

**Estudo de dopagem em nanotubos de carbono
por espectroscopia Raman ressonante**

Indhira Oliveira Maciel

Maio de 2009

Estudo de dopagem em nanotubos de carbono por espectroscopia Raman ressonante

Indhira Oliveira Maciel

Orientador: Prof. Dr. Ado Jorio de Vasconcelos

Co-orientador: Prof. Dr. Marcos Assunção Pimenta

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências

Maio de 2009

Dedico esta tese aos meus pais e aos meus irmãos.

Obreiros, traçai o vosso sulco; recomeçai no dia seguinte o afanoso labor da véspera; o trabalho das vossas mãos vos fornece aos corpos o pão terrestre; vossas almas, porém, não estão esquecidas; e eu, o jardineiro divino, as cultivo no silêncio dos vossos pensamentos. Quando soar a hora do repouso, e a trama da vida se vos escapar das mãos e vossos olhos se fecharem para a luz, sentireis que surge em vós e germina a minha preciosa semente. Nada fica perdido no reino de nosso Pai e os vossos suores e misérias formam o tesouro que vos tornará ricos nas esferas superiores, onde a luz substitui as trevas e onde o mais desnudo dentre todos vós será talvez o mais resplandecente. Em verdade vos digo: os que carregam seus fardos e assistem os seus irmãos são bem-amados meus... Estou convosco e meu apóstolo vos instrui. Bebei na fonte viva do amor e preparai-vos, cativos da vida, a lançar-vos um dia, livres e alegres, no seio dAquele que vos criou fracos para vos tornar perfectíveis e que quer modeleis vós mesmos a vossa maleável argila, a fim de serdes os artífices da vossa imortalidade.

O Espírito de Verdade. (Paris, 1861.)

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Terezinha e Ronaldo, e aos meus irmãos, Saulo e Thiago, pelo apoio incondicional.

Aos Ramanistas e demais colegas, agradeço o apoio, a amizade e as cervejas.

Agradeço a todos os professores, que me ensinaram muito além de física, principalmente ao Ado, meu desorientador, e ao Marquinhos, meu co-orientador.

Agradeço também ao CNPq, à CAPES, ao Instituto do Milênio e à Rede Nacional de Pesquisa de Nanotubos de Carbono, pelo apoio financeiro.

E agradeço, mesmo sem merecimento, mas por amor, ao Galo.

Resumo

Neste trabalho são estudados os efeitos da dopagem substitucional de átomos de boro, nitrogênio, fósforo e enxofre em nanotubos de carbono de parede única por espectroscopia Raman ressonante. Os átomos dopantes foram inseridos nas paredes dos nanotubos durante a síntese, cujos métodos foram deposição química a vapor, ablação a laser e descarga em arco. As mudanças observadas nos modos Raman estudados indicam que a dopagem com boro e fósforo gera nanotubos de menor diâmetro. Não houve mudanças significativas na distribuição de diâmetro das amostras dopadas com nitrogênio, diferentemente dos resultados encontrados na literatura, onde o N também induz a formação de SWNTs com diâmetro menor. A inserção de dopantes não causou defeitos estruturais significativos nas amostras, exceto pelos nanotubos dopados com enxofre, cujo crescimento foi quase totalmente inibido com a inserção desse elemento.

A inserção de dopantes ocorre naturalmente por adsorção de moléculas ou átomos do ambiente, ou mesmo por defeitos durante crescimento de diversas estruturas. E, mesmo sendo em pequenas quantidades, essas dopagens se tornam relevantes para sistemas microscópicos e nanométricos, como os nanotubos de carbono. O estudo dos efeitos dessas dopagens é, por isso, essencial para sistematizar as propriedades desses sistemas tão susceptíveis a pequenas mudanças ambientais. Porém, os níveis de dopagens estão abaixo do limite de detecção de várias técnicas de caracterização, como a espectroscopia de difração de elétrons ou a espectroscopia de perda de energia de elétrons. Neste trabalho, a análise do espectro Raman de segunda ordem (banda G') é capaz de confirmar a presença de dopantes em nanotubos de carbono de parede única, pois estes causam uma renormalização das energias dos elétrons e dos fônons nas regiões próximas aos sítios dopados nesses materiais, mesmo com níveis de dopagens muito baixos. Além disso, o caráter p/n da dopagem também pode ser determinado pelo deslocamento positivo ou negativo do pico associado às regiões dopadas.

O caráter da dopagem de nanotubos com fósforo é bem distinto do da dopagem com nitrogênio. Apesar de ambos serem doadores de elétrons para os nanotubos, o fósforo, por seu tamanho atômico maior, não se encaixa no plano da rede hexagonal dos nanotubos e a transferência de carga é mais localizada. Aqui é mostrado que a análise da banda G' também é sensível a essas diferenças, abrindo assim um novo caminho para a caracterização diferenciada de dopantes em nanoestruturas de carbono.

Abstract

Doping of single wall carbon nanotubes with boron, nitrogen, phosphorous and sulfur was studied by resonance Raman spectroscopy. The doping atoms were inserted in the tube walls during synthesis, by using chemical vapor deposition, laser ablation and arc discharge methods. The analysis of the Raman spectra shows that the insertion of dopants generates tubes with smaller diameter for boron and phosphorous doped samples. No significant change in the diameter distribution of nitrogen doped samples was observed, despite of different results found in the literature, where N induces the growth of smaller diameter tubes. Analysis of defect induced Raman bands shows that doping does not damage the overall structure of the tubes, except in the case of sulfur, whose doped samples contain a low percentage of nanotubes when compared with another carbon nanomaterials.

Doping occurs naturally by adsorption of environmental atoms and molecules, or by defects caused during the growth of several structures. Even at small levels, doping is relevant in microscopic and nanometric systems. It is crucial then to understand the properties of these systems. But when the doping levels are below the detection limit of most of the characterization techniques, such as electron diffraction or electron loss spectroscopy, it is hard to systematize the doping effects. In this work, it is shown that the analysis of the second order Raman spectrum (G' band) is capable of identifying doping at small levels in single wall carbon nanotubes, via renormalization of the electron and phonon energies near the doping sites. The p/n -type of doping can also be determined by this technique.

The insertion of phosphorous into the nanotube lattice causes distinct changes in the electron and phonon structure when compared with nitrogen doping. Nitrogen and phosphorous are electron donors to nanotubes, but the later is too big to fit in the carbon hexagonal lattice of the nanotubes, and the charge transfer has a localized nature. Here it is shown that the G' band is also sensitive to these differences between nitrogen and phosphorous doping, opening a new branch to the characterization of specific dopants in carbon nanotubes.

SUMÁRIO

1. <i>Introdução</i>	1
2. <i>Nanotubos de carbono dopados</i>	3
2.1 Nanotubos de carbono não dopados	3
2.1.1 Estrutura cristalina	3
2.1.2 Dispersão de elétrons - Estrutura de bandas	6
2.1.3 Gráfico de Kataura	11
2.1.4 Estrutura de fônons	12
2.2 Nanotubos de carbono dopados	13
2.2.1 Estrutura cristalina	13
2.2.2 Estrutura Eletrônica	17
2.2.3 Estrutura de fônons	18
2.3 Síntese de nanotubos de carbono dopados	20
2.4 Caracterização de nanotubos dopados	21
2.5 Espectroscopia Raman de nanotubos dopados	24
3. <i>Métodos</i>	28
3.1 Espectroscopia Raman	28
3.1.1 Teoria	28
3.1.2 Detalhes experimentais	30
3.2 Descrição das amostras	32
4. <i>Bandas G e D de amostras dopadas</i>	38
5. <i>Modo radial de respiração - distribuição de diâmetro</i>	43
6. <i>Banda G' - Renormalização das energias dos elétrons e dos fônons</i>	48
6.1 Banda G' em DWNTs e SWNTs defeituosos	48
6.2 Banda G' em SWNTs dopados	51
7. <i>Conclusões</i>	59

LISTA DE FIGURAS

2.1	(a) célula unitária e (b) zona de Brillouin do grafeno, definidas pelo losango pontilhado e pelo hexágono sombreado, respectivamente.	3
2.2	Nanotubos de diferentes diâmetros e ângulos quirais.	4
2.3	Célula unitária do nanotubo (4,2), cuja área é o polígono OBB'A [1]. . . .	5
2.4	Espaço recíproco para o grafeno mostrando os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 e as linhas de corte que formam a zona de Brillouin dos nanotubos (3,3), (6,3) e (4,0), mapeados no grafeno.	6
2.5	Relação de dispersão de energia para o grafeno na primeira zona de Brillouin. [1] À direita, a dispersão ao longo das direções de alta simetria do triângulo ΓMK mostrado na figura 2.1 (b).	7
2.6	Parte da célula unitária e zona de Brillouin do nanotubo (a) <i>armchair</i> e (b) <i>zigzag</i> . São mostradas as direções dos vetores translação e quiral, bem como os vetores unitários das redes direta e recíproca do grafite bi-dimensional [1].	8
2.7	Condição para bandas de energia dos nanotubos metálicos: se a razão entre o módulo do vetor $Y\vec{K}$ e o módulo do vetor \vec{K}_1 for múltiplo de 3, uma das sub-bandas passará pelo ponto K, onde o gap de energia no grafite é nulo. .	9
2.8	Densidade de estados para um nanotubo de carbono metálico. Cada singularidade, que representa uma alta densidade de elétrons, está associada ao fundo ou ao topo de uma das sub-bandas geradas pelo confinamento ao longo de \vec{C}_h	10
2.9	Estruturas de bandas de um nanotubo (10,10) na aproximação de dobramento de zonas usando os (b) primeiros e (c) terceiros comparadas com o cálculo de primeiros princípios em (a) [12].	11
2.10	Gráficos de Kataura para (a) o modelo tight-binding simples, com $t=3.033$ eV e $s=0.129$; e (b) para a relação 2.18, com $a=1.049$; $b=0.456$, $c=0.812$ cm^{-1} e β_p varia para cada transição E_{ii} . [14].	12
2.11	(a) Diagrama de dispersão de fônons para o grafeno. (b) Densidade de estados de fônons para o grafite 2D (c) Diagrama de dispersão de fônons para um nanotubo armchair (10,10) (d) Densidade de estados de fônons para o NT (10,10) [1].	13
2.12	Dispersão de fônons para um nanotubo (11,11) calculado por teoria do funcional da densidade (DFT- <i>density function theory</i>). Somente os ramos em vermelho e em azul são significativamente afetados pela anomalia de Kohn. [22]	14
2.13	Modelos moleculares representando (a) dopagem interna ou <i>filling</i> ; (b) dopagem intersticial e (c) dopagem substitucional em nanotubos de parede dupla (DWNTs) [11].	14

- 2.14 (a) Modelo molecular de um nanotubo dopado com N, exibindo dopagem substitucional simples e dopagem com estrutura do tipo piridina, responsáveis por cavidades e dobras (gomos do bambu) na estrutura do nanotubo de carbono. Átomos de C são representados por círculos azuis; átomos de N em configuração substitucional por círculos verdes; e átomos de N em configuração do tipo pitidina são representados por círculos rosa. (b) e (c) Imagens de HRTEM de MWNTs dopados com N exibindo uma morfologia tipo bambu. Ao lado uma imagem de bambu para mostrar a semelhança com os MWNTs [11, 33, 35]. As setas em (c) mostram dobras nas paredes externas do MWNT, causadas pela presença de N na rede hexagonal dos tubos. 16
- 2.15 Nanotubo *armchair* (6,6) dopado com (a) N, (b) P e (c) P-N. Enquanto o átomo de N se encaixa quase perfeitamente na rede hexagonal do NT, o átomo de P forma uma ligação do tipo sp^3 com os três átomos de C vizinhos. [34]. 17
- 2.16 Imagens de microscopia de varredura por tunelamento, usando imagens tri-dimensionais e análise de seção transversal correspondentes às linhas indicadas de (a) HOPG e (b) B-HOPG. As áreas brancas em (b) se devem à alta densidade de elétrons causada pela presença do átomo de boro. O sítio mais claro corresponde ao átomo de boro, enquanto os sítios adjacentes de carbono possuem intensidade relativa maior comparada aos outros sítios de carbono da superfície do HOPG [11, 36]. 18
- 2.17 Densidade de estados eletrônicos (DOS) usando parâmetros de tight-binding obtidos através de cálculos de primeiros princípios para: um nanotubo *armchair* (10,10) dopado com boro (B = 0.2 at.%) exibindo um pico na banda de valência, e (b) um nanotubo *armchair* (10,10) dopado com nitrogênio (N = 0.2 at.%), no qual um pico fino e bem localizado aparece na banda de condução. Linhas sólidas correspondem a materiais dopados enquanto linhas pontilhadas correspondem a materiais não dopados [11]. observe que o NT dopado com B tem uma célula unitária menor que os NTs dopados com N, P e NP. Isso deve ser levado em consideração ao comparar a estrutura de bandas. 19
- 2.18 Estrutura de bandas do nanotubo (10,0) (a) não dopado e dopado com (b) B (BC₃₉), (c) N (NC₁₉₉), (d) P (PC₁₉₉) e (e) P e N (PNC₁₉₈). (c), (d) e (e) correspondem às configurações da Fig. 2.15 [34, 48]. 19
- 2.19 (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de nanotubos dopados com boro produzidos pela técnica de descarga em arco. (b-c) Imagens de alta resolução (TEM) das capas dos nanotubos mostrando irregularidades nas extremidades dos tubos. Nota-se na figura o material amorfo ao redor da ponta do tubo em (b)[53]. 20
- 2.20 (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de N-SWNTs, usando pirazina na solução precursora. 22
- 2.21 Espectro XPS de nanotubos dopados com B crescidos pelo método CVD. Os picos C1s são associados às ligações C-C e o pico em torno de 192 eV em B1s é associado à configuração substitucional do B na rede de C [64]. 22

- 2.22 (a) e (b) Espectros RBM para o precipitado e o supernatante, respectivamente, de uma solução aquosa de nanotubos com íons de iodo adsorvidos medidos com diferentes energias de laser. (c) Esquema mostrando o tamanho relativo dos nanotubos (7,5) e (6,5) comparado com o íon de iodo. (d) Soma dos espectros Raman de (a) e (b) em azul e vermelho, respectivamente. O supernatante possui mais nanotubos com $d_t > 0.78$ nm e o precipitado possui mais nanotubos com $d_t < 0.78$ nm. A relação entre a frequência ω_{RBM} e o diâmetro d_t utilizada foi $d_t = 218.7/\omega_{RBM} - 15.3$, com d_t em nm e ω_{RBM} em cm^{-1} [65]. 24
- 2.23 (a) Banda G de um nanotubo metálico submetido a diferentes tensões de porta num dispositivo tipo FET. A banda G se desloca para maiores frequências para tensões de porta positivas ou negativas, devido à diminuição da anomalia de Kohn [52]. (b) Espectros Raman de feixes de nanotubos como crescidos e após reação com dopantes doadores (Rb e K) e aceitadores (I_2 e Br_2) de elétrons. Os picos indicados em asteriscos são provenientes dos dopantes. Observa-se que a banda G, em torno de 1590 cm^{-1} , sofre uma mudança de frequência para maiores ou menores frequências, dependendo dos dopantes [7]. A energia de excitação é de 2.41 eV para (a) e (b). 26
- 2.24 Espectro Raman de nanotubos de carbono de parede simples. Em torno de $100\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ observa-se o modo radial de respiração (RBM), em torno de $1250\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$, a banda D e a banda G, e em torno de 2700 cm^{-1} observa-se a banda G'. Espectro obtido com $E_{laser} = 2.41\text{eV}$ 27
- 2.25 Esquemas de processos de espalhamento Raman através de transições eletrônicas no grafite próximos ao ponto K, correspondentes às bandas (a) G, RBM, (b) D e (c) G'. As transições eletrônicas são representadas por setas verdes, os vetores de onda de fônons são representados por setas vermelhas e a seta azul em (b) corresponde ao espalhamento por um defeito. 27
- 3.1 Diagrama de Feynman associado a um processo Raman *Stokes*. 31
- 3.2 Esquema do espectrômetro Raman Dilor XY [73]. 35
- 3.3 Esquema e foto do aparato experimental para crescimento dos SWNTs pelo método CVD. A solução precursora é levada em forma de vapor pelo fluxo de argônio até o forno onde ocorre a dissociação das suas moléculas e o crescimento dos tubos. Abaixo, à esquerda, uma imagem do vaporizador (sprayer) usado para volatilizar a solução. 36
- 3.4 Moléculas usadas para fornecer os átomos de dopantes para o ambiente de crescimento dos nanotubos: a pirazina e a benzilamina para N; trifenilfosfina para P e tiofeno para S. 36
- 3.5 Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras dopadas com P nas concentrações (a) 0, (b) 0.1 e (c) 0.25 wt.% TPP no precursor. Note que a amostra com 0.1 wt.% TPP é mais contém mais nanotubos que as outras. Imagens feitas em conjunto com a colaboradora J. Campos-Delgado. 37

