

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA
FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DO
AMAZONAS

Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia de
Espalhamento Raman

Bolsista: Priscila Tibúrcio de Carvalho, FAPEAM.

MANAUS
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA
FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DO
AMAZONAS

RELATÓRIO FINAL
PIB-E/0068/2012

Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia de
Espalhamento Raman

Bolsista: Priscila Tibúrcio de Carvalho, FAPEAM.
Orientador: Prof^a. Dr^a. Neila de Almeida Braga.

MANAUS
2013

RESUMO

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica que contribui para o entendimento dos processos físico-químicos que ocorrem na superfície dos materiais carbonosos. Esta técnica é muito útil e não destrutiva, pois analisa os modos vibracionais da estrutura, cada fase do carbono (sp^2), carbono (sp^3) e os filmes podem ser analisadas em cada região. O interesse científico por materiais carbonosos é muito grande, pois tem levado a diversidades de estudos relacionados com a caracterização destes materiais visando o entendimento destes processos.

O presente trabalho tem como finalidade apresentar o estudo teórico e a aplicação da técnica por espectroscopia de espalhamento Raman. Os seguintes materiais carbonosos analisados foram: diamante natural, grafite, diamante dopado com boro (BDD), diamante nanocristalino dopado com boro (BDND), fibra de carbono e nanotubo de carbono. Estes materiais carbonosos foram doados pelo grupo de Diamantes Materiais e Relacionados (DIMARE) do Laboratório Associado de Materiais e Sensores (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) (Adaptada do Grupo Dimare acessada 08/08/13).

Para cada material carbonoso conseguimos encontrar as fases do carbono, utilizando o espectrômetro Jobin Yvon modelo iHR550. O diamante carbono (sp^3) apresenta um pico intenso em 1332 cm^{-1} sendo assinatura Raman. Nos filmes (BDD), nos filmes (BDND), fibra de carbono e nanotubo de carbono conseguimos verificar as tensões presentes, o carbono (sp^2), a presença de dopantes, entre outros.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	5
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3	MÉTODOS UTILIZADOS.....	8
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	9
5	CONCLUSÕES.....	14
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	15

1-INTRODUÇÃO

A técnica de Espectroscopia de Espalhamento Raman tem sido utilizada na caracterização de materiais carbonosos. Com recursos de micro focalização as investigações são bastante precisas identificando as diferentes formas cristalinas que podem compor as amostras. De acordo com suas possíveis aplicações, uma precisa caracterização de materiais carbonosos se faz necessária de preferência por métodos não destrutivos, com análises não somente quanto a sua heterogeneidade, mas também quanto sua forma estrutural.

O Espalhamento Raman está relacionado à mudança de frequência de uma luz incidente espalhada pela matéria. Esse Espalhamento Raman acontece quando fótons (partículas de luz) se chocam com moléculas de uma amostra e o fóton que atinge uma molécula pode ser espalhado, isto é, tem sua direção modificada. Podemos considerar dois tipos de Espalhamento: Elástico quando o fóton se choca com a matéria não havendo a troca de energia e o Inelástico onde o fóton excita a molécula fornecendo energia da mesma, este é o Espalhamento Raman.

Neste projeto é proposto o Estudo e a Aplicação de Espectroscopia por Espalhamento Raman em materiais carbonosos. Os materiais que serão analisados pelo Espectrômetro Raman serão: diamante natural, grafite, diamante nanocristalino dopado com boro (BDND), diamante dopado com boro (BDD), fibra de carbono e nanotubo de carbono. A finalidade é caracterizar os materiais carbonosos quanto à sua estrutura e analisar o grau de pureza, identificando a presença de contaminantes.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A espectroscopia por espalhamento Raman é uma técnica valiosa para a caracterização de materiais carbonosos devido sua extrema sensibilidade ao ambiente molecular das espécies analisadas. As vibrações moleculares podem gerar informações estruturais, de orientação e químicas, as quais podem definir o ambiente molecular de interesse com alto grau de especificidade. Os espectros são mais sensíveis ao comprimento, força e arranjo das ligações num material, do que a sua composição química. O espectro Raman de um cristal responde mais a detalhes de defeitos e desordem do que a traços de impurezas e imperfeições químicas relacionadas (BRUNGLE, 1992).

