

LIBERTAÇÃO CONTROLADA DE IODETO DE COBRE ENCAPSULADO EM NANOTUBOS DE CARBONO[#]

PEDRO M.F.J. COSTA^{1,2,*}, DMITRI GOLBERG¹

Apesar das potenciais implicações tecnológicas, o estudo da remoção de materiais alojados no interior de nanotubos tem sido relativamente negligenciado. Neste trabalho, demonstra-se que é possível remover substâncias encapsuladas em nanotubos de carbono tomando como exemplo o caso de iodeto de cobre sob a forma de nanogrãos cristalinos. O método aqui descrito emprega fluxos de corrente cuja acção proporciona a entrega de ínfimos volumes do halogeneto metálico CuI (na ordem $<10 \times 10^{-18}$ g). Este procedimento, realizado no interior de um microscópio electrónico de transmissão (TEM), remove o material encapsulado de forma sequencial até ao total esvaziamento do tubo, sendo a velocidade de libertação controlada pelo operador. Paralelamente ao processo de esvaziamento, a resistência do sistema altera-se em função do conteúdo total de CuI no nanotubo. Para além deste método, baseado em correntes rápidas alternadas, outros foram explorados. Estes englobam processos de remoção induzida pela acção de calor, por irradiação de partículas e através de incrementos graduais de corrente. Todos estes métodos são realizados in-situ (i.e. no interior do microscópio) e resultaram em diferentes comportamentos de libertação do halogeneto.

INTRODUÇÃO

O campo de investigação em nanotubos de carbono (CNTs) [1, 2] tem conhecido um interesse crescente na realização de aplicações tecnológicas tais como circuitos nanoelectrónicos e materiais compósitos. Assim, desde minúsculos cateteres médicos com biocompatibilidade acrescida [3] a fibras têxteis com propriedades mecânicas sem precedente [4], têm sido recentemente anunciados avanços consideráveis. Uma área em particular na qual os CNTs se revelam bastante promissores refere-se ao desenvolvimento de aparelhos de libertação controlada de substâncias, tais como drogas farmacêuticas, em quantidades ínfimas [5]. A entrega de quantidades diminutas de matéria encapsulada com precisão ao nível dos nanómetros requererá não só o controlo absoluto do processo de libertação mas também do preenchimento inicial dos nanotubos. Desta feita, o encapsulamento de substâncias em CNTs tem tido um enorme êxito. Entre os exemplos abundantes relatados na literatura encontram-se metais simples [6], ligas metálicas quaternárias [7], complexos organometálicos [8] e biomoléculas [9]. Não obstante os avanços consideráveis no preenchi-

mento de CNTs, o processo inverso (libertação) tem ficado algo esquecido. No caso específico de nanotubos de carbono de parede simples (SWNT), a remoção dos materiais tem provado ser um desafio bastante árduo por razões várias tais como interações “host-guest” do nanotubo (*host*) com as substâncias encapsuladas (*guest*) e acesso limitado de solventes ao interior do tubo. Assim, a generalidade dos estudos tem-se concentrado na variedade de parede múltipla (MWNT) a qual apresenta tubos interiores de maior diâmetro. Indubitavelmente, a técnica mais explorada tem sido expor os nanotubos preenchidos a solventes capazes de dissolver selectivamente o material encapsulado [10]. Este método, que não deverá afectar a malha de carbono é, aliás, a única forma de limpar SWNT [11, 12]. No entanto, e muito embora permita a eventual remoção completa do material dentro do tubo, esta metodologia não permite qualquer controlo sobre a extensão e velocidade da libertação. Esta é, portanto e somente, uma maneira simples de limpar os nanotubos de substâncias encapsuladas.

Um outro método alternativo tem sido desenvolvido, no qual se aproveitam as vantagens oferecidas pelos avanços técnicos no design de porta-amostras para microscópios electrónicos de transmissão (TEM). Usando porta-amostras especializados, os quais são capazes de estabelecer *in-situ* elevados fluxos de corrente entre eléctrodos, é hoje possível manipular

individualmente nanoestruturas unidimensionais (1D) e até alterar a sua morfologia [13, 14]. Adicionalmente, é possível analisar as propriedades eléctricas (*two or multi-probe measurements*) de nanotubos em paralelo com a observação estrutural e caracterização espectroscópica. Por outras palavras, são possíveis estudos estruturais de alta resolução, espectroscópicos (composição e ligação química) e de condutividade eléctrica, efectuados no mesmo equipamento e em simultâneo. O uso de corrente eléctrica como meio de libertar materiais do interior de nanotubos iniciou-se em 2004. No estudo pioneiro de Svensson *et al.* [15], foi demonstrado que CNTs preenchidos com Fe metálico podem ser esvaziados através de fluxos de corrente devido a electromigração (transporte de matéria por acção da corrente eléctrica). Este trabalho, efectuado no interior de um TEM, implicou a aplicação de diferenças de potencial de ~ 1 V entre dois eléctrodos ligados apenas por um nanotubo suspenso, cheio de Fe. Estudos similares afirmam terem removido com sucesso vários outros metais [16, 17]. Deve ser referido que, para alguns destes trabalhos, os CNTs não se encontravam preenchidos na íntegra. Ademais, foram empregues condições relativamente árdas como elevadas densidades de corrente ou a presença de feixes de electrões de alta energia (TEM de 200-300 kV). Todavia, esta técnica pode, em princípio, abranger um número elevado de materiais para além de simples me-