4.1	(a) Espectros na região do RBM da amostra com 0.1 wt.% de tiofeno, em vermelho, comparada com o espectro RBM da amostra não dopada, medida com $E_{laser}=2.41$ eV e potência de 2.0 mW. (b) Comparação entre os espectros medidos com diferentes linhas de laser. (c) Espectros Raman do S e do FeS [75], comparados ao espectro da amostra S-SWNT dopada com 0.1wt.% de tiofeno medido com linha de laser de 568 nm.(d) Bandas D e G das amostras não dopada e dopada com 0.1 wt% de tiofeno, medidas com laser de $E_{laser}=2.14$ eV (514.5 nm).	38
4.2	Bandas G e D medidas com $E_{Laser}= 2.41$ eV, com potência de 0.2 mW, para amostras dopadas com (a) B, (b) N e (c) P.	39
4.3	Razão I_D/I_G para amostras dopadas com diferentes concentrações de (a) B, (b) N e (c) P no precursor, medidas com $E_{laser}=2.41$ eV e potência de 0.2 mW. Os valores de I_D/I_G são a média de medidas feitas em diferentes locais da amostra.	39
4.4	Bandas G medidas com $E_{Laser}= 2.41$ eV para diferentes amostras dopadas, com potência de 0.2 mW em (a), (b) e (c) para as amostras de B, P e N, respectivamente; e com potência de 2.0 mW para (d), (e) e (f), para as amostras de B, P e N, respectivamente.	40
4.5	Deslocamento da frequência da banda G^+ ($\omega_{G_{2,0}^+} - \omega_{G_{0,2}^+}$) para amostras de (a) B, (b) N e (c) P no precursor devido ao aquecimento causado pelo laser. Os valores da banda G^+ foram obtidos tirando uma média de ω_{G^+} em diferentes posições da amostra. As barras de erro são o desvio proveniente dessas diferentes medidas.	40
4.6	Variação de ω_{G^+} com a potência do laser ($E_{laser}=2.41$ eV) para amostras (a) 0 at.% e (b) 1.5 at.% B. As linhas são ajustes até $P\sim 3$ mW da Eq. 4.1 com parâmetros dados pela Tab. 4.1.	42
5.1	Mapas de ressonância E_{ii} em função da frequência ω_{RBM} para amostras dopadas com boro em (a), (b) e (c). (d) Distribuição de diâmetro das amostras dopadas, obtidas somando-se todos os espectros RBM medidos a diferentes energias de laser.	44
5.2	Mapas de ressonância E_{ii} em função da frequência ω_{RBM} para amostras dopadas com nitrogênio com (a) 0% N, (b) 3.0% N, (c) 7.0% N e (d) 11% N . (e) Distribuição de diâmetro das amostras dopadas, obtidas somando-se todos os espectros RBM medidos a diferentes energias de laser.	45
5.3	Mapas de ressonância E_{ii} em função da frequência ω_{RBM} para amostras dopadas com nitrogênio com (a) 0% P, (b) 0.1% P, (c) 0.15% P, (d) 0.20% P e (e) 0.25% P. (f) Distribuição de diâmetro das amostras dopadas, obtidas somando-se todos os espectros RBM medidos a diferentes energias de laser.	46
5.4	Energia de formação de um defeito formado pela inserção de um átomo de P na rede de vários nanotubos em função da curvatura. Os nanotubos usados foram $(10,0)$, $(12,0)$, $(15,0)$, $(6,6)$, $(8,8)$ e $(10,10)$. A linha horizontal representa a energia de formação do grafeno, como limite para nanotubos de diâmetro grande. Esses cálculos foram realizados pelos colaboradores E. Cruz-Silva, B.G. Sumpter e V. Meunier.	47

- 6.1 Bandas RBM e G' de AD-SWNTs (a) antes e (b) depois de tratamento térmico feito com o laser de 2.41 eV a uma potência de 7 mW por 10 s. A banda G'_D em 2650 cm^{-1} desaparece depois do tratamento térmico. Os picos de menor espessura superpostos em G' são os espectros RBM transformados de acordo com 6.1. As Lorentzianas tracejadas correspondem ao ajuste da banda G'_P e as pontilhadas, ao ajuste da banda G'_D 49
- 6.2 Bandas (a) RBM e (b) G' de CVD-SWNTs antes e depois de tratamento térmico feito a 400°C e a 600°C ($E_{laser}=2.41\text{ eV}$). (c) Evolução da banda D com o tratamento térmico Os espectros em (c) estão normalizados pela banda G. As setas em vermelho em (a) mostram um aumento da população de tubos maiores devido à coalescência de tubos menores. Os espectros RBM foram superpostos à banda G' de acordo com a relação 6.1. As Lorentzianas tracejadas correspondem ao ajuste da banda G'_P e as pontilhadas, ao ajuste da banda G'_D 50
- 6.3 Espectroscopia Raman de campo próximo e fotoluminescência e imagens de um SWNT ($9,1$) com $E_{laser}=1.96\text{ eV}$ (632.8 nm). (a) Emissão de fotoluminescência com $\lambda=904\text{ nm}$. (b) Espectro Raman. (c) Imagens de fotoluminescência do SWNT mostrando o caráter localizado da emissão (círculo amarelo). (d) e (e) Imagens Raman do mesmo nanotubo das bandas G e D, respectivamente. (f) Imagem topográfica do nanotubo. (g) Evolução da banda G' ao longo do tubo, mostrando o pico G'_D (Lorentzianas pontilhadas). A barra de escala em (a) indica 250 nm. Os asteriscos indicam os espectros medidos próximos ao sítio onde a fotoluminescência e a banda D foram medidas. 51
- 6.4 (a) Banda G' de AD-SWNTs medida em diferentes energias de excitação. (b) Dependência de $\omega_{G'}$ com a energia do laser para amostras de DWNTs [79] e amostras AD- e CVD- SWNTs. As linhas pontilhadas são guias, reproduzidas como no trabalho de Pfifer et. al. As linhas sólidas são relações de dispersão das equações 6.2 e 6.3. 51
- 6.5 Bandas G' de diferentes materiais de carbono sp^2 medidos com $E_{laser}=2.41\text{ eV}$. As setas indicam os picos provenientes de regiões dopadas em SWNTs. 52
- 6.6 Bandas G' de amostras com diferentes níveis de dopagem de N, P e B. Observa-se que, enquanto G'_D está à esquerda de G'_P para o nitrogênio e o fósforo, na amostra dopada bom boro, G'_D está à direita. As medidas foram feitas com $E_{laser}=2.41\text{ eV}$ e potência de 0.2 mW. 52
- 6.7 Representação esquemática mostrando a renormalização das energias dos elétrons e dos fônons num sítio com defeito de carga negativa. O gráfico superior mostra a dispersão dos elétrons π e π^* ao longo da direção KMK' na zona de Brillouin do grafeno. O mesmo raciocínio pode ser estendido para nanotubos de carbono. O gráfico inferior mostra o ramo $i\text{TO}$ (transversal óptico) ao longo da direção ΓK . As setas no gráfico superior indicam transições eletrônicas (setas verticais) e espalhamento por fônons (setas quase horizontais). As setas no gráfico inferior indicam energias dos mesmos fônons que espalham elétrons nas transições mostradas no gráfico superior. Linhas tracejadas representam as estruturas renormalizadas próximas aos sítios de defeitos. 53

- 6.8 Bandas G' para amostras dopadas com (a) B, (b) N e (c) P. (d) Posições dos picos G'_P e G'_D para amostras de 1.5 at.% de B, 3.0 wt.% N e 0.2 wt.% P. As medidas foram feitas com potência de 0.2 mW. As linhas vermelhas em (d) são ajustes dos dados de todas as amostras. 54
- 6.9 (a) Esquema do processo Raman responsável pela banda G' . O δ em vermelho é a diferença entre $2k$ e q . k é o momento linear do elétron associado a E_{laser} . (b) Zona de Brillouin do grafite mostrando que $q=2k$. (c) Diagrama de dispersão do grafite. ω_k é o valor mínimo de ω' , no ponto K. 55
- 6.10 Relações $I_{G'_D}/I_{G'_P}$ para amostras dopadas com (a) B, (b) N e (c) P, medidas com $E_{laser}=2.41$ eV, 0.2 mW. 56
- 6.11 (a) Bandas G' e RBM transformados de acordo com a Eq. 6.1 para amostras dopadas com 3.0 wt% N (em preto) e 0.2 wt% P (em vermelho). (b) $\omega_{G'_P} - \omega_{G'_D}$ da amostra 0.2 wt.% P (círculos vermelhos) em função da energia do laser. A linha vermelha é o ajuste dos dados $((26\pm 1)E_{laser} - (30\pm 1))$. A linha e os círculos em preto são provenientes do ajuste de $\omega_{G'_P} - \omega_{G'_D}$ para as amostras dopadas com nitrogênio $((24\pm 4) - (19\pm 8))$ 57
- 6.12 (a) e (b) Representações no espaço real dos estados marcados por setas em (c) e (d). (c) e (d) Estruturas de bandas de um nanotubo dopado com N e com P, respectivamente. A linha pontilhada representa o nível de Fermi. Os cálculos foram feitos por teoria do funcional da densidade (DFT) [40] implementado por Siesta [76], pelo colaborador E. Cruz-Silva. 58

LISTA DE TABELAS

2.1	Comprimento das ligações entre átomos de carbono e vários heteroátomos e seus ângulos de ligação em um nanotubo $(6,6)$. As letras l e t correspondem às ligações ao longo do eixo do tubo e perpendiculares ao eixo do tubo, respectivamente. Os valores relativos à dopagem com S e B foram calculados para uma folha de grafeno. Os valores dos comprimentos das ligações e seus respectivos ângulos variam muito pouco quando observados em nanotubos ou em folhas planas de grafeno [34, 35, 36].	15
3.1	Valores do diâmetro mínimo do feixe e das respectivas áreas do foco do laser com energia de 2.41 eV para diferentes objetivas [73].	32
3.2	Dopantes e suas concentrações por peso atômico ou massa e o número de átomos de dopantes por átomo de carbono inseridos no sistema de crescimento.	33
4.1	Parâmetros para a Eq. 4.1. $\omega_{G_0^+}$ é o valor fixo de ω_{G^+} medido com potência de 0.2 mW.	41

1. INTRODUÇÃO

Nanotubos de carbono (NTs) são sistemas quasi-unidimensionais, estáveis devido às ligações covalentes sp^2 entre os átomos de carbono. São folhas de grafeno enroladas que podem ser de parede única (SWNTs -*single wall carbon nanotubes*) ou de paredes múltiplas (MWNTs -*multi wall carbon nanotubes*) [1, 2]. Possuem propriedades físicas singulares, como transporte elétrico balístico [3] e módulo de Young elevado (cerca de 1000 GPa, ou seja, 5 vezes maior que o do aço) [4]. Mas para torná-los compatíveis com várias aplicações, é necessário controlar essas propriedades. Uma das maneiras de fazê-lo é dopar os nanotubos com átomos ou moléculas através de ligações covalentes ou iônicas; ou mesmo por adsorção de radicais ou átomos pelas paredes dos nanotubos. Até mesmo simples defeitos, como a falta de um átomo de carbono ou um arranjo diferente entre as ligações no plano hexagonal, podem gerar mudanças locais na estrutura eletrônica dos nanotubos. Uma das aplicações mais básicas da dopagem ou funcionalização de nanotubos é a inserção de radicais em suas extremidades ou em suas paredes ao longo do corpo do tubo, para torná-los solúveis em água [5]. A solubilidade em água torna o nanotubo de carbono biocompatível, possibilitando seu uso como carreador de drogas para locais específicos do organismo [6]. A dopagem pode também mudar a estrutura eletrônica dos NTs, refletindo nas propriedades de transporte elétrico e térmico [7, 8].

Nanotubos de carbono podem ter caráter metálico ou semicondutor, dependendo da simetria de enrolamento da folha de grafeno do qual é formado [2]. NTs semicondutores podem ser usados como elementos ativos em transistores moleculares [9]. Devido à adsorção de oxigênio da atmosfera, combinada com a configuração dos contatos elétricos entre tubo-metal do dispositivo eletrônico, a maioria dos transistores é do tipo p e tornam-se tipo n em atmosfera inerte [10]. A dopagem com átomos doadores de elétrons, como o nitrogênio, pode tornar esses dispositivos permanentemente tipo n , tornando-os viáveis para aplicações em qualquer ambiente. Essas e outras aplicações de nanotubos dopados são a motivação para entender melhor as propriedades básicas desses sistemas.

Enquanto outras técnicas de caracterização, como ou a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM-*high resolution transmission electron microscopy*), ou a espectroscopia eletrônica de perda de energia (EELS-*energy electron loss spectroscopy*) não apresentam resolução para detectar as pequenas quantidades de dopantes geralmente presentes nas amostras, principalmente de nanotubos de parede única [11], a espectroscopia Raman ressonante é altamente sensível a mudanças na estrutura eletrônica e de fônons dos materiais analisados, sendo, assim, uma técnica poderosa para o estudo das propriedades dos nanotubos de carbono dopados. Neste trabalho, esta técnica é utilizada para estudar amostras dopadas com diferentes átomos, sendo eles boro, nitrogênio, fósforo e enxofre.

A dopagem com átomos pode ser do tipo substitucional, onde os átomos dopantes tomam o lugar do carbono na rede do nanotubo; do tipo preenchimento, que ocorre

quando os átomos dopantes ficam dentro do tubo; ou de adsorção, quando os átomos se prendem às paredes externas dos tubos. As amostras estudadas neste trabalho, que serão descritas posteriormente, foram fabricadas com diferentes níveis de dopantes no ambiente de crescimento, o que proporciona dopagem substitucional.

Para o estudo de nanotubos de carbono dopados com boro, nitrogênio e fósforo, foram investigados: (1) as mudanças nos padrões de ressonância das energias de transição E_{ii} dos nanotubos e na distribuição de diâmetros através do modo de respiração (RBM - *radial breathing mode*) em torno de 100-400 cm^{-1} ; (2) caráter metálico ou semicondutor das amostras e efeitos de temperatura, através de mudanças nas frequências e forma de linha do modo tangencial (banda G, em torno de 1590 cm^{-1}); (3) Efeito da dopagem na estrutura dos nanotubos, através de mudanças no modo associado a defeitos (banda D, em torno de 1300 cm^{-1}); (4) mudanças nas energias do elétrons e dos fônons nas amostras dopadas, pela análise do modo Raman de segunda ordem, (G' ou 2D, em torno de 2700 cm^{-1}).

No Capítulo 2 serão abordadas as propriedades básicas de nanotubos de carbono não dopados, como a estrutura cristalina e as dispersões de elétrons e de fônons. Depois disso, será apresentada uma revisão bibliográfica sobre nanotubos dopados: tipos de dopagem, mudanças na estrutura cristalina e nas dispersões eletrônicas e de fônons. Métodos de crescimento de nanotubos dopados e meios de caracterização também serão discutidos. E enfim, a espectroscopia Raman será abordada como método eficaz para caracterização de nanotubos dopados, justificando o tema deste trabalho.

No Capítulo 3, a teoria do espalhamento Raman será discutida brevemente. As amostras utilizadas e o aparato experimental também serão descritos nesse capítulo.