Muitos fenômenos resultam da simples incidência de luz na superfície de um material. Parte da luz é absorvida, parte é refletida e parte transmitida, seguindo as regras de reflexão e refração. Porém, existem ainda alguns fenômenos mais raros que, devido à baixa eficiência destes, apresentam dificuldades de serem detectados. Um bom exemplo é o espalhamento de luz, que pode ocorrer sem mudança na energia (elástico) ou com a mudança de energia dos fótons espalhados pela matéria (inelástico). Espalhamento é quando o sistema sofre a colisão de um fóton, no qual não chega a ser absorvido e sim espalhado. O espalhamento Raman acontece quando o fóton (partícula de luz) se chocam com moléculas de uma amostra que pode ser de gás, líquido ou sólido. Podemos considerar dois tipos de espalhamento Elástico (Rayleigh) quando o fóton se choca com a matéria não havendo troca de energia e Inelástico (Raman), quando então ocorre transferência de energia entre o fóton e o sistema.

No espalhamento Raman Stokes a molécula no estado fundamental sofre colisão com o fóton de energia $h\nu_0$, passa para um estado intermediário (ou virtual), que não precisa ser um estado estacionário da molécula, e decai em seguida para um estado vibracionalmente excitado, de energia ev ; o fóton espalhado, $h\nu_0 - ev$ terá energia menor do que o incidente. No espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula ele volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação de frequência. No espalhamento Raman anti-Stokes o fóton encontra a molécula já num estado excitado e após a interação molécula decai para o estado fundamental. Esta diferença é cedida ao fóton, que é espalhado com energia $h\nu_0 + ev$.

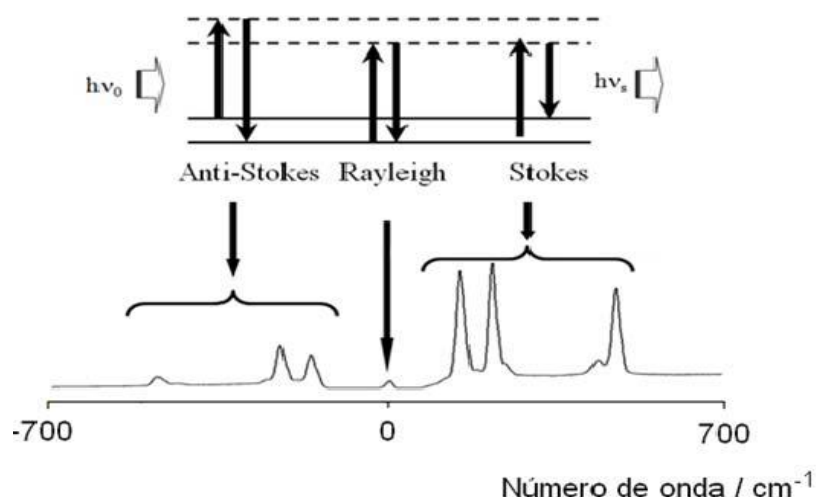


Figura 1 – Esquema geral representando o espalhamento de luz. (Adaptada de artigo Química viva acessada 24/01/13).

A frequência deslocada é o espalhamento Raman, estando relacionadas com a mudança de energia das excitações elementares de cada amostra mais especificamente, as frequências Raman correspondem as transições entre estados quânticos de excitações elementares (fônons), Os modos vibracionais são dependentes das ligações atômicas no sódio e, por este motivo, os espectros Raman podem ser utilizados para interpretar as estruturas nos sólidos. (DAVIS, 1993).

A espectroscopia Raman é uma técnica valiosa e não destrutiva que contribui para o entendimento dos processos físico-químicos que ocorrem na superfície dos materiais carbonosos identificando cada fase do carbono, permitindo analisar modos vibracionais de fases cristalinas e identifica o material nas pequenas regiões de filmes.

O diamante apresenta uma vibração de primeira ordem relacionada com o fônon de simetria T_{2g} , qual é ativo somente no espectro Raman. A banda apresenta uma fina linha em 1332 cm^{-1} e é característica do diamante. Os espectros Raman de todos os materiais carbonosos exibem picos característicos na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} para energia de excitação no visível e infravermelho (THOMSEM; REICH, *et al.*, 2000).