¹ Nanoscale Materials Centre, National Institute for Materials Science, Ibaraki 305-0044, Japão

² CICECO, Campus Universitário de Santiago, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

* pedromfjcosta@ua.pt

[#] Adaptado do livro de abstracts da Conferência Internacional Carbon2008, Nagano-Japão, 13-18 de Julho de 2008. Comunicação premiada com o Japan Carbon Award for Young Researchers.

tais e porventura usar condições suaves, eventualmente biocompatíveis. Tal levaria à concretização efectiva de sistemas de libertação controlada de substâncias. Portanto, no que se refere ao uso de sistemas CNT será, em primeiro lugar, necessário desenvolver um método que possa remover a totalidade do material encapsulado nas condições mais suaves possíveis. Segundo, o conteúdo deve ser libertado com exactidão nanométrica no local desejado. Por último, o sistema deverá facultar o controlo da quantidade de amostra entregue (seencialmente ou não) enquanto se monitoriza, em tempo real, o que sobeja no tubo.

Recentemente, o nosso grupo iniciou um estudo sistemático das propriedades eléctricas e mecânicas de nanoestruturas (quasi)-1D tais como fios [18], tubos [19, 20] e faixas [21], servindo-nos de diversos porta-amostras de TEM da empresa Nanofactory [22]. Em paralelo, demonstrámos que estes porta-amostras podem também ser usados para modificar a morfologia das nanoestruturas [14]. Estes estudos levaram-nos a ponderar se este, e porventura outros métodos *in-situ* TEM, poderiam ser adaptados para controlar o esvaziamento de nanotubos de carbono dos seus materiais encapsulados de natureza diferente dos metais simples. Neste trabalho, descrevemos como pulsos de corrente podem ser usados para descarregar nanogrãos de iodeto de cobre do interior de nanotubos de carbono. Esta técnica, com monitorização em tempo real de todo o processo, foi efectuada passo-a-passo. Tal permitiu a libertação controlada de quantidades tão diminutas quanto 10 ag de Cul (1 atograma = 10^{-18} g). Adicionalmente, também investigámos métodos alternativos como sejam o aquecimento *in-situ* da amostra (transferência de energia térmica) e irradiação por partículas altamente energéticas (electrões com energia cinética de 300 keV).

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Os nanotubos de carbono de parede múltipla foram sintetizados através de deposição química em fase de vapor (CVD) tal como descrito por Hampel *et al.* [23]. De seguida, no intuito de re-

mover as partículas de catalisador remanescentes da síntese e assegurar que as pontas dos nanotubos ficariam abertas, os produtos foram sujeitos a um tratamento de ácidos fortemente oxidantes [24]. Os nanotubos foram então misturados num almofariz com um excesso molar de Cul (Aldrich 99,99%) e colocados numa ampola de quartzo. Esta foi fechada em vácuo (10^{-3} Torr) e aquecida durante 24 h num forno a 873 K. Finalmente, a ampola foi quebrada e o produto recolhido para análise. O rendimento estimado de preenchimento dos nanotubos foi de 60-70% (percentagem obtida pela inspecção visual por TEM de mais de 50 nanotubos).

A caracterização estrutural, química e eléctrica dos nanotubos preenchidos foi efectuada num microscópio electrónico de transmissão (TEM) JEOL JEM-3100FEF operado a 300 kV e com uma resolução de ponto de 1,7 Å. Este instrumento, com uma fonte de emissão de campo, está equipado com um filtro de energia integrado na coluna (tipo Omega), um detector de Si(Li) com janela fina relativo ao sistema de espectroscopia de ener-

gia dispersiva de raios X (EDX), uma câmara CCD de varrimento lento com resolução $1\text{ k} \times 1\text{ k}$, um dispositivo anexo para efectuar TEM de varrimento (STEM) e que contém detectores anulares de campos claro e escuro, uma caixa Faraday para calibração da densidade de corrente e placas digitais de imagem Fuji para gravar padrões de difracção electrónica [25].

Todas as análises químicas e estruturais foram efectuadas num porta-amostras analítico de Be (baixo ruído) e com capacidade de rotação bi-axial (JEOL, intervalo de rotação: $\pm 25^\circ$).

Para os estudos de temperatura *in-situ* utilizou-se um porta-amostras de rotação única (JEOL) com uma temperatura máxima de trabalho de 1073 K. As amostras (análise estrutural, química e de temperatura) foram preparadas recorrendo à dispersão do produto em etanol (grau *p.a.*) e por ultrasons.

Algumas gotas da suspensão obtida foram vertidas directamente para o filme de carbono que cobria a malha de Pt e deixadas evaporar ao ar.