Os Capítulos 4, 5 e 6 trazem os resultados deste trabalho. No Capítulo 3 serão discutidas as bandas G e D. No Capítulo 4, será abordada a distribuição de diâmetros. Finalmente, no Capítulo 5, será discutida a renormalização das energias dos elétrons e dos fônons em sítios dopados ao longo dos naotubos, estudada pela caracterização da banda G' . Esse resultado é a maior contribuição deste trabalho. Acredita-se que as modificações na banda G' devido à dopagem representam a mais sensível e acurada forma de se medir a dopagem em nanotubos de carbono. Esta assinatura espectroscópica de dopagem pode se transformar em uma técnica largamente utilizada. Trabalhos junto à comunidade científica estão sendo realizados para que isso se concretize.

2. NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS

2.1 Nanotubos de carbono não dopados

2.1.1 Estrutura cristalina

Para compreender a estrutura dos nanotubos de carbono, a maneira mais simples é partir da estrutura bi-dimensional do grafeno, formada por ligações sp^2 entre os átomos de carbono [1, 2]. Na fig. 2.1 estão ilustradas a célula unitária e a primeira zona de Brillouin do grafeno. Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários da rede direta, enquanto os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores unitários da rede recíproca. Em coordenadas cartesianas:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2} \right), \quad (2.1)$$

onde $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_{C-C}\sqrt{3}$, sendo que a_{C-C} é a distância entre dois átomos de carbono mais próximos no grafite, com valor de 1.42 Å.

Os vetores correspondentes \vec{b}_1 e \vec{b}_2 da rede recíproca do grafeno são obtidos fazendo $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, e são escritos em coordenadas cartesianas como:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a} \right). \quad (2.2)$$

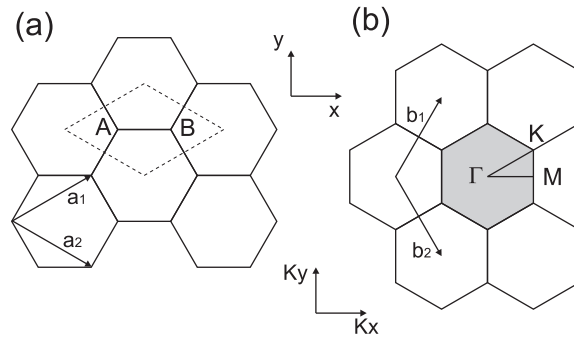


Fig. 2.1: (a) célula unitária e (b) zona de Brillouin do grafeno, definidas pelo losango pontilhado e pelo hexágono sombreado, respectivamente.

A primeira zona de Brillouin é definida pelo hexágono sombreado da fig. 2.1, onde são mostrados os três pontos de alta simetria do espaço recíproco do grafite (pontos Γ , K, e M).

Os nanotubos de carbono são constituídos de uma folha de grafeno enrolada, com diâmetros que variam deste 0.42 nm a 2.5 nm, aproximadamente. Podem ainda ser constituídos de duas ou mais folhas formando tubos concêntricos (nanotubos de carbono de paredes múltiplas - MWNTs, *multi-wall nanotubes*). Descreveremos aqui a estrutura dos nanotubos de parede única. De acordo com a orientação dos hexágonos da folha de grafite em relação ao eixo dos nanotubos, estes podem ser classificados como aquirais ou quirais. Os nanotubos aquirais são aqueles que possuem imagem espelhada igual à original e podem ser do tipo *armchair* ou *zigzag*, mostrados na Fig. ??, de acordo com a forma do anel de carbono perpendicular ao eixo do tubo. Nanotubos quirais não possuem imagem espelhada igual à original. Na Fig. 2.3 mostramos a representação da folha de grafeno e indicamos os diversos vetores e grandezas relevantes para a descrição da estrutura dos nanotubos de carbono.

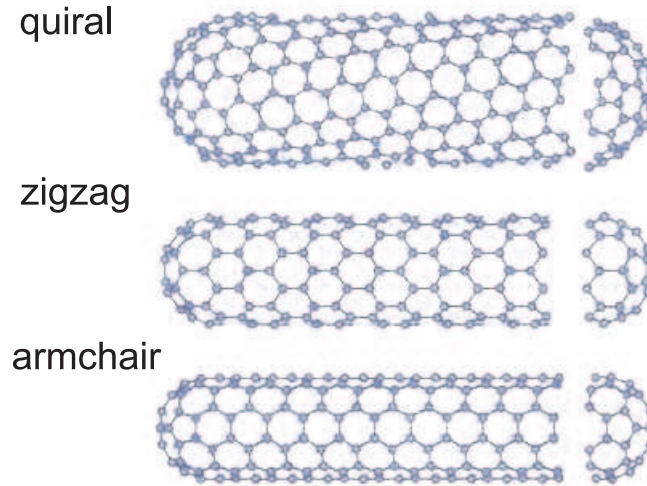


Fig. 2.2: Nanotubos de diferentes diâmetros e ângulos quirais.

O vetor quiral \vec{C}_h , mostrado na Fig. 2.3, determina a direção ao longo da qual a folha de grafeno é enrolada para formar o nanotubo $(4,2)$. O vetor de translação \vec{T} é perpendicular a \vec{C}_h e está ao longo da direção do eixo do nanotubo. A célula unitária do nanotubo é definida pela área demarcada pelo polígono $OBB'A$, como mostrado Fig. 2.3. O nanotubo é representado enrolando a folha de grafeno de forma a juntar os pontos B e B' e os pontos A e O . Podemos escrever os vetores \vec{C}_h e \vec{T} na base dos vetores unitários do grafeno, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . O vetor quiral \vec{C}_h é dado por:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (n, m \text{ inteiros}). \quad (2.3)$$

Dessa forma, NTs podem ser indexados apenas pelos índices (n, m) . Através desses dois números inteiros, podemos descrever cada tipo de nanotubo. Quando $n=m$, o nanotubo é *armchair*; $m=0$ indica que o NT é *zigzag*. Todos os outros casos correspondem a nanotubos quirais. O diâmetro do nanotubo, em primeira aproximação e desprezando os efeitos de curvatura, também pode ser determinado com esses dois números, pois o módulo de \vec{C}_h é o perímetro da circunferência L do tubo:

$$d_t = L/\pi = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.4)$$

onde $a=2.49\text{\AA}$ é o parâmetro de rede da folha de grafeno.

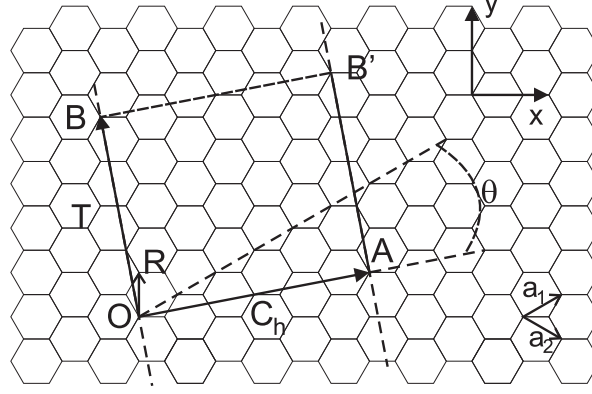


Fig. 2.3: Célula unitária do nanotubo (4,2), cuja área é o polígono OBB'A [1].

O vetor \vec{T} aponta na direção do eixo do tubo, ligando o átomo da origem até o primeiro átomo cristalograficamente idêntico a ele. \vec{T} é escrito como:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2, \quad (t_1 \text{ e } t_2 \text{ inteiros}) \quad (2.5)$$

Usando $\vec{T} \cdot \vec{C}_h = 0$ e o fato de t_1 e t_2 não terem divisores comuns, exceto a unidade, obtêm-se as expressões para t_1 e t_2 :

$$t_1 = \left(\frac{2m+n}{d_R} \right), \quad t_2 = \left(-\frac{2n+m}{d_R} \right), \quad (2.6)$$

onde d_R é o máximo divisor comum de $(2n+m)$ e $(2m+n)$.

Pode-se obter os vetores base que formam a rede recíproca dos nanotubos de carbono e então definir a sua zona de Brillouin a partir dos vetores da rede recíproca do grafeno \vec{b}_1 e \vec{b}_2 [1]. A rede recíproca do nanotubo pode ser mapeada em duas dimensões, através dos vetores base \vec{K}_1 e \vec{K}_2 , obtidos das relações $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi \delta_{ij}$, onde \vec{R}_i são os vetores base da rede direta (\vec{C}_h e \vec{T} para $i=1$ e 2 , respectivamente) e \vec{K}_j são os vetores base da rede recíproca. Os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 podem então ser escritos como

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N} \left(-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2 \right), \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N} \left(m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2 \right), \quad (2.7)$$

onde N é o número de hexágonos da célula unitária do nanotubo e \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores base da rede recíproca do grafite 2D. A Fig. 2.4 mostra a rede recíproca da folha de grafeno e os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 que a geram bem como os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 para os nanotubos *armchair* (3,3), *zigzag* (4,0) e *quiral* (6,3).

A partir da relação $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi$, obtemos os módulos dos vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 ou seja:

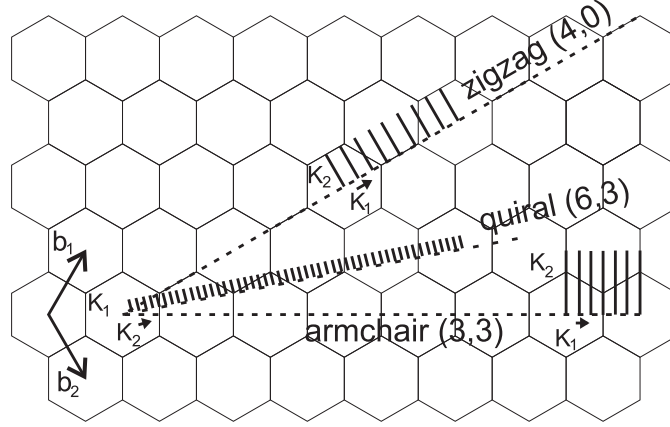


Fig. 2.4: Espaço recíproco para o grafeno mostrando os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 e as linhas de corte que formam a zona de Brillouin dos nanotubos (3,3), (6,3) e (4,0), mapeados no grafeno.

$$|\vec{K}_1| = \left(\frac{2}{d_t} \right), \quad |\vec{K}_2| = \left(\frac{2\pi}{|\vec{T}|} \right) \quad (2.8)$$

Devido à condição de contorno $\Psi(0) = \Psi(C_h)$ para as funções de onda ao longo da circunferência, observa-se a quantização do vetor de onda k na direção circunferencial \vec{K}_1 . Na direção \vec{K}_2 , os vetores de onda podem ser considerados contínuos devido ao confinamento em maior escala (> 100 nm) e à simetria de translação. Devido a essa quantização do vetor de onda, os valores permitidos de k na zona de Brillouin formam linhas discretas, que chamamos de linhas de corte, como mostra a Fig. 2.4. Note que as linhas de corte no espaço K tem a mesma direção e sentido do vetor quiral \vec{C}_h e são, portanto, perpendiculares à direção do vetor de translação \vec{T} . A equação 2.8 mostra que a separação entre as linhas de corte ($|\vec{K}_1|$) aumenta com a diminuição do diâmetro do nanotubo. Para nanotubos de diâmetros muito grandes, a separação entre os vetores de onda fica muito pequena, praticamente desaparecendo o efeito de quantização da zona de Brillouin. Para nanotubos infinitamente longos, os vetores de onda na direção \vec{K}_2 assumem valores contínuos. Porém, em nanotubos de comprimento pequeno, é esperado que na direção \vec{K}_2 os vetores de onda também sejam visivelmente quantizados. Essa descrição dos nanotubos a partir do dobramento da folha de grafeno é chamada *zone folding*, ou dobramento da zona de Brillouin, e descreve, em primeira aproximação, as estruturas de bandas de elétrons e fônons nas faixas de diâmetro mais produzidas e estudadas.

2.1.2 Dispersão de elétrons - Estrutura de bandas

Considerando que os elétrons da camada 1s estão fortemente ligados no grafeno, portanto suficientemente distantes do nível de Fermi, e ignorando as interações dos elétrons σ , a estrutura eletrônica das bandas de valência e condução do grafeno podem ser descritas pelo método *tight-binding* (TB) [1] levando-se em conta apenas os elétrons π do grafeno. Assim, obtém-se a relação de dispersão desses elétrons, que são mais relevantes

para determinar as propriedades óticas e de transporte elétrico desse sólido. Aplicando o modelo TB para o grafite bidimensional, obtém-se a relação de dispersão para a energia [1]:

$$E(\vec{k}) = \frac{s \pm t\omega(\vec{k})}{1 \pm s\omega(\vec{k})}, \quad \omega(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}, \quad (2.9)$$

onde os sinais + do numerador e denominador geram a banda π (banda de valência) e os sinais - geram a banda π^* (banda de condução). Os parâmetros s e t estão associados às integrais de superposição e transferência, respectivamente:

$$t_{jj'} = \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle \quad s_{jj'} = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle \quad (j, j' = 1, \dots, n), \quad (2.10)$$

sendo H o hamiltoniano do sistema e Φ a j -ésima função de Bloch. Há duas bandas pelo fato de haver dois orbitais π por célula unitária no grafite (átomos A e B).

O resultado da equação Eq. 2.9 é mostrado na figura 2.5 e representa a dispersão dos elétrons π e π^* na primeira zona de Brillouin do grafite na aproximação de primeiros vizinhos ($j, j' = A, B$). O eixo vertical mostra a energia, e o plano horizontal o espaço de recíproco (k_x, k_y) correspondente à primeira zona de Brillouin. A Figura mostra que as bandas de valência π e de condução π^* se tocam nos pontos K (vértices dos hexágonos) da zona de Brillouin, onde está o nível de Fermi.

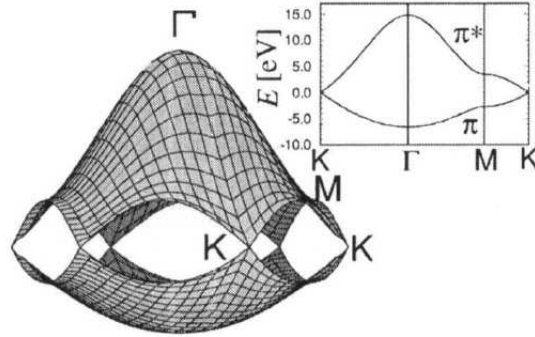


Fig. 2.5: Relação de dispersão de energia para o grafeno na primeira zona de Brillouin. [1] À direita, a dispersão ao longo das direções de alta simetria do triângulo ΓMK mostrado na figura 2.1 (b).

A Eq. 2.9 pode ser simplificada fazendo $s = 0$. Dessa forma, temos:

$$E(\vec{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}. \quad (2.11)$$

Essa aproximação é comumente usada para calcular a estrutura de bandas de uma folha de grafite e será utilizada agora para calcular as relações de dispersão dos nanotubos

de carbono. Ao longo do eixo do nanotubo, os vetores de onda podem ser considerados contínuos, mas ao longo da circunferência do tubo, os valores de k têm que ser quantizados. Definindo os vetores de onda permitidos de um nanotubo na zona de Brillouin do grafeno, obtemos uma série de linhas. Essa é a idéia básica da aproximação de confinamento (*zone folding*).

Usando a equação Eq. 2.11 e as condições de contorno periódicas ao longo da direção do vetor quiral tem-se que, para nanotubos *armchair*, o vetor quiral \vec{C}_h está na direção x (Fig. 2.6), de forma que a condição de contorno para k_x é:

$$n\sqrt{3}k_x a = 2\pi q, \quad (q = 1, 2, \dots, 2n). \quad (2.12)$$

Substituindo o valor de k_x na equação Eq. 2.11, temos:

$$E_a(k) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \quad (2.13)$$

sendo $(-\pi \leq ka \leq \pi)$, $(q = 1, \dots, 2n)$, onde o vetor k está na direção do vetor \vec{K}_2 .