3-MÉTODOS UTILIZADOS

3.1 Considerações Iniciais

O presente projeto foi executado sob a supervisão da Prof^a. Dr^a. Neila de Almeida Braga do Departamento de Química (DQ), com a colaboração do Prof. Dr. Eduardo Adriano Cotta do Laboratório de Materiais (OPTIMA) do Departamento de Física (DF). Outro colaborador neste projeto é o grupo de Diamantes Materiais e Relacionados (DIMARE) do Laboratório Associado de Materiais e Sensores (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), onde foram produzidos os materiais carbonosos para serem estudados.

3.2 Estudo Teórico da Técnica de Espectroscopia de Espalhamento Raman

Com a finalidade de aprofundar o conhecimento foram conduzidas aulas sobre o tema proposto. É importante ressaltar que esta técnica espectroscópica exigiu do pesquisador iniciante e muitas vezes são abordadas de forma superficial durante sua a graduação sendo, portanto, esta etapa do projeto foi muito importante para o conhecimento do aluno e a execução do projeto.

3.3 Treinamento no Equipamento

O treinamento da técnica Raman foi sob responsabilidade do Prof. Dr. Eduardo Adriano Cotta, o qual se encontra nas dependências do Departamento de Física (DF). Trata-se de um espectrômetro Jobin Yvon modelo iHR550 com três grades de difração (150, 600, 1800) linhas/mm com blazing em 800 nm. O espectrômetro veio acompanhado de um microscópio óptico com objetivas de 10 x, 50 x e 100 x e um Laser de Estado Sólido ($\lambda = 532\text{nm}$).

3.4 Obtenção dos Espectros Raman dos Materiais Carbonosos

Foram obtidos espectros Raman dos seguintes materiais: diamante natural, grafite, diamante nanocristalino dopado com boro (BDND), diamante dopado com boro (BDD), fibra de carbono e nanotubo de carbono. Foram estudadas para cada material analisado, as condições experimentais ideais para a obtenção de espectros com um mínimo de interferência de ruído. Com este objetivo, foram variados o tempo e número de acumulações, bem como os filtros utilizados durante a aquisição dos espectros.

3.5 Estudo dos Espectros Raman dos Materiais Carbonosos

Após a obtenção dos referidos espectros, foram estudados cuidadosamente com a finalidade de se determinar as fases presentes nos diversos materiais, suas estruturas, as razões $I_{\text{Csp}^2} / I_{\text{Csp}^3}$, a presença de contaminantes ou elementos dopantes, as tensões presentes nos filmes, entre outros.

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em relação ao estudo teórico da espectroscopia por espalhamento Raman foi realizado um estudo sobre espalhamento Elástico (Rayleigh) e espalhamento Inelástico (Raman). Foi estudado o conceito de espectroscopia Raman, a fim de se completar o entendimento da técnica e aplicação da mesma na prática. Foram feitas pesquisas de artigos referentes à teoria que embasa a espectroscopia de espalhamento Raman (THOMSEM; REICH, *et al.*, 2000), (CLARK, 1986), (EDWARD, 1996).

O treinamento para a utilização do espectrômetro Raman foi orientado pelo Prof. Dr. Eduardo Adriano Cotta. Foi realizado o acompanhamento da montagem e alinhamento do espectrômetro, a qual é descrita abaixo.

Para retirar os espectros dos materiais carbonosos é preciso primeiramente alinhar o Laser de Estado Sólido com comprimento de onda $\lambda = 532$ nm com a fibra óptica de 50 μm . Para focalizar um feixe incidente na amostra e coletar a radiação que é espalhada sobre ela, utilizamos um microscópio óptico com objetiva de 100 x, a qual permite o estudo de área de 1 μm (10^{-6} m) com potência de 100 mW. A potência do laser na superfície da amostra para poder obter os espectros Raman dos materiais carbonosos foi de 30 mW. Antes de obter os espectros Raman no espectrômetro é preciso calibrá-lo. Para calibrar o equipamento foi utilizado o diamante natural, pois apresenta uma vibração de primeira ordem possuindo uma banda com uma fina linha em 1332 cm^{-1} característica única do diamante natural. Após a calibração foram obtidos os espectros materiais carbonosos mostrados na sequencia deste trabalho, os quais foram ajustados por meio de Lorentzianas para analisá-los detalhadamente.