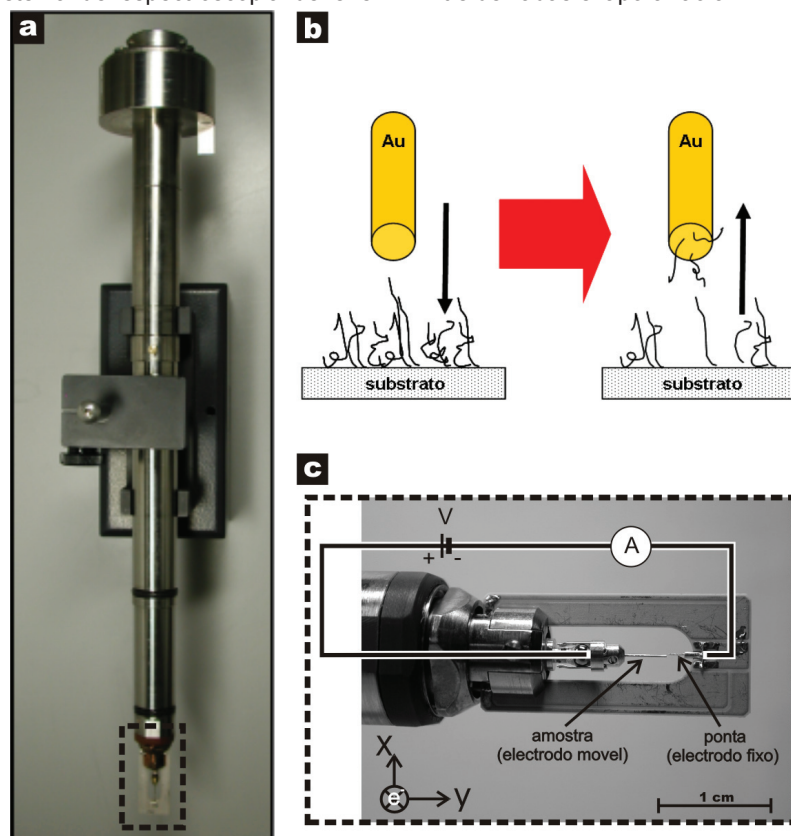


Figura 1 (a) Imagem do porta-amostras com capacidades STM (microscópio de varrimento de efeito de túnel) comercializado pela Nanofactory. (b) Esquema de montagem dos nanotubos no eléctrodo-amostra de Au. Alguns dos CNTs ficam agarrados e com orientação quasi-vertical. (c) Detalhe da área marcada em (a) com diagrama electrónico. Os dois eléctrodos de Au são visíveis bem como o tubo-piezo que controla o movimento do eléctrodo-amostra

As experiências com corrente obrigaram ao uso de um porta-amostras especializado e uma montagem de amostra diferente da acima descrita. As medições foram realizadas num porta-amostras de rotação uni-axial contendo um dispositivo de microscopia por efeito de túnel (STM) comercializado pela Nanofactory Instruments AB (Figura 1a).

Os CNTs preenchidos foram montados sem recorrer a processamentos químicos, adesivos ou solventes orgânicos. Uma pequena quantidade da amostra foi colocada numa lamela de vidro (substrato). De seguida, o fio de Au, que serviria como eléctrodo-amostra, foi posicionado de forma a tocar levemente a superfície da lamela como ilustrado na Figura 1b. Desta forma, e em consequência das forças de adesão, foi possível extrair várias estruturas. Destas, aquelas que se encontravam orientadas na direcção normal à superfície transversal do fio de Au foram posteriormente escolhidas para efectuar os contactos eléctricos.

precisão na ordem dos nanómetros. O segundo contacto eléctrico é efectuado numa única estrutura (Figura 2). Acompanhando todo o processo através da visualização microscópica, o nanotubo escolhido é cuidadosamente aproximado do eléctrodo-ponta até se verificar a passagem de corrente (estabilidade eléctrica) e a possibilidade de o dobrar em arco (estabilidade mecânica) [18]. Devido à flexibilidade destes nanotubos é possível flecti-los de forma elástica até elevados ângulos. As experiências de transporte de corrente foram executadas em dois modos: o primeiro, num regime de varrimento retrocesso-avanço rápido (~100 ms) aplicado a uma janela de potencial máxima de ± 60 mV; o segundo, através de incrementos lentos e unidireccionais de potencial até valores absolutos de 10V.

O processamento de imagens e subsequente análise envolveu o uso dos programas Digital Micrograph (Gatan Inc.) e Image J (National Institutes of Health, EUA).

ticas de ordem estrutural acrescida. A observação inicial dos sistemas CuI@MWNT indicou que os nanotubos estavam integralmente preenchidos (ver Figura 3a).

Todavia, o material encapsulado não era contínuo mas disposto numa sucessão de grãos de CuI – cfc (estrutura cúbica de faces centradas) de comprimentos variáveis. Estas cadeias de nanogrãos exibiam por vezes discontinuidades, originando vazios no preenchimento nomeadamente onde os nanotubos de carbono apresentavam defeitos extensos tais como “cotoveiros” (ver Figura 3b).

A relação estrutural dos nanogrãos-CNT revelou-se irregular demonstrada pelas frequentes rotações de malha dos grãos de CuI.

