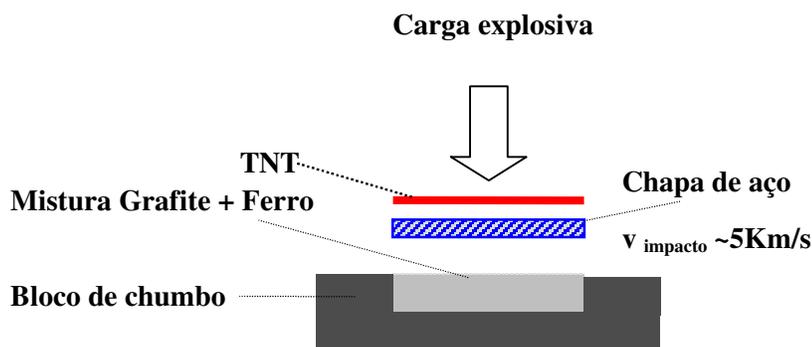


Fig. 2.12 Esquema do processamento de diamante por onda de choque.

2.3.3 Síntese por CVD

A idéia de que o diamante poderia ser sintetizado em baixa pressão foi sugerida por cientistas russos perto do ano de 1950. A síntese por CVD (Chemical Vapor Deposition) é uma técnica que consiste em crescer um filme sobre um substrato em condições de baixa pressão.

Em termos gerais, as técnicas do tipo CVD envolvem a formação, a partir de um gás reativo ativado termicamente, de um material que posteriormente condensa numa superfície controlada (ou substrato). No caso específico da síntese de diamante, a técnica de CVD usa uma fonte gasosa como fonte de carbono conjuntamente com outra fonte de gás reagente, as quais, quando são convenientemente combinadas, dão lugar ao crescimento de uma camada policristalina de diamante sobre uma superfície apropriada. Em contraste com os processos de alta pressão e alta temperatura, normalmente otimizados para a síntese de cristais, a técnica de CVD é desenvolvida, em geral, para o crescimento de filmes de uns poucos centímetros quadrados. Em outros aspectos, o diamante CVD tem propriedades físicas e químicas semelhantes ao diamante natural e ao diamante sintético fabricado em alta pressão e alta temperatura. O diamante CVD é constituído essencialmente por carbono puro, sem fase ligante. O filme é formado pela aglomeração de microcristalitos de diamante, o que dá lugar à sua característica policristalina granular, com mais de um hábito de crescimento, mas podendo apresentar um importante grau de orientação ou textura. Os filmes produzidos por CVD tem grande interesse tecnológico, pois são quimicamente inertes, têm uma excelente condutividade térmica e excelente resistência à abrasão.

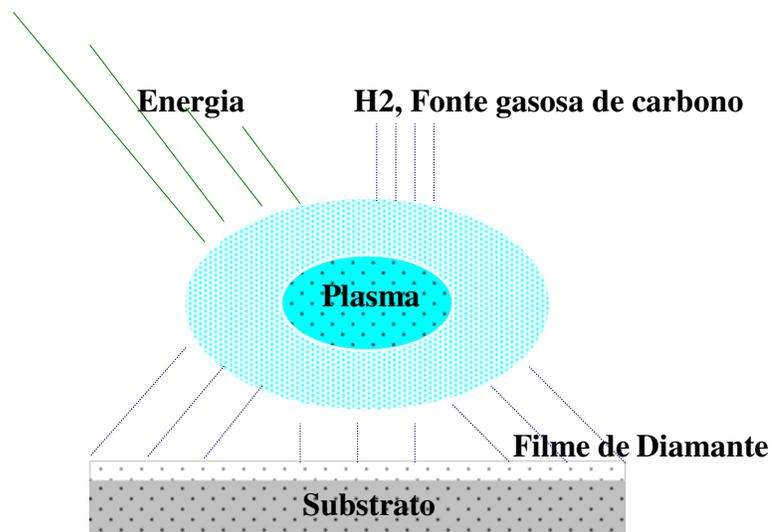


Fig. 2.13. Esquema do Síntese por CVD.

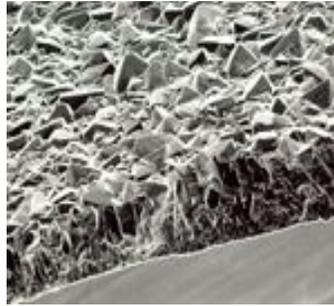


Fig. 2.14 Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de um filme de diamante CVD com 150 μ m de espessura.

2.4 Outras formas de carbono em fases de não equilíbrio

2.4.1 Negro de Fumo (Furnace Black)

O negro de fumo é um material particulado muito fino, que consiste praticamente de carbono puro, como o grafite e os fulerenos. No entanto, comparado com o grafite e os fulerenos, sua organização estrutural é bastante inferior. O negro de fumo é constituído por partículas de forma quase esférica (com diâmetros da ordem de alguns nanômetros), que formam aglomerados tridimensionais de forma complicada e grande área superficial. A estrutura das partículas individuais é caracterizada por zonas grafitizadas e por regiões intermediárias amorfas [SV99].

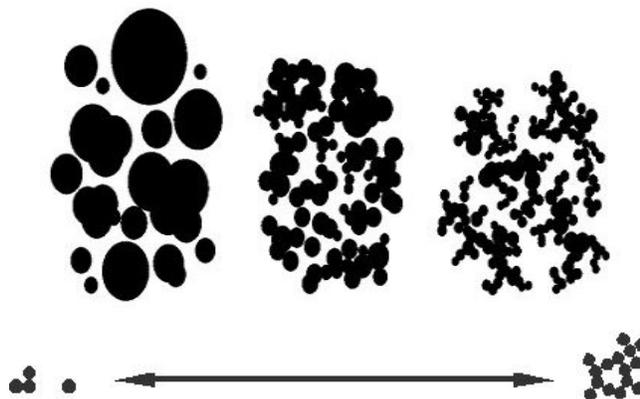


Fig. 2.15 Estrutura do negro de fumo.

2.4.2 Carbono Vítreo (Glassy Carbon)

O carbono vítreo é uma forma não cristalina do carbono, com características intermediárias entre o grafite e o diamante tanto no seu arranjo estrutural como em suas propriedades. Conseqüentemente, alguns trabalhos sugeriram que, nesse material, existe uma mistura de ligações trigonais e tetraedrais entre os átomos de carbono. Ao ser aquecido, quando submetido a pressões estáticas maiores que 9 GPa, o carbono vítreo é convertido em diamante. Por outro lado, a compressão dinâmica do carbono vítreo permite obter diamante e lonsdalita (a forma hexagonal de diamante) [OIH+90].

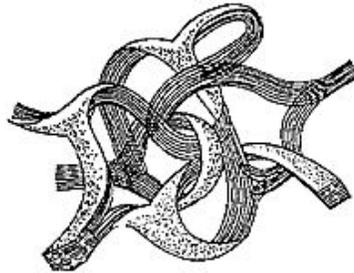


Fig. 2.16 Estrutura do carbono vítreo (Glassy carbon)

2.4.3 Diamond-like carbon (DLC)

Diferentemente do vidro, o DLC é composto de pequenos cristais (cristalitos) os quais tem uma configuração atômica local que pode ser tetraédrica (sp^3) ou planar (sp^2). O DLC não tem uma ordem de alcance significativa, mas forma uma rede estável, similar àquelas dos vidros de carbono. Como resultado, o DLC é geralmente considerado amorfo.

As propriedades físicas e químicas do DLC estão relacionadas com os tipos de ligações químicas e a microestrutura. A partir dos mesmos, o DLC pode ser dividido em dois tipos: O DLC amorfo e o DLC hidrogenado.

A estrutura exata do DLC amorfo (a-C) é incerta. Uma considerável quantidade de regiões possui coordenação sp^3 na forma de diamante mono ou policristalino em pequenos clusters (5–10nm) espalhados entre regiões amorfas. São poucas as regiões com carbono sp^2 como é evidenciado na falta de plasmon de absorção π mostrado por espectroscopia de Perda de Energia Eletrônica (EELS). O teor de hidrogênio atômico contido em DLC's amorfos é menor que 1 % e uma pequena quantidade de argônio pode ficar aprisionada na rede [Pho93].

O DLC hidrogenado a-C:H (ou H-DLC) é também considerado amorfo. A diferença do mesmo para o a-C é que contém uma quantidade variável e apreciável de hidrogênio (pouco acima de 10% atômico). Sua estrutura é essencialmente amorfa com clusters isolados, predominantemente com hibridização sp^2 (tipo grafite), mas alguns apresentam hibridização sp^3 (tipo diamante) [Pho93]. O hidrogênio joga um importante papel na determinação da configuração das ligações químicas, ajudando a formação de ligações do tipo sp^3 , provavelmente de maneira similar ao que ocorre na formação do diamante CVD (Figura 2.17).

A localização exata dos átomos do hidrogênio não é ainda definida, mas sendo o hidrogênio monovalente, ele pode servir só como átomo terminal da rede de carbono. A relação entre o conteúdo de átomos sp^3 e sp^2 varia consideravelmente em função do conteúdo do hidrogênio. Existe também alguma evidência para a presença de carbono sp , o que determinaria a formação de ligações triplas entre vizinhos.

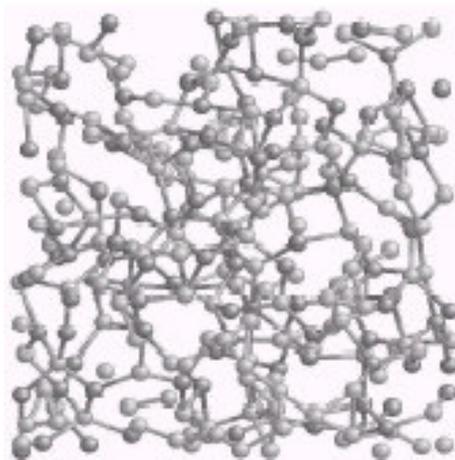


Fig. 2.17 Modelo estrutural do DLC.

2.5 Diamante policristalino

O diamante Policristalino (PCD) é um diamante sintético que é produzido pela sinterização de partículas de diamante, normalmente com o uso de uma fase ligante metálica. Este material é quase tão resistente e duro como o diamante monocristalino e tem, ao menos, duas vantagens consideráveis.

Apesar da sua dureza, o monocristal de diamante fratura-se relativamente fácil ao longo de certos planos de clivagem. No PCD, os cristalitos são orientados em direções aleatórias e a propagação de uma trinca tende a ser atenuada, quando ela passa de um cristalito a outro.

A segunda vantagem do PCD é que pode ser produzido em blocos relativamente grandes, pois o processo de sinterização evita os problemas envolvidos no crescimento de grandes monocristais. As limitações na fabricação do PCD, são estabelecidas pelas dimensões das câmaras de reação necessárias para a sinterização sob alta pressão. Os princípios dos processos usados são descritos por Wentorf, De vires e Bundy (1980) [WW94].

Como em todos os processos de sinterização, o calor e a pressão devem ser aplicados até que as partículas liguem-se uma na outra. Para os materiais mais puros está determinado que a sinterização acontece rapidamente a uma temperatura de, aproximadamente, 70% da temperatura absoluta de fusão.

Como o diamante tem uma temperatura de fusão de aproximadamente 3300K, os cristalitos devem ser expostos a temperaturas em torno de 2300 K e a pressão de 7 GPa, para manter a estabilidade do diamante. Mesmo assim, se pó de diamante puro for submetido nessas condições de processamento, as pressões máximas irão acontecer apenas nos pontos de contato das partículas e não nos vazios entre elas. Conseqüentemente, devido às altas temperaturas envolvidas, o diamante adjacente aos vazios vai se transformar em grafite, e deste modo uma sinterização pelo simples aquecimento e aplicação de pressão não pode ser normalmente usada com sucesso para o diamante.[WW94].

Quando é usado pó de diamante puro para fazer uma peça sinterizada, muitos poros são formados, com a aparente mudança na densidade. Um produto sinterizado duro pode ser feito se esses espaços contiveram um material como segunda fase. Isto é feito misturando, por exemplo, pó de diamante com outros pós duros como carboneto de boro ou carboneto de silício, antes de ser realizada a sinterização. Além disto, compostos resultantes da reação entre o pó misturado e o diamante vão favorecer a dureza do material composto[Hht70].

Quando é usado cobalto como segunda fase, este funde-se e infiltra-se dentro dos vazios e mantém pressão nas superfícies de diamante prevendo a grafitização durante o processo de sinterização [WW94]. Embora os interstícios entre os cristalitos no PCD sejam geralmente cobertos com cobalto metálico, a dureza do material não depende primariamente deste metal que atua como ligante. A dureza de um PCD de alta qualidade depende da natureza das ligações diamante-diamante produzida pelos cristalitos, que crescem ao redor das áreas de contato. As altas pressões e temperaturas usadas na sinterização do PCD, causam considerável deformação plástica nos grãos de diamante.

Segundo a literatura, diversas pesquisas identificaram altas concentrações de discordâncias, deslizamentos nas fronteiras dos grãos e ramificações dessas discordâncias particularmente nos pontos de contato entre grãos.

Para avaliar o grau de ligação dos grãos costuma-se fazer um “leaching” da fase ligante usando um solvente adequado, tal como água régia, para, posteriormente realizar-se uma análise microestrutural adequada.

Os valores específicos das propriedades de um PCD são dependentes de parâmetros como tamanho de grão e tipo e concentração de fase ligante.

Tabela 2-1. Comparação entre algumas propriedades do PCD com base de cobalto e do diamante monocristalino [WW94]..

Propriedade	PCD	Diamante
Densidade (Kg/m ³)	4100	3520
Módulo de Young (GPa)	800	1000
Velocidade Longitudinal do Som (m/s)	16000	17500
Tensão de Compressão (GPa)	7,4	9
Tensão Transversal de Ruptura (GPa)	1,2	-
Resistência à Fratura (MPa m ^{1/2})	9	3,4
Dureza Knoop (GPa)	50	50-100
Condutividade Térmica (W/mK)	500	1000
Expansão Térmica (1/ 10 ⁶ K)	4,0	2,5 - 5,4

Como ilustração, na tabela 2-1 é feita uma comparação entre os valores típicos de diferentes propriedades para PCD e diamante monocristalino. Em termos de aplicação, o PCD apresenta a limitação, assim como o diamante monocristalino, de sofrer uma grande deterioração, se for usado na usinagem de materiais que tem propriedades de solvente/catalisador para a transformação grafite/diamante. Além disso, o PCD pode se deteriorar significativamente acima dos 800°C. A quantificação do dano depende do tempo de exposição à temperatura.

Para minimizar as dificuldades referidas acima, foram desenvolvidas duas variantes para o PCD com matriz de cobalto. A primeira consiste em fazer a remoção adequada do cobalto deixando só uma matriz de diamante. A outra, está orientada no uso de silício como segunda fase para substituir ao cobalto. Durante a sinterização, o silício reage com o diamante e forma carboneto de silício. Este carboneto atua como elemento ligante e não favorece a grafitização [WW94].

CAPÍTULO 3

Técnicas Experimentais

3.1 Técnica de alta pressão

3.1.1 Fundamentos gerais

A capacidade para processar amostras de grande volume a pressões maiores que 5 GPa é uma parte importante da tecnologia das altas pressões. Muitas experiências em Física, Geociências e Ciência dos Materiais precisam da combinação das condições de alta pressão e grande volume [Emi96].

De particular importância do ponto de vista econômico é a existência de uma poderosa indústria a nível mundial de síntese de materiais superduros (diamante e nitreto de boro cúbico), cuja tecnologia é baseada em processamentos dos materiais de partida (grafite ou nitreto de boro hexagonal) em altas pressões e altas temperaturas.

A maneira usual, de submeter uma substância simultaneamente a alta pressão estática e alta temperatura, é confiná-la numa câmara construída com um material de alta resistência mecânica. A pressão, usualmente, é transmitida por um meio que deve ter as seguintes propriedades:

- transmitir a pressão o mais hidrostaticamente possível (para tanto deve ter resistência ao cisalhamento zero ou muito baixa);
- ter baixa compressibilidade;

- possuir alta estabilidade térmica e condutividade térmica adequada (dependendo da configuração de processamento pode ser desejada condutividade térmica baixa ou alta),
- ter condutividade elétrica baixa ou ser isolante (no caso de pretender-se fazer medições elétricas),
- não sofrer transformação de fase com o aumento de pressão e temperatura,
- ser quimicamente inerte ,
- ser facilmente manipulável .

Segundo as condições requeridas, podem ser necessárias outras características como, por exemplo, transparência aos raios X, para medidas de difração *in situ* sob altas pressões. Em geral, é impossível encontrar-se um meio onde as exigências acima descritas sejam cumpridas de maneira simultânea. Como consequência, nenhum material é um transmissor ideal de pressão. Na prática, são usados sólidos macios como a pirofilite, o talco e o nitreto de boro hexagonal (h-BN) como materiais transmissores de pressão em condições de trabalho que envolvam altas pressões e altas temperaturas. São usualmente empregados sólidos, porque a grande maioria dos líquidos sofre solidificação na faixa de pressão de interesse.

A maneira convencional de produzir a força necessária à geração de altas pressões é a utilização de prensas hidráulicas. Existem vários tipos de câmaras de alta pressão. O sistema mais simples de aplicar alta pressão a uma amostra, se for necessário rodeada de um meio de transmissão adequado para criar condições de maior hidrostaticidade, é o pistão-cilindro.

Na figura 3.1 estão representadas as geometrias tipo pistão-cilindro que usam um cilindro com uma extremidade fechada ou um cilindro com as duas extremidades abertas. Apesar da aparente similaridade e da maior facilidade de operação que a geometria com uma extremidade fechada teria, essa configuração tem uma séria limitação sobre a pressão máxima de trabalho, associada à concentração de tensões em torno do ângulo existente entre as bordas e o fundo do cilindro. Isso faz com que, quando um cilindro deste tipo se rompe, a trinca inicial aparece quase sempre nesta região, após uma deformação plástica inicial. A dificuldade descrita pode ser evitada usando-se um sistema de cilindro aberto em ambos os extremos, o que, no caso de ser utilizado um cilindro espesso de aço, permitiria atingir pressões máximas de ~1 GPa.

Para atingir pressões maiores com os materiais de construção mecânica correntemente disponíveis, se faz necessário introduzir alterações importantes na concepção estrutural do sistema pistão-cilindro convencional.

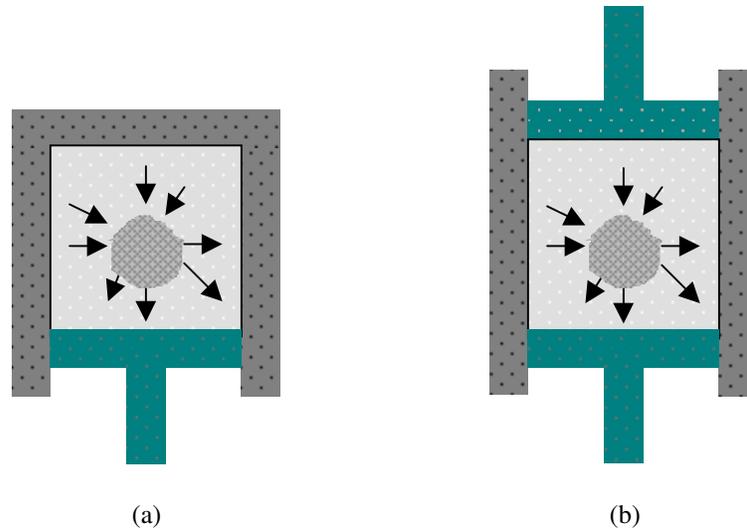


Fig. 3.1 Sistema pistão-cilindro com (a) uma extremidade fechada e com (b) duas extremidades abertas.

Além do uso de metal duro nas partes críticas das câmaras, se faz necessário o cintamento destes componentes com anéis de aço, mantendo-os trabalhando num regime de compressão. Isso permite a obtenção de pressões máximas da ordem de 5 GPa. Pressões maiores são limitadas pelo rompimento do pistão, que, nas configurações usuais, não é suportado lateralmente fora do cilindro.