A Figura 2 apresenta o espectro de espalhamento Raman do diamante natural, o qual o foi o primeiro espectro obtido no projeto. Este espectro foi obtido utilizando o Laser de Estado Sólido de 532 nm, o tempo de integração foi de 15 s e o número de acúmulos foi 5 x (vezes). O principal aspecto observado na referida figura é a presença de um pico centrado em $1332,1\text{ cm}^{-1}$. Este pico é descrito na literatura com sendo a assinatura Raman do diamante natural (KNIGHT; WHITE *et al.*, 1988).

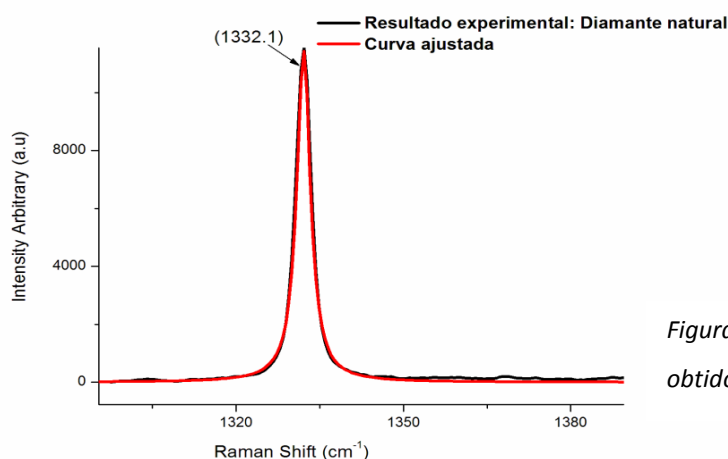


Figura 2 – Espectro do diamante natural obtido pelo Espectrômetro Raman.

Segundo (KNIGHT *et al.*, 1988) o diamante pertence á rede cúbica de face centrada, existindo dois átomos de carbono na célula unitária primitiva e, portanto, um único fônon de primeira ordem triplamente degenerado com simetria T_{2g} . A partir das regras de seleção do grupo Oh (octaédrico), para a estrutura do diamante este modo é ativo no Raman. A banda de primeira ordem aparece como uma fina linha única em 1332 cm^{-1} .

Quando dopado, o diamante é um material semiconductor com uma elevada condutividade térmica e um pequeno coeficiente de expansão térmica, o que faz com que seja atraente para altas aplicações de temperaturas.

A Figura 3 apresenta o espectro do espalhamento Raman do grafite que foi obtido no projeto, utilizando o Laser de Estado Sólido e uma potência de 30 mW. O tempo de integração foi de 30 s e o número de acúmulos de 5 x. O gráfico apresenta uma banda intensa em $1577,5\text{ cm}^{-1}$, denominada G, a qual é atribuída ao estiramento E_{2g} da ligação de todos os pares de átomos nos anéis e cadeias de materiais gráfiticos. Em torno de $1348,7\text{ cm}^{-1}$ aparece uma banda designada como Banda D, que surge devido à desordem no material. Este pico é devido aos modos de respiração com simetria A_{1g} envolvendo fônons próximos ao contorno da zona K. (KNIGHT; WHITE *et al.*, 1988).

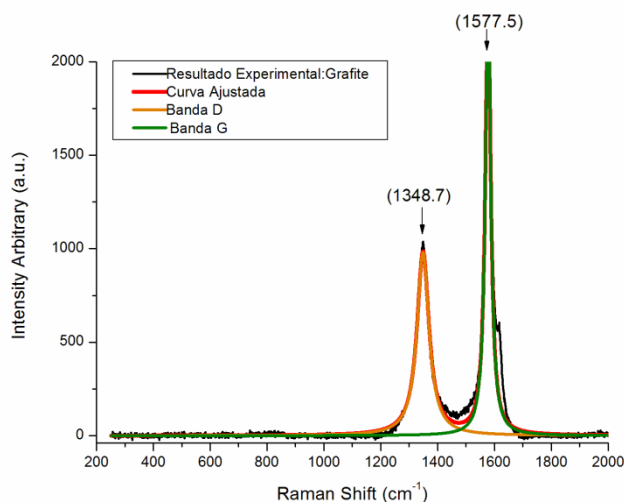


Figura 3 – Espectro Raman do grafite.