A análise química por EDX comprovou o preenchimento de CuI com estequiometria 1:1 (ver Figura 3c). Para além do material encapsulado, uma proporção significativa de CuI@MWNT estava decorada externamente com uma fina camada amorfa. Com espessura máxima de 3 nm, esta foi assumida como resultado do excesso molar de CuI usado durante o preenchimento dos CNT (a amostra não foi purificada depois da síntese a fim de evitar o desalojamento do material encapsulado).

A investigação das características corrente-potencial (I-V) dos sistemas CuI@MWNT revelou comportamentos diversos. Geralmente, as curvas iniciais assemelhavam-se a contactos do tipo Schottky “back-to-back” (não linear e simétricos) mas rapidamente evoluíram para outras de relação linear, afins a contactos do tipo óhmico.

Esta diferenciação foi assumida como uma consequência da presença das camadas finas de CuI que cobriam os nanotubos. De facto, esta cobertura de CuI amorfo, o qual é um semiconductor (mínimo $E_{g, RT} = 2,95$ eV [26]), altera o contacto, passando a existir efectivamente uma relação Au-CuI-CNT. O resultado imediato será o aumento do potencial de contacto podendo originar assim uma barreira de Schottky pronunciada. Por outro lado, na ausência deste filme amorfo, i.e. uma

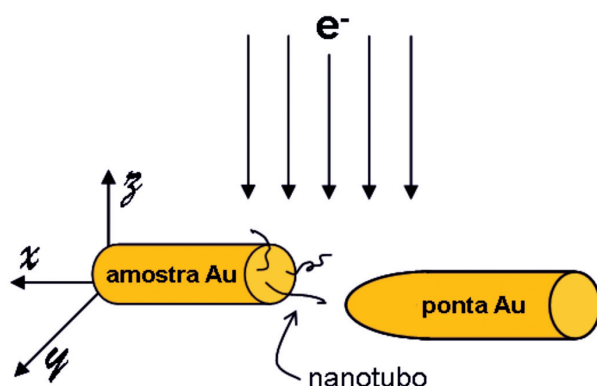


Figura 2 Ilustração do processo de aproximação de um nanotubo ao eléctrodo-ponta (fixo). Apenas uma estrutura é contactada após o controle de posição do eléctrodo-amostra (móvel). “e⁻” representa o feixe de electrões do microscópio electrónico

O eléctrodo-amostra foi colocado opostamente a um fio de Au análogo (ambos com diâmetros de 250 μ m, ver Figuras 1c e 2). Este último, estacionário, permite alterar o potencial de polarização (eléctrodo-ponta). O eléctrodo-amostra é fixado num suporte de Au contendo seis extensões (“pernas”) que se encaixam numa esfera de safira. Esta encontra-se por sua vez colada a um tubo piezoeléctrico o qual possibilitará a manipulação tri-axial (x, y, z) das nanoestruturas com

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de TEM dos nanotubos preenchidos mostrou que estes apresentavam morfologias diversas do tipo parafuso ou de cilindros quase-perfeitos, um fenómeno característico de CNT sintetizados pela técnica de CVD (pirólise) [1].

A malha de carbono era maioritariamente do tipo turbostrático embora amiúde intercalada de secções gráfi-

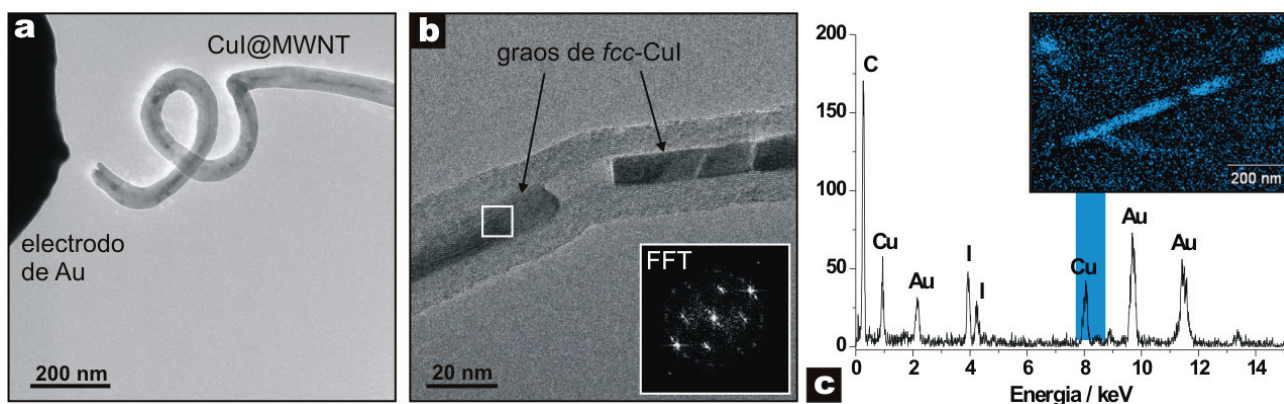


Figura 3 (a) Nanotubo de carbono, em forma de parafuso, integralmente preenchido com CuI (CuI@MWNT). À esquerda (perfil escuro) encontra-se o eléctrodo-ponta de Au. (b) Secção arqueada (cotovelo) exibindo uma descontinuidade de preenchimento. Imagem interior: transformada rápida de Fourier (FFT) da área assinalada no CuI@MWNT ilustrando claramente a ordem cristalina do halogeneto de metal. (c) Espectro EDX de um CuI@MWNT. Os picos de Au advêm dos electrões retro-dispersos pelos eléctrodos. A banda de energia marcada a azul (Cu K_{α} ~7,5-8,5 keV) foi usada para construir o mapa químico da imagem interior

junção directa de Au-CNT, resultaria num contacto óhmico uma vez que os CNT tem um carácter metálico.