Apesar de configurações, de operação bastante complexa, poderem ser implementadas para permitir esse suporte lateral (o que permite a geração de pressões da ordem de 8 GPa), normalmente para produção de pressões acima de 4 GPa são usadas câmaras do tipo bigornas. Nessas câmaras, a produção de altas pressões baseia-se na diminuição do volume, onde está confinada a amostra, pela aproximação de bigornas cujas faces estão colocadas em oposição.

Nesse tipo de configuração, utiliza-se extensivamente a deformação plástica de certos materiais cerâmicos ou metálicos, que têm uma função original de selo mecânico (gaxetas), com o intuito de minimizar os gradientes de pressão nas peças mais solicitadas [KCJ94].

O primeiro dispositivo desse tipo, conhecido pelo nome de Bigornas de Bridgman, foi desenvolvido por P.W. Bridgman [Bfp88], e constitui-se essencialmente de duas bigornas opostas com forma de cone truncado (figura 3.2).

A amostra a ser pressionada é confinada no interior de um disco cerâmico ou metálico, designado pelo nome genérico de gaxeta, que é deformado durante a compressão.

O funcionamento das Bigornas de Bridgman, baseia-se no princípio de “suporte massivo” [Hht63]. Segundo este princípio, uma área pequena pode ser submetida a uma

tensão maior que o limite de resistência mecânica usual do material, se houver um suporte grande de material atrás de si. Esse limite depende fortemente, no caso das bigornas, do ângulo cônico usado, podendo ser da ordem de 4 vezes o limite de resistência usual do material, para ângulos em torno de 5° . Usando esse tipo de geometria e construindo bigornas em metal-duro, pré-comprimidas pelo cintamento com anéis de aço, podem ser geradas pressões da ordem de 20 GPa.

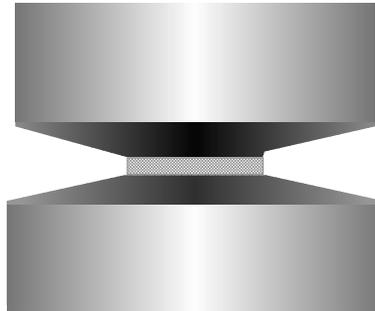


Fig. 3.2 Bigornas de Bridgman.

Além do suporte massivo e da compressão produzida pelos anéis de cintamento, um fator de grande importância para produção de pressões tão elevadas é a sustentação lateral adicional fornecida às bigornas pelo material da gaxeta ao ser deformada.

Na verdade, nesse tipo de configuração, a gaxeta é um elemento chave, que além das funções de selo mecânico e suporte, já referidas, atua como limitador da espessura e, portanto, do volume, do material a ser comprimido. Isso será determinado pelo coeficiente de atrito interno do material da gaxeta e pelo atrito entre a gaxeta e as bigornas.

O pequeno volume de processamento, associado ao baixo nível de hidrostaticidade a que é submetida a amostra, são as principais limitações para a utilização das bigornas de Bridgman. Com o objetivo de corrigir esses problemas é que foram desenvolvidas algumas das principais câmaras de alta pressão de uso generalizado atualmente.

As câmaras do tipo Girdle têm dois cones truncados dispostos uniaxialmente, de modo semelhante à configuração das bigornas de Bridgman. A alteração fundamental é a inclusão de um elemento central em forma de anel com aberturas cônicas, que possuem o mesmo ângulo dos pistões. O suporte dos pistões é obtido pelo suporte massivo, devido a sua forma cônica, mas também pelas forças de reação entre as superfícies inclinadas laterais, ativas do ponto de vista da compressão. A compressão das amostras é obtida pela distorção elástica do

furo no anel devido à carga nos pistões. Se a diminuição no volume, devida ao avanço dos pistões, é maior que o aumento devido à expansão do furo, então há uma compressão resultante do volume central.

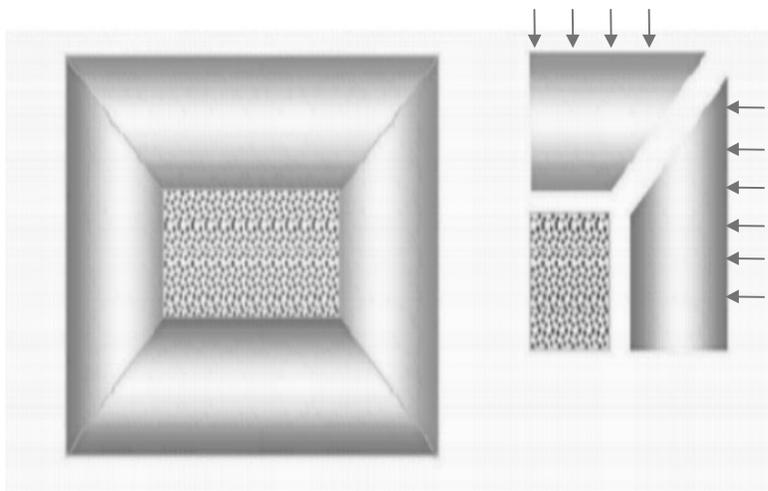


Fig.3.3 Representação esquemática do princípio de operação de uma câmara Girdle [Bcc69].

As câmaras Belt foram bastante usadas na indústria na fabricação de c-BN (Nitreto de Boro cúbico) e diamante após seu invento pelo General Electric High Pressure Group Research, no ano de 1954. Esta câmara permite processamentos em torno de 10 GPa e 2000°C numa célula de volume maior que 10cm³ [Bfp77, Bfp88].

A característica principal do sistema Belt é a existência de um anel de cintamento colocado na região entre os dois pistões, que permite a obtenção de um volume considerável de processamento em altas pressões. A gaxeta, feita de um material cerâmico, geralmente pirofilite, é usinada ou compactada a partir de pós, de maneira a ajustar-se entre os pistões e a parede do orifício do anel de cintamento, que possuem um perfil curvo (Fig. 3.4) [KCJ94].

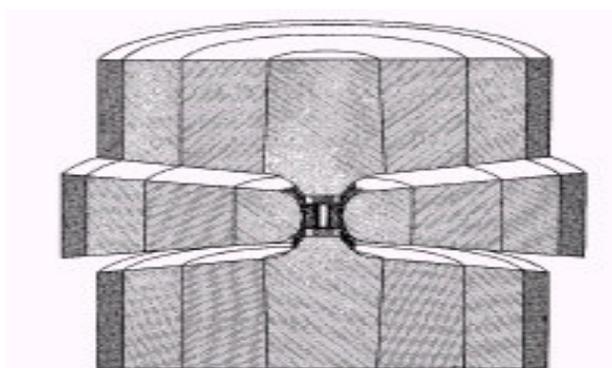


Fig. 3.4 Corte esquemático da Câmara Belt

Uma câmara de grande importância para estudos de ciência básica é a Câmara de Bigornas de Diamante (Diamond Anvil Cell-DAC) (fig. 3-5). Ela utiliza bigornas feitas em diamante e permite atingir pressões acima de 400 GPa. Neste tipo de bigorna, a alta pressão é gerada pela aplicação de uma pequena força sobre uma área pequena. O diamante é usado nos pistões devido a sua alta resistência mecânica à compressão e dureza, o que faz com que dificilmente se deforme pelo efeito das pressões muito altas na câmara de pressão. Além disso, o diamante é transparente a muitas radiações, incluindo radiação eletromagnética na faixa do visível e de raios X de alta energia, o que permite o uso de diversas técnicas de análise “in situ”. Apesar de ser o dispositivo que permite gerar as mais altas pressões estáticas que podem ser obtidas em laboratório, a DAC só permite o processamento de amostras extremamente pequenas ($\sim 10^{-12} \text{ m}^3$) [Emi96].

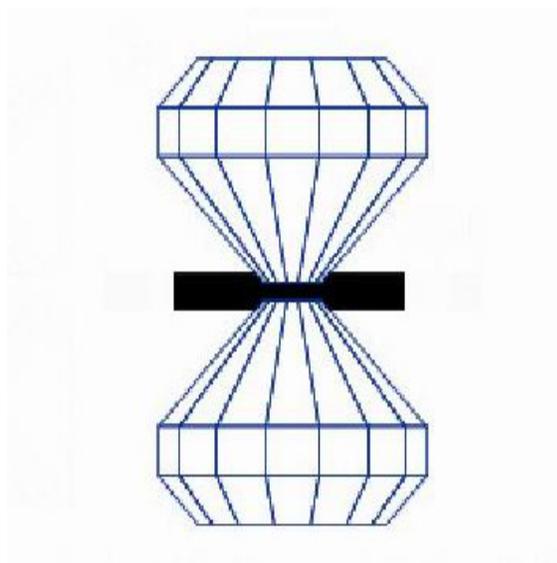


Fig. 3.5 Câmara de Bigornas de Diamante-DAC

De particular interesse para o presente trabalho, são as evoluções no “design” original das bigornas de Bridgman, que redundaram nas câmaras de bigornas com perfil. Nessas câmaras, as bigornas possuem reentrâncias, que permitem um aumento do volume útil de processamento e uma maior homogeneidade da pressão aplicada sobre a amostra. Na figura 3.6 são representados alguns dos principais perfis utilizados. O comportamento das mesmas sob compressão é similar, sendo fundamental para o seu desempenho as propriedades do material usado para construção da gaxeta, que usualmente é feita a partir de pedra litográfica .

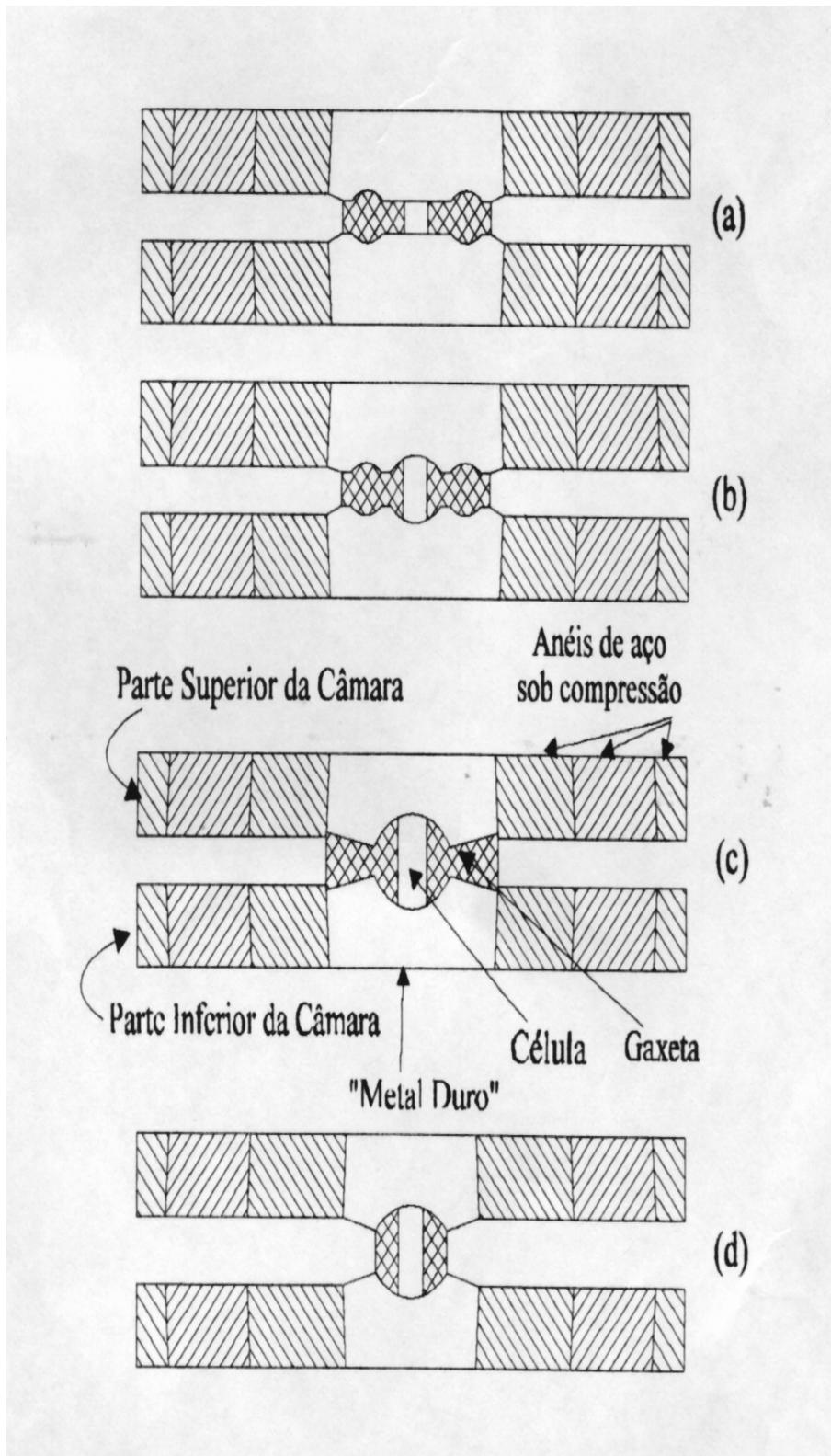


Fig.3.6 Câmaras de bigornas com perfil: a) toroidal plana; b) toroidal com calota central esférica; c) cauda de andorinha, d) Chechevitza.

O desenvolvimento desse tipo de câmaras foi fundamental para o estabelecimento de uma poderosa indústria de produção de diamante sintético nos países da ex-União Soviética [www.hppi.troisk.ru/products/Toroid2/Toroid1.html]. Na próxima seção, serão analisadas com maiores detalhes as características de um desses tipos de câmara: a câmara de perfil toroidal. Esse foi o tipo de câmara usado no presente trabalho para realizar os processamentos em altas pressões e altas temperaturas.

3.1.2 Sistema experimental utilizado

No presente trabalho, foram usadas câmaras toroidais para processamento de materiais carbonáceos a pressões da ordem de 8 GPa e temperaturas até $\sim 1700^{\circ}\text{C}$. Nesta seção, serão descritos detalhes do sistema experimental utilizado, não só no que diz respeito à câmara de alta pressão e à configuração da célula de reação usadas, mas também no que concerne ao sistema hidráulico de aplicação de força, ao sistema de aquecimento elétrico, e aos procedimentos de controle e calibração da pressão e temperatura de processamento.

3.1.2.1 Câmaras toroidais

As Câmaras Toroidais são basicamente dois pistões construídos em metal-duro, com um cintamento feito com anéis concêntricos (Fig. 3-7). O cintamento é feito para submeter os pistões a um estado de tensões compressivo suficientemente alto, para que eles não atinjam seu baixo limite de ruptura à tração, mesmo sob as altas pressões de processamento. Os pistões possuem uma reentrância no centro com a forma de uma calota esférica, circundada por outra semitoroidal e concêntrica à primeira. Esse perfil permite uma distribuição mais homogênea da pressão dentro da câmara e um maior volume de processamento comparado com outros desenhos que empregam pistões planos. Com o uso das câmaras Toroidais, usadas no presente trabalho, pode-se atingir até ~ 9 GPa.

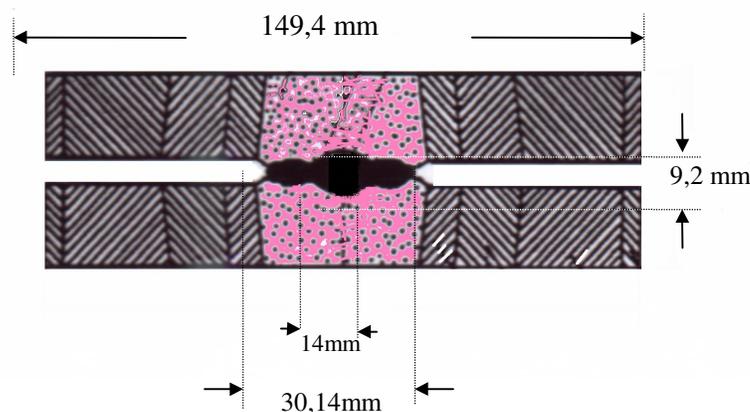


Fig. 3.7 Câmara toroidal usada no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados.

Como representado na figura 3.8, quando as bigornas são deslocadas uma contra a outra, devido à força aplicada, uma pressão P_2 é produzida sobre o material comprimido na cavidade toroidal, enquanto a pressão perto da região central é P_1 ($P_1 > P_2$).

A pressão P_2 na região toroidal causa tensões normais e tangenciais na bigorna perto do toróide. As tensões tangenciais na região da reentrância toroidal são menores, mas com sinal oposto àquelas que atuam na parte central da bigorna, que está sujeita à pressão máxima P_1 . Em função dessas tensões, a parte central da bigorna é suportada com eficácia e esse suporte aumenta com o aumento da pressão.

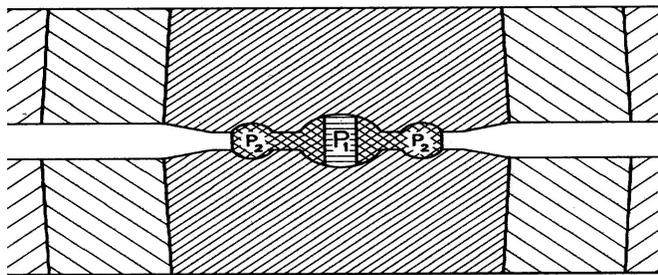


Fig. 3.8 Distribuição de pressão na gaxeta durante o processo.

3.1.2.2 Conjunto gaxeta/célula de reação

Como já foi referido na seção 3.1.1, o uso de gaxetas compressíveis, que permitem o movimento de bigornas, pistões cônicos ou outros componentes nos aparatos de alta pressão, foi bem estabelecido, desde os trabalhos de P.W Bridgman com bigornas. Existem diferentes variáveis que permitem à gaxeta cumprir com suas funções, que são essencialmente três:

- Transmissão e distribuição da força externa aplicada, o que ocorre pelo movimento do material da gaxeta, ocasionado por sua simples compressão, pelo seu escoamento plástico, ou pela combinação da compressão e escoamento.
- Atuação como selo mecânico, para confinamento do material que está sendo comprimido pelas bigornas que avançam. Sendo as forças de compressão e confinamento antagônicas, estas devem ser equilibradas.
- Fornecimento de suporte lateral adequado para as bigornas. Adequando-se à borda interna da gaxeta, as superfícies dos componentes do aparato de alta pressão estão sujeitas a toda a pressão gerada no interior da câmara. Por outro lado, as superfícies que não estão em contato com a gaxeta estão expostas só à pressão atmosférica. Idealmente, a pressão

exercida pela gaxeta contra os componentes do aparato deveria decrescer gradualmente, desde um valor máximo, na superfície em contato com o material a ser comprimido, até a pressão atmosférica na borda da gaxeta. Dessa forma, seria evitada uma linha demarcadora rígida entre a pressão no interior da câmara e a pressão atmosférica, não acontecendo um gradiente abrupto de tensão sobre o material das bigornas.

Quando o diâmetro da gaxeta e o gradiente de pressão são convenientemente escolhidos, os componentes do aparato podem suportar maiores concentrações de carga. Os padrões para o gradiente de pressão podem ser alterados pela escolha do material da gaxeta, ou pela mudança no perfil da sua seção transversal desde a região central até a borda exterior. A gaxeta deve ter um desenho que permita cumprir com as funções acima especificadas e operar sem absorver uma parcela significativa do trabalho mecânico que é realizado para operar o dispositivo. Qualquer absorção de energia deveria ser usada para fornecer um gradiente de pressão mais gradual desde o interior até as bordas da gaxeta, fornecendo uma componente de suporte adequada para as bigornas.

Para cumprir esse tipo de função, o material de que é feita a gaxeta deveria ser extremamente compressível ou deveria escoar com muita facilidade. Essa última condição é cumprida pelos materiais que tem baixo coeficiente de atrito interno. Por outro lado, para confinar o material no interior da câmara, o material da gaxeta não pode ser expelido ou demasiadamente extrudado pelas altas componentes laterais da tensão imposta sobre ela. Para tanto, a gaxeta não deveria ser construída com um material que apresenta baixo coeficiente de atrito interno, ou baixo coeficiente de atrito contra as componentes do aparato de pressão, ou os dois casos. Na obtenção de um compromisso adequado, entre essas exigências de propriedades antagônicas para o material da gaxeta, reside boa parte do esforço de desenvolvimento da tecnologia de câmaras de alta pressão de bigornas.