O grafite consiste em folhas empilhadas com os átomos de carbono no interior das camadas arranjadas numa rede de hexágonos regulares em duas dimensões. O fônon de primeira ordem do grafite pode ser classificado no grupo D_{6h} ($P6_3/mmc$) com quatro átomos de carbono na célula primitiva hexagonal. (BERRY; THOMPSON, *et al.*, 1962). Existem dois modos ativos no Raman na vibração das folhas, um é o estiramento das folhas individuais que pode ocorrer a altos números de onda e ser largamente independente da sequência da célula unitária e o outro é o modo de corte que tem sido observado a baixos números de onda.

Nos filmes de diamante dopado com boro (BDD) foram feitos quatro tentativas de espectros com o intuito de obter o melhor espectro. O laser utilizado foi o Laser estado Sólido com potência de 30 mW, o tempo de integração foi de 40 s e o número de acúmulos foi 5 x (vezes).

A figura 4 representa o espectro de espalhamento Raman de filmes (BDD). O pico 506.8 cm^{-1} se origina a partir de modo de vibração de pares de boro (GOSS; BRIDDON *et al.*, 2006) o que causa distorção na estrutura de diamante. Os picos em 1165 cm^{-1} e 1480.6 cm^{-1} são normalmente característicos do diamante nanocristalino. A literatura atribui estes picos a carbono (sp^2) nos contornos do grão do diamante (FERRARI; ROBERTSON *et al.*, 2001), é fracamente presente no filme não dopado, mas aumenta com a concentração de boro, sugerindo que o boro promove a incorporação de espécies de carbono (sp^2) nos limites dos grãos.

O pico em 1225.6 cm^{-1} corresponde a dois máximos na densidade de estado de fônons. Pode ser entendido como um relaxamento do vetor de onda (regra de seleção) e pode muito bem estar relacionado com a incorporação do boro real na rede cristalina (BERNARD; DENEUVILLE *et al.*, 2004). O pico de diamante C (sp^3) 1323 cm^{-1} está deslocado para baixo, estando em conformidade com o observado nos trabalhos de (WANG; POLO *et al.*, 1996; AZEVEDO; BARROS *et al.*, 2006), sendo este deslocamento atribuído a uma tensão elástica interna. O pico 1536.2 cm^{-1} é a Banda G que corresponde à grafite.

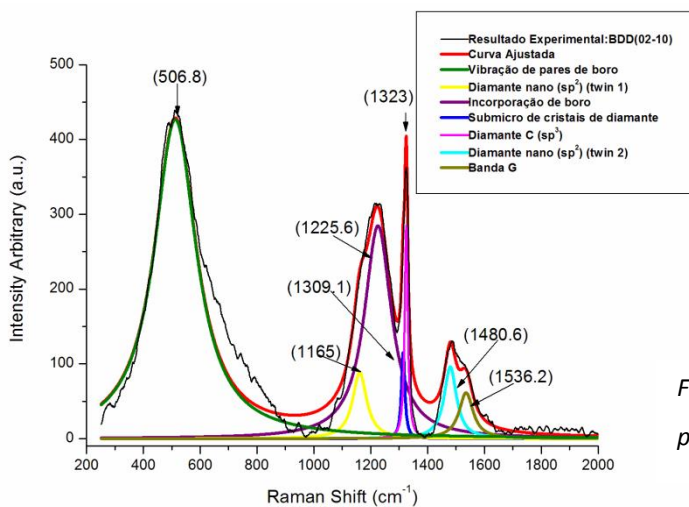


Figura 4 – Espectro BDD (02-10) obtido pelo Espectrômetro Raman.