fície de secção transversal da ponta do CNT estava inicialmente limpa (curva 1 da Figura 4c). Em paralelo à

do MWNT ($\ell = 2.62 \mu\text{m}$, Figura 4d). A libertação sequencial do halogeneto pode ser seguida em pormenor nas

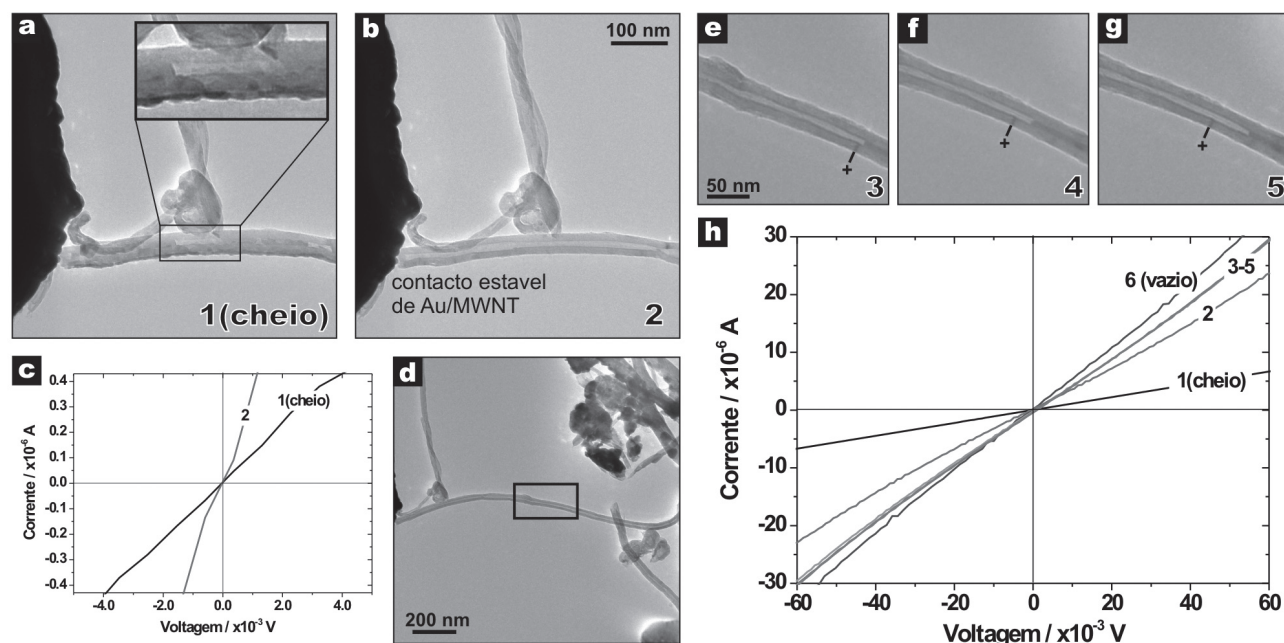


Figura 4 Remoção completa do conteúdo de um CuI@MWNT. (a) Imagem inicial do nanotubo preenchido firmemente ligado ao eléctrodo-ponta. Imagem interior: presença de descontinuidades de preenchimento e de uma camada externa amorfa. (b) O mesmo nanotubo depois da primeira aquisição I-V. O preenchimento de CuI foi parcialmente removido junto com a totalidade do filme fino superficial. (c) Curvas I-V correspondentes a (a) e (b), demonstrando a larga diferença de declives. Os números das curvas correspondem aos do canto inferior direito das respectivas imagens para mais fácil leitura. (d) Panorama geral do CuI@MWNT analisado. O rectângulo refere-se à área em relevo de (e) a (g). (e-g) Detalhe da libertação gradual e controlada de CuI. A cruz marca um ponto de referência no nanotubo. (h) Conjunto de curvas I-V que ilustram as sucessivas mudanças de características eléctricas ocorridas durante o processo de libertação

Seguindo este raciocínio, a evolução das curvas I-V do tipo não-linear a linear é explicada pela remoção da camada amorfa externa de CuI, levando ao aparecimento de um contacto Au-CNT. Em concordância com esta hipótese observou-se que os varrimentos rápidos eram extremamente eficazes na limpeza da superfície externa dos nanotubos tal como poderá ser confirmado pelas Figuras 4a e 4b. O sistema apresentado na Figura 4 exibiu a particularidade de auferir um contacto óhmico eléctrodo-CuI@MWNT desde a primeira aquisição I-V, o que necessariamente implica que a super-