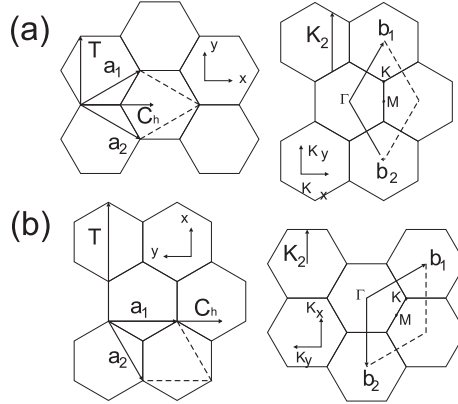


Fig. 2.6: Parte da célula unitária e zona de Brillouin do nanotubo (a) *armchair* e (b) *zigzag*. São mostradas as direções dos vetores translação e quiral, bem como os vetores unitários das redes direta e recíproca do grafeno bi-dimencional [1].

Para nanotubos *zigzag*, a condição de contorno periódica ocorre com o vetor de onda na direção y , de forma que:

$$nk_y a = 2\pi q, \quad (q = 1, 2, \dots, 2n). \quad (2.14)$$

Assim:

$$E_z(k) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right)} \quad (2.15)$$

com $(\frac{-\pi}{\sqrt{3}} \leq ka \leq \frac{\pi}{\sqrt{3}})$, $(q = 1, \dots, 2n)$.

A condição geral para que um nanotubo seja metálico é que uma das linhas de corte no espaço recíproco do nanotubo passe pelo ponto K, onde o gap do grafeno é nulo.

Na Fig. 2.7, estão representadas a primeira zona de Brillouin do grafeno (hexágono) e primeira zona de Brillouin de um dado nanotubo de carbono. Para que as linhas de corte (perpendiculares a k_1) passem pelo ponto K , o vetor $Y\vec{K}$, definido na figura Fig 2.7 deve ser múltiplo do vetor de onda k_1 . Como $Y\vec{K}$ é dado por:

$$Y\vec{K} = \frac{2n+m}{3}\vec{K}_1 \quad (2.16)$$

Todos os nanotubos em que $(2n+m)$ ou, de maneira equivalente, $(n-m)$ for múltiplo de 3, serão metálicos. Esse é o caso de todos os nanotubos armchair e os nanotubos *zigzag* $(n,0)$, com n múltiplo de 3, bem como uma variedade de nanotubos quirais que satisfaz essa condição.

A Fig. 2.9 mostra as estruturas de bandas calculadas pelo método de dobramento de zona usando primeiros vizinhos e até terceiros vizinhos (Fig. 2.9 (a) e (b)) comparadas com o método *ab initio* [12].

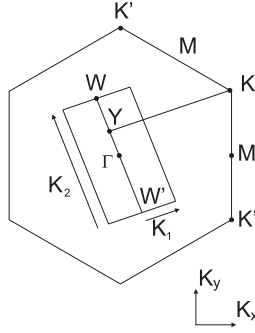


Fig. 2.7: Condição para bandas de energia dos nanotubos metálicos: se a razão entre o módulo do vetor $Y\vec{K}$ e o módulo do vetor \vec{K}_1 for múltiplo de 3, uma das sub-bandas passará pelo ponto K , onde o gap de energia no grafite é nulo.

A densidade de estados de energia dos nanotubos de carbono, mostrada na Fig. 2.8, possui as chamadas singularidades de van Hove, associadas ao fundo e ao topo de cada sub-banda de energia nas bandas de condução e valência, respectivamente. Essas singularidades podem ser associadas às transições eletrônicas excitadas opticamente. No entanto, como será discutido a seguir, efeitos de curvatura e de muitos corpos mudam as energias desses níveis e considerações complementares são necessárias para caracterizar adequadamente os nanotubos.

Através do método Tight-Binding, pode-se calcular a densidade de estados para os elétrons, bem como o valor do *gap* de energia para os nanotubos semicondutores. Uma expansão em série de Taylor das energias no modelo TB gera uma equação simples para este *gap*, com o primeiro termo dado por:

$$E_g = \frac{|t|a_{c-c}}{d_t} \quad (2.17)$$

onde t é a integral de superposição do cálculo tight binding (Eq. 2.11), a_{c-c} é a distância entre átomos de carbono vizinhos na folha de grafite e d_t é o diâmetro do tubo.

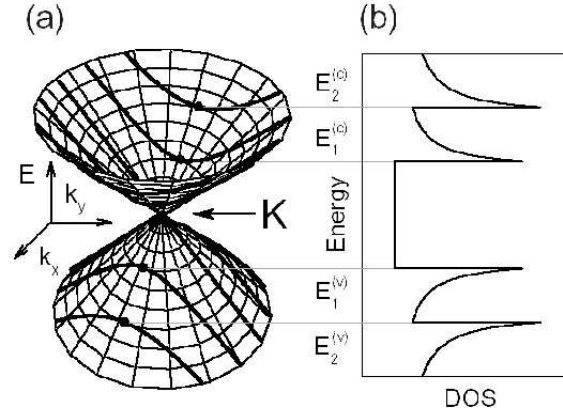


Fig. 2.8: Densidade de estados para um nanotubo de carbono metálico. Cada singularidade, que representa uma alta densidade de elétrons, está associada ao fundo ou ao topo de uma das sub-bandas geradas pelo confinamento ao longo de \vec{C}_h .

A Eq. 2.17 mostra que o *gap* dos nanotubos é inversamente proporcional ao diâmetro e só é válida para nanotubos com diâmetros grandes. Além dessa aproximação linear, existem termos dependentes do ângulo quiral dos nanotubos, devido ao efeito de distorção trigonal em torno do ponto K do grafeno. Entretanto, mesmo a expressão completa no modelo TB de primeiros vizinhos não é suficiente para descrever as transições ópticas observadas em medidas de espectroscopia Raman e luminescência, principalmente para nanotubos de menor diâmetro [13, 14, 15]. Isso ocorre por dois motivos. O primeiro é o fato de que o método de dobramento de zonas não leva em consideração a curvatura dos NTs. Isto pode ser corrigido teoricamente com o chamado método tight-binding estendido (TBE), onde efeitos de distorção na rede e rehibridização dos orbitais σ e π , induzidos pela curvatura do tubo, são considerados [16, 13]. Esses efeitos aumentam consideravelmente a dependência dos níveis de energia com o ângulo quiral. O segundo motivo é que os efeitos de muitos corpos (interações excitônicas e entre elétrons), que são significativos nesses sistemas espacialmente confinados [16, 13], também não estão incluídos no modelo TB simples. Esses efeitos geram uma renormalização das energias, que pode ser descrita adicionando ao modelo TB o tratamento da equação de Bethe-Salpeter [17, 18]. Com todo esse tratamento, a teoria descreve bem as transições ópticas dos nanotubos de carbono, deixando como novo parâmetro apenas a função dielétrica, sendo isso assunto de debates atualmente. Devido à grande complexidade atingida pelas discussões teóricas, aproximações empíricas acabam tornando-se úteis do ponto de vista prático [19]. A Eq. 2.18 é uma relação empírica da energia E_{ii} das transições eletrônicas para as diferentes singularidades de van Hove i em função do diâmetro d_t , e do ângulo quiral θ [13, 14]:

$$E_{ii}(p, d_t) = \frac{ap}{d_t} \left(1 + \ln \frac{c}{p/d_t} \right) + \frac{\beta_p \cos 3\theta}{d_t^2}, \quad (2.18)$$

onde (i) $p=1,2,3,4,5\dots$ para E_{11}^S , E_{22}^S , E_{11}^M , E_{33}^S , $E_{44}^S\dots$, sendo os superescritos S e M associados às transições E_{ii} para NTs metálicos e semicondutores; (ii) a , b , c e β_p são

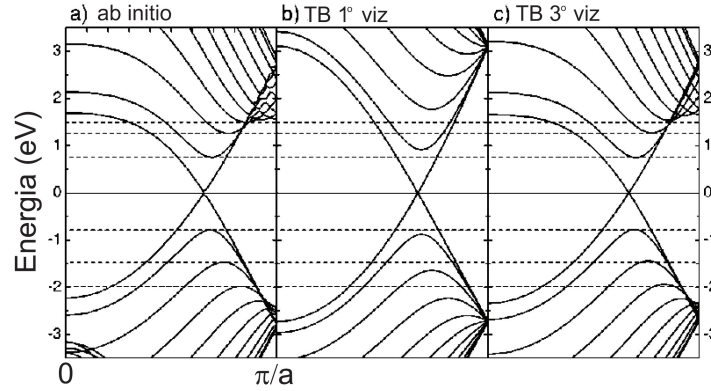


Fig. 2.9: Estruturas de bandas de um nanotubo $(10,10)$ na aproximação de dobramento de zonas usando os (b) primeiros e (c) terceiros comparadas com o cálculo de primeiros princípios em (a) [12].

parâmetros de ajuste, sendo o último um peso para o efeito da quiralidade para as diferentes transições ópticas E_{ii} . O termo proporcional a $1/d_t$ da equação corresponde à aproximação linear do modelo TB simples (Eq. 2.11); o terceiro termo, proporcional a $1/d_t^2$, provém da expansão da série de Taylor do modelo TB, e está relacionado aos efeitos de curvatura, que dependem da quiralidade. O termo logarítmico é uma renormalização das energias que corrige os efeitos de muitos corpos. Originalmente, esse termo é proveniente da inserção da interação elétron-elétron no Hamiltoniano do grafite, gerando um termo logaritmo característico [14, 20, 21, 23], que não inclui a energia dos éxcitons, responsável pelas transições ópticas nos nanotubos. Mas enquanto a interação entre elétrons, mais confinados nos nanotubos que no grafite, aumenta ainda mais as energias de transição, a interação elétron-buraco diminui a transição óptica associada a E_{ii} . Esse cancelamento parcial dos efeitos elétron-elétron e elétron-buraco tornam o segundo termo da Eq. 2.18 apropriado para a caracterização de NTs [14].

2.1.3 Gráfico de Kataura

O gráfico de Kataura [24] consiste num mapa bi-dimensional da energia de transição E_{ii} em função do diâmetro do nanotubo d_t , onde cada ponto corresponde a uma transição específica de um nanotubo distinto. A Fig. 2.10 (a) e (b) mostra esse mapa obtido usando o método TB simples e para a relação 2.18. Em 2.10 (b), os parâmetros foram ajustados para haver uma coincidência dos valores teóricos com as energias das transições medidas experimentalmente. Pode-se notar que as energias das transições eletrônicas E_{11}^S em 2.10 (b) são mais altas comparadas às energias em 2.10 (a), devido essencialmente à inserção do termo referente à interação elétron-elétron. As famílias de nanotubos, definidas de forma que $(2n+m) = \text{constante}$, estão representadas por linhas entre pontos em 2.10 (a). Quando $(2n+m) \bmod 3 = 1$, as famílias de nanotubos semicondutores se deslocam para cima (famílias S_1) em relação à linha central de cada transição E_{ii} e β_p é positivo. Quando $(2n+m) \bmod 3 = 2$, as famílias se deslocam para baixo (famílias S_2) e β_p é negativo. A dispersão das famílias em relação à linha central de cada transição E_{ii} é maior em 2.10 (b) devido às correções de quiralidade e aumentam quanto maior a transição eletrônica

E_{ii} .

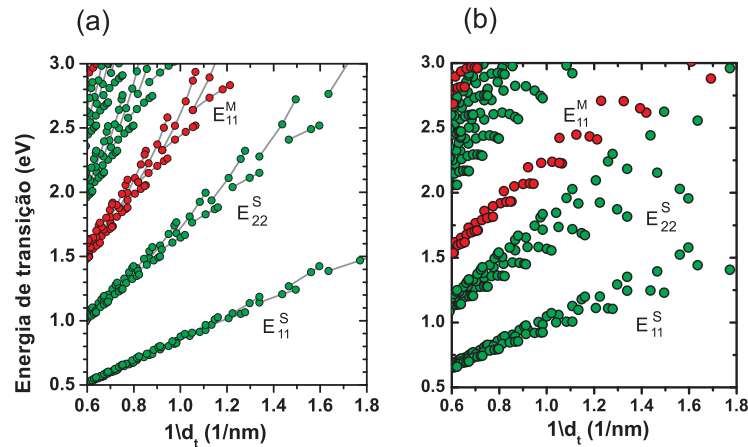


Fig. 2.10: Gráficos de Kataura para (a) o modelo tight-binding simples, com $t=3.033$ eV e $s=0.129$; e (b) para a relação 2.18, com $a=1.049$; $b=0.456$, $c= 0.812$ cm⁻¹ e β_p varia para cada transição E_{ii} . [14].

Como as energias de transição eletrônicas são distintas para cada nanotubo de carbono, essas podem ser estudadas com detalhes através da espectroscopia Raman ressonante usando várias energias de excitação para recriar o gráfico de Kataura [14, 15], como será discutido mais adiante neste trabalho.

2.1.4 Estrutura de fônons

Da mesma maneira que para a estrutura de elétrons, pode-se usar a estrutura do grafeno para uma primeira aproximação da dispersão de fônons dos nanotubos de carbono. Isso pode ser feito resolvendo-se as equações de movimento para os deslocamentos dos dois átomos da célula unitária do grafeno. Pelo método de dobramento da zona de Brillouin, linhas de corte são aplicadas à dispersão de fônons para satisfazer as condições de contorno para os fônons no nanotubo de carbono, obtendo a quantização dos valores dos vetores de onda ao longo de \vec{K}_1 (Fig. 2.4). A Fig. 2.11 (c) mostra a dispersão de fônons para o grafeno e para o nanotubo (10,10) [1]. No grafeno, há 2 átomos por célula unitária, sendo portanto 6 os graus de liberdade, gerando assim 6 ramos de fônons Fig. 2.11 (a). Em nanotubos, novos modos vibracionais, como o modo radial de vibração (RBM- *radial breathing mode*), são gerados, e o método de dobramento de zonas não é capaz de descrever bem esses ramos.

Por causa da chamada anomalia de Kohn, que ocorre devido a uma interação elétron-fônon (e-f), a dispersão de fônons do grafite possui um amortecimento das energias dos fônons que conectam dois pontos na superfície de Fermi [21, 22]. No grafite, ela ocorre nos pontos Γ e K da dispersão dos fônons E_{2g} e A_1 , correspondentes às bandas G e D, respectivamente, no espectro Raman. Essa anomalia também ocorre em nanotubos de carbono metálicos. Na Fig. 2.12, é mostrado um digrama de dispersão de fônons para um NT (11,11), onde os ramos azul e vermelho são aqueles em que a anomalia é melhor observada [22]. Se a dispersão fosse calculada pelo método tradicional da equação

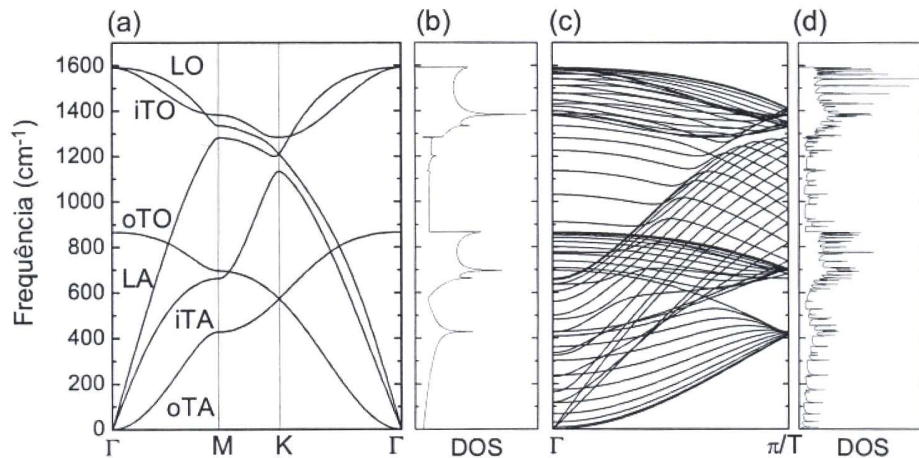


Fig. 2.11: (a) Diagrama de dispersão de fônons para o grafeno. (b) Densidade de estados de fônons para o grafite 2D (c) Diagrama de dispersão de fônons para um nanotubo armchair $(10,10)$ (d) Densidade de estados de fônons para o NT $(10,10)$ [1].

de movimento dos núcleos do grafeno e estendidas para os NTs, essas anomalias não seriam observadas, como na Fig. 2.11 (c) [1]. A presença dessa anomalia influencia o comportamento dos fônons nos NTs dopados de maneiras diferenciadas dependendo do nível de dopagem, como será discutido na próxima sessão.