Foram obtidos espectros Raman para filmes de diamante nanocristalino dopado com boro (BDND) com dopagens de: 2.000 ppm, 5.000 ppm e 10.000 ppm. O laser utilizado foi o Laser estado Sólido com potência de 30 mW, o tempo de integração foi de 50 s e o número de acúmulos foi 5 x (vezes).

A Figura 5 representa o espectro de espalhamento Raman destes filmes. Os picos 480.4 cm^{-1} (gráfico 5(a)), 508.1 cm^{-1} (gráfico 5(b)) e 495.1 cm^{-1} (gráfico 5(c)) se originam a partir de um pico de modo de vibração de pares de boro (GOSS; BRIDDON *et al.*, 2006) o que causa distorção na cristalina do diamante. Os picos em 1140.1 cm^{-1} e 1475.9 cm^{-1} (gráfico 5(a)), 1141.7

cm^{-1} e 1482.1 cm^{-1} (gráfico 5(b)), 1151.5 cm^{-1} e 1485.3 cm^{-1} (gráfico 5(c)), são normalmente característicos do diamante nanocristalino. A literatura atribui estes picos a carbono (sp^2) nos contornos do grão do diamante (FERRARI; ROBERTSON *et al.*, 2001), é fracamente presente no momento do filme não dopado, mas aumenta com a concentração de boro, sugerindo que o boro promovendo a incorporação de espécies de carbono (sp^2) provavelmente nos limites dos grãos. Os picos em 1208.5 cm^{-1} (gráfico 5(a)), 1215.5 cm^{-1} (gráfico 5(b)), e 1218.2 cm^{-1} (gráfico 5(c)), corresponde a dois máximos na densidade de estado de fônons. Pode ser ligada a um relaxamento do vetor de onda (regra de seleção) e pode muito bem estar relacionado com a incorporação do boro real na rede cristalina (BERNARD; DENEUVILLE *et al.*, 2004).

Os picos referentes a carbono (sp^3) que surgem em 1333.9 cm^{-1} (gráfico 5(a)), 1368.1 cm^{-1} (gráfico 5(b)), e 1308.3 cm^{-1} (gráfico 5(c)), estão deslocados estando em conformidade com o observado nos trabalhos de (WANG; POLO *et al.*, 1996; AZEVEDO; BARROS *et al.*, 2006), sendo este deslocamento atribuído a uma tensão elástica interna. Os picos 1545.6 cm^{-1} (gráfico 5(a)), 1548.9 cm^{-1} (gráfico 5(b)) e 1540.7 cm^{-1} (gráfico 5(c)) correspondem à Banda G.

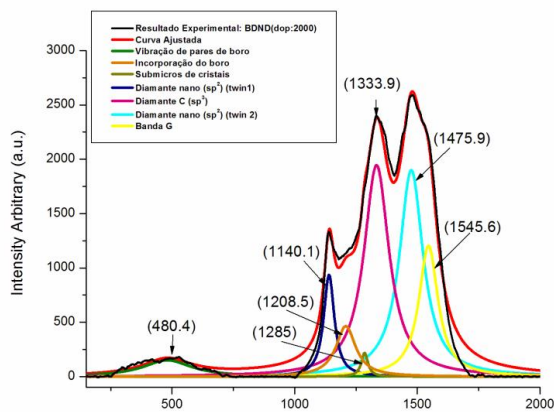


Figura 5 (a) – Espectro Raman BDND com dopagem: 2000 ppm.

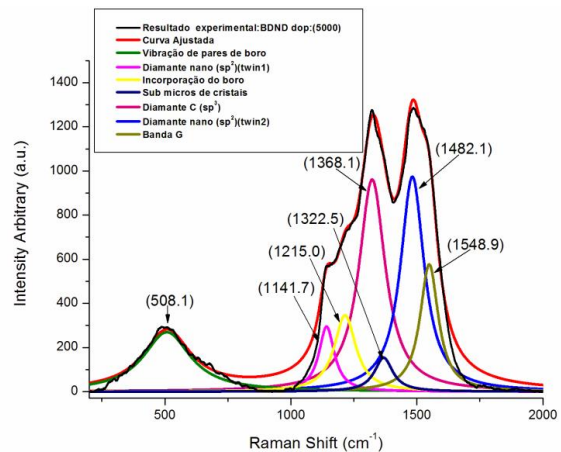


Figura 5 (b) – Espectro Raman BDND com dopagem: 5000 ppm.