remoção do filme amorfo, o I-V inicial libertou uma porção apreciável de CuI encapsulado. A segunda aquisição I-V (curva 2 da Figura 4c) revelou uma relação linear de declive acrescido bem como libertação adicional de CuI. De uma forma geral, as aquisições I-V consecutivas tiveram um efeito notável em duas vertentes (as quais se encontram relacionadas como veremos adiante): em primeiro lugar, o aumento gradual do declive da curva I-V e, seguidamente, o esvaziar progressivo do nanotubo. O controlo e fiabilidade deste processo foram de tal ordem que permitiu remover todo o CuI do interior

imagens das Figura 4e a 4g. Embora o volume de CuI removido a cada passo não fosse constante, a média estimada foi de aproximadamente $7,5(\pm 3,5)$ ag. A razão por detrás das discrepâncias observadas encontra-se na configuração dos preenchimentos. Tal como referido, este é constituído por cadeias de nanogrãos com diferentes orientações e comprimentos. Um ponto adicional a notar foi o decréscimo de resistência do sistema, o qual é consistente e unidireccional ao longo de todo o processo de libertação (Figura 4h). A resistência inicial do sistema

($R_{1,cheio} = 8,99 \text{ k}\Omega$) pode ser calculada através da relação óhmica, $R = dV/dI$. De referir que este valor inclui não só a resistência eléctrica da estrutura mas também aquelas inerentes aos contactos Au-CNT. No entanto, sendo estes fisicamente estáveis durante todo o processo de libertação (não foram observados quaisquer deslizamentos) e dada a ausência de alterações da malha de carbono, podemos assumir que as mudanças são devidas apenas ao CuI@MWNT. Isto implica que a redução gradual da resistência eléctrica do sistema Au/CuI@MWNT/Au pode ser atribuída à libertação sequencial do material encapsulado.

Métodos alternativos de libertação *in-situ* de CuI

O factor-chave no processo de libertação acima descrito foi o rápido e variável fluxo de corrente eléctrica proveniente da aplicação de uma janela de varrimento de diferenças de potencial entre os dois eléctrodos de Au. Adicionalmente à estabilidade da estrutura do nanotubo, foi observado que apenas volumes de CuI removidos a cada passo sofriam mudanças de carácter físico e químico, ou seja, o restante preenchimento não era afectado. Na verdade, os varrimentos rápidos podem ser considerados como pulsos de corrente alternada. Um tempo de

ao máximo absoluto de 10 V. Curiosamente, a libertação de CuI demonstrou um comportamento radicalmente diferente do processo de varrimento rápido. Desta feita, em vez de o esvaziamento se processar por estágios, uma vez atingido um potencial de $\sim 7,5 \text{ V}$ observou-se a evaporação instantânea do conteúdo de CuI com subsequente deposição de partículas quasi-esféricas na superfície externa do CNT. Com diâmetros variando de 7 a 18 nm, algumas destas apresentavam faces bem visíveis, características de sólidos cristalinos. A análise química por EDX revelou uma composição de Cu puro. Incrementos adicionais de potencial levaram à contracção gra-

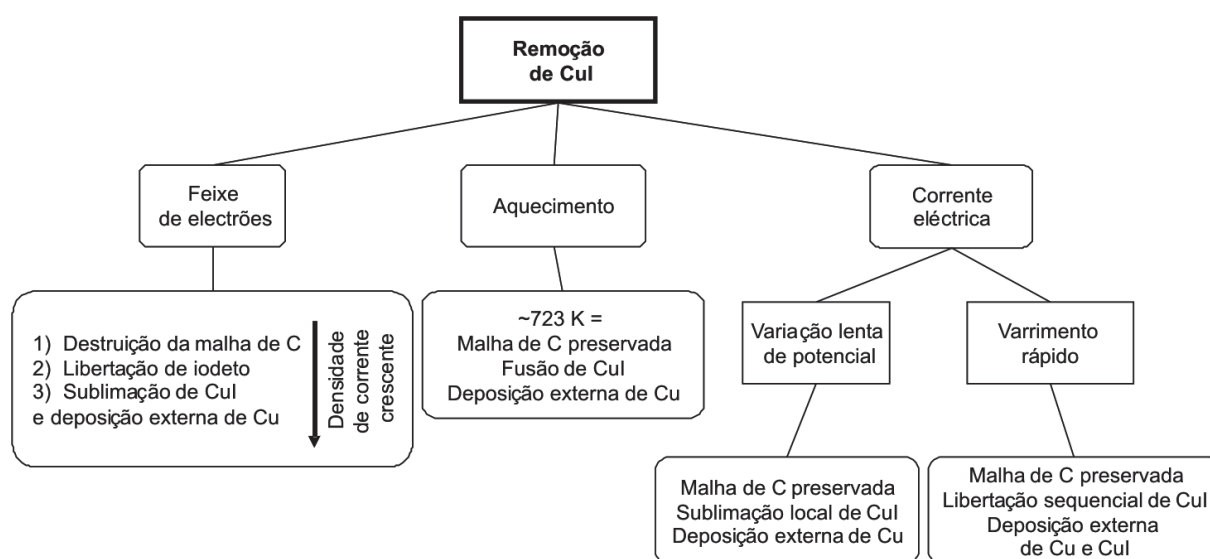


Figura 5 Diagrama ilustrativo dos diferentes métodos *in-situ* TEM usados para remover o conteúdo (CuI) do interior de CNT: irradiação por partículas de altamente energéticas (i.e. feixe de electrões com $E_e = 300 \text{ keV}$), aquecimento (transferência de energia térmica) e corrente eléctrica (variação lenta/rápida de potencial). Os efeitos nos CuI@MWNT variaram consideravelmente consoante o método empregado

Esta hipótese foi adicionalmente validada através de aquisições I-V feitas depois de o nanotubo ter sido completamente esvaziado. Desta feita, a resistência $R_{6,vazio} = 1,8 \text{ k}\Omega$ permaneceu constante (erro-padrão: $0,3 \text{ k}\Omega$).