As gaxetas, usadas nas câmaras toroidais do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados da UFRGS, são fabricadas usando como matéria base CaCO_3 misturado com 15% de Al_2O_3 . Tomando como referência o peso destes materiais, agrega-se 20% de PVA. Esse PVA é adicionado na forma de solução aquosa com concentração de 10%.

Depois de passar por um processo de secagem numa temperatura de até 55°C , até atingir uma umidade de 4% em relação à massa da matéria seca contida na solução, é pesada uma quantidade de material que permita compactar, numa matriz apropriada, uma gaxeta com 9,2 mm de altura na parte central. A pressão de compactação usada é de 0,2 GPa. Depois deste passo, as gaxetas são queimadas a 120°C durante uma hora. No interior das gaxetas é

montado um conjunto de elementos especiais, que permitirá o processamento adequado do material escolhido. A configuração dessa célula de reação/processamento (Figura 3.12) permite o isolamento do material do meio externo e a transmissão da pressão para a amostra. Além disso, no nosso caso, ela dará condições para o aquecimento da amostra, pela passagem de corrente elétrica através de um elemento resistivo em carbono.

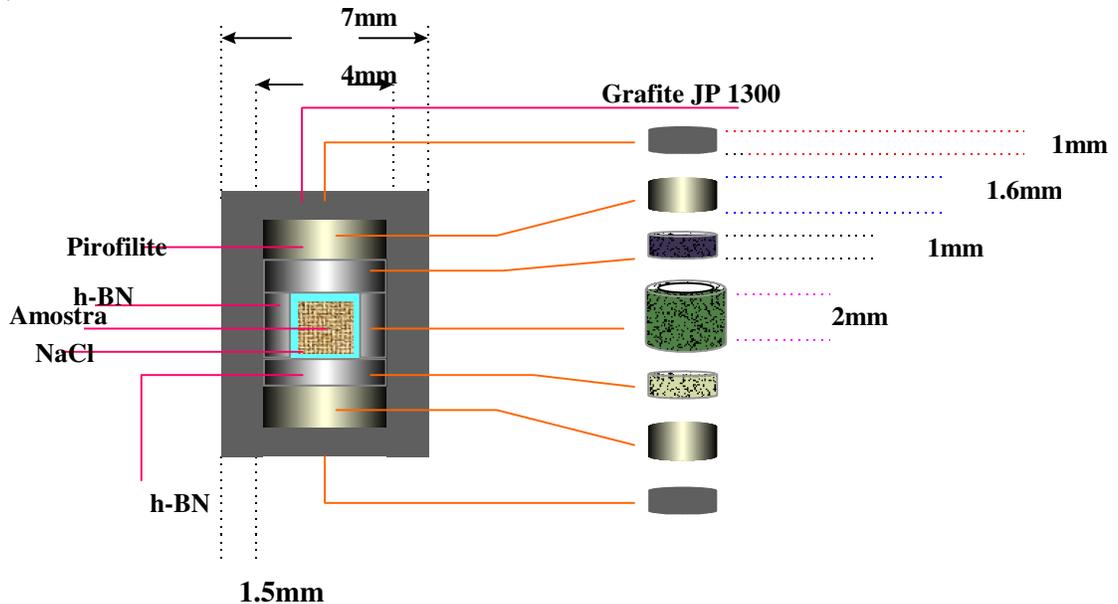


Fig.3.9 Desenho em corte da montagem da configuração de processamento.

As formas e dimensões da configuração devem permitir uma montagem apropriada e um ajuste tal em seu encaixe no lugar adequado, que elimine movimentos de acomodação durante a aplicação da pressão. Com exceção da amostra, todos os materiais que fazem parte da configuração são usinados em torno mecânico.

A configuração, mostrada na figura 3.9, é formada por um cilindro oco com suas bases circulares separadas, feitos em grafite. Em contato com cada uma das bases de grafite, e na parte interna, encontram-se dois discos de pirofilite. No espaço interior, delimitado pelos discos de pirofilite e a parede interna do cilindro de grafite, coloca-se um cilindro oco feito em nitreto de boro hexagonal (h-BN) com suas bases circulares livres. No interior desse cilindro de h-BN é que é colocada a amostra a ser processada.

Devido a sua alta condutividade elétrica e térmica, o grafite participa como elemento aquecedor do material confinado no interior da configuração. O aquecimento é feito eletricamente pela passagem de uma corrente elétrica alternada através do cilindro de grafite.

O h-BN é usado por ser um sólido macio (garantindo boas condições de hidrostaticidade sobre a amostra), que adicionalmente possui uma alta inércia química e boa condutividade térmica. Isso evita a contaminação da amostra e permite uma distribuição homogênea de temperatura e pressão sobre a mesma até um valor limite em torno de 9 GPa.

A pirofilite, que tem uma dureza razoável, quando queimada em 1000°C, melhora as condições de hidrostaticidade e a eficiência na geração de altas pressões, pois diminui a variação total do volume do conjunto. Ao mesmo tempo, sua baixa condutividade térmica facilita o isolamento térmico, melhorando a eficiência de aquecimento e a homogeneidade da temperatura sobre o material confinado dentro do HBN

No presente trabalho, como desejamos processar amostras de materiais carbonáceos, que deveriam ser posteriormente analisadas por difração de raios X e espectroscopia Raman, optou-se por confinar adicionalmente a amostra em uma pequena caneca de NaCl (Fig. 3.10). O NaCl é um sólido macio, que não reage com os materiais empregados, e que foi adicionado para permitir uma remoção mais fácil e limpa da amostra após o processamento, minimizando a contaminação da sua superfície com h-BN. Tanto na análise por difração de raios X como por espectroscopia Raman, isso poderia introduzir picos intensos nas regiões onde são observados picos importantes das fases carbonáceas de interesse.

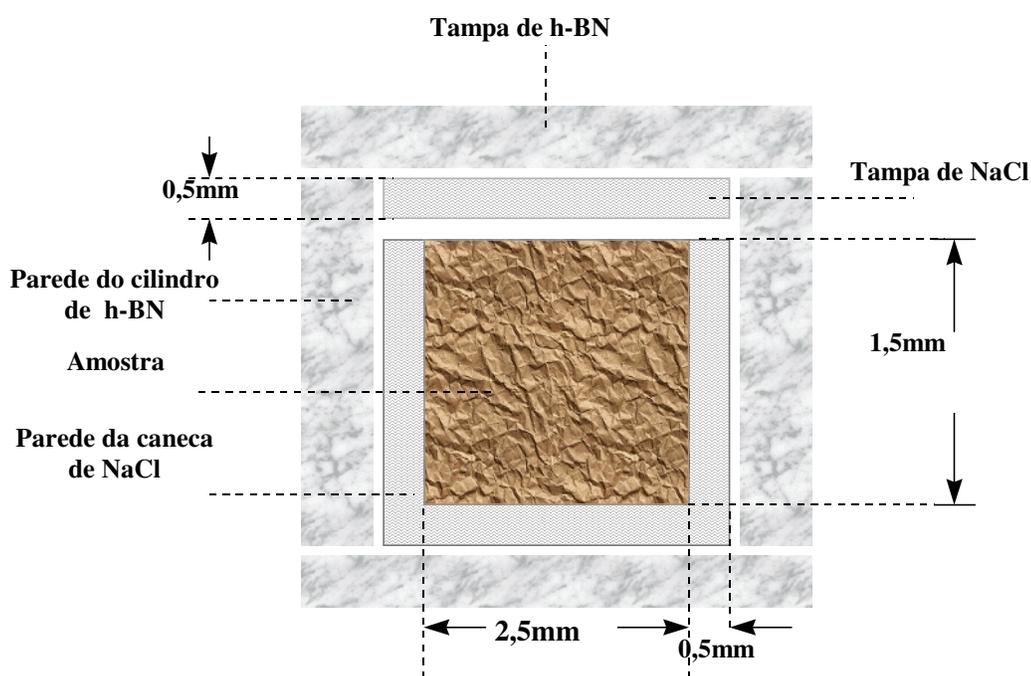


Fig.3.10. Detalhe da montagem da célula de reação.

3.1.2.3 Prensa hidráulica e sistema de aquecimento

Para o processamento das amostras neste trabalho, foi utilizada uma prensa hidráulica com capacidade de atingir 400 tonf. A força aplicada pela prensa, que é proporcional à pressão de óleo, é obtida a partir do sinal de um transdutor tipo LVDT, acoplado ao sistema hidráulico. Por razões de segurança, a pressão de óleo também é monitorada diretamente através de um manômetro.

O sistema de acionamento da prensa permite o controle da força aplicada. É possível ajustar a taxa de aumento e diminuição da força, bem como manter uma força constante sobre a câmara durante o período de tempo necessário ao processamento em alta pressão.

O sistema de aquecimento é controlado mediante um transformador tipo Variac, com seu secundário acoplado ao primário de um transformador de potência. A corrente elétrica do secundário do transformador de potência, que é controlada pelo Variac, é a corrente que circula pelo forno de grafite, por meio de uma conexão elétrica feita através dos pistões da prensa.

Os valores da voltagem e da corrente registradas no secundário do transformador de potência são usadas para cálculo da potência elétrica requerida para o aquecimento. Na figura 3.11 observa-se o diagrama elétrico do sistema.

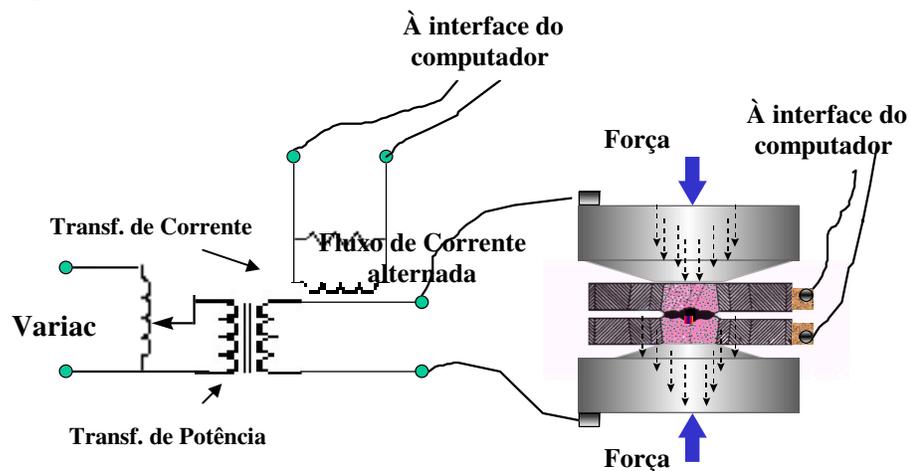


Fig. 3.11 Diagrama elétrico do sistema de aquecimento.

Esse sistema de aquecimento permite atingir temperaturas da ordem de 2000°C. Para minimizar o aquecimento dos pistões da prensa, emprega-se um sistema de refrigeração que usa um fluxo de ar comprimido permanente durante o processo de aquecimento, estabilização e resfriamento da amostra.

3.1.2.4 Calibração de pressão e temperatura

Em função da geometria da câmara toroidal, a medida da pressão a que a amostra está submetida não pode simplesmente ser obtida a partir de uma razão simples entre a força e a área em que é aplicada. Nesses casos, assim como para várias câmaras referidas na seção 3.1.1, a calibração de pressão é feita com materiais apropriados, que vão formar parte da configuração para o processamento.

O material empregado como calibrante deve ter a característica de apresentar mudanças bruscas na resistividade elétrica pelo efeito da pressão, como consequência de uma transição de fase. A idéia básica da calibração é estabelecer uma correlação entre a força aplicada e a pressão gerada no interior da câmara, que possa ser usada em processamentos posteriores.

A Tabela 3.1 mostra os valores de pressão de mudança de fase para alguns materiais utilizados na calibração de pressão [KCJ94]. No presente trabalho, foi usado o bismuto como calibrante de pressão. A forma da configuração na célula usada para monitorar a resistência elétrica do calibrante é mostrada na figura 3.12.

Tabela 3.1 Valores de Pressão de transformação polimórfica de alguns elementos e compostos utilizados para calibração de alta pressão.

PONTOS FIXOS USADOS PARA CALIBRAÇÃO A TEMPERATURA AMBIENTE	
ELEMENTO/COMPOSTO	PRESSÃO (GPa)
Bi I-II	2,55 ± 0,01
Bi II-III	2,67
Tálio	3,66 ± 0,03
Itérbio	4,0
Seleneto de Pb	4,33 ± 0, 2
Telureto de Pb	5,1 ± 0,2
Bário	5,5 ± 0,1
Bi V-VII	7,7 ± 0,3

Em relação à configuração usual, a principal alteração é o seccionamento do cilindro de grafite em duas metades, que servirão como eletrodos, para a medida elétrica. Sendo o calibrante um condutor, é necessário construir um sistema de medida isolado eletricamente, deixando dois terminais de cobre livres para contato com as metades superior e inferior do

cilindro de grafite.

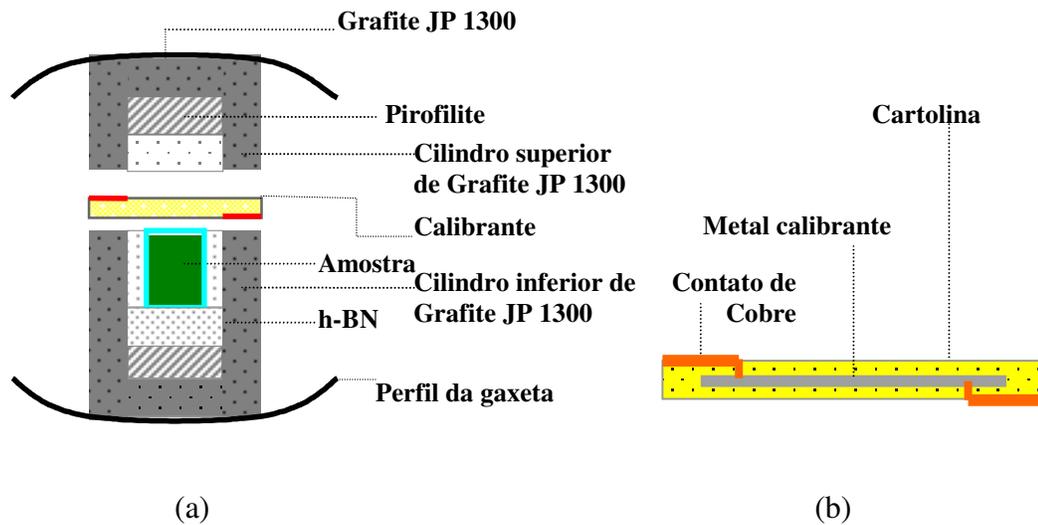


Fig. 3.12 (a) Vista da montagem para a calibração de pressão e (b) detalhe do isolamento elétrico do calibrante.

Usando o circuito mostrado na figura 3.13 (com a chave ‘S’ na posição 1), é feita passar uma corrente elétrica constante gerando uma tensão V_1 , que vai variar com a mudança da resistência elétrica do calibrante. A mudança na resistência é um indicador formal das transições de fase, que ocorrerão em pressões características (fig. 3.14).

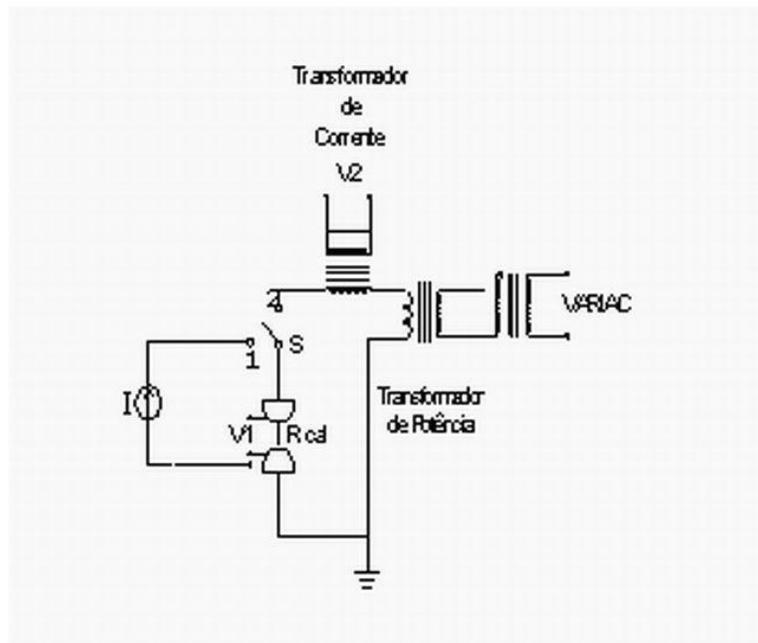


Fig. 3.13 Circuito elétrico para a calibração de pressão (na posição 1) e Temperatura (na posição 2).

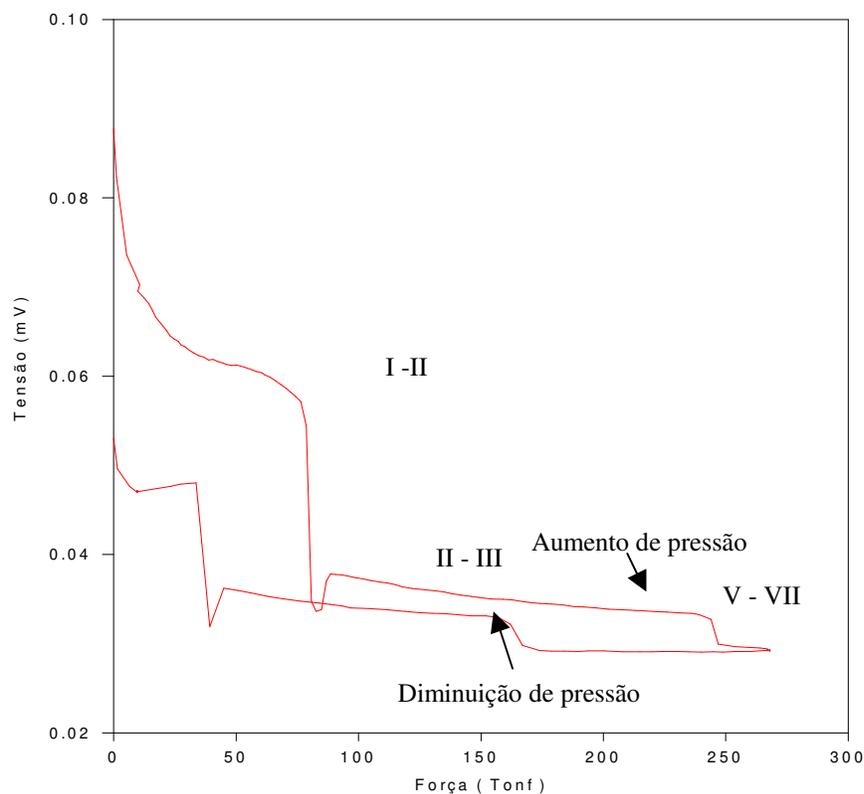


Fig. 3.14 Variação do potencial elétrico no bismuto durante a calibração de pressão.

Para a calibração de temperatura, é usado um termopar tipo Pt-PtRh13%, que é inserido diametralmente no interior do conjunto gaxeta-célula de reação. O termopar é confinado em um tubo fino de alumina, que assegura seu isolamento elétrico (fig. 3.15). Usando o circuito da figura 3.13, com a chave S na posição 2, aplica-se uma potência elétrica sobre a configuração.

A leitura da tensão gerada pelo termopar, permite que seja estabelecida uma correlação entre a potência elétrica fornecida para o aquecimento e a temperatura na região central da amostra, onde fica a junção de medida do termopar.