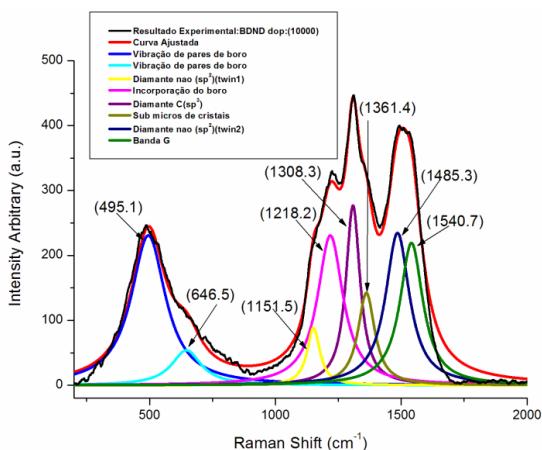


Figura 5 (c) – Espectro Raman BDND com dopagem: 10000 ppm.

A Figura 6 representa o espectro de espalhamento Raman da fibra de carbono. O laser utilizado foi o Laser estado Sólido com potência de 30 mW, o tempo de integração foi de 30 s e o número de acúmulos foi 5 x (vezes). Este espectro apresenta uma intensa banda D que indica a desordem na estrutura do carbono (KNIGHT; WHITE *et al.*, 1988).

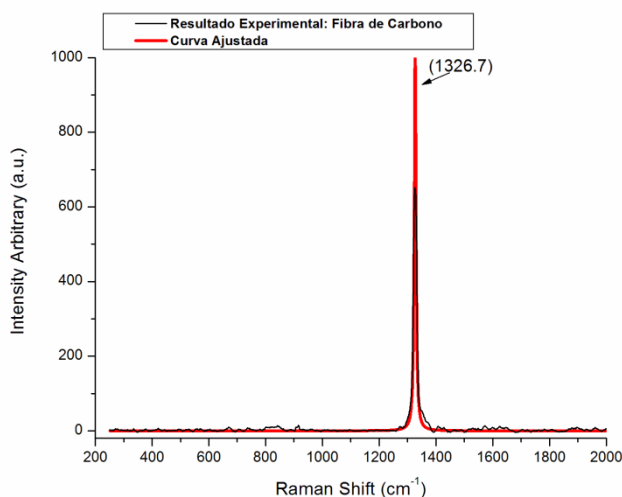


Figura 6 – Espectro Raman da fibra de carbono.

A Figura 7 representa o espectro de espalhamento Raman do nanotubo de carbono. O laser utilizado foi o Laser estado Sólido com potência de 30 mW, o tempo de integração foi de 30 s e o número de acúmulos foi 5 x (vezes). O espectro apresenta um pico em 1348.3 cm⁻¹ que caracteriza a Banda D de desordem do nanotubo de carbono. O pico em 1587.6 cm⁻¹ é a Banda G que corresponde à grafite e um modo de alongamento tangencial C – C (LEE; JUNRG *et al.*,2003).

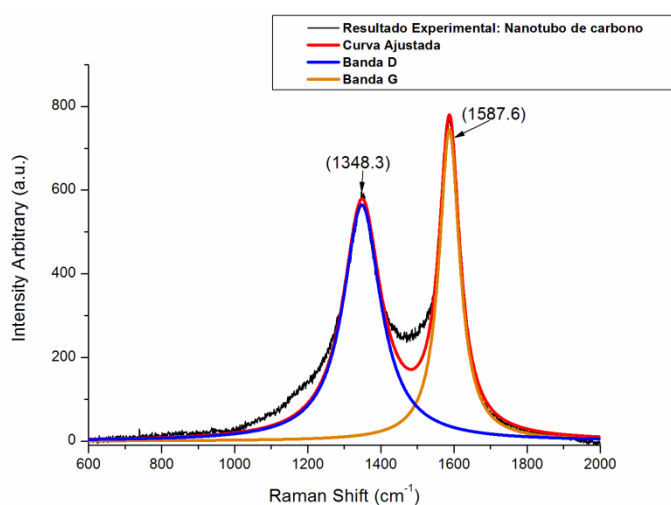


Figura 7 – Espectro Raman do nanotubo de carbono.