2.2 Nanotubos de carbono dopados

A dopagem em sistemas de carbono do tipo sp^2 é um assunto que vem sendo estudado há mais de quarenta anos [25]. A substituição de átomos de C por diferentes átomos na rede hexagonal pode aumentar o tamanho dos nanotubos, modificar a estrutura eletrônica e vibracional e, conseqüentemente, as propriedades químicas e mecânicas destes materiais. Os átomos dopantes mais usados são o boro e o nitrogênio, por estarem perto do carbono na tabela periódica e terem um elétron a menos e um a mais que o carbono, respectivamente, inserindo buracos ou elétrons ao sistema. Como exemplo de trabalhos mais antigos, Lowell *et al.* [25], mostraram que somente 2.35 at.% de boro poderia ser incorporado à rede do grafite reduzindo o espaço entre as camadas atômicas. Concentrações maiores resultam na formação de B_4C como subproduto [26]. Nessa sessão serão discutidos alguns tipos de dopagem e suas conseqüências na estrutura dos nanotubos de carbono.

2.2.1 Estrutura cristalina

Os nanotubos de carbono podem ser dopados de diferentes formas: antes ou depois do seu crescimento, por adsorção de moléculas ou átomos, por ligações covalentes de radicais diversos, por substituição de um átomo na rede hexagonal do carbono ou mesmo por vacâncias na rede, que mudam a densidade de elétrons em seu redor. A dopagem com átomos pode ser do tipo substitucional, onde os átomos dopantes tomam o lugar do

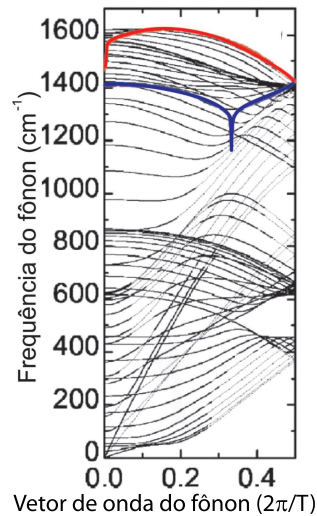


Fig. 2.12: Dispersão de fônons para um nanotubo $(11,11)$ calculado por teoria do funcional da densidade (DFT- *density function theory*). Somente os ramos em vermelho e em azul são significativamente afetados pela anomalia de Kohn. [22]

carbono na rede do nanotubo; do tipo preenchimento, que ocorre quando os átomos dopantes ficam dentro do tubo; ou por adsorção, que ocorre quando há adsorção dos átomos pelas paredes externas dos tubos. A fig 2.13 mostra modelos moleculares com esses três tipos de dopagem.

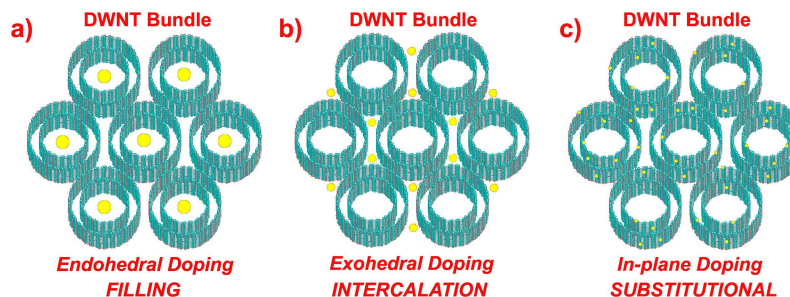


Fig. 2.13: Modelos moleculares representando (a) dopagem interna ou *filling*; (b) dopagem intersticial e (c) dopagem substitucional em nanotubos de parede dupla (DWNTs) [11].

A dopagem do tipo preenchimento ou *filling* ocorre quando moléculas ou átomos são inseridos no interior dos nanotubos. Estudos sobre esse tipo de dopagem começaram com trabalhos de Pederson e Broughton, sobre a capilaridade dos nanotubos [27]. Esse tipo de dopagem pode possibilitar a separação de nanotubos de carbono pelo diâmetro, como será discutido mais adiante. Essa separação por dopagem abre um caminho importante nas aplicações mais específicas de NTs e no estudo de suas propriedades básicas.

Foi demonstrado, há mais de trinta anos, que átomos de N induzem desordem nos planos hexagonais de estruturas de carbono, mesmo em baixas concentrações (menores que 6.5wt%) [28, 29]. Mais recentemente, Beltz *et. al.* [30] e outros grupos [31, 32] produziram materiais de carbono dopados com N. Observou-se que MWNTs se arranjam

Ligação	Comprimento (Å)	Ângulo
C-C-C	1.43 ^{<i>l,t</i>}	120°
C-B-C	1.59	~ 120°
C-N-C	1.4 ^{<i>l,t</i>}	120°
C-P-C	1.78 ^{<i>l</i>} , 1.82 ^{<i>t</i>}	~ 98°
C-S-C	1.74	~ 102°

Tab. 2.1: Comprimento das ligações entre átomos de carbono e vários heteroátomos e seus ângulos de ligação em um nanotubo (6,6). As letras *l* e *t* correspondem às ligações ao longo do eixo do tubo e perpendiculares ao eixo do tubo, respectivamente. Os valores relativos à dopagem com S e B foram calculados para uma folha de grafeno. Os valores dos comprimentos das ligações e seus respectivos ângulos variam muito pouco quando observados em nanotubos ou em folhas planas de grafeno [34, 35, 36].

em uma estrutura do tipo bambu [33], que se tornou típica desse tipo de material e é mostrada na Fig. 2.14. Para SWNTs, não se observa uma estrutura do tipo bambu, visto que a formação de gomos poderia cessar o crescimento dos SWNTs, fechando suas extremidades [11].

Para entender a estrutura tipo bambu e as demais corrugações que ocorrem em nanotubos dopados substitucionalmente, deve-se lembrar que a ligação C-N é 1.86% menor que a ligação C-C, como mostra a Tabela 2.1. Dessa forma há uma preferência para a formação de heptágonos e uma curvatura positiva na rede de carbono, fazendo com que o diâmetro dos nanotubos tenda a ser menor [35]. Os ângulos entre as ligações, entretanto, permanecem os mesmos (120°) e o nitrogênio se aloja no plano da rede hexagonal do NT.

A Figura 2.14 mostra imagens de TEM em que nanotubos dopados com nitrogênio possuem corrugações. Na presença de poucos átomos de nitrogênio, essas corrugações não chegam a causar o fechamento da ponta do tubo e o que se observa são ondulações. Nos nanotubos de paredes múltiplas, algumas camadas podem se fechar e outras não, formando assim os “gomos do bambu” característicos desses materiais. Há indícios de outros tipos de defeito ou inserção de nitrogênio em nanotubos, como o tipo chamado piridina, em que três átomos de nitrogênio formam um anel em torno de uma vacância de átomo de carbono (Fig 2.14 (a)). Trabalhos teóricos mais recentes, entretanto, mostram que um anel com quatro átomos de nitrogênio e duas vacâncias se ajustam melhor aos resultados experimentais de medidas de condutividade em MWNTs dopados com nitrogênio [37].

Simulações de dinâmica molecular usando métodos de primeiros princípios [38] mostram que, na dopagem substitucional com átomos de boro, há também a formação de pentágonos, que geram nanotubos de diâmetro menor. Mas, ao contrário do caso do nitrogênio, esse pentágono logo se desfaz e o tubo não se fecha, sendo reaberto com a formação de um heptágono. O boro, em pequenas quantidades, permite o crescimento de nanotubos de maior comprimento. B-MWNTs não possuem, então, as cavidades características da estrutura tipo bambu dos nanotubos dopados com nitrogênio, a não ser na proximidade de suas extremidades [39]. Para pequenas quantidades de dopante, espectroscopia de perda de energia de elétrons (*electron energy loss spectroscopy*-EELS) ou difração de raios-X não são capazes de detectar a presença de boro ao longo dos tubos. Para maiores quantidades de boro (~4% de boro no alvo de grafite), essas técnicas já detectam boro em

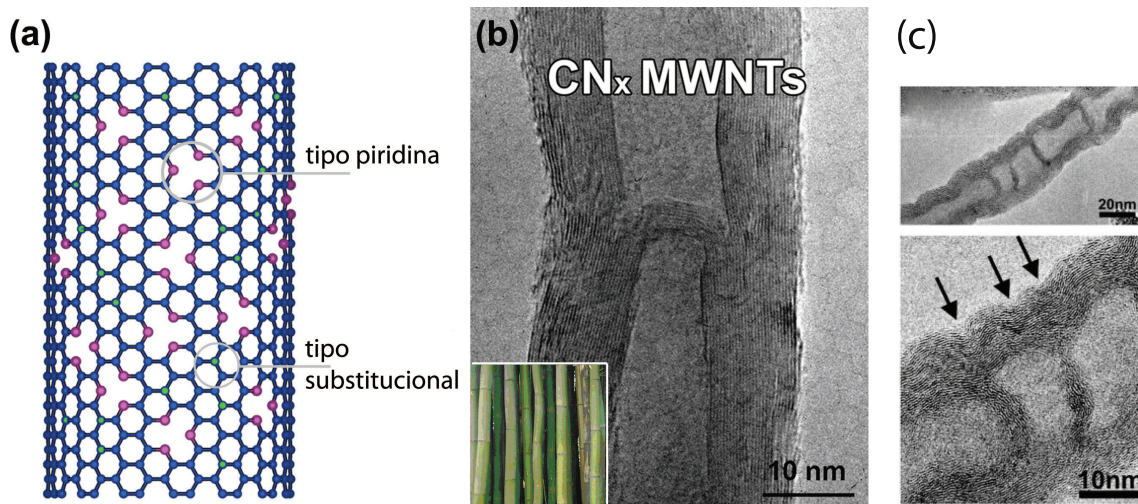


Fig. 2.14: (a) Modelo molecular de um nanotubo dopado com N, exibindo dopagem substitucional simples e dopagem com estrutura do tipo piridina, responsáveis por cavidades e dobras (gomos do bambu) na estrutura do nanotubo de carbono. Átomos de C são representados por círculos azuis; átomos de N em configuração substitucional por círculos verdes; e átomos de N em configuração do tipo pitidina são representados por círculos rosa. (b) e (c) Imagens de HRTEM de MWNTs dopados com N exibindo uma morfologia tipo bambu. Ao lado uma imagem de bambu para mostrar a semelhança com os MWNTs [11, 33, 35]. As setas em (c) mostram dobras nas paredes externas do MWNT, causadas pela presença de N na rede hexagonal dos tubos.

MWNTs e em SWNTs, mas estes são muito defeituosos, com estrutura tendendo ao carbono amorfo. Estudos mostram que o boro induz a formação de maiores quantidades de NTs com ângulos em torno de 0° , característica de nanotubos *zigzag* [38].

Trabalhos recentes reportam a síntese de MWNTs dopados simultaneamente com fósforo e nitrogênio [40]. Como mostrado na Tab. 2.1, as ligações C-P-C são muito maiores que as ligações entre carbonos. Sendo o átomo de fósforo bem maior que o átomo de C, este forma uma ligação do tipo sp^3 com os átomos C vizinhos, ficando fora do plano da rede hexagonal do nanotubo. Quando um átomo de N está localizado ao lado de um átomo de P, este também possui um arranjo similar (ligação sp^3), mas a deformação da rede hexagonal do nanotubo diminui. Na Fig. 2.15, modelos de dinâmica molecular mostram a geometria preferencial dos átomos de P e N descritas acima. [34]. É importante salientar que MWNTs dopados com P e N também têm uma estrutura do tipo bambu e que há um encapsulamento das partículas catalizadoras ao longo do tubo [40, 41, 42].

A tentativa de dopagem de SWNTs com átomos de enxofre (S) levou à descoberta de várias estruturas de carbono, tais como redes de tubos com paredes pouco grafíticas [43, 44], esferas C_xS_y de diferentes estequiometrias [45], tubos com várias bifurcações formados por uma parede de folhas de grafeno emparelhadas obliquamente ao eixo do tubo [44, 45], bem como fitas de grafeno [46]. Entretanto, produção de SWNTs é extremamente comprometida, como será mostrado no capítulo de resultados deste trabalho.

Simulações de nanotubos dopados com S mostram que este átomo também fica localizado fora do plano hexagonal da rede de C, como indicam os comprimentos e os ângulos

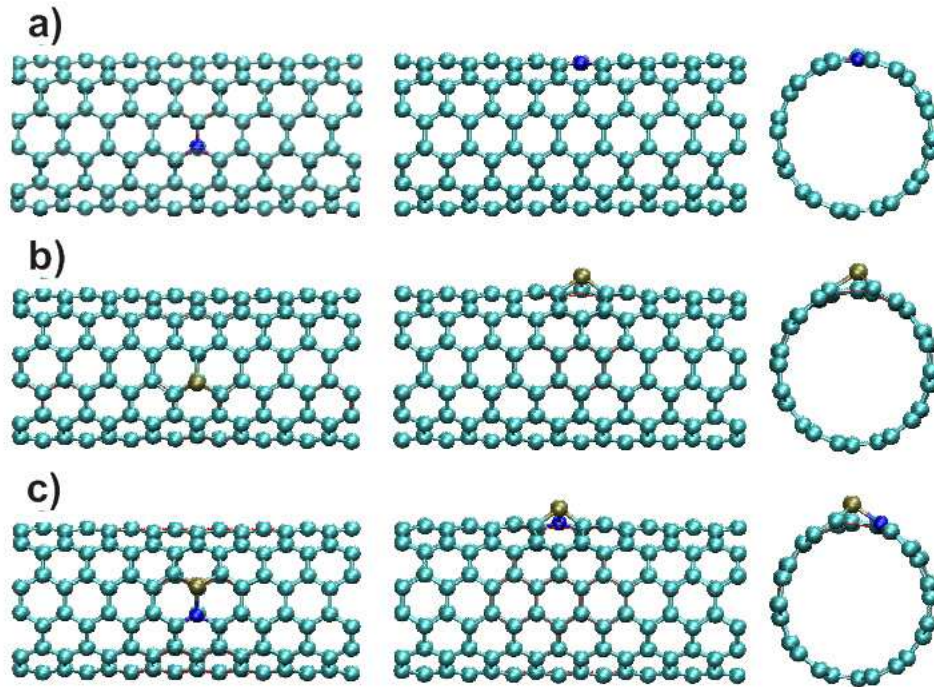


Fig. 2.15: Nanotubo *armchair* (6,6) dopado com (a) N, (b) P e (c) P-N. Enquanto o átomo de N se encaixa quase perfeitamente na rede hexagonal do NT, o átomo de P forma uma ligação do tipo sp^3 com os três átomos de C vizinhos. [34].

das ligações S-C da Tab.2.1 [40]. Isso provoca a formação de hexágonos e heptágonos na rede de C, levando às bifurcações dos diversos materiais citados acima. Nesta tese, a menos que declarado explicitamente, quando se discutir nanotubos dopados, serão nanotubos dopados substitucionalmente.

2.2.2 Estrutura Eletrônica

Um dos objetivos do desenvolvimento de NTs dopados é obter o controle de suas propriedades eletrônicas para diversas aplicações [4, 3, 8, 9, 10]. Sabe-se, por exemplo, que grafite pirolítico altamente orientado (HOPG-*highly oriented pyrolytic graphite*) pode ser dopado com B [36]. A corrente de tunelamento é aumentada nos sítios dos átomos dopantes, como pode ser observado na Fig. 2.16. Isso se deve ao fato do boro induzir a formação de estados localizados próximos ao nível de Fermi do sistema. Esses resultados são indícios de que o boro modifica as propriedades da estrutura eletrônica do grafite, o que abre caminho para aplicações tecnológicas. Como exemplo, HOPG e fibras dopadas com B são usados para fabricação de anodos para baterias de Li^+ , aumentando sua capacidade de armazenamento (de 15-20% a mais que anodos convencionais) [47].