Após a obtenção de curvas de calibração de pressão e temperatura, as amostras podem ser processadas, mantendo-se o controle somente da força e da potência elétrica aplicadas. Isso simplifica enormemente a montagem experimental e o controle do processamento. A Figura 3.16, representa uma curva de calibração de temperatura que foi usada neste trabalho.

Em geral, é recomendável realizar calibrações de pressão e temperatura para cada partida de gaxetas fabricadas. Isso vai garantir que os processamentos sejam feitos com confiabilidade.

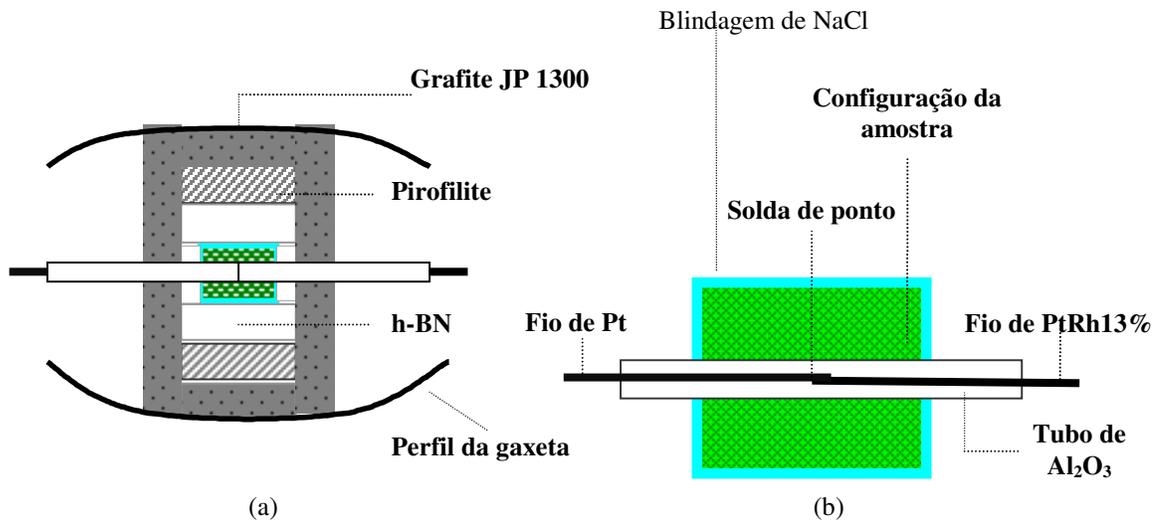


Fig. 3.15 a) Montagem para calibração de temperatura. b) Detalhe do posicionamento do termopar.

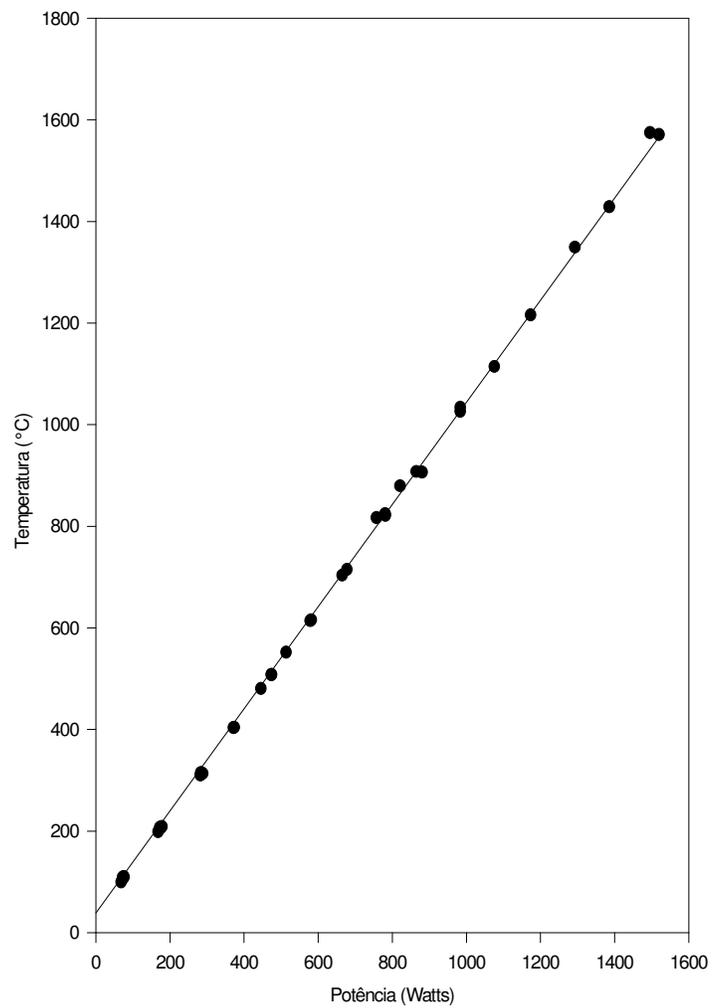


Fig. 3.16. Curva de calibração entre potência e temperatura.

3.2 Técnicas de análise

Neste trabalho, amostras de pó diamante (D), açúcar (A) e misturas de negro de fumo com diamante (NFD) e açúcar com diamante (AD) foram processadas em alta pressão e alta temperatura e caracterizadas por espectroscopia Raman e difração de raios X.

Nesta seção, serão apresentados os princípios básicos dessas técnicas de análise e discutidos o tipo de informação que pode ser obtida a partir das mesmas. Também são descritas as principais características dos equipamentos usados.

3.2.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é um método de análise não destrutivo, no qual faz-se incidir um feixe de luz monocromática de um laser sobre a amostra. Uma fração muito pequena dessa luz sofre um espalhamento com mudança na sua frequência (espalhamento inelástico). O conjunto dessas frequências modificadas vem a ser o que se chama Espectro Raman. Essa luz espalhada é difratada por uma rede de difração em um espectrômetro e suas componentes são recolhidas num detetor, que converte a intensidade da luz em sinais elétricos, que logo são transferidos, para análise posterior, através de uma interface de um computador.

Em espectrômetros de alta sensibilidade, é possível acoplar um microscópio óptico, com a finalidade de analisar regiões muito pequenas (da ordem de 1 μm) da superfície de um material. Esse tipo de instrumento é conhecido como uma microssonda Raman. Classicamente, e de forma simplificada, pode-se visualizar o espalhamento Raman como resultado da interação do campo elétrico da radiação incidente com os átomos de um meio espalhador, gerando um momento de dipolo induzido nestes átomos. O momento de dipolo induzido, oscila com frequências ν_0 , $\nu_0 + \nu_k$ e $\nu_0 - \nu_k$; onde ν_0 é a frequência da radiação incidente e ν_k a frequência de vibração do átomo. Isto quer dizer que um átomo excitado por um campo elétrico espalharia radiação com três frequências, sendo uma igual à da radiação incidente (espalhamento Rayleigh). As outras duas frequências envolvem deslocamentos em relação a essa frequência de excitação, associados às frequências de vibração do átomo. Esse processo de espalhamento inelástico constitui o efeito Raman, e o deslocamento em frequência é normalmente chamado de deslocamento Raman.

Em um sólido cristalino, os deslocamentos Raman estarão tipicamente correlacionados aos modos normais de vibração, o que faz com que o espectro Raman possa ser usado para caracterizar uma dada estrutura cristalina. Nem todos os modos de vibração serão Raman

ativos. As regras de seleção, que definem os mesmos, são definidas a partir das propriedades de simetria das funções de onda dos diferentes estados vibracionais.

Os deslocamentos Raman podem ainda estar associados a modos rotacionais (especialmente em gases e líquidos), bem como a modos vibracionais envolvendo um número restrito de átomos, o que faz com que a técnica possa também ser usada para caracterização de materiais não cristalinos. Nesse caso, poderão ser observados espalhamentos Raman que seriam proibidos pelas regras de seleção válidas para materiais cristalinos. Uma das conseqüências dessa possibilidade é o alargamento de picos Raman, ou mesmo a observação de espalhamento inelástico em faixas amplas de frequência.

Neste trabalho, os espectros Raman foram obtidos em uma microsonda Raman, construída no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, baseada em um microscópio OLYMPUS BH-2, com óptica corrigida para o infinito. Como fonte de excitação foi usada a linha de 632,8 nm de um laser de He-Ne de 10 mW. O feixe laser é inserido alinhadamente na coluna óptica do microscópio com o uso de espelhos ajustáveis e um separador de feixe (“beam-splitter”) holográfico. Isso permite que os espectros de uma pequena região da amostra sejam adquiridos em uma geometria de retro-espalhamento usando a objetiva do microscópio. A luz espalhada pela amostra é coletada pela objetiva e filtrada por filtros tipo “super-notch”, adaptados na coluna do microscópio, que permitem uma atenuação extremamente forte e seletiva da linha de excitação. A composição espectral dessa luz filtrada é, então, analisada, usando um monocromador Jobin-Yvon HR320, que possui acoplado na sua saída um detetor tipo CCD de 1024 canais (EG&G Princeton Applied Research), refrigerado a nitrogênio líquido. A calibração do instrumento é realizada usando uma lâmpada espectroscópica de Ne.

No presente trabalho, a espectroscopia Raman foi usada para identificação de diferentes fases carbonáceas associadas a diferentes estados de hibridização do carbono e eventualmente a graus de cristalização distintos. Isso é usualmente feito na literatura pela análise da posição, largura e intensidade dos picos que são conhecidos como picos do diamante (localizado em 1332 cm^{-1}) e picos G, D e D' de fases com hibridização sp^2 .

O espectro padrão para o carbono amorfo consiste em duas bandas usualmente denominadas como G (grafite) e D (desordenado). A banda G está localizada em $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ e é associada a um modo vibracional Raman ativo de átomos que formam um plano hexagonal grafítico. A banda D, que é observada devido à violação nas regras de seleção para transições Raman ativas, é usualmente atribuída à dispersão de fonons na fronteira do cristal, sendo

consequência do tamanho finito dos cristalitos. Em função disso, a intensidade relativa da banda D com relação à banda G é muitas vezes correlacionada com o tamanho dos “clusters” de carbono em grafite policristalino [KVP+00].

É bem caracterizado na literatura, que a posição específica da banda D varia com o comprimento da fonte de excitação. Quando é usada uma linha de excitação de $\lambda_0 = 632,8\text{nm}$ ($1,96\text{eV}$), como no presente trabalho, a banda D localiza-se em torno de $\sim 1330\text{cm}^{-1}$.

Segundo alguns autores, a banda D pode ser também consequência de distorções da estrutura cristalina do grafite no caso de amostras de grafite policristalino. Essa distorção está ligada a defeitos que produzem um corrugamento das camadas de grafite [KVP+00]. A mesma origem é atribuída ao pico em 1621cm^{-1} , muitas vezes identificado como banda D'. Esta conclusão é suportada experimentalmente pela correlação entre I_D/I_G e $I_{D'}/I_G$ observada em espectros obtidos em diferentes regiões de uma mesma amostra de grafite policristalino. Dentro desta perspectiva, de ser consequência de uma vizinhança que não se restringe a um plano, a banda Raman em 1621cm^{-1} se apresenta como um indicador da fração de estrutura com coordenação sp^3 [KVP+00].

A espectroscopia Raman pode também ser usada para distinguir níveis de tensões internas, a partir da análise do deslocamento dos picos, em relação ao observado para o material não tensionado.

3.2.2 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X é um procedimento de análise não destrutivo, que fornece informação sobre o arranjo dos átomos no material analisado. No caso de materiais cristalinos, o padrão de difração pode permitir a identificação da estrutura cristalina.

A aplicação mais difundida da técnica de difração de raios X é a análise da composição de fases cristalinas de materiais policristalinos. O fenômeno de difração somente acontece em feixes que tem características ondulatórias. A difração ocorre, fundamentalmente, pela existência de diferenças de fase bem definidas entre duas ou mais ondas espalhadas, sem mudança de comprimento de onda (espalhamento coerente ou de Bragg), pelos elétrons dos átomos. A intensidade de radiação espalhada a diferentes ângulos dá lugar a um padrão característico, correlacionado ao arranjo dos átomos no cristal que provocou o espalhamento.

A intensidade espalhada em um dado ângulo somente será elevada, se forem satisfeitas algumas condições geométricas. Essas condições são usualmente expressas através

da lei de Bragg, que diz que, para um feixe de radiação com comprimento de onda λ incidente sobre um cristal, somente será observada radiação difratada em ângulos de espalhamento (2θ), em relação à direção de incidência do feixe, que cumpram a seguinte relação:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta.$$

onde d_{hkl} é a distância interplanar de uma dada família de planos cristalinos (hkl), orientada convenientemente no espaço de maneira a que θ seja também o ângulo de incidência do feixe em relação aos planos dessa família (figura 3.17). Os valores de d_{hkl} , dependem da estrutura do cristal, e, conseqüentemente, o padrão de difração, uma vez obtido, será característico do cristal que o produziu.

Quando um cristal único é exposto à radiação monocromática, torna-se bastante difícil cumprir as exigências da lei de Bragg, para que sejam observados máximos de difração. Quando isso ocorre, são gerados máximos discretos, ou seja, feixes se propagando em um direção única no espaço.

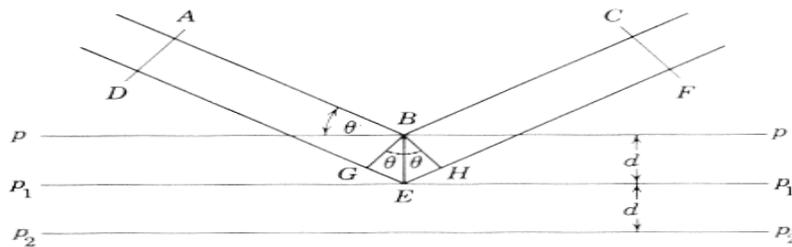


Fig. 3.17 Difração de Bragg.

Apesar de existirem técnicas de difração, que permitem a análise de amostras monocristalinas, normalmente são analisadas amostras policristalinas, constituídas de um número muito grande de cristais orientados aleatoriamente entre si. Esse tipo de técnica é usualmente chamada de método de pó, e se constitui no método mais amplamente usado para análise da composição de fases de amostras. Os métodos de monocristal são preferencialmente empregados para determinação de estrutura cristalina. Quando é usado o método de pó, para qualquer direção de incidência do feixe, existirá a possibilidade de encontrar-se cristais orientados convenientemente de maneira a obedecer a equação de Bragg para uma dada família de planos.

Para cada ângulo de Bragg possível, o conjunto dos raios difratados se distribuirá no espaço ao longo da superfície de um cone (o cone de difração), com seu eixo ao longo da direção do feixe incidente e com um ângulo sólido igual a 4θ . O equipamento mais usado para

medidas pelo método de pó é o difratômetro. Ele caracteriza-se por usar um detector, que gera pulsos elétricos, quando sofre a incidência de fótons de raios X. Contando-se o número de pulsos elétricos, pode-se medir a intensidade dos raios difratados a diversos ângulos 2θ . Além disso, os difratômetros são geralmente operados de maneira a que a fonte de raios X, a superfície da amostra e o detector estejam dispostos espacialmente ao longo de um círculo (o círculo de parafocalização), o que permite um aumento significativo da intensidade do feixe difratado detectado.

Neste trabalho foi usado um difratômetro Siemens D500, que foi operado com tubos com alvo de cobre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). Os padrões de difração foram obtidos usando a geometria $\theta/2\theta$ na faixa de $4\text{-}120^\circ$ (2θ), com um tamanho de passo de $0,05^\circ$, e com um tempo de aquisição de 2s/passos .



Fig. 3.18 Difratômetro Siemens D-500

Como as amostras tinham dimensões reduzidas (superfícies com tipicamente 2 mm de diâmetro), para as medidas de difração de raios X elas foram montadas em um substrato de silício monocristalino desorientado com a finalidade de eliminar os ruídos de fundo. A lâmina de silício era fixada sobre uma placa de vidro mais espessa usando massa de calafetar. As amostras também eram fixadas sobre a lâmina de silício usando a mesma massa, cuidando para que a massa não ficasse exposta à radiação durante a medida. A superfície a ser analisada devia estar bem centralizada em relação à posição de incidência do feixe de raios X, além de estar paralela e nivelada, em relação aos batentes de referência do porta-amostra, construído

em vidro. Este conjunto era introduzido no local de fixação da amostra, no centro do goniômetro do difratômetro.

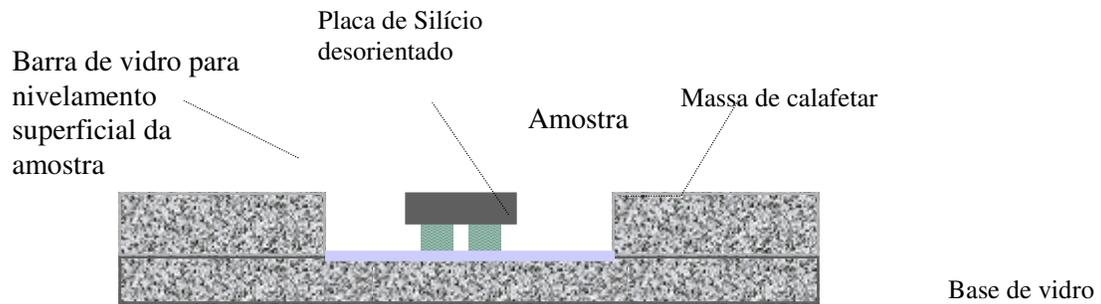


Fig.3.19 Esquema da base de silício com a amostra.

CAPÍTULO 4

Resultados e discussão

Como já referido, neste trabalho foi estudado o efeito do processamento em alta pressão e alta temperatura sobre a composição de fases e propriedades de amostras de pó de diamante (D), açúcar (A), e misturas de negro de fumo com diamante (NFD) e de açúcar com diamante.

Neste capítulo, serão detalhadas as diferentes condições em que foram processadas as amostras estudadas, e apresentados os resultados obtidos usando as técnicas de análise descritas no capítulo 3.

4.1 Resultados de espectroscopia Raman

4.1.1 Diamante

O pó de diamante usado era constituído originalmente por partículas entre 2 e 3 μm . Este material foi moído e homogeneizado adicionalmente usando um moinho Mixer/Mill 510 durante um período de 5 minutos. Após este processo, foi colocado uma quantidade de 0,01 g desse pó num “bushing” de 1,1 mm de diâmetro para compactá-lo pela aplicação de uma pressão de 0,3 GPa, com auxílio de uma prensa hidráulica. Como resultado, foi obtida uma pastilha pouco consistente que facilmente esfarelava.

Neste trabalho, todas as amostras de diamante foram processadas nas mesmas condições de pressão e tempo de processamento, correspondentes a 7,7 GPa e 15 minutos, respectivamente. As amostras foram tratadas individualmente em diferentes temperaturas de processamento (900°C, 1200°C, 1500°C e 1700°C). Na tabela a seguir são resumidas essas condições de processamento e a convenção que será usada para especificar cada uma das amostras.

Tabela 4.1: Condições de processamento das amostras com pó de diamante sem mistura.

Amostra	Pressão (GPa)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
D900	7,7	15	900
D1200	7,7	15	1200
D1500	7,7	15	1500
D1700	7,7	15	1700

Foi observada uma aparente sinterização progressiva do compacto, de acordo com o aumento da temperatura do processamento. A região de processamento foi intencionalmente escolhida dentro da região de estabilidade termodinâmica do diamante, segundo o diagrama de fases do carbono.

Foi feita a análise por espectroscopia Raman de todas as amostras. Na figura 4-1 mostram-se espectros típicos observados para cada amostra. Todos eles foram obtidos fazendo uma varredura aleatória do feixe laser de excitação sobre uma região de 1 mm de diâmetro, durante um tempo de aquisição de 60 segundos. O espectro designado por D_{pristine} corresponde à pastilha apenas compactada, antes de ser processada em alta pressão. O espectro D_{partida} corresponde ao pó de diamante de partida antes do processo de moagem.