5- CONCLUSÕES

Neste trabalho de pesquisa utilizamos a técnica Raman para obter os espectros dos materiais carbonosos. Os resultados experimentais encontrados estão de acordo com a literatura. O diamante natural apresenta uma banda de $1332,1\text{ cm}^{-1}$ que é a identidade do Raman. Nos filmes (BDD) conseguimos observar suas estruturas quando dopadas com boro, sua incorporação do boro dado por carbono (sp^2), a estrutura cristalina de carbono (sp^3) e a banda G. Nos filmes (BDND) também conseguimos observar todas as fases do carbono. A fibra de carbono apresenta uma banda D de desordem à estrutura cristalina. O nanotubo de carbono apresenta duas bandas, uma chamada banda D que está relacionado com os defeitos de carbonos de nanotubos. A banda G representa o modo de alongamento tangencial C-C. Em todos os filmes de diamante que foram analisados conseguimos encontrar todas as fases de carbono, pois a técnica Raman analisa os modos vibracionais da cada estrutura.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ❖ BRUNGLE, R.C.; EVANS J.R.; WILSON S. Encyclopedia of the materials characterization: surfaces, interfaces, thin films. Boston: Butterworth- inemann, 1992.800p.
- ❖ http://www.crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=quimica_viva (acessada em 24/01/13).
- ❖ DAVIS, R.F. Diamond films and coatings: development, properties and applications. USA: Noyes publications, 1993, 422 p.
- ❖ THOMSEM, C.; REICH, S. Physical Review Letters 85 (2000) 5214.
- ❖ KNIGHT, D.S.; WHITE, W. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. The Pensilvânia State University, University Park, Pensilvânia 16802, (Recebido 12 de agosto de 1988, aceito 09 de novembro de 1988).
- ❖ CLARK, R.J.; Resonance Raman –Spectroscopy and Application to Inorganic-Chemistry, Ang. Chem. In. Ed. English, 1986.
- ❖ EDWARD, H.G.; FARWELL, D.W.; Raman Spectroscopy. 27,663, 1996.
- ❖ BERRY, L.G.; THOMPSON R.M. Geol. Soc. Amer. Mem. 85, 23 (1962).
- ❖ SHARDA, T.; RAHAMN M. M.; NUKAYA, T.; JIMBO M. Diamond Relat. Mater. 10 (2001) 561.
- ❖ WANG, W. L.; POLO, M. C; SANCHEZ G.; CIFRE, J. Appl. Phys. 80 (1996) 1846.
- ❖ AZEVEDO A.F.; DE BARROS R.C.M.; SERRANO S.H.P; FERREIRA N.G. Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 5973.
- ❖ ZHANG R.J.; LEE S.T.; LAM Y.W., Diamond Relat. Mater. 5 (1996) 1288.
- ❖ GOSS J.P.; BRIDDON P.R., Phys. Rev.B 73 (2006) 085204.
- ❖ BERNARD M.; DENEUVILLE A.; MURET P.; Diamond Relat. Mater. 13 (2004) 282.
- ❖ FERRARI A. C.; ROBERTSON J. Phys. Rev. B 63 (2001) 121405.
- ❖ GHEERAERT E.; DENEUVILLE A.; MAMBOU J.; Diamond Relat. Mater.7 (1998) 1509.
- ❖ GYO W. L; JONGSOO J.; JUNGHO H. Synthesis of carbon nanotubes on a catalytic metal substrate by using an ethylene inverse diffusion flame. Korea Institute of Science and Technology (KIRST), 136-791, (2003).
- ❖ <http://www.las.inpe.br/~dimare/> (acessada em 08/08/13).
- ❖ MAY P. W.; LUDLOW W. J.; HANNAWAY M.; HEARD P. J.; SMITH J.A.; ROSSER K. N. Raman and conductivity studies of boron – doped microcrystalline, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. School of Chemistry, University of Bristol, Bristol BS8 ITS, UK. (Available on line 13 de November 2007).