A dopagem de SWNTs gera propriedades eletrônicas singulares, diferentes das do grafite tridimensional dopado, devido ao confinamento quântico e à curvatura da folha de grafeno. Assim, a inserção de N ou B pode aumentar os canais de condução elétrica quantizados dos NTs devido ao deslocamento do nível de Fermi [48, 49], mudando o caráter

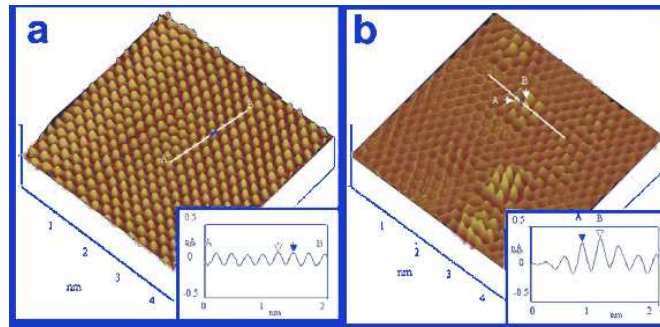


Fig. 2.16: Imagens de microscopia de varredura por tunelamento, usando imagens tridimensionais e análise de seção transversal correspondentes às linhas indicadas de (a) HOPG e (b) B-HOPG. As áreas brancas em (b) se devem à alta densidade de elétrons causada pela presença do átomo de boro. O sítio mais claro corresponde ao átomo de boro, enquanto os sítios adjacentes de carbono possuem intensidade relativa maior comparada aos outros sítios de carbono da superfície do HOPG [11, 36].

de NTs semicondutores para metálicos. Paez *et. al.* [31] demonstraram que a condução de nanotubos dopados com N é diferente quando comparada com SWNTs não dopados, especialmente a temperaturas menores que 20K. Átomos de N, porém, parecem doar elétrons com maior mobilidade, comparados aos buracos doados pelo B, pois a inserção desse átomo na rede do NT causa menos espalhamento dos elétrons [39, 50]. A Figura 2.17 mostra o cálculo tight-binding da densidade de estados para nanotubos dopados com B e N. Novos picos próximos ao nível de Fermi são inseridos e, pela estrutura de bandas para um nanotubo $(10,0)$, mostrada na Fig. 2.18, vê-se que tanto o N quanto o B possuem bandas dispersivas que cruzam o nível de Fermi. Várias medidas de transporte elétrico confirmam a natureza metálica dessas amostras de bandos de MWNTs [49, 51]. A dopagem com P também gera novos estados próximos ao nível de Fermi, mas esses estados são mais geometricamente localizados, fazendo com que cálculos teóricos gerem bandas não dispersivas, como mostrado na Fig. 2.18 (d). A dopagem de SWNTs com P e N, como mostrado na Fig. 2.15 (c) diminui o gap do nanotubo $(10,0)$, sem muitas mudanças na densidade de estados do NT [34].

2.2.3 Estrutura de fônons

A interação entre elétrons e fônons em nanotubos de carbono é bastante acentuada devido ao confinamento quântico desses sistemas, fazendo com que a variação do número de elétrons mude consideravelmente a sua estrutura de fônons [2]. Com altas concentrações de dopantes, o que ocorre basicamente é uma mudança das ligações químicas, de forma que estas ficam mais fortes ou mais fracas com a inserção de buracos ou elétrons, respectivamente. Para pequenas concentrações de dopantes, não há mudanças estruturais de grande escala e o comportamento de cada ramo na estrutura de fônons é diferente, dependendo da variação do nível de Fermi. Variações do nível de Fermi podem, por exemplo, deslocar a anomalia de Kohn do ponto Γ e atenuar seus efeitos na estrutura de fônons [52]. A espectroscopia Raman é a ferramenta mais adequada para investigar fônons em nanotubos de carbono, e mais detalhes sobre mudança da energia dos fônons com a

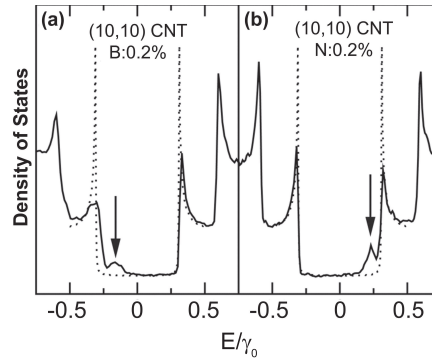


Fig. 2.17: Densidade de estados eletrônicos (DOS) usando parâmetros de tight-binding obtidos através de cálculos de primeiros princípios para: um nanotubo armchair $(10,10)$ dopado com boro ($B = 0.2$ at.%) exibindo um pico na banda de valência, e (b) um nanotubo armchair $(10,10)$ dopado com nitrogênio ($N = 0.2$ at.%), no qual um pico fino e bem localizado aparece na banda de condução. Linhas sólidas correspondem a materiais dopados enquanto linhas pontilhadas correspondem a materiais não dopados [11]. observe que o NT dopado com B tem uma célula unitária menor que os NTs dopados com N, P e NP. Isso deve ser levado em consideração ao comparar a estrutura de bandas.

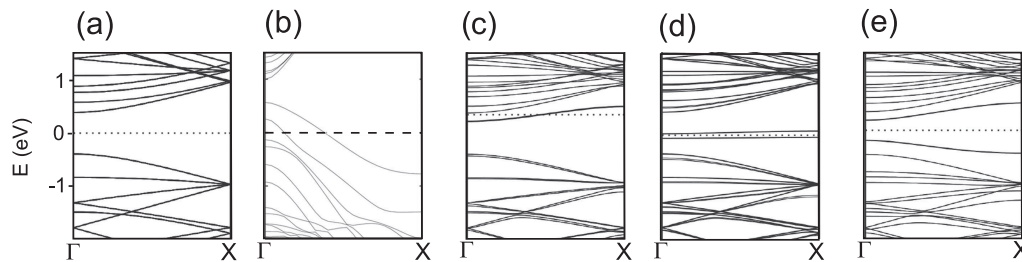


Fig. 2.18: Estrutura de bandas do nanotubo $(10,0)$ (a) não dopado e dopado com (b) B (BC_{39}), (c) N (NC_{199}), (d) P (PC_{199}) e (e) P e N (PNC_{198}). (c), (d) e (e) correspondem às configurações da Fig. 2.15 [34, 48].

dopagem serão discutidos nas sessões 2.4 e 2.5, onde essa técnica é descrita.

Os modelos de estrutura de fônons e as relações entre energia de excitação e frequência das bandas Raman com o diâmetro e quiralidade dos tubos não dopados serão usados para estudar, neste trabalho, os nanotubos dopados. Mas é importante ressaltar que a inserção de átomos distintos na rede do nanotubo faz com que seja necessário um remodelamento dessas relações. Novos cálculos para a construção de um gráfico de Kataura, bem como um remodelamento da equação empírica 2.18 tem que ser feitos para entender melhor os nanotubos dopados.

2.3 Síntese de nanotubos de carbono dopados

É possível crescer nanotubos de carbono dopados em condições semelhantes às que são usadas para crescer NTs não dopados. MWNTs dopados são mais fáceis de serem obtidos e caracterizados que SWNTs, pois a estrutura dos últimos é mais sensível à inserção de dopantes. Os principais métodos de crescimento são descritos nessa sessão.

1. Descarga em arco

Nanotubos dopados com B foram produzidos através do método de descarga em arco usando eletrodos de grafite dopados com BN ou B em atmosfera inerte (He ou N₂) [11, 53]. A Fig. 2.19 mostra que, com essa técnica, é possível obter MWNTs longos e cristalinos, desde que a quantidade de B não seja grande (maior que 3at.%), pois assim o crescimento dos nanotubos seria suprimido. Para crescer nanotubos dopados com N usando essa técnica, foram realizados experimentos usando eletrodos de grafite em atmosfera de NH₃. No entanto, essa rota de crescimento é difícil, visto que moléculas de N₂ podem ser facilmente criadas e estas não reagem com carbono [54]. Há, porém, trabalhos que demonstram sucesso nesse tipo de crescimento através do uso de eletrodos de grafite, melamina (C₃H₆N₆), Ni e Y, mas as amostras obtidas possuem nanotubos defeituosos [55].

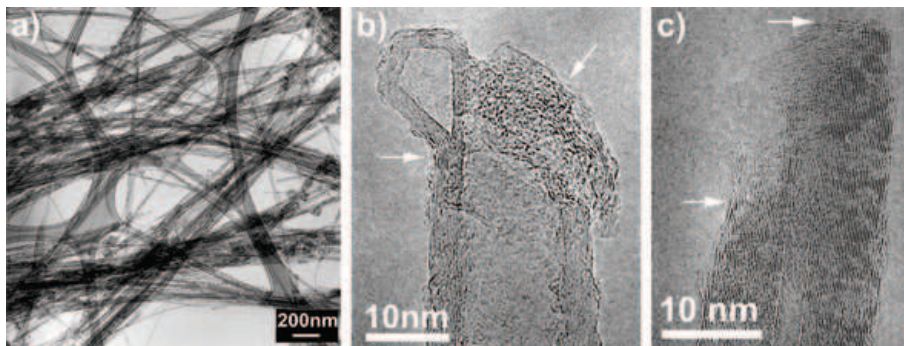


Fig. 2.19: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de nanotubos dopados com boro produzidos pela técnica de descarga em arco. (b-c) Imagens de alta resolução (TEM) das capas dos nanotubos mostrando irregularidades nas extremidades dos tubos. Nota-se na figura o material amorfo ao redor da ponta do tubo em (b)[53].

2. Vaporização a laser

Zang *et. al.* [56] foram os primeiros a crescer nanotubos dopados com B por esse método, usando alvos de grafite dopado com boro e nitrogênio e obtendo camadas de BC₇N dentro de MWNTs, bem como áreas separadas de B e carbono. Rao *et. al.* [57, 58] também demonstraram que é possível crescer SWNTs dopados com B através de um alvo de grafite dopado com B e, como catalisadores, Co e Ni. Para concentrações maiores que 3.5at.%, o crescimento de NTs é suprimido e ocorre a formação de grafite e partículas metálicas cobertas por carbono.

3. Deposição química a partir da fase vapor

A deposição química a vapor é o método mais utilizado para crescer SWNTs ou MWNTs do tipo CN_x . Os NTs podem ser formados através da decomposição química a vapor de hidrocarbonetos contendo nitrogênio. Os primeiros trabalhos que evidenciam a formação de N-MWNTs usam aminodictlorotriazina e triaminotriazina como fontes de nitrogênio [59, 60]. Os resultados mostraram que é muito difícil produzir estruturas cristalinas e altamente orientadas contendo altas concentrações de N na rede hexagonal de carbono. MWNTs dopados com baixas concentrações de nitrogênio foram gerados usando-se piridina e metilpirimidina [61], bem como melamina [33], benzilamina [31], dentre outros. Trabalhos recentes mostram que essa técnica também é eficaz para crescer MWNTs dopados com N e P, simultaneamente [40]. Neste trabalho são medidos SWNTs dopados com P, um dos primeiros resultados positivos em dopar SWNTs com esse elemento.

4. Reações químicas de substituição de boro e nitrogênio pós-síntese

Nanotubos dopados com B ou N também podem ser gerados a partir de SWNTs já crescidos expostos a vapores de B_2O_3 e N_2 a 1500-1700K [62]. Nestes experimentos, os tubos apresentaram uma razão B/C menor que 0.1. Quantidades ainda menores de nitrogênio (< 0.01) também foram incorporadas ao material. Porém, SWNTs dopados por esse método mostram curvaturas atribuídas a defeitos [11].

2.4 *Caracterização de nanotubos dopados*

Dentre as técnicas mais usadas para a caracterização de nanotubos dopados, tem-se:

1. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM - *high resolution transmission electron microscopy*)- Esse método permite obter imagens detalhadas da estrutura dos NTs, como mostrado nas Figs. 2.14 (b) e (c) e Fig. 2.19.

2. Microscopia eletrônica de varredura (SEM - *scanning electron microscopy*) - Permite analisar rapidamente o material após o crescimento. Características como cristalinidade, tamanho dos feixes de tubos e quantidade de partículas indesejadas podem ser usadas como guias para as condições ideais de crescimento, tais como temperatura, quantidade de catalisador e quantidade de dopantes. A Fig. 2.20 mostra a imagem de SWNTs dopados com N crescidos pelo método CVD. Pode-se notar partículas agregadas aos feixes de tubos que são longos o suficiente para mostrar que o crescimento foi bem sucedido. Uma análise quantitativa dos materiais presentes na amostra também pode ser feita nos microscópios eletrônicos de varredura ou transmissão pelo método de espectroscopia de dispersão de energia de elétrons (EDS ou EDX - *energy dispersive X-ray spectroscopy*).

3. Microscopia de tunelamento por varredura (STM - *scanning tunneling microscopy*) - Através desta técnica pode-se estudar mudanças na densidade de elétrons do nanotubo

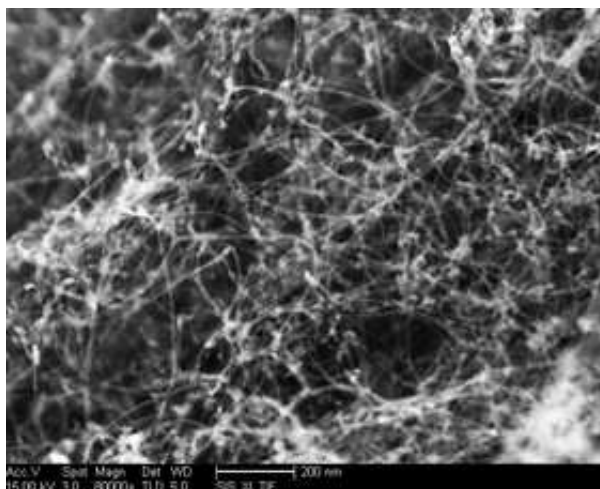


Fig. 2.20: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de N-SWNTs, usando pirazina na solução precursora.

devido à dopagem [63]. Como exemplo, ver figura 2.16, para o grafite.

4. Espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS - *electron energy loss spectroscopy*)- Pode-se determinar a estequiometria de amostras dopadas, bem como a natureza das ligações químicas presentes nas amostras [33].

5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS - *X-ray photoelectron spectroscopy*)- Similarmente à EELS, XPS pode determinar a estequiometria de elementos químicos e suas energias de ligação. Na fig.2.21, o pico próximo a 192 eV está associado a uma configuração em que o B é dopante substitucional na rede hexagonal do NT [64].

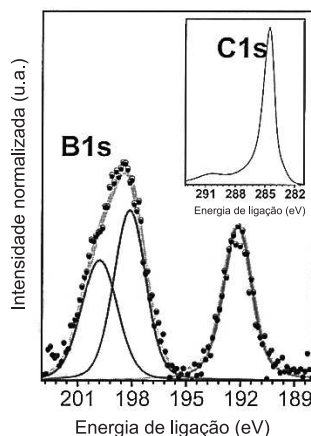


Fig. 2.21: Espectro XPS de nanotubos dopados com B crescidos pelo método CVD. Os picos C1s são associados às ligações C-C e o pico em torno de 192 eV em B1s é associado à configuração substitucional do B na rede de C [64].

A maioria destas técnicas são sensíveis a elementos quando as suas concentrações estão acima de 1% na amostra [33, 57, 58]. Com este não é o caso da maioria das amostras de SWNTs dopados produzidos pelos principais grupos de pesquisa, essas técnicas não são ideais para pesquisas rotineiras. Como exemplo, temos os nanotubos crescidos por arco: traços de nitrogênio são detectados por EELS, mas a quantidade de dopante é muito grande, tanto que os nanotubos são defeituosos [55]. Dessa forma, dopagens que não comprometem a estrutura dos nanotubos, principalmente SWNTs, que suportam menos dopantes, são confirmadas por meios indiretos, como medidas de espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho e medidas de condutividade térmica e elétrica.