Na tabela 4.2 são apresentados alguns parâmetros característicos de cada um desses espectros. Segundo se observa na figura 4.1, o único pico bem definido é o da fase diamante, cuja intensidade sofre uma queda progressiva com o aumento da temperatura de processamento da amostra. Esse pico em monocristais de boa qualidade é localizado em 1332 cm^{-1} , o que indica que as amostras processadas possuem um grau significativo de tensão residual, pois o deslocamento do pico com a pressão é de $\partial(\Delta k)/\partial P \sim 2,9 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ [HSF+85]. Os picos da fase diamante são mais largos e assimétricos para temperaturas de processamento baixas, mesmo para a amostra não processada em alta pressão. Isso está provavelmente associado ao processo de moagem, que o pó de diamante sofreu inicialmente, que pode ter gerado cristais de diamante de vários tamanhos e com diferentes graus de defeitos em sua estrutura.

Diamante

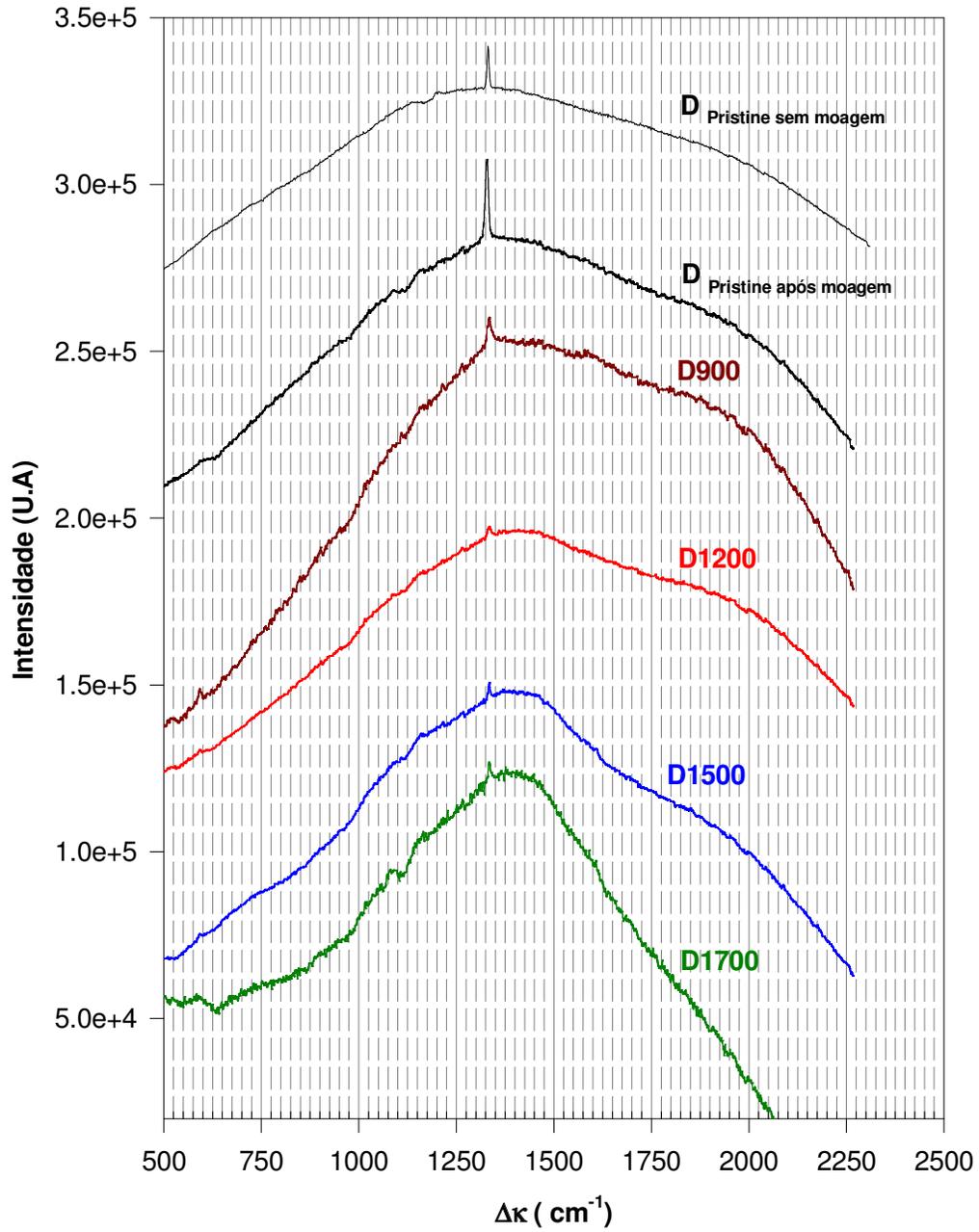


Figura 4.1: Espectros Raman para as amostras de pó de diamante. Para permitir uma melhor comparação, os espectros foram deslocados verticalmente e as contagens para D1700 foram multiplicadas por seis

Em função da elevada energia envolvida nos impactos das esferas em um moinho de bolas, espera-se que uma parcela significativa do material possa estar não bem cristalizada, pela grande quantidade de defeitos gerada, ou pela cominuição poder estender-se até uma escala muito fina.

Tabela 4.2: Características dos espectros Raman para pó de diamante.

	A_{total} (U.A.)	Δk (cm^{-1})	A_{pico} (U.A)	FWHM (cm^{-1})	$A_{pico}/(A_{total} - A_{pico})$
D_{partida}	$1,566 \cdot 10^8$	1326,200	127119	5,700	$81,170 \cdot 10^{-5}$
D_{pristine}	$2,911 \cdot 10^8$	1328,100	499420	11,052	$171,85 \cdot 10^{-5}$
D₉₀₀	$3,971 \cdot 10^8$	1333,600	184029	13,429	$46,36 \cdot 10^{-5}$
D₁₂₀₀	$2,398 \cdot 10^8$	1333,100	63245	11,606	$26,38 \cdot 10^{-5}$
D₁₅₀₀	$2,988 \cdot 10^8$	1333,700	49252	6,115	$16,48 \cdot 10^{-5}$
D₁₇₀₀	$0,853 \cdot 10^8$	1334,000	12837	8,097	$15,00 \cdot 10^{-5}$

Segundo pode-se observar na tabela 4.2, ocorre uma diminuição da intensidade total de luz espalhada pela amostra tratada em 1700°C. Isso pode ser consequência da melhor cristalinidade das amostras processadas a temperaturas mais altas, o que implicaria em condições mais restritivas para o espalhamento de luz. A obtenção de um elevado “background”, indistintamente do valor de Δk seria, nesse caso, associada à presença de uma estrutura defeituosa, que espalha a luz em todos os comprimentos de onda. A melhora de cristalinidade seria coerente com o afinamento e diminuição da assimetria observada para os picos Raman da fase diamante.

Medidas de difração de raios X, que serão discutidas na seqüência deste capítulo, também mostram um estreitamento dos picos de difração da fase diamante para a amostra processada a 1700°C, coerente com essa interpretação de uma melhora de cristalinidade com o aumento da temperatura de processamento.

Nesse sentido, é bastante ilustrativa a obtenção de um pico Raman da fase diamante localizado em 1328 cm^{-1} para a amostra não processada em alta pressão. Esse deslocamento para Δk 's menores, que o observado para um monocristal de diamante não tensionado (1332 cm^{-1}), é típico de amostras de diamante nanocristalino [PNJ00+]. O alargamento de $\sim 11 \text{ cm}^{-1}$ também está de acordo com o referido na literatura para pós nanométricos de diamante.

O desordenamento e quebra do material deve ser reforçado pela compactação a frio a que é submetido o pó, quando a pressão é inicialmente aumentada até 7,7 GPa à temperatura ambiente, durante o processamento em alta pressão. Com o tratamento a temperaturas cada vez mais elevadas, as regiões que permanecem na fase diamante têm sua cristalinidade melhorada, o que se traduz na obtenção de picos mais finos. No entanto, esses picos estão deslocados para valores de Δk maiores que 1332 cm^{-1} , o que indica um estado de tensão residual compressiva na superfície dos compactos da ordem de $\sim 0,6 \text{ GPa}$ [HSF+85].

Um aspecto importante a ser salientado é que em nenhum dos espectros obtidos para as amostras de pó de diamante existe qualquer evidência de picos associados a uma hibridização sp^2 . Como a seção de choque para espalhamento Raman por “clusters” de átomos sp^2 é dezenas de vezes maior que para “clusters” equivalentes de átomos sp^3 [NGL+88], isto é um forte indicativo que o tipo de hibridização nas amostras continua sendo sp^3 .

Apesar do pico Raman da fase diamante ser observado em todos os espectros, a diminuição assintótica com a temperatura da razão $A_{\text{pico}}/(A_{\text{total}} - A_{\text{pico}})$, cujos dados são mostrados na tabela 4.2, indica que a fração da amostra que permanece na fase diamante diminui para temperaturas de processamento mais elevadas. Isso, associado ao estreitamento e simetrização do pico, e a alteração do background, observados concomitantemente, podem estar indicando que o material, inicialmente em regiões defeituosas da fase diamante (como na superfície dos grãos cominuídos ou mesmo em partículas muito finas), pode estar formando uma fase não cristalina, onde é mantida a hibridização sp^3 , e que a fase diamante restante mantém-se apenas em regiões bem cristalizadas. Em função da grande alteração observada no “background” nos espectros durante os processamentos a $T \geq 1500^\circ\text{C}$, parece haver uma alteração significativa dessa estrutura desordenada. Isso daria lugar ao espalhamento intenso na região central dos espectros (na faixa de $1300\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$), que, apesar de não corresponder exatamente a nenhum dos espectros de fases carbonáceas encontradas na literatura, é coerente com o que deveria ser esperado para fases desordenadas de C com hibridização sp^3 [PNJ98].

A possível fase desordenada, que estaria presente nessas amostras produzidas com pó de diamante sem qualquer aditivo, parece ser importante para a ligação dos grãos maiores que permaneceram na fase diamante. Talvez esta seja uma maneira de ligar grãos sp^3 com a intermediação de uma fase não metálica e dura, com minimização de energia de interface (níveis menores de tensão mecânica).

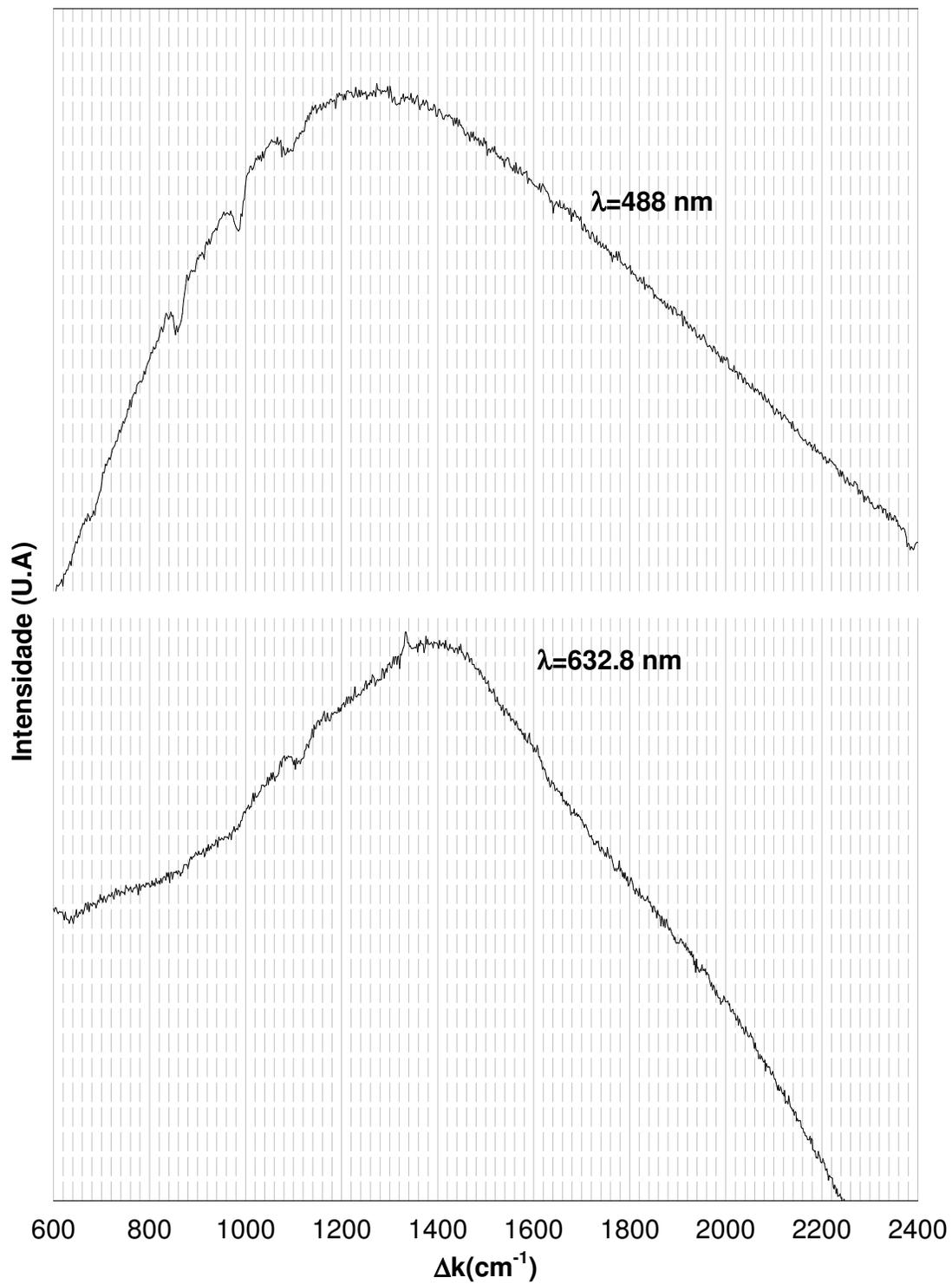


Fig. 4.2 Comparação entre espectros Raman para a amostra D1700, obtidos usando excitação com $\lambda=632,8\text{nm}$ e $\lambda=488\text{nm}$.

Para confirmar que o máximo intenso e largo, observado na faixa central dos Δk 's medidos para as amostras com pó de diamante processadas a 1700°C, é realmente associado a espalhamento Raman e não a um fenômeno de luminescência no vermelho, foi feita uma análise Raman da amostra D1700 usando um espectrômetro cuja excitação é feita com a linha de 488 nm de um laser de Ar. Os resultados, observados para a amostra D1700, permitem verificar uma posição coerente desse máximo nos espectros obtidos com as duas fontes de excitação. Esse resultado, apresentado na figura 4.2, confirma que a origem do máximo no background não é associada à fluorescência.

4.1.2 Diamante + Negro de fumo

Para preparação da mistura de diamante com negro de fumo, o pó de diamante usado com partículas entre 2 e 3 μm , foi inicialmente moído durante 5 min num moinho Mixer/Mill 510. Então foi preparada uma mistura com 10% (de conteúdo em relação à massa da amostra), de negro de Fumo (Printex 60-Degusa), que foi homogeneizada nesse mesmo moinho. Após este processo, foi posta uma quantidade de 0,0107 g desse pó num “bushing” de 1,1 mm de diâmetro, conseguindo-se uma pastilha sólida, mas frágil após compactação a uma pressão de 0,3 GPa. As amostras foram processadas sob as condições indicadas na tabela 4-3.

Tabela 4.3: Condições de processamento das amostras com a mistura de pó de diamante e negro de fumo (Printex 60).

Amostra	Pressão (GPa)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
NFD1200	7,7	15	1200
NFD1500	7,7	15	1500
NFD1700	7,7	15	1700

Amostras processadas a 900°C não ficaram sinterizadas e esfarelaram com facilidade, impedindo sua manipulação. As amostras sinterizadas tinham uma aparência acinzentada, com tendência a se escurecer e sinterizar melhor, para as temperaturas maiores de processamento. Os espectros Raman foram adquiridos nas mesmas condições usadas para as amostras de pó de diamante puro. No entanto, para as misturas de diamante com negro de fumo, existe uma diferença fundamental em relação às amostras feitas apenas com pó de diamante: no pó de partida já existe uma fase não cristalina de carbono com hibridização sp^2 . Isso implica, como pode ser visto na figura 4.2, alterações significativas nos espectros Raman,

com a presença dos picos D e G da fase sp^2 , além do pico típico da fase diamante. Adicionalmente, isso implica em um comportamento distinto do “background” em relação à temperatura de processamento.

A intensidade do pico Raman do diamante cai significativamente com o aumento da temperatura de processamento, de uma maneira similar ao observado para as amostras de pó de diamante (ver tabela 4.4).

Tabela 4.4 : Valores característicos para o pico de diamante nas amostras NFD.

	$A_{total}(U.A.)$	$\Delta k (cm^{-1})$	$A_{pico}(U.A.)$	FWHM (cm^{-1})	$A_{pico}/(A_{total}-A_{pico})$
NFD_{pristine}	$37,34 \cdot 10^6$	1325,47	28044	7,11	$75,15 \cdot 10^{-5}$
NFD₁₂₀₀	$80,16 \cdot 10^6$	1333,32	37944	7,83	$47,35 \cdot 10^{-5}$
NFD₁₅₀₀	$4,27 \cdot 10^6$	1333,80	1976	6,41	$46,33 \cdot 10^{-5}$
NFD₁₇₀₀	$24,09 \cdot 10^6$	1332,81	3395	8,62	$14,09 \cdot 10^{-5}$

Em função da superposição parcial com o pico D, é difícil fazer uma estimativa precisa da largura do pico de diamante, mas ela tende também a diminuir com o aumento da temperatura de processamento. Isso indicaria que as regiões na fase diamante na mistura diamante + negro de fumo sofreriam alterações com a temperatura de processamento similares às sofridas pelo pó de diamante puro.

Para $T=1200^{\circ}C$ são observados os picos Raman do diamante (intenso e fino) e os picos D e G, associados a regiões com hibridização sp^2 . Apesar de uma certa assimetria do pico G, não fica clara a presença ou não de um pico D'. Em função dos perfis e intensidades relativas observados para os picos D e G, não parece ter havido uma cristalização importante na fase grafite.

Para $T=1500^{\circ}C$, os picos D e G são mais intensos em relação ao pico de diamante, e não existe evidência clara da presença do pico D'.

Para a amostra tratada a $1700^{\circ}C$, é observada uma queda significativa da intensidade relativa de todos os picos Raman. O pico **D** fica mais largo e o pico **G** torna-se bastante assimétrico e largo, o que parece estar associado ao aparecimento de um pico D' (ver tabela 4.5). O pico do diamante sofre um alargamento em relação ao observado para a amostra tratada a $1500^{\circ}C$, de maneira análoga ao observado para o pó de diamante puro.