Em suma, este procedimento permite a remoção controlada de materiais encapsulados em nanotubos de carbono e simultaneamente sugere uma eficiente metodologia de controlo da condutância de sistemas complexos de CNT.

Com este trabalho alguns dos requisitos principais para sistemas de libertação de substâncias à nanoescala foram alcançados (esvaziamento passo-a-passo e completo, entrega de volumes mínimos e monitorização de todo o processo em tempo real).

aquisição de 100 ms, aplicado a uma janela de potencial de $\pm 60 \text{ mV}$, traduz-se numa velocidade de varrimento de $1,2 \text{ V/s}$ para cada I-V. Como foram necessárias numerosas e consecutivas aquisições I-V a fim de esvaziar um CuI@MWNT por completo, cada um destes varrimentos pode ser interpretado como um ciclo AC (pulso). Sendo que o processo é inteiramente controlado pelo operador, as frequências de aquisição variaram entre $0,05 - 0,5 \text{ Hz}$ (onde $1 \text{ Hz} = 1 \text{ varrimento/s}$). Vários métodos *in-situ* alternativos ao varrimento rápido foram explorados a fim de estudar em maior detalhe o mecanismo de libertação do CuI (Figura 5). Prosseguindo com o uso de corrente eléctrica, foram efectuadas experiências nas quais o potencial foi lentamente variado ($\sim 0,02 \text{ V/s}$) num sentido apenas (avanço ou retrocesso) até

dual das partículas e, eventualmente, ao seu desaparecimento. Neste ponto, o nanotubo apresentava-se limpo e sem grandes alterações da malha de carbono. No entanto, a elevação do potencial para valores de $8-9 \text{ V}$ levava invariavelmente à ruptura dos CNT. Considerando as interpretações mecanísticas na literatura, que aludem a electromigração como responsável pelo esvaziamento de nanotubos preenchidos (quando se utiliza corrente eléctrica), as amostras foram sujeitas a aquecimento prolongado no interior do TEM. Para tal, foi necessário um porta-amostras específico capaz de elevar a temperatura na área de estudo até 923 K . Os nanotubos foram esvaziados a aproximadamente 723 K , o que representa uma temperatura inferior à da fusão de CuI monolítico (m.p. = 873 K). Esta diferença pode

dever-se a efeitos de tamanho [27]. Infelizmente, a extrema velocidade do processo de libertação levou a que a câmara de vídeo (30 imagens/s) fosse incapaz de filmar quaisquer pormenores da fusão e esvaziamento. O material libertado foi encontrado próximo dos nanotubos sob a forma de partículas cristalinas de Cu metálico. De referir também, que em semelhança ao método de corrente eléctrica, a estrutura dos CNT foi preservada. A opção de irradiar os CuI@MWNT usando o feixe de electrões (e^-) do TEM, foi notoriamente mais destrutiva que os métodos precedentes. A incidência de partículas com energia cinética de 300 keV levou à decomposição do CuI mesmo antes de o remover do interior do nanotubo. Adicionalmente, também a estrutura de malha dos CNT foi destruída. O procedimento seguido incluiu três etapas distintas, com crescente densidade de carga (electrões/nm²).

Numa primeira fase, foi usado um feixe moderadamente convergido (densidade média), durante a qual se observou a destruição parcial da malha de carbono. Este é um fenómeno facilmente explicável que se relaciona com o conhecido efeito “knock-on” (ejeção de átomos de carbono) [28]. Não foram observadas remoção ou modificações na malha e composição de CuI. Ao elevar o grau de convergência do feixe de electrões (e^-), acresceu a desordem estrutural dos nanotubos bem como do seu conteúdo. Recorrendo à análise química por EDX foi possível verificar uma alteração na razão de Cu:I, consequência da ejeção selectiva de I. A fase final da irradiação ocorreu quando o feixe foi completamente convergido, obtendo-se assim uma sonda de electrões altamente energética. Tal conduziu à decomposição do halogeneto remanescente e a obliteração das camadas de carbono. De novo, obtiveram-se partículas de Cu quasi-esféricas depositadas nos destroços do nanotubo. Não são, até ao presente, absolutamente claros quais os mecanismos que governam os diferentes comportamentos observados. Para além de efeitos como a electromigração, o aquecimento de Joule e/ou transferência de calor, outros factores devem ser considerados como sejam a acção do feixe de electrões. Embora os primeiros sejam pro-

vavelmente dominantes na remoção do CuI, é possível que o feixe contribua significativamente sobretudo como gerador dos depósitos de cobre metálico (implicando obrigatoriamente a decomposição prévia do CuI).