6. Espectroscopia Raman Ressonante (ERR)- Através da ERR, pode-se determinar a quiralidade, diâmetro, e até mesmo mudanças na estrutura eletrônica dos nanotubos [14, 15]. A ERR é uma técnica não destrutiva, requer pouca ou quase nenhuma preparação da amostra, e uma pequena quantidade de NTs (ou mesmo um único NT) é suficiente para obter todas as informações acima citadas, detectando mudanças em NTs dopados com concentrações abaixo de 0.1%.

O poder dessa técnica pode ser observado no trabalho de L. Grigorian *et al.* [65], onde SWNTs foram dopados usando íons de iodo para solubilizá-los em água deionizada e separá-los por diâmetro. O supernatante e o precipitado foram separados após a centrifugação e essas duas partes foram enriquecidas com NTs maiores e menores, respectivamente. Isto ocorre porque nanotubos de diâmetro maior, em que átomos dopantes adsorvidos também podem penetrar no interior do tubo, são mais eficientemente carregados e suas propriedades de solubilização são diferentes daquelas dos nanotubos menores, onde os átomos dopantes são incapazes de penetrar, sendo somente adsorvidos na superfície. A Fig. 2.22 (a) e (b) mostra espectros Raman do modo radial de respiração (RBM) (que está relacionado com o inverso do diâmetro d_t) do precipitado e do supernatante, respectivamente, para várias energias de excitação de laser. A Fig. 2.22 (c) mostra um esquema dos nanotubos $(6,5)$ e $(7,5)$ e um íon de iodo em escala, mostrando que somente o NT $(7,5)$ é capaz de contê-lo em seu interior. A Fig. 2.22 (d) mostra os espectros que correspondem à soma dos espectros em (a) e (b) e mostra que o supernatante possui mais nanotubos com $d_t < 0.78$ nm e o precipitado possui mais nanotubos com $d_t > 0.78$ nm [65].

Em experimentos em que nanotubos são dopados com tensão de porta numa configuração de um transistor de efeito de campo (FET), há um aumento da energia dos fônons do ramo (LO), correspondente à banda G. Isso ocorre porque o fônon da banda G pode criar um par elétron-buraco ($e-b$), e esse acoplamento causa uma renormalização da sua energia (anomalia de Kohn). À medida que o nível de Fermi é deslocado, menos pares $e-b$ podem ser criados através das excitações ópticas, atenuando o efeito de renormalização e aumentando a frequência da banda G, como mostrado na Fig. 2.23 (a) [52]. Este efeito pode ser observado para dopagens em que o nível de Fermi é deslocado moderadamente, mas não há um comprometimento estrutural dos NTs. Passando para o regime de maiores dopagens, a banda G se desloca para lados opostos devido à distorção da rede induzida por cargas: para menores frequências se a dopagem for tipo n ou para maiores frequências se a dopagem for tipo p , como mostrado na Fig. 2.23 (b), em que feixes de NTs são dopados intersticialmente com I_2 , Br_2 , Rb e K [7].

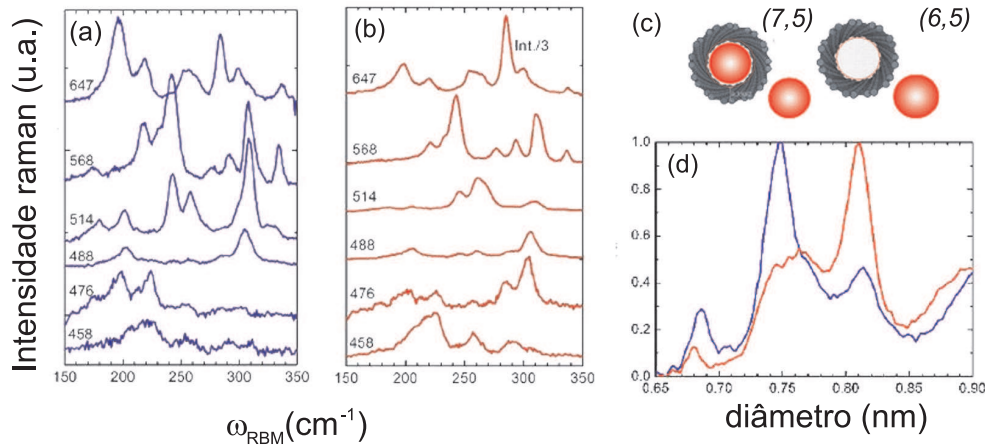


Fig. 2.22: (a) e (b) Espectros RBM para o precipitado e o supernatante, respectivamente, de uma solução aquosa de nanotubos com íons de iodo adsorvidos medidos com diferentes energias de laser. (c) Esquema mostrando o tamanho relativo dos nanotubos (7,5) e (6,5) comparado com o íon de iodo. (d) Soma dos espectros Raman de (a) e (b) em azul e vermelho, respectivamente. O supernatante possui mais nanotubos com $d_t > 0.78$ nm e o precipitado possui mais nanotubos com $d_t < 0.78$ nm. A relação entre a frequência ω_{RBM} e o diâmetro d_t utilizada foi $d_t = 218.7/\omega_{RBM} - 15.3$, com d_t em nm e ω_{RBM} em cm^{-1} [65].

2.5 Espectroscopia Raman de nanotubos dopados

Para o estudo do efeito de dopagem em SWNTs através de medidas de espectroscopia Raman ressonante, pretende-se observar, nas diferentes amostras dopadas, os modos Raman identificados na figura 2.24.

Os processos Raman em nanotubos podem ser de primeira (bandas RBM e G) ou de segunda ordem (D e G'), quando um ou dois espalhamentos internos são envolvidos, respectivamente. A Fig. 2.25 apresenta esquemas desses processos no grafeno, que podem ser estendidos para nanotubos, considerando a quantização da zona de Brillouin. Em 2.25 (a), observa-se um processo que ocorre no ponto Γ , onde o momento do fônon é nulo. Em 2.25 (b) e (c), tem-se processos do cone do ponto K ao cone do ponto K'. Em 2.25 (b), o processo corresponde à banda D e em 2.25 (c), o processo corresponde à banda G'.

1. O modo radial de respiração (RBM - *radial breathing mode*) está usualmente entre 100 e 400 cm^{-1} . A frequência do modo RBM está relacionada com o diâmetro do tubo através da relação [66]:

$$\omega_{RBM} = \frac{227}{d_t} \sqrt{1 + C d_t^2}, \quad (2.19)$$

onde d_t é o diâmetro do tubo em nm e C é uma constante que está associada a fatores ambientais, tais como atmosfera, interação com o substrato onde os NTs podem estar depositados, tipos diferentes de surfatantes em soluções de NTs ou mesmo interações entre tubos em feixes. Por ser um processo ressonante, cada RBM medido pode ser associado

ao SWNT com (n,m) específicos, através do gráfico de Kataura [24]. Com o uso de várias linhas de laser, é possível reconstruir experimentalmente o gráfico de Kataura para observar mudanças nas janelas de ressonância e na distribuição de diâmetro dos tubos dopados [14, 15].

2. O modo tangencial, com movimento atômico no plano da folha de grafeno (banda G), está em torno de 1590 cm^{-1} . Esse modo, presente no grafite, se desdobra em seis picos nos NTs devido à quebra de simetria relacionada à curvatura da folha de grafite para formar o nanotubo. Usualmente, quando elétrons são inseridos em materiais, o que se observa é um amortecimento das ligações, “diminuindo a constante de mola” e diminuindo a frequência dos modos Raman; e um endurecimento das ligações com a retirada de elétrons, causando um aumento das frequência dos modos Raman, como já discutido anteriormente. Um trabalho teórico mostra que a distância C-C aumenta com a inserção de elétrons para o grafeno e nanotubos em geral, e que também aumenta para nanotubos semicondutores. Mas para nanotubos metálicos e grafeno, a distância interatômica diminui para pequenas dopagens com buracos e volta a crescer com dopagens maiores [67]. Yan *et al.* e A. Das *et al.* mostram que a banda G de uma folha de grafeno desloca-se para frequências maiores sob tensões de porta positivas ou negativas, ou seja, com a inserção de buracos ou elétrons no sistema [68, 69]. Para dopagem intersticial com K, Rb e Br₂, a banda G se desloca para menores frequências com inserção de elétrons (K,Rb) e para maiores frequências para inserção de buracos (Br₂) nos nanotubos, como discutido anteriormente [7].

3. O modo induzido por defeitos, ou banda D, é observado em torno de 1350 cm^{-1} em uma energia de excitação de 2.41 eV. Um fônon e um defeito (linha horizontal azul em 2.25 (b)) participam desse processo, como mostrado na Fig. 2.25 (b). Este modo corresponde ao ramo que, no ponto K, é a respiração do anel hexagonal de carbono. Através dessa banda pode-se inferir se certa quantidade de dopantes está comprometendo muito a cristalinidade dos nanotubos. A relação de intensidade I_D/I_G de amostras dopadas com boro acima de 3 at.% no alvo de grafite já demonstra um perfil de carbono amorfo, mostrando 3wt.% B já está acima do limite máximo para dopagem com B sem danificar a estrutura dos tubos [57, 58].

4. A banda G' está em torno de 2700 cm^{-1} e corresponde ao modo Raman de segunda ordem relacionado à banda D. Neste caso, não é necessário que haja defeitos na rede do NT, pois dois fônons de momentos opostos participam do processo de modo que o momento total seja conservado, como mostrado no esquema da Fig. 2.25 (c). A banda G' é sensível a mudanças na estrutura eletrônica, fornecendo informação sobre o tipo de dopagem (*p* ou *n*) e por isso foi investigada nas diferentes amostras dopadas e será um dos principais temas deste trabalho [70].

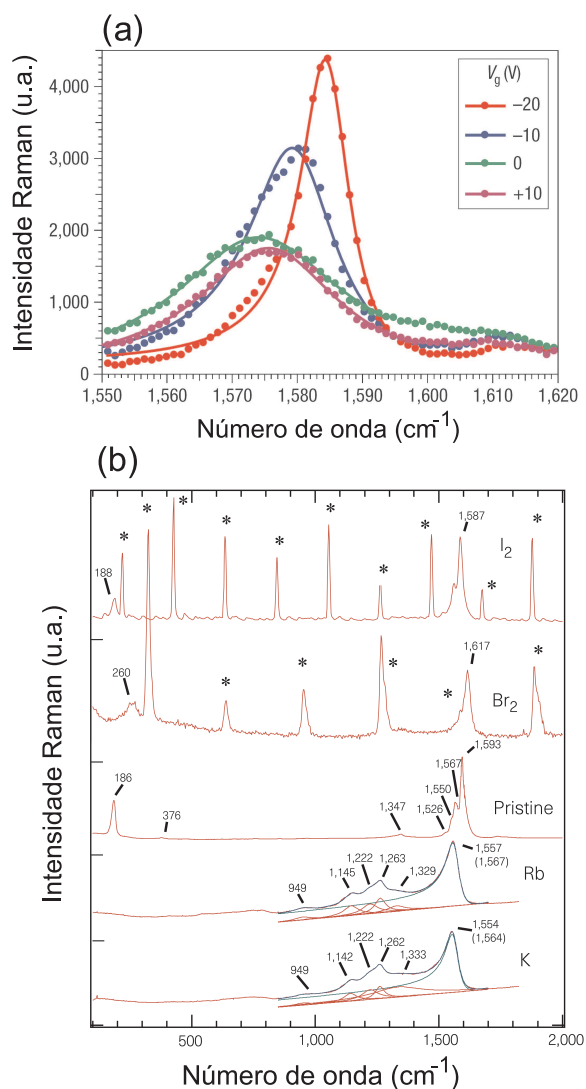


Fig. 2.23: (a) Banda G de um nanotubo metálico submetido a diferentes tensões de porta num dispositivo tipo FET. A banda G se desloca para maiores frequências para tensões de porta positivas ou negativas, devido à diminuição da anomalia de Kohn [52]. (b) Espectros Raman de feixes de nanotubos como crescidos e após reação com dopantes doadores (Rb e K) e aceitadores (I_2 e Br_2) de elétrons. Os picos indicados em asteriscos são provenientes dos dopantes. Observa-se que a banda G, em torno de 1590 cm^{-1} , sofre uma mudança de frequência para maiores ou menores frequências, dependendo dos dopantes [7]. A energia de excitação é de 2.41 eV para (a) e (b).

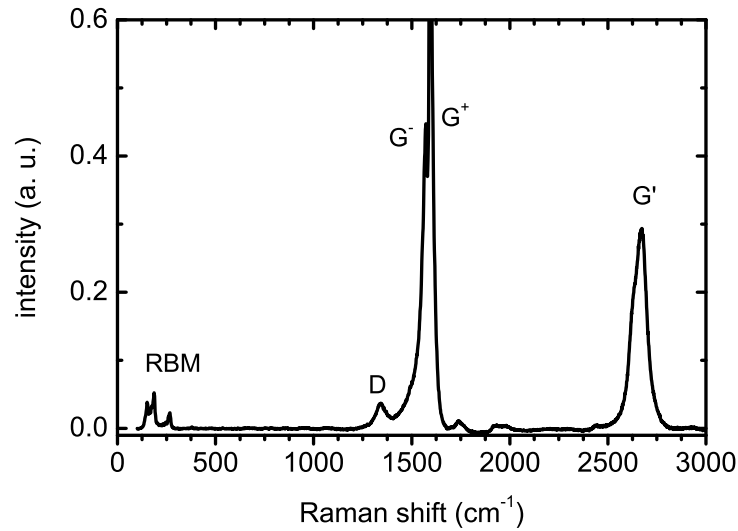


Fig. 2.24: Espectro Raman de nanotubos de carbono de parede simples. Em torno de 100-400 cm^{-1} observa-se o modo radial de respiração (RBM), em torno de 1250-2000 cm^{-1} , a banda D e a banda G, e em torno de 2700 cm^{-1} observa-se a banda G'. Espectro obtido com $E_{\text{laser}} = 2.41\text{eV}$.

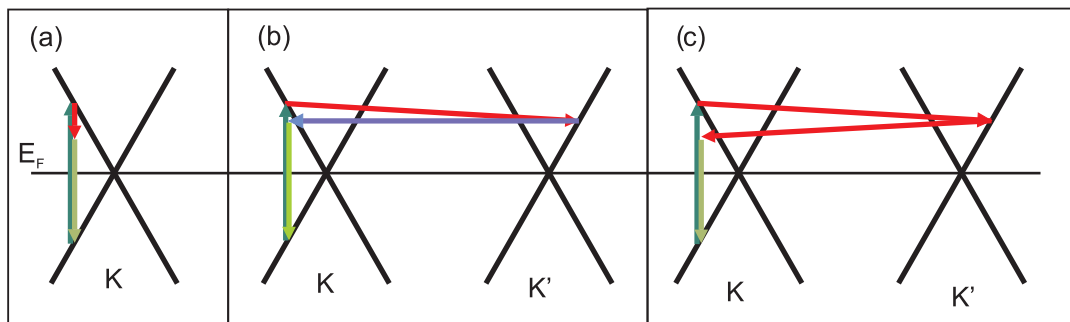


Fig. 2.25: Esquemas de processos de espalhamento Raman através de transições eletrônicas no grafite próximos ao ponto K, correspondentes às bandas (a) G, RBM, (b) D e (c) G'. As transições eletrônicas são representadas por setas verdes, os vetores de onda de fônons são representados por setas vermelhas e a seta azul em (b) corresponde ao espalhamento por um defeito.

3. MÉTODOS

Nesta sessão serão discutidos os princípios básicos da teoria Raman, bem como a descrição do aparato experimental e das amostras analisadas.

3.1 Espectroscopia Raman

3.1.1 Teoria

A radiação eletromagnética, ao interagir com a matéria, pode ser espalhada de modo elástico ou inelástico. No modo elástico ou espalhamento Rayleigh, a luz emitida pelo material tem a mesma energia da luz incidente. No espalhamento inelástico, como por exemplo, no espalhamento Raman, a luz interage, mais comumente, com os modos normais de vibração, sendo espalhada com energia maior ou menor que a da luz incidente. A diferença das energias incidente e espalhada está relacionada com a criação (processo *Stokes*) ou aniquilação (processo *anti-Stokes*) de modos vibracionais de um material.