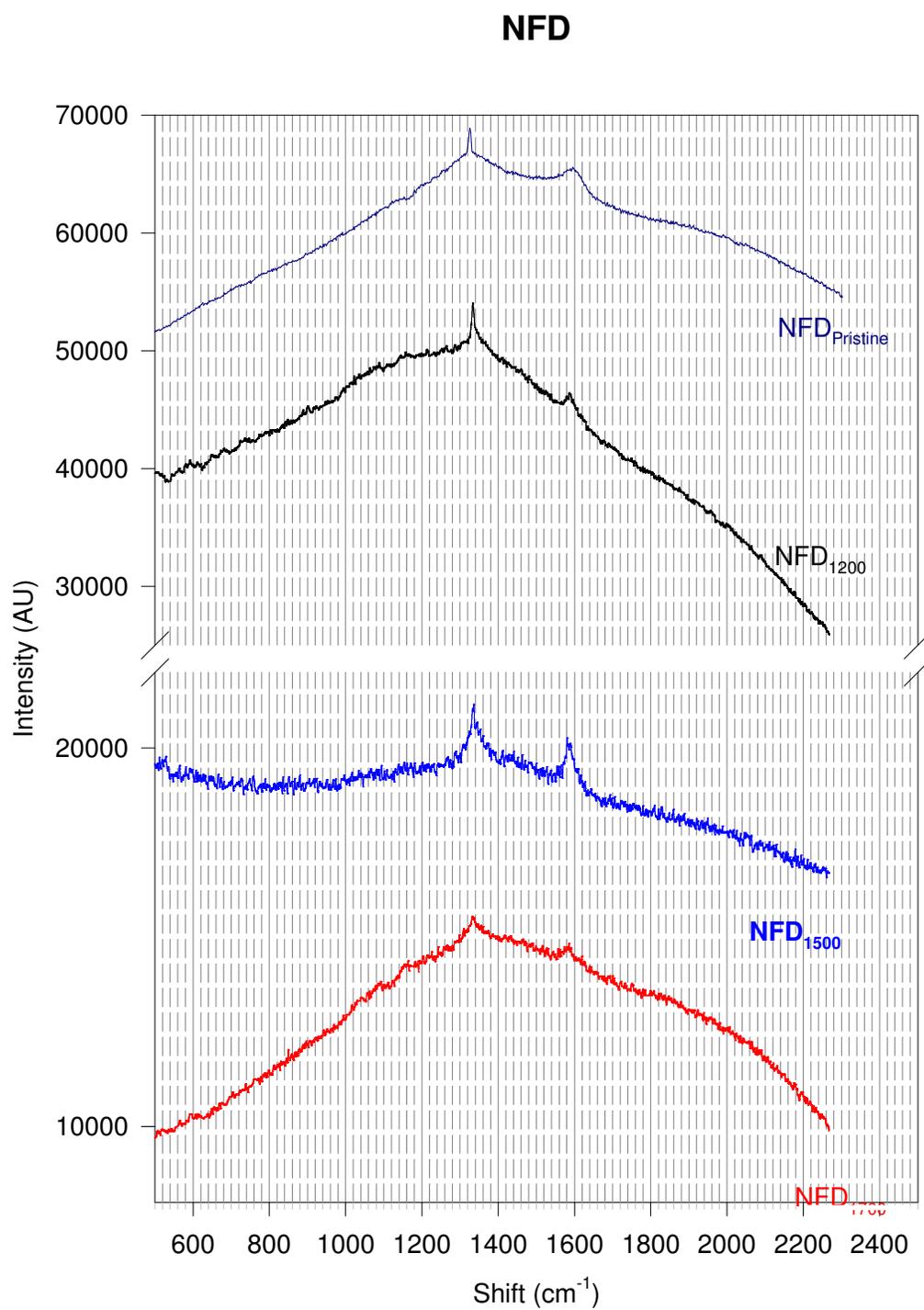


Figura 4.3 Espectros Raman para amostras da mistura negro de fumo com pó de diamante. As contagens para NFD1500 foram multiplicadas por quatro para melhor visualização.

Tabela 4.5 : Posições e FWHM para os picos D e G em amostras de NFD.

	Posições (cm^{-1})		FWHM (cm^{-1})	
	<u>Pico D</u>	<u>Pico G</u>	<u>Pico D</u>	<u>Pico G</u>
NFD_{Pristine}	-----	1596,58	-----	74,73
NFD₁₂₀₀	1346,50	1587,85	65,51	29,38
NFD₁₅₀₀	1340,83	1586,85	67,01	34,47
NFD₁₇₀₀	1335,16	1584,40	78,73	60,39
		(1582,7/1619,4)*		(36,9/16,8)*

* : Valores obtidos considerando o ajuste de dois picos (G/D)

O conjunto dos resultados, em especial o aumento de intensidade do pico G para NFD1500, indicaria que as regiões sp^2 tem uma melhor cristalinidade para a amostra tratada a 1500°C, o que é coerente com a aparência visual da amostra, que apresenta um brilho metálico como seria esperado para o grafite. Esta refletividade é responsável pelo aumento do background para pequenos Δk 's ($\sim 900\text{cm}^{-1}$), que só foi observado para essa amostra.

No espectro da amostra processada a 1700°C, ocorre um aumento do background, que volta a ter um máximo largo em torno de 1350cm^{-1} - 1400cm^{-1} , o que também seria coerente com uma pior cristalinidade em comparação à amostra tratada a 1500°C (o espalhamento por regiões grafíticas seria menos importante). Os resultados de espectroscopia Raman podem ser correlacionados com os de difração de raios X (ver seção 4.4), que mostram que para 1500°C o pico da fase grafite é mais intenso e corresponde a um menor valor de distância interplanar, quando comparado com o resultado para a amostra tratada em 1700°C.

4.1.3 Açúcar /Açúcar+Diamante

As condições de processamento das amostras de açúcar e da mistura de açúcar+diamante (AD), são resumidas na tabela 4.6, onde também é apresentada a convenção que será usada para especificar cada uma das amostras. Como nos casos anteriores, o pó de diamante, originalmente constituído por partículas de 2 e 3 μm , foi inicialmente moído durante 5 minutos num moinho Mixer/Mill 510. O açúcar, usado no processo, também foi moído independentemente em igual período. Esse mesmo moinho foi usado para preparar uma mistura com 10% de açúcar na massa total.

Tabela 4.6: Condições de processamento das amostras de açúcar e açúcar+diamante.

Amostra	Pressão (GPa)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
A900	7,7	15	900
A1200	7,7	15	1200
A1500	7,7	15	1500
A1700	7,7	15	1700
AD900	7,7	15	900
AD1200	7,7	15	1200
AD1500	7,7	15	1500
AD1700	7,7	15	1700

Para preparar as amostras de açúcar, uma quantidade de 0,022g de pó de açúcar foi colocada num “bushing” de 1,1 mm de diâmetro e se procedeu à pre-compactação da amostra a uma pressão de 0,3 GPa, obtendo-se uma pastilha com aparência clara e sem brilho .

Para fabricar a pastilha da mistura açúcar+diamante, foi necessário colocar 0,0107 g de material no “bushing” e foi usada a mesma pressão de compactação usada para a amostra de açúcar. A amostra pré-compactada tinha aparência cinza clara, mostrando-se bastante consistente e brilhante.

Os espectros Raman para as amostras de açúcar processadas nas diversas temperaturas são mostrados na figura 4-4. Com o aumento da temperatura de processamento, os espectros Raman mostram um aumento significativo da intensidade do pico G em relação aos picos D.

Comparando os resultados da análise Raman com os de difração de raios X (ver seção 4.2), observa-se que o surgimento dos picos de difração do grafite corresponde aos processamentos $T \geq 1200^\circ\text{C}$, para os quais define-se nos espectros Raman um “ombro” no pico G que pode ser associado ao pico D'. O espectro Raman da amostra A1700, com um pico G fino e intenso comparado ao pico D é típico de um grafite bem cristalizado. Isso é confirmado pelo estreitamento significativo, já referido, do pico de difração do grafite dessa amostra. Para todas as amostras preparadas apenas com açúcar, observa-se uma intensidade total de luz espalhada significativa para baixos Δk 's. Para nenhuma das amostras de açúcar,

foi verificado o background intenso, com máximo largo na região central da faixa analisada (entre ~1350 e 1400 cm^{-1}), observado para as amostras com pó de diamante processados a temperaturas elevadas. No entanto, para as amostras preparadas com a mistura de pó de diamante e açúcar, esse tipo de background voltou a ser observado (fig. 4.5), corroborando a hipótese de que essa contribuição para o espectro está associada a regiões sp^3 de baixa cristalinidade do pó de diamante.

Tabela 4.7 Valores característicos para o pico D nas amostras de açúcar.

	A_{total}(U.A)	Δk (cm^{-1})	A pico (U.A)	FWHM (cm^{-1})	$A_{\text{pico}}/(A_{\text{total}}A_{\text{pico}})$
A₉₀₀	25,69*10 ⁶	1336,49	113983	43,73	445,61*10 ⁻⁵
A₁₂₀₀	8,60*10 ⁶	1336,45	150960	39,69	1785,65*10 ⁻⁵
A₁₅₀₀	8,48*10 ⁶	1339,10	220926	74,78	2674,62*10 ⁻⁵
A₁₇₀₀	3,87*10 ⁶	1334,70	46553	44,42	1217,56*10 ⁻⁵

Tabela 4.8 Posições, larguras e áreas dos picos G e D' nas amostras de açúcar.

	Δk (cm^{-1})		FWHM (cm^{-1})		A_{pico} (U.A)		$A_{\text{picoG}}/A_{\text{picoD}}$ (**)
	<u>Pico G</u>	<u>Pico D'</u>	<u>Pico G</u>	<u>Pico D'</u>	<u>Pico G</u>	<u>Pico D'</u>	
A₉₀₀	1586,37	-----(*)	30,18	-----(*)	72516	----(*)	0,636
A₁₂₀₀	1586,34	1617,13	24,90	27,45	67385	18687	0,446
A₁₅₀₀	1582,87	1612,11	22,69	23,90	69064	13435	0,313
A₁₇₀₀	1583,20	1612,72	20,49	23,29	39998	6445	0,859

(*) Eventualmente pode haver um pico D' não resolvido.

(**) O valores para o pico D encontram-se na tabela 4.10.

No que diz respeito ao pico Raman da fase diamante, para amostras de diamante+açúcar processadas a temperaturas de até 1500°C, nota-se uma diminuição da intensidade, como observado para outras amostras com pó de diamante. Porém, diferentemente do observado anteriormente, para a amostra processada a 1700°C ocorre um aumento significativo dessa intensidade em termos absolutos. Mesmo em termos relativos, a relação $A_{\text{pico}}/(A_{\text{total}} - A_{\text{pico}})$ mostra um leve incremento, apesar do grande aumento observado para a A_{total} .

AÇÚCAR

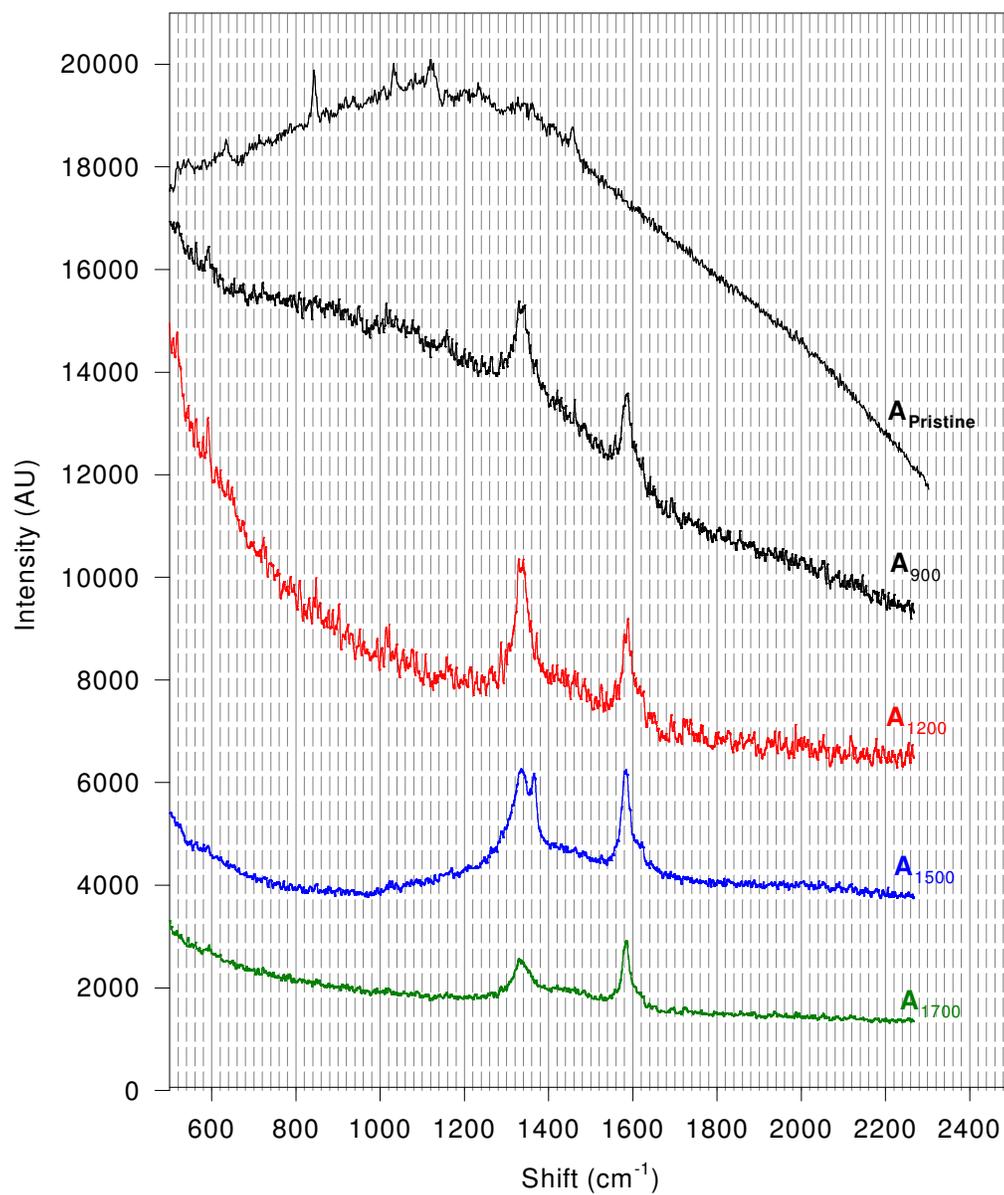
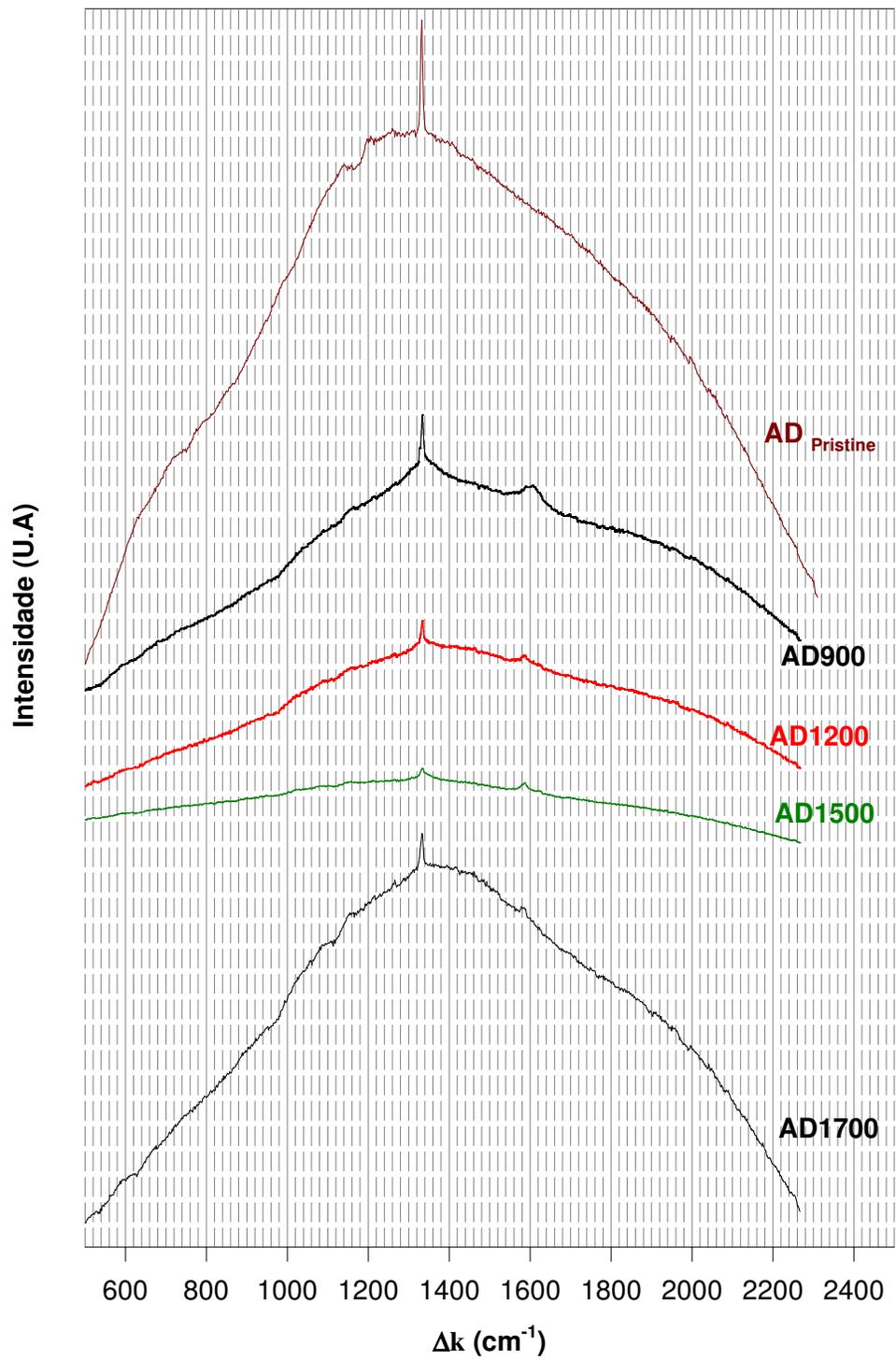


Figura 4.4: Espectros Raman para as amostras de açúcar (o pico fino em $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ no espectro de A1500 é devido ao h-BN usado na célula de reação)



F.ig. 4.5 Espectro Raman para amstras da mistura AD.

Tabela 4.9: Valores característicos para o pico de diamante nas amostras da mistura AD.

	A_{total} (U.A.)	Δk (cm^{-1})	A_{pico} (U.A)	FWHM(cm^{-1})	$A_{pico}/(A_{total} - A_{pico})$
AD_{pristine}	$327,36 \cdot 10^6$	1327,2	24 5927	5,75	$75,18 \cdot 10^{-5}$
AD₉₀₀	$149,35 \cdot 10^6$	1333,6	112550	6,75	$75,41 \cdot 10^{-5}$
AD₁₂₀₀	$109,32 \cdot 10^6$	1333,2	57803	7,19	$52,90 \cdot 10^{-5}$
AD₁₅₀₀	$51,31 \cdot 10^6$	1333,6	18900	7,50	$36,84 \cdot 10^{-5}$
AD₁₇₀₀	$280,50 \cdot 10^6$	1333,6	105326	8,09	$37,56 \cdot 10^{-5}$

Tabela 4.10: Valores característicos para o pico D nas amostras da mistura AD.

	A_{total} (U.A.)	Δk (cm^{-1})	A_{pico} (U.A)	FWHM (cm^{-1})	$A_{pico}/(A_{total} - A_{pico})$
AD₉₀₀	$149,35 \cdot 10^6$	1338,24	1425986	126,35	$964,00 \cdot 10^{-5}$
AD₁₂₀₀	$109,32 \cdot 10^6$	1336,32	372040	86,31	$341,35 \cdot 10^{-5}$
AD₁₅₀₀	$51,31 \cdot 10^6$	1340,21	135984	56,00	$265,74 \cdot 10^{-5}$
AD₁₇₀₀ (**)	$280,50 \cdot 10^6$	-----	-----	-----	-----

(**): Não foi possível identificar sem ambigüidade a presença de um pico D para AD1700

A mistura açúcar+diamante processada a 1700°C apresenta picos de fase diamante mais intensos que os observados para qualquer das outras amostras investigadas.

Em termos de largura, o valor de FWHM para AD1700 ($\sim 8,1 \text{ cm}^{-1}$) é equivalente ao observado para D1700. É importante, no entanto, observar que a presença de um pico D mal resolvido pode estar contribuindo para a obtenção de um alargamento maior para o pico da fase diamante em AD1700. Em termos de posição, não foi observada nenhuma variação do pico Raman do diamante em função da temperatura de processamento.

O pico G para a amostra AD900 é bastante largo e deslocado para altos valores de Δk , o que pode indicar a presença de um pico D' não resolvido. Para temperaturas maiores que 1200°C, o pico G torna-se resolvido do pico D'. Apesar de sua intensidade, diminuir sistematicamente para temperaturas mais altas, assim como a dos outros picos associados a

regiões sp^2 , o pico G é ainda claramente observado no espectro da amostra processada a 1700°C. Por outro lado, os picos D e D' são praticamente extintos nessa temperatura de processamento.

Tabela 4.11 Posições e FWHM para os picos G e D' nas amostras da mistura AD.