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Partindo do preenchimento com um halogeneto de metal de transição, foi demonstrado que é possível libertar controladamente o conteúdo de nanotubos de carbono. Diversos métodos *in-situ* TEM foram explorados, fazendo uso de vários motores de libertação (corrente eléctrica, aquecimento e irradiação por electrões). No processo de corrente eléctrica de varrimento rápido, ocorreram alterações progressivas às propriedades dos CuI@MWNT, nomeadamente da resistência eléctrica, as quais se encontram directamente relacionadas com a taxa de preenchimento dos nanotubos. Espera-se que o exposto possa auxiliar no desenvolvimento de futuros aparelhos de entrega de substâncias. Naturalmente, a transposição do presente trabalho para aplicações concretas requererá a manipulação das estruturas no exterior de TEMs. Por conseguinte, o próximo passo será testar estes sistemas *ex-situ*. Uma vez que a condutividade eléctrica é directamente proporcional ao conteúdo do nanotubo, a evolução do processo poderá ser seguida sem requerer a visualização constante do sistema. Futuramente, a integração final dar-se-á (potencialmente) através da montagem dos nanotubos em pontas de AFM condutoras. Estas, quando utilizadas numa vertente nanomedicinal, possibilitam a libertação intracelular e “célula-a-célula” de drogas farmacêuticas, tal como demonstrado recentemente [29].

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Rui F. Silva a leitura do manuscrito. Adicionalmente, à Dr. Silke Hampel, do IFW Dresden, por providenciar a amostra. Este trabalho foi financiado pelo projecto Nanotubos do *National Institute for Materials Science*, Japão.

REFERÊNCIAS

- [1] P.M.F.J. Costa, M.L.H. Green, *Química-Bol. Soc. Port. Quím.* **88** (2003) 57-64.
- [2] P.M.F.J. Costa, J. Sloan, M.L.H. Green,

Ciência e Tecnologia dos Materiais **18** (2006) 3-7.

- [3] S. Koyama, et al., *Small* **2** (2006) 1406-1411.
- [4] K. Koziol, et al., *Science* **318** (2007) 1892-1895.
- [5] R.P. Feazell, N. Nakayama-Ratchford, H. Dai, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 8438-8439.
- [6] P. Ajayan, S. Iijima, *Nature* **361** (1993) 333-334.
- [7] P.M.F.J. Costa, J. Sloan, J.L. Hutchison, M.L.H. Green, *Chemical Communications* (2003) 2276-2277.
- [8] D.A. Britz, A.N. Khlobystov, *Chemical Society Reviews* **35** (2006) 637-659.
- [9] J.J. Davis, et al., *Inorganica Chimica Acta* **272** (1998) 261-266.
- [10] J. Sloan, M. Green, “Synthesis and characterization of materials incorporated within carbon nanotubes”, in K. Kadish (ed.), *Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology*, London, John Wiley & Sons, Inc. (2000) 795-838.
- [11] G. Brown et al., *Applied Physics A - Materials Science and Processing* **76** (2003) 457-462.
- [12] N. Thamavarankup et al., *Chemical Communications* (2004) 1686-1687.
- [13] X. Wei, Q. Chen, Y. Liu, L. Peng, *Nanotechnology* **18** (2007) 185503.
- [14] P.M.F.J. Costa, D. Golberg, M. Mitome, Y. Bando, *Applied Physics Letters* **91** (2007) 223108-3.
- [15] K. Svensson, H. Olin, E. Olsson, *Physical Review Letters* **93** (2004) 145901-4.
- [16] D. Golberg, et al., *Advanced Materials* **19** (2007) 1937-1942.
- [17] L.X. Dong, X.Y. Tao, L. Zhang, X.B. Zhang, B.J. Nelson, *Nano Letters* **7** (2006) 58-63.
- [18] P.M.F.J. Costa, D. Golberg, G. Shen, M. Mitome, Y. Bando, *Journal of Materials Science* **43** (2008) 1460-1470.
- [19] P.M.F.J. Costa, D. Golberg, M. Mitome, Y. Bando, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **90** (2008) 225-229.
- [20] D. Golberg, et al., *Nano Letters* **7** (2007) 2146-2151.
- [21] P.M.F.J. Costa, D. Golberg, *Resultados não publicados*.
- [22] Nanofactory. [cited 9/8/2007]; Available from: <http://www.nanofactory.com/>.
- [23] S. Hampel, et al., *Carbon* **44** (2006) 2316-2322.
- [24] S.C. Tsang, Y.K. Chen, P.J.F. Harris, M.L.H. Green, *Nature* **372** (1994) 159-162.
- [25] Y. Bando, et al., *Journal of Japanese Applied Physics* **40** (2001) L1193-L1196.
- [26] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed., Boca Raton: CRC Press, Inc. (2004).
- [27] S. Kodambaka, J. Tersoff, M.C. Reuter, F.M. Ross, *Science* **316** (2007) 729-732.
- [28] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, 2nd ed., Optical Series, Springer-Verlag, Berlin (1989).
- [29] X. Chen, A. Kis, A. Zettl, C.R. Bertozzi, *Proceedings of the National Academy of Sciences (EUA)* **104** (2007) 8218-8222.