No modelo clássico, o efeito Raman pode ser descrito através da dependência do momento de dipolo elétrico \vec{P} induzido no material pelo campo elétrico \vec{E} da radiação incidente devido a um modo de vibração Q [71]:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (3.1)$$

onde α é a polarizabilidade eletrônica. Em geral, α depende da coordenada generalizada Q de um determinado modo normal de vibração e, por isso, pode ser descrita por um desenvolvimento em série de Taylor da polarizabilidade em termos da coordenada Q , ou seja:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \dots, \quad (3.2)$$

onde a derivada com relação a Q é tomada na posição de equilíbrio dos átomos.

Sendo ω a frequência do modo de vibração e ω_0 a frequência da luz incidente, pode-se escrever \vec{E} e Q como:

$$Q = Q_0 \cos \omega t \quad e \quad \vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t. \quad (3.3)$$

Como as oscilações provocadas pelo campo eletromagnético nos átomos são pequenas, os termos de ordem mais alta em 3.2 podem ser desprezados, de forma que:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \cos \omega t, \quad (3.4)$$

quando 3.2 e 3.3 são substituídos em 3.1. Usando a relação $2\cos a \cos b = \cos(a+b) + \cos(a-b)$, 3.4 pode ser escrita como:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 [\cos(\omega_0 - \omega) + \cos(\omega_0 + \omega)]. \quad (3.5)$$

O primeiro termo da Eq. 3.5 contém somente a frequência da radiação incidente e está relacionada ao espalhamento elástico. As componentes com as frequências $(\omega_0 - \omega)$ e $(\omega_0 + \omega)$ dão origem ao espalhamento Raman, sendo que $(\omega_0 - \omega)$ corresponde ao espalhamento *Stokes* e $(\omega_0 + \omega)$ corresponde ao espalhamento *anti-Stokes*. Através da Eq. 3.5 deduz-se que, para que aconteça o espalhamento Raman, deve haver uma variação da polarizabilidade com um pequeno deslocamento da coordenada Q da posição de equilíbrio [72]. O espectro Raman, exemplificado para nanotubos na Fig. 2.24, é então formado de picos cujas distâncias ao pico do espalhamento elástico (energia de excitação) correspondem às frequências dos modos normais de vibração do material.

Para que o processo Raman ocorra, é necessário que haja conservação da energia total do sistema, ou seja:

$$\hbar\omega_e = \hbar\omega_0 - \hbar\omega, \quad (\textit{Stokes}) \quad e \quad \hbar\omega_e = \hbar\omega_0 + \hbar\omega, \quad (\textit{anti-Stokes}), \quad (3.6)$$

onde ω_e é a frequência da luz espalhada. Os vetores de onda envolvidos no processo Raman também têm que seguir a regra de conservação de momento linear. Dessa forma:

$$\vec{k}_e = \vec{k}_0 - \vec{q} \quad (\textit{Stokes}) \quad e \quad \vec{k}_e = \vec{k}_0 + \vec{q}, \quad (\textit{anti-Stokes}), \quad (3.7)$$

onde \vec{k}_0 e \vec{k}_e são os vetores de onda da luz incidente e espalhada, respectivamente, e \vec{q} é o vetor de onda do fônon nos processos de espalhamento de luz. Essas regras de seleção fazem com que haja uma restrição nos vetores de onda envolvidos nos processos de espalhamento, fazendo com que estes estejam bem próximos a $\vec{q}=0$, ou seja, no centro da zona de Brillouin. Isso ocorre porque o momento linear dos fótons é muito pequeno comparado à dimensão típica da zona de Brillouin. Dessa forma, pelas relações em 3.7, o momento linear dos fônons deve ser pequeno também. Dessa forma, para uma zona de Brillouin de tamanho típico de $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$, somente fônons da ordem de 10^5 cm^{-1} são observados, dadas as faixas de energia de luz incidente e espalhada obtidas em experimentos usuais de espectroscopia Raman [73]. Para que fônons distantes do centro da zona de Brillouin sejam observados, é necessário que ocorra processos de segunda ou maior ordem, ou seja, quando mais de um fônon é envolvido, como mostrado no esquema da Fig. 2.25 (c); ou mesmo quando há quebra de simetria de translação no material pela inserção de defeitos, como em 2.25 (b), onde as regras 3.7 não são obedecidas.

O tratamento acima considera modelos clássicos. Entretanto, para uma discussão precisa das probabilidades de espalhamento, é preciso levar-se em conta o modelo quântico. Considerando o modelo quântico, o Hamiltoniano do processo Raman pode ser escrito como [73]:

$$H = H_M + H_R + H_{MR}, \quad (3.8)$$

onde H_M , H_R , H_{MR} são os Hamiltonianos do material, da radiação eletromagnética e da interação entre a radiação e a matéria, respectivamente. Esse Hamiltoniano da matéria é dado por:

$$H_M = H_e + H_f + H_{ef}, \quad (3.9)$$

com H_e , H_f , H_{ef} sendo os Hamiltonianos relacionados aos elétrons, aos fônons e à interação elétron-fonon, respectivamente. O Hamiltoniano total é dividido em duas partes:

$$H = H_0 + H_1, \quad (3.10)$$

onde $H_0 = H_e + H_f + H_R$ e $H_1 = H_{MR} + H_{ef}$. Como $H_1 \ll H_0$, esse termo é tratado como perturbação do sistema matéria-radiação com auto-estados de H_0 sendo $|x\rangle$ com $x = i, a, b$ e f , como definidos abaixo. No processo mostrado na Fig. 3.1, o sistema passa pelos quatro auto-estados de H_0 : o estado inicial $|i\rangle$, antes da incidência da radiação; dois estados intermediários, $|a\rangle$ e $|b\rangle$, onde há formação de um par elétron-buraco e formação ou aniquilação de um fônon; e o estado final $|f\rangle$, onde tem-se a luz espalhada com energia maior ou menor que a da luz incidente.

Os estados $|i\rangle$, $|a\rangle$, $|b\rangle$ e $|f\rangle$ podem ser definidos como:

$$|i\rangle = |n_i, 0, n, \psi_0\rangle, \quad (3.11)$$

$$|a\rangle = |n_i - 1, 0, n, \psi_e\rangle, \quad (3.12)$$

$$|b\rangle = |n_i - 1, 0, n \pm 1, \psi_{e'}\rangle, \quad (3.13)$$

$$|f\rangle = |n_i - 1, 1, n \pm 1, \psi_0\rangle, \quad (3.14)$$

onde os quatro termos associados aos estados acima correspondem ao número de fótons incidentes, ao número de fótons espalhados, ao número de fônons e ao estado eletrônico, respectivamente. O sinal positivo no terceiro número corresponde ao processo *Stokes* e o sinal negativo, ao processo *anti-Stokes*. Através dos vetores acima descritos, pode-se calcular, através de teoria de perturbação de terceira ordem, a intensidade Raman em função da intensidade da luz incidente I_0 :

$$I \propto \left(\frac{1}{I_0} \right) \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{MR} | b \rangle \langle b | H_{ef} | a \rangle \langle a | H_{MR} | i \rangle}{(E_i - E_a)(E_i - E_b)} \right|^2, \quad (3.15)$$

onde o somatório é sobre todos os estados excitados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ e E_i é a energia do estado $|i\rangle$, E_a é a energia do estado $|a\rangle$ e E_b é a energia do estado $|b\rangle$ [71, 72, 73]. A partir do desenvolvimento da Eq. 3.15 pode-se concluir que há uma ressonância (aumento da intensidade Raman) quando a energia do fóton incidente ou espalhado coincide com a separação de energia entre as bandas de condução e valência. Dessa forma, é possível estudar as energias dos estados eletrônicos dos materiais variando-se a energia de excitação, como é feito para nanotubos de carbono.

3.1.2 Detalhes experimentais

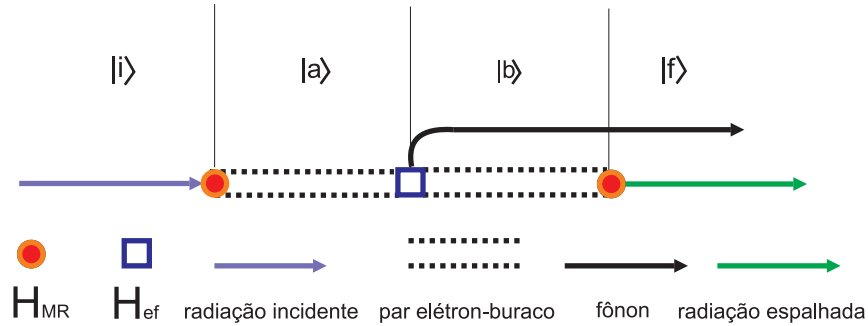


Fig. 3.1: Diagrama de Feynman associado a um processo Raman *Stokes*.

O espectrômetro Raman utilizado neste trabalho consiste de um triplo monocromador DILOR XY. Este espectrômetro é equipado com um microscópio óptico OLYMPUS BH-2, usado para focalizar o feixe do laser na amostra e para coletar a luz retro-espalhada, e com um detetor CCD, resfriado por nitrogênio líquido, que trabalha a uma temperatura de 140K. A Fig. 3.2 mostra um esquema do espectrômetro utilizado. A luz proveniente do laser incide na amostra, focalizada pelo microscópio óptico, que permite analisar uma região da amostra da ordem de $1 \mu\text{m}^2$. A Tab. 3.1 contém os valores das áreas do foco do laser na amostra para um laser de 514.5 nm para diferentes objetivas [73]. É importante observar que, devido a efeitos de difração, esses valores variam de acordo com o comprimento de onda do laser utilizado [73]. A luz retro-espalhada pela amostra é coletada pela objetiva do microscópio e levada ao espectrômetro. No espectrômetro, a luz passa primeiramente por um duplo monocromador que é formado por dois estágios, cada um consistindo de dois espelhos esféricos e uma rede de difração (M_1 , M_2 , G_1 , M_5 , M_6 e G_2 na Fig. 3.2). O duplo monocromador é mais usado numa configuração que elimina a luz espalhada que possui a mesma frequência do laser (espalhamento elástico). No segundo estágio, a luz espalhada converge de maneira que seu foco esteja sobre a pequena fenda na saída do duplo-monocromador (fenda S_3). Ao sair do duplo monocromador, a luz é enviada a um espectrógrafo (conjunto de espelhos esféricos M_9 e M_{10} e grade G_3), onde a luz sofre uma nova dispersão e é enviada para o detetor CCD. O sinal é então amplificado, digitalizado e enviado ao computador. O sistema pode ser usado também no modo simples, onde a luz coletada pela objetiva do microscópio é enviada diretamente para o espectrógrafo, sem passar pelo duplo-monocromador. Porém, neste caso são necessários filtros (*notch filters*) para impedir a passagem da luz proveniente do espalhamento elástico, o que torna inviável usar este sistema em experimentos onde são usados vários comprimentos de onda de excitação.

Para excitar as amostras, foram usados diferentes lasers:

1. Laser de argônio-kriptônio (Coherent Innova 70C). Esse Laser pode ser sintonizado nos seguintes comprimentos de onda (energias): 647.1 nm (1.92 eV), 568.2 nm (2.19 eV), 530.9 nm (2.34 eV), 520.8 nm (2.38 eV), 514.5 nm (2.41 eV), 501.7 nm (2.47 eV), 496.5 nm (2.50 eV), 488.0 nm (2.54 eV), 482.5 nm (2.57 eV), 476.2 nm (2.61 eV), 472.7 nm (2.63 eV).

objetiva	diâmetro do feixe ($m\mu$)	área ($m\mu^2$)
10×	1.96	3.00
50×	0.78	0.48
80×	0.45	0.16
100×	0.17	0.021

Tab. 3.1: Valores do diâmetro mínimo do feixe e das respectivas áreas do foco do laser com energia de 2.41 eV para diferentes objetivas [73].

eV) e 457.9 nm (2.71 eV).

2. Laser de corante (Coherent 899-01 Ring Laser). Esse laser usa uma solução de corante luminescente que é excitada por um laser de Ar de potência de 6,0 W. É possível obter uma variação quase contínua do comprimento de onda do laser de saída, dentro da faixa de luminescência do corante. A frequência de saída do laser é sintonizada através da variação do caminho óptico do feixe dentro da cavidade. Um grande intervalo de comprimentos de onda é obtido usando-se diferentes soluções de corantes. Três diferentes corantes foram usados: Rodamina 560 ($C_{20}H_{15}N_2O_3Cl$) (de 2.23 a 2.29 eV); Rodamina 590 ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$) (de 2.02 a 2.18 eV), também conhecida como Rodamina 6G; e DCM especial (de 1.86 a 2.01 eV), variando-se as suas energias do maior ao menor valor com intervalos de 2.5 nm (~ 10 meV) para obtenção de uma dependência quasi-contínua do espectro Raman em função da energia de excitação.

3. Laser de Titânio-Safira. Assim como o laser de corante, esse laser permite variar continuamente o comprimento de onda. Neste caso é usado um cristal luminescente de Titânio-Safira dentro de uma cavidade, bombeado pelo laser de Ar. Com este laser foram feitas medidas usando comprimentos de onda (energias) no intervalo 718–767 nm (1,72–1,61 eV).

3.2 Descrição das amostras

As amostras estudadas neste trabalho foram feitas usando três técnicas de crescimento:

1. Amostras crescidas por vaporização a laser - dopagem com boro

As amostras dopadas com boro foram crescidas por colaboradores (grupo do Prof. A. M. Rao, da Universidade de Clemson, EUA) pelo método de vaporização a laser (*pulsed laser vaporization technique*) utilizando-se alvos de grafite dopados com átomos de boro nas concentrações: 0, 1.5% e 3% em peso atômico. Neste texto as amostras serão identificadas pelas concentrações de boro presentes nos alvos de grafite, pois ainda não é possível inferir a quantidade exata de boro presente nos nanotubos citeRao1,Rao2.

2. Amostras crescidas por deposição química na fase vapor (CVD) - dopagem com nitrogênio, fósforo e enxofre

Dopante	Concentração	Número de átomos dopantes por átomo de carbono no precursor
B (boro)	1.5at%	16.9×10^{-3}
B (boro)	3.0at%	34.4×10^{-3}
N (benzilamina)	3.0wt%	6.3×10^{-3}
N (benzilamina)	7.0wt%	14.5×10^{-3}
N (benzilamina)	11.0wt%	22.3×10^{-3}
P (trifenilfosfina)	0.10wt%	0.09×10^{-3}
P (trifenilfosfina)	0.15wt%	1.3×10^{-3}
P (trifenilfosfina)	0.20wt%	1.7×10^{-3}
P (trifenilfosfina)	0.25wt%	2.2×10^{-3}
S (tiofeno)	0.10wt%	2.7×10^{-3}
S (tiofeno)	0.12wt%	3.3×10^{-3}
S (tiofeno)	0.15wt%	4.1×10^{-3}
S (tiofeno)	0.25wt%	6.8×10^{-3}

Tab. 3.2: Dopantes e suas concentrações por peso atômico ou massa e o número de átomos de dopantes por átomo de carbono inseridos no sistema de crescimento.

As amostras de CVD foram crescidas em conjunto com colaboradores do grupo do Prof. M. Terrones, IPICYT, México. Utilizou-se um vaporizador para fazer com que a solução de 1.25% em peso de ferroceno em etanol fosse carregada por um fluxo de argônio puro ou com 5% de nitrogênio para o interior de um forno onde ocorre a reação de crescimento. A adição de nitrogênio ao gás carreador é justificada porque estudos mostram que o acréscimo de N_2 ao sistema aumenta o tempo de vida do catalisador, fazendo com que os tubos fiquem mais longos e menos defeituosos. A Fig. 3.3 mostra um esquema do aparato experimental usado para o crescimento das amostras.

Para dopagem dos tubos, foram acrescidos trifenilfosfina na solução precursora nas concentrações: 0%, 0.1%, 0.15%, 0.20% e 0.25% em peso para dopar os SWNTs com fósforo; benzilamina nas concentrações 0%, 3.0%, 7.0% e 11.0% em peso para dopar os SWNTs com nitrogênio; e tiofeno nas concentrações 0%, 0.