	Posições (cm^{-1})		FWHM (cm^{-1})	
	<u>Pico G</u>	<u>Pico D'</u>	<u>Pico G</u>	<u>Pico D'</u>
AD₉₀₀	1604,24	-----	57,12	-----
AD₁₂₀₀	1585,20	1615,13	23,14	32,70
AD₁₅₀₀	1585,71	1620,81	22,73	16,33
AD₁₇₀₀	1584,90	-----	18,11	-----

4.2 Resultados de difração de raios X

Na seqüência de figuras de 4.6 a 4.9, são apresentados os resultados de difração de raios X para as diversas amostras. Nestes difratogramas, além dos picos de difração das fases diamante e grafite, eventualmente são observados picos de difração do monocristal de Si do porta-amostras, além de picos do NaCl e do nitreto de boro hexagonal (h-BN), usados na configuração de processamento em alta pressão.

Para as amostras de pó de diamante puro, os únicos picos de difração observados em todas as condições de processamento são os da fase diamante (Figura 4.6).

Para a mistura Açúcar+Diamante (AD) (Fig. 4.7), os resultados de difração de raios X mostram que os picos da fase diamante são significativamente mais finos que para o pó de diamante puro (D) (Fig. 4.6), ou para a mistura de pó de diamante com negro de fumo (NFD) (Fig. 4.9).

Em particular, para a amostra AD 1700, o pico 311 da fase diamante (ver tabela 4.12), tem uma largura ($0,145^\circ$), que é da ordem do alargamento instrumental. Isso indica que a fração da amostra que está na fase diamante está muito bem cristalizada. Isso é coerente com os resultados de espectroscopia Raman, que mostram um pico da fase diamante mais intenso e mais fino para essa amostra do que para qualquer outra das amostras processadas a 1700°C.

Para as amostras de açúcar e de açúcar+diamante, os resultados de difração de raios X também mostram o surgimento do pico correspondente à família de planos (002) do grafite,

para temperaturas de processamento maiores que 1200°C. A temperatura de 1200°C, como já foi referido, corresponde à temperatura a partir da qual os picos G dos espectros Raman começam a ser suficientemente finos para serem resolvidos dos picos D'.

Se é feita uma análise mais minuciosa do comportamento dos picos 002 do grafite para as amostras A e AD, observa-se que, para a amostra A, para temperaturas maiores que 1200°C, ele é bem definido e vai tornando-se mais fino e sofrendo um deslocamento para 2 θ maiores (o que indica uma diminuição da distância interplanar) para temperaturas mais elevadas. (Figura 4.8 e Tabela 4.12).

Segundo Onodera et al. [OIH+90], a distância interplanar obtida para A1700, corresponde ao espaçamento observado em cristais de grafite natural ($d_{002}=3,356\text{\AA}$). Essa alteração do espaçamento interplanar (entre camadas do grafite) é interpretada como consequência de um processo de grafitização (melhor empilhamento entre camadas sucessivas e eliminação de defeitos turbostráticos).

Nesse sentido, é reforçada a importância de uso combinado da difração de raios X com a espectroscopia Raman, uma vez que a detecção do pico G, associado a modos de vibração no plano basal, não garante a existência de ordenamento na direção perpendicular ao mesmo.

Para as amostras AD, tratadas a 1200°C e 1500°C (Figura 4.7), existem apenas indícios de um pico 002 do grafite, bastante fraco e largo. Esse pico é apenas bem definido para a amostra processada a 1700°C. Mesmo assim, se comparado com a amostra A1700, o pico continua largo e associado a uma distância entre camadas alta.

Para as amostras de NFD processadas a 1500°C e 1700°C são observados os picos de diamante e um pico largo associado aos planos (002) do grafite (Figura 4.9). Diferentemente da mistura açúcar+diamante, o pico de difração da fase grafite é intenso e claramente definido mesmo para a temperatura de processamento de 1500°C. No entanto, o pico é mais largo que o observado para a amostra com açúcar.

É interessante observar que a distância interplanar obtida para a família de planos (002) é menor para a amostra NFD1500, que para a amostra NFD1700. Isso indica que a fase gráfitica é melhor cristalizada em NFD1500 que em NFD1700, o que é coerente com os resultados de espectroscopia Raman que mostram que para NFD1500 o pico G é mais intenso e fino.

Os picos de difração da fase diamante são intensos para a amostra NFD, mas, como já foi dito, são significativamente mais largos que os picos obtidos para a mistura de diamante com açúcar (Tabela 4.12).

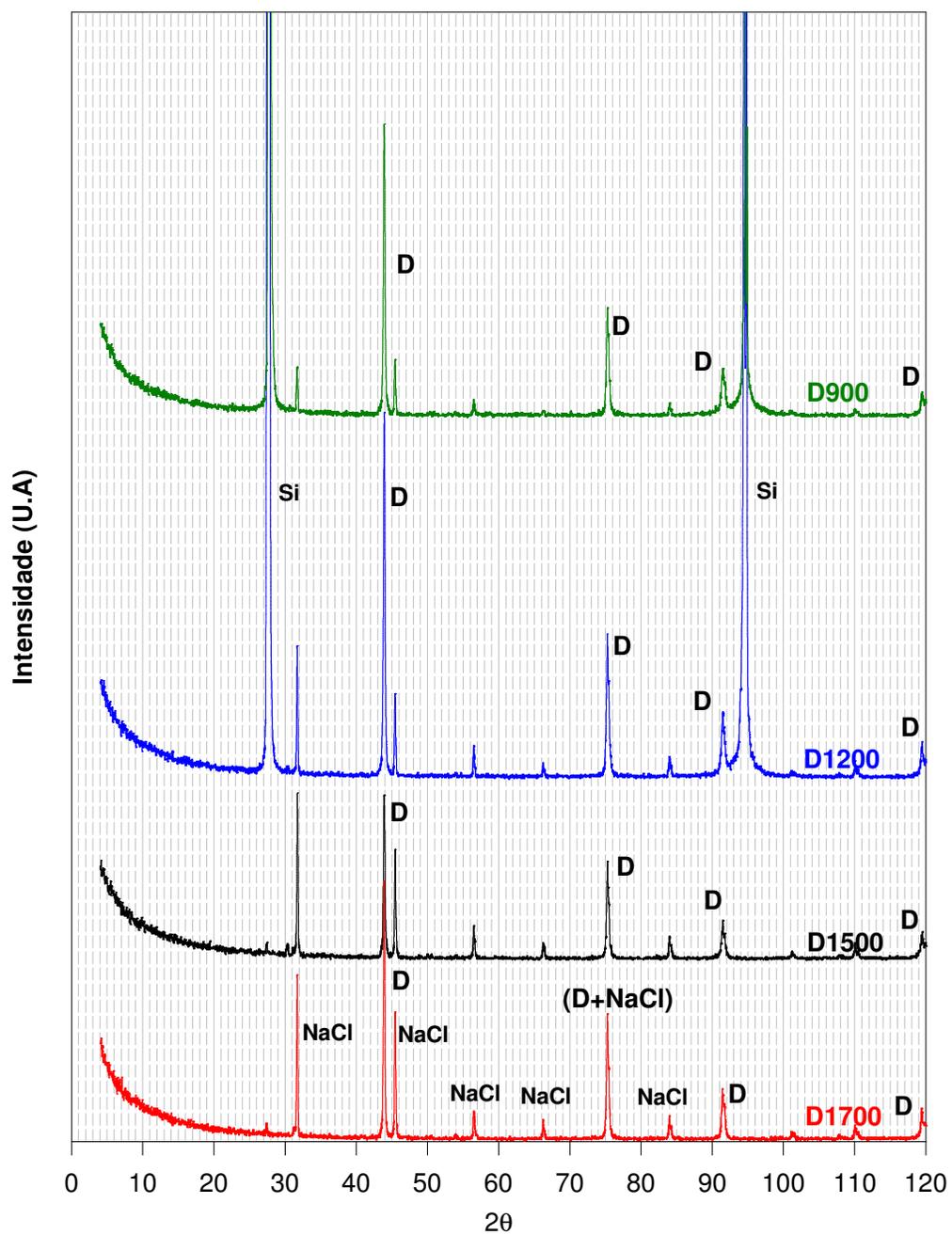


Figura 4.6 Difratoograma de raios X para as amostras de Diamante.

Açúcar+Diamante

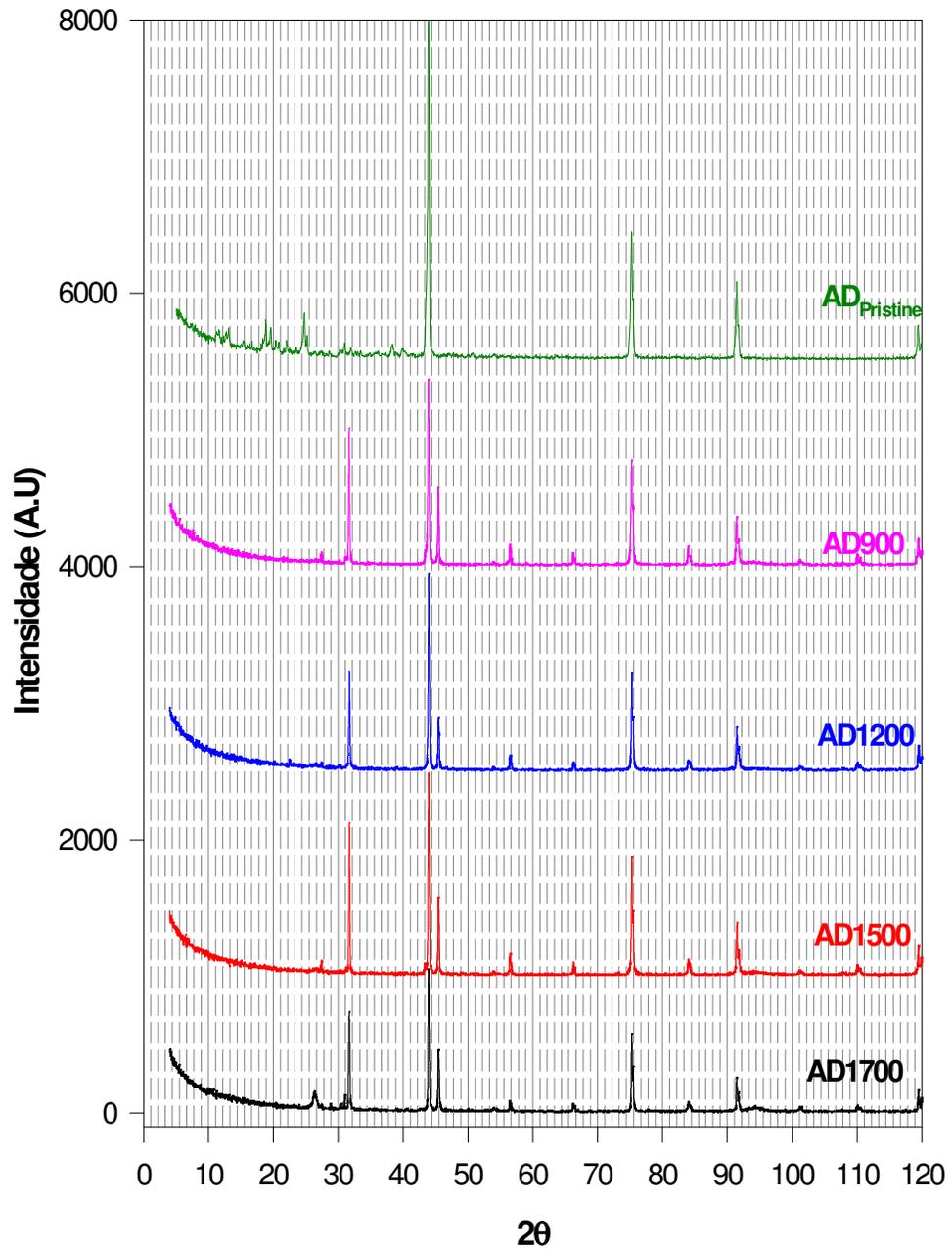


Fig. 4.7 Difratoograma de raios X para as amostras de açúcar+diamante.

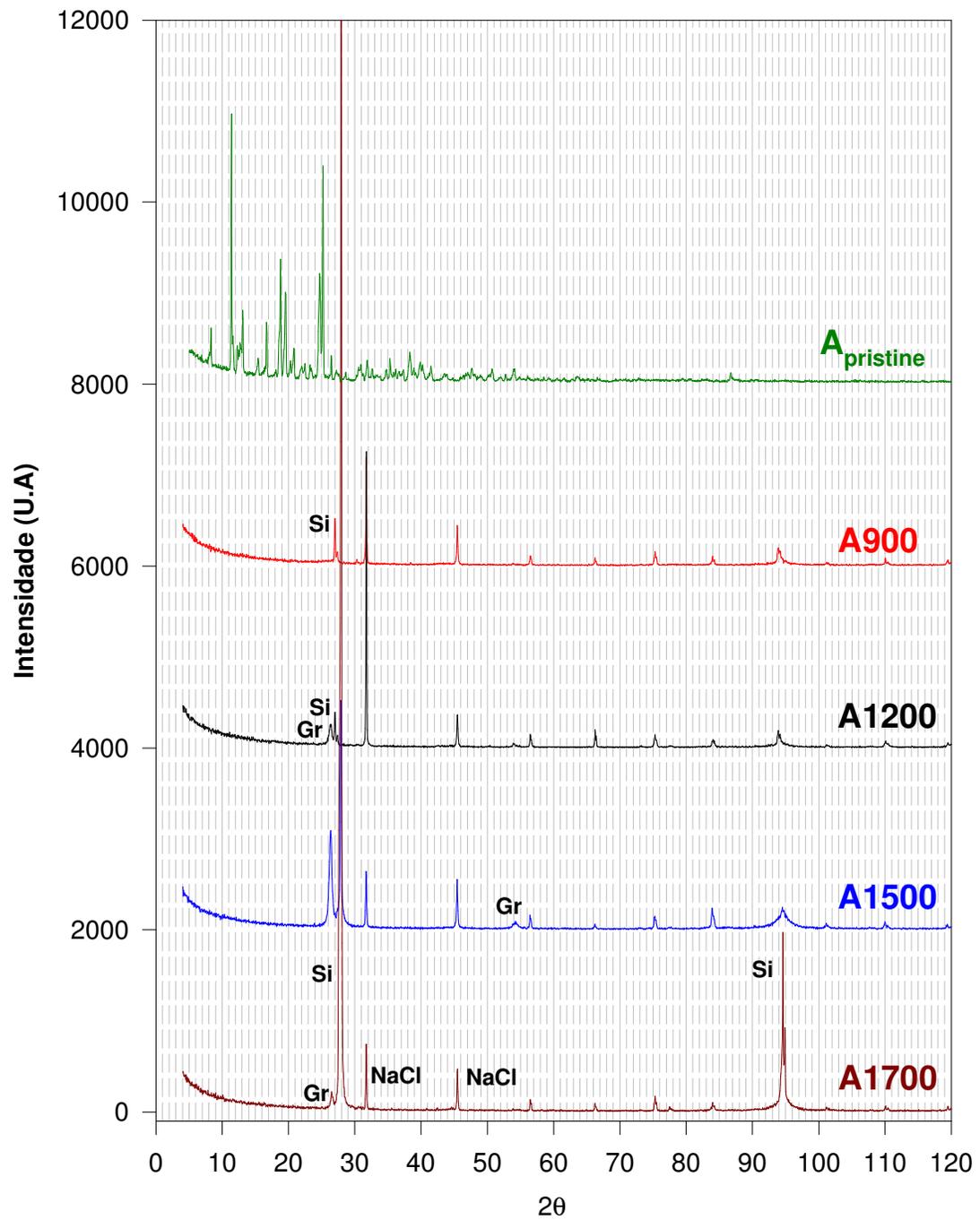


Fig. 4.8 Difratoograma de raios X para as amostras de açúcar

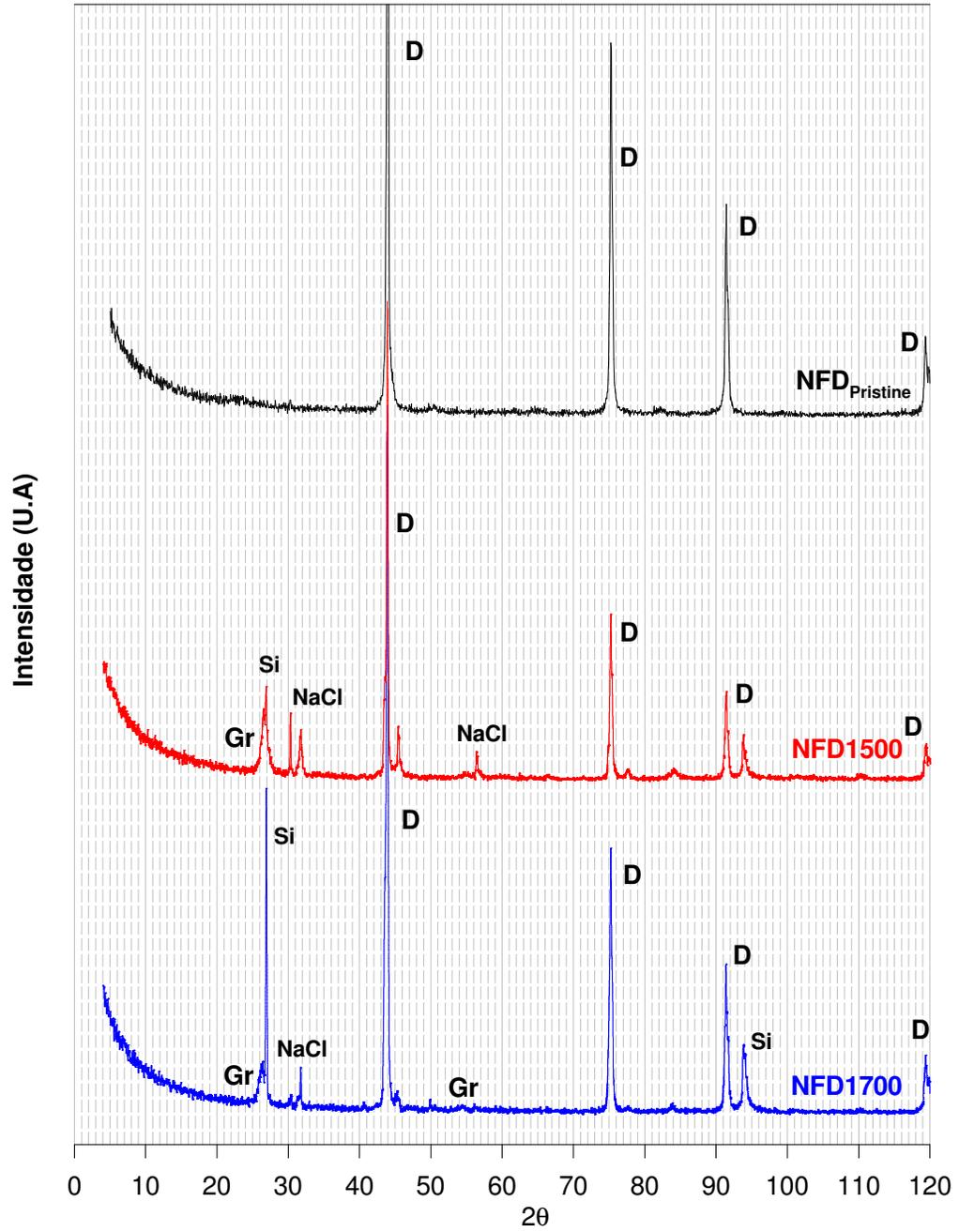


Fig. 4.9 Difratoograma de raios X para as amostras de negro de fumo+diamante.

Os resultados mostrados na tabela 4.12, junto com os resultados de espectroscopia Raman, mostram que o uso do açúcar como material carbonáceo de partida favorece enormemente a obtenção de fases bem cristalizadas de C em processamentos sob alta pressão e temperatura. No caso de amostras contendo apenas açúcar, isso permite a obtenção de grafite bem cristalizado. Para T=1700°C, isso envolve um bom ordenamento tridimensional que leva a uma distancia interplanar d_{002} comparável a de cristais de grafite natural.

Por outro lado, o processamento de açúcar misturado com pó de diamante favorece significativamente a obtenção de uma fase diamante bem cristalizada. A região grafítica obtida nesse caso apresenta baixa cristalinidade mesmo a 1700°C.

Tabela 4.12 Valores obtidos para os picos de difração 002 da fase grafite e 311 da fase diamante, para as diversas amostras estudadas. Os valores apresentados correspondem aos picos produzidos por $\lambda_{k\alpha 1}$ do cobre ($\lambda=1,50456\text{\AA}$).

AMOSTRA	GRAFITE			DIAMANTE		
	2θ (Graus)	$d_{002}(\text{\AA})$	FWHM (Graus)	2θ (Graus)	$d_{311}(\text{\AA})$	FWHM (Graus)
A_{pristine}	-----	-----	-----	-----	-----	-----
A900	-----	-----	-----	-----	-----	-----
A1200	26.33	3.382	0.44	-----	-----	-----
A1500	26.36	3.378	0.45	-----	-----	-----
A1700	26.53	3.356	0.35	-----	-----	-----
AD_{pristine}	-----	-----	-----	91.41	1,076	0,25
AD900	-----	-----	-----	91,44	1,076	0,23
AD1200	26.36	3.375	0.77	91.45	1,075	0,17
AD1500	26.34	3.373	0.68	91.46	1,075	0,17
AD1700	26.34	3.374	0.61	91.44	1,075	0,14
D_{pristine}	-----	-----	-----	-----	-----	-----
D900	-----	-----	-----	91.44	1,075	0,34
D1200	-----	-----	-----	91.44	1,075	0,29
D1500	-----	-----	-----	91.42	1,076	0,33
D1700	-----	-----	-----	91.43	1,076	0,33
NFD_{pristine}	-----	-----	-----	91.40	1,076	0,29
NFD1500	26.51	3,350	0,700	91.40	1,076	0,27
NFD1700	26.20	3,390	0,766	91.38	1,076	0,27

CAPÍTULO 5

Conclusões

Este trabalho teve dois objetivos principais. O primeiro deles foi o estudo das condições de estabilidade e de eventuais transformações em diferentes fases carbonáceas em altas pressões e temperaturas. O segundo foi explorar a possibilidade de produção de compactos de diamante policristalino sem o uso de fases metálicas como ligante.

Para cumprir com estes objetivos, amostras de diferentes materiais de partida (pó de diamante, açúcar, mistura de pó de diamante e açúcar, e mistura de pó de diamante e negro de fumo) foram processados a 7,7 GPa, durante 15 min a diferentes temperaturas, mas sempre na região de estabilidade termodinâmica do diamante. Para esse processamento, foram usadas câmaras de alta pressão do tipo toroidal e prensas hidráulicas de alta capacidade de carga. As amostras de partida e processadas foram analisadas por espectroscopia Raman e difração de raios X. As medidas Raman foram realizadas em uma microsonda Raman e as medidas de difração foram feitas em um difratômetro Siemens D500, usando uma montagem para medida de amostras pequenas.

Para viabilizar a execução do trabalho, foi necessário aprender e dominar a utilização de uma técnica experimental especializada e sofisticada, que permite o processamento de materiais em condições extremas de pressão e temperatura. Isso implicou não só no treinamento para operação segura de prensas hidráulicas de alta capacidade de carga e de seu sistema de aquecimento elétrico com altas correntes. Também foi fundamental adquirir autonomia na execução de todas as etapas de preparação dos experimentos, o que envolve a construção, montagem e ajuste dos diversos elementos que compõem o conjunto gaxeta+

célula de reação, usado para processamento de amostras em câmaras de alta pressão do tipo toroidal. Nesse sentido, foi também aperfeiçoada a configuração de processamento para as necessidades do presente trabalho, pela introdução de uma blindagem de NaCl em torno das amostras processadas.

Nas amostras de pó fino de diamante foi observada uma aparente sinterização progressiva do compacto com o aumento da temperatura de processamento. Amostras tratadas a temperaturas acima de 1500°C são bastante íntegras e podem ser manipuladas sem qualquer cuidado especial. Apesar de uma razoável resistência ao desgaste abrasivo com pasta diamantada, essas amostras, observadas ao microscópio óptico, têm a aparência de um pó com aglomerados da ordem de 10 µm, mas bem compactado. A amostra D1700, após o desgaste abrasivo, apresentou trincas circulares e mostrou perda de material por levantamento de pedaços relativamente grandes (alguns da ordem de 0,1 mm). Embora as condições de pressão e temperatura de trabalho se enquadrem dentro da região de estabilidade do diamante, a cor do compacto muda de cinza escuro para outra mais clara e os picos Raman da fase diamante sofrem uma diminuição progressiva de intensidade. Isso evidencia a formação de outras fases de carbono, não necessariamente diamante, mas que parecem manter a hibridização sp^3 , pois nenhum pico associado a fases com hibridização sp^2 é observado, apesar da grande seção de choque para espalhamento Raman que teriam essas regiões.

Já para os compactos de negro de fumo e diamante, identifica-se a formação de estruturas grafitizadas, como é evidenciado pela observação dos picos Raman G e D. Parece existir uma temperatura ótima para essa grafitização em torno de 1500°C, que faz com que os picos Raman sp^2 sejam mais intensos e a distância interplanar d_{002} , obtida por difração de raios X, seja mínima para essa temperatura. As amostras tratadas a 900°C e 1200 °C são tão frágeis que não puderam ser medidas por difração de raios X. As amostras processadas a 1500°C e 1700 °C são íntegras, mas comportam-se como um material macio.

A coloração dos compactos feitos apenas com açúcar varia de cinza claro e opaco, durante os processamentos a 900°C, até negro intenso e brilhante para as temperaturas mais elevadas. As amostras apresentam uma queda acentuada do volume, ficando reduzidas a aproximadamente 1/3 do volume de partida no caso da amostra processada a 1700°C. São obtidos compactos quebradiços, cuja fragilidade não diminui mesmo para temperaturas elevadas de processamento. As análises Raman e de difração de raios X indicam a formação de grafite de ótima cristalinidade, à medida em que temperaturas mais elevadas são usadas, aproximando-se das condições de processamento da região de estabilidade do grafite.

Os compactos produzidos com a mistura de açúcar e diamante (AD) mudam de uma coloração cinza escuro em temperaturas baixas para uma coloração mais clara, quando processados a temperaturas elevadas. Para qualquer das temperaturas de processamento são produzidas pastilhas bem compactadas, que podem ser manipuladas sem maiores cuidados. Os compactos são duros e não quebradiços mesmo quando obtidos a 900°C. Em termos de resistência ao desgaste parece haver um arrancamento significativo de partículas individuais, não sendo observada a remoção de aglomerados observada para as amostras de diamante puro. Quando as amostras tratadas a temperaturas mais elevadas são observadas ao microscópio óptico, são identificados cristais grandes de diamante (até ~3 μm) imersos em uma matriz homogênea e de granulometria fina. Os resultados da análise de composição de fases, mostram a obtenção, para a amostra processada a 1700°C, de uma fase diamante melhor cristalizada que para qualquer das outras amostras investigadas.

A origem do comportamento observado para as amostras com açúcar deve estar intimamente ligada ao processo de decomposição da sacarose em alta temperatura. Nessas condições, ocorre a liberação de H₂O, que deve acelerar significativamente a cinética de cristalização de fases do carbono resultante da pirólise. No caso de amostras que contêm apenas açúcar (A), o carbono resultante da pirólise, que fica disperso em água, é a única fase carbonácea presente e resulta na formação de um grafite bem cristalino à medida em que a temperatura de processamento aproxima-se da linha de equilíbrio Grafite-Diamante. Para o caso das amostras AD, onde essa fase vai estar misturada com grãos de diamante, isso deve determinar uma melhora na cristalinidade dos grãos de diamante, provavelmente por uma ação combinada do aumento de difusão e um possível ataque químico por parte do H₂O, resultante da quebra de moléculas de sacarose.

É importante observar que, no caso da mistura de açúcar e diamante processada a 1700°C, a melhora de cristalinidade da fração da amostra, que se encontra na fase diamante, não parece excluir a formação de uma possível fase não cristalina com uma importante hibridização sp³, que seria a responsável pelo espalhamento intenso na região central dos espectros Raman de todas amostras contendo pó de diamante tratadas a 1700°C.

Uma fase desordenada com essas características poderia ser de grande importância como uma possível fase ligante entre grãos bem cristalizados que permaneceram na fase diamante. Talvez esta seja uma maneira de ligar grãos sp³ com minimização de energia de interface (níveis menores de tensão/deformação mecânica), o que também contribuiria para a

obtenção de picos finos de difração de raios X, para compactos de diamante sinterizados sem o uso de fases metálicas.

A seqüência natural deste trabalho seria a realização de um estudo sobre as propriedades mecânicas dos materiais obtidos nos processamentos, associado a uma análise microestrutural sistemática para caracterizar a distribuição das fases nas amostras. Uma perspectiva interessante, do ponto de vista tecnológico, a ser explorada a partir dos resultados obtidos é a possibilidade de se produzir compactos de diamante policristalinos com novos tipos de fases ligantes.

Referências

- [AVK68] AKELLA, J.; VAIDYA, S. N.; KENNEDY, G. C. Melting of sodium chloride at pressures to 65 kbar. *Physical Review*, New York, v. 185, n. 3, p. 1135-1140, Sept. 1969.
- [Bcc69] BRADLEY, C. C. *High Pressure methods in solid state research*. Sussex: R. J. Acford, 1969. p. 52-84.
- [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.
- [Bfp77] BUNDY, F. P. Designing tapered anvil apparatus for achieving higher pressures. *Review of Scientific Instruments*, New York, v. 48, n. 6, p. 591-596, June 1977.
- [Bfp88] BUNDY, F. P. Ultra-high pressure apparatus. *Physics Reports*, Amsterdam, v. 167, n. 3, p. 133-176, Sept. 1988.
- [CMS+95] CAPANO, M. A.; McDEVITT, N. T.; SINGH, R. K.; QIAN, F. Characterization of amorphous carbon thin films. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Woodbury, v. 14, n. 2, p. 431-435, Mar./Apr. 1996.
- [CWF+02] CHEN, J. Y.; WANG, L. P.; FU, K. Y.; HUANG, N.; LENG, Y.; LENG, Y. X.; YANG, P.; WANG, J.; WAN, G. J.; SUN, H.; TIAN, X. B.; CHU, P. K. Blood compatibility and sp^3/sp^2 contents of diamond like carbon (DLC) synthesized by plasma immersion ion implantation-deposition. *Surface & Coatings Technology*, Amsterdam, v. 156, n. 1/3, p. 289-294, July 2002.

- [CZY+00] CHEN, Z. Y.; ZHAO, J. P.; YANO, T.; OOIE, T.; YONEDA, M.; SAKAKIBARA, J. Observation of sp^3 bonding in tetrahedral amorphous carbon using visible Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 88, n. 5, p. 2305-2308, Sept. 2000.
- [Drf93] DAVIS, R. F (Ed.). *Diamond films and coatings: development, properties, and applications*. Park Ridge: Noyes, 1993.
- [Emi96] EREMETS, M. I. *High pressure experimental methods*. New York, Oxford University Press, 1996.
- [Fie92] FIELD, J. E. *The properties of natural and synthetic diamond*. London: Academic Press, 1992.
- [Ga99] GRILL, A. Plasma-deposited diamond-like carbon and related materials. *Journal of Research & Development, IBM Corporation*. v. 43, n. 1/2-Plasma processing, 1999. Disponível em: <<http://www.research.ibm.com/journal/rd/431/grill.html>>. Acesso em: 30 Abr. 2003.
- [GKZ+96] GRUEN, D. M.; KRAUSS, A. K.; ZUIKER, C. D.; CSENCISITS, R.; TERMINELLO, L. J.; CARLISLE, J. A.; JIMENEZ, I.; SUTHERLAND, D. G. Y.; SHUH, D. K.; TONG, W.; HIMPSEL, F. Y. Characterization of nanocrystalline diamond films by core-level photoabsortion. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 68, n. 12, p. 1640-1642, Mar. 1996.
- [GPN+00] GILKES, K. W. R.; PRAWER, S.; NUGENT, K. W.; ROBERTSON, J.; SANDS, H. S.; LIFSHITZ, Y.; SHI, X. Direct quantitative detection of the sp^3 bonding in diamond-like carbon films using ultraviolet and visible Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 87, n.10, p. 7283-7289, May 2000.
- [Hht63] HALL, H. T. High pressure, high temperature, perspectives in material research. In: HINNEL L.; HARWOOD J. J.; HARRIS Jr., W.J. (Eds.) *Perspectives in materials research*. Washington: Office of Naval Research, 1993. p. 730-738. (Surveys of naval science, n. 10)
- [Hht70] HALL, H.T. Sintered diamond: a synthetic carbonado. *Science*, Washington, v. 169, n. 3948, p. 868-869, 1970.

- [Hpv92] HUONG, P. V. Diamond and diamond simulants as studied by micro-Raman spectroscopy. *Materials Science and Engineering B*, Lausanne, v. 11, n. 1/4, p. 235-242, Jan. 1992.
- [HSF+95] HANFLAND, M.; SYASSEN, K.; FAHY, S.; LOUIE, S. G.; COHEN, M. L. Pressure dependence of the first-order Raman mode in diamond. *Physical Review B*, Woodbury, v. 31, n. 10, p. 6896-6899, May 1985.
- [KCJ94] KINDLEIN JÚNIOR, W. J.; CASANOVA, C. A.; JORNADA, J. A. Calibração de pressão em câmaras para síntese de materiais superduros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 11, 1994, Águas de São Pedro. *Anais*. São Paulo: Pannon Gráfica, 1994. v. 2, p. 1427-1430.
- [Kbt81] KELLY, B. T. *Physics of graphite*. London: Applied Science, 1981.
- [KVP+00] KLYUI, N. I.; VALAKH, M. Y.; PASCUAL, J.; MESTRES, N.; PETRUSHA, I. A.; ZAIKA, N. I. Micro-Raman study of high pressure induced graphite-diamond phase-structural transformation: the role of a nitrogen containing precursor. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 88, n. 8, p. 4875-4880, Oct. 2000.
- [Lfc96] FRITZEN, C. L. *Estudo da nucleação do diamante obtido por deposição química de vapor*. viii, 151 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.
- [LL92] LI, F.; LANNING, J. S. Disorder induced Raman scattering of nanocrystalline carbon. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 61, n. 17, p. 2116-2118, Oct. 1992.
- [LZZ+02] LI, L.; ZHANG, H.; ZHANG, Y.; CHU, P. K.; TIAN, X.; XIA, L.; MA, X. Structural analysis of arc deposited diamond-like carbon films by Raman and x-ray photoelectron spectroscopy. *Materials Science and Engineering B*, Amsterdam, v. 94, n. 1, p. 95-101, June 2002.
- [LBL+99] LYAPIN, A. G.; BRAZHKN, V.; POPOVAS. V.; LYAPIN, S. G.; POPOVA, S. V.; VARFOLOMEEVA, T. D.; VOLOSHIN, R. A.; PRONIN, A. A.; SLUCHANKO, N. E.; GAVRILYUK, A. G.; TROJAN, I. A. Non-traditional carbon semiconductors prepared from fullerite C₆₀ and carbyne under high pressure. *Physica Status Solidi (b)*, Berlin, v. 211, n. 1, p. 401-412, Jan. 1999.

- [MFM+94] MARCUS, B.; FAYETTE, L.; MERMOUX, M.; ABELLO, L.; LUCAZEAU, G. Analysis of the structure of multi-component carbon films by resonant Raman scattering. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 76, n. 6, p. 3463-3470. Sept. 1994.
- [NGL+88] NEMANICH, R. J.; GLASS, J. T.; LUCOVSKY, G.; SHRODER, R. E. Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Woodbury, v. 6, n. 3, p. 1783-1787, May/June 1988.
- [NS79] NEMANICH, R. J.; SOLIN, S. A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. *Physical Review B*, New York, v. 20, n. 2, p. 392-401, July 1979.
- [OIH+90] ONODERA, A.; IRIE, Y.; HIGASHI, K.; UMEMURA, J.; TAKENAKA, T. Graphitization of amorphous carbon at high pressures to 15 GPa. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 69, n. 4, p. 2611-2617, Feb. 1991.
- [Pho93] PIERSON H. O. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*. Park Ridge: Noyes Publications, 1993.
- [PNJ98] PRAWER, S.; NUGENT, K. W.; JAMIESON, D. N. The Raman spectrum of amorphous diamond. *Diamond and Related Materials*, Amsterdam, v. 7, n. 1, p. 106–110, Jan. 1998.
- [PNJ+00] PRAWER, S.; NUGENT, K. W.; JAMIESON, D. N.; ORWA, J. O.; BURSILL, L. A.; PENG, Y. L. The Raman spectrum of nanocrystalline diamond. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 332, n. 1/2, p. 93-97, Dec. 2000.
- [PK95] PAN, L. S.; KANIA, D. R. (Eds.) *Diamond: electronic properties and applications*. Boston: Kluwer Academic, 1995.
- [QPV+01] QIAN, J.; PANTEA, C.; VORONIN, G.; ZERDA, T. W. Partial graphitization of diamond crystals under high-pressure and high-temperature conditions. *Journal of Applied Physics*. Melville, v. 90, n. 3, p. 1632-1637, Aug. 2001.
- [RSG99] ROSSI, M. C.; SALVATORI, S.; GALLUZI, F. Surface distribution of stress state and diamond phases in [100] oriented diamond films. *Physica Status Solidi (a)*, Berlin, v. 172, n. 1, p. 97-103, Mar. 1999.

- [Sre96] SMALLEY, R. E. *Discovering the fullerenes*: Nobel lecture. Houston, Rice University, Dec. 1996. Disponível em: <<http://cnst.rice.edu/nobel.html>>. Acesso em: 30 Abr. 2003.
- [SNG90] SHRODER, R. E.; NEMANICH, R. J.; GLASS, J. T. Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy. *Physical Review B*, Woodbury, v. 41, n. 6, p. 3738-3745, Feb. 1990.
- [SGA01] SOOD, A. K.; GUPTA, R.; ASHER, S. A. Origin of the unusual dependence of Raman D band on excitation wavelength in graphite-like materials. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 90, n. 9, p. 4494-4497, Nov. 2001.
- [Sjw68] STEWART, J. W. *El mundo de la alta presión*. México: Reverté Mexicana, 1968.
- [Scm01] SUNG, C.-M. Optimized cell design for high-pressure synthesis of diamond. *High Temperatures-High Pressures*, London, v. 33, n. 4, p. 489-501, 2001.
- [SV99] SPERLING-ISCHINSKY, K.; VEEMAN, W. S. ^{129}Xe -NMR of carbon black gilled elastomers. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Campinas, v.10, n.4, p. 299-306, 1999.
- [TV94] TAMOR, M. A.; VASSELL, W. C. Raman ‘fingerprinting’ of amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 76, n. 6, p. 3823-3830, Sept. 1994.
- [TWW+01] TANG, W.; WANG, Q.; WANG, S.; LU, F. A comparison in performance of diamond coated cemented carbide cutting tools with and without a boride interlayer. *Surface and Coatings Technology*, Amsterdam, v. 153, n. 2/3, p. 298-303, Apr. 2002.
- [YKK+02] YAMAOKA, S.; KUMAR, M. D. S.; KANDA, H.; AKAISHI, M. Formation of diamond from CaCO_3 in a reduced C-O-H fluid at HP-HT. *Diamond and Related Materials*, Amsterdam, v. 11, n. 8, p. 1496-1504, Aug. 2002.
- [WW94] WILKS, E.; WILKS, J. *Properties and applications of diamond*. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [ZZJ01] ZHAO, D. S.; ZHAO, M.; JIANG, Q. Size and temperature dependence of nanodiamond-nanographite transition related with surface stress. *Diamond and Related Materials*, Amsterdam, v. 11, n. 2, p. 234-236, Feb. 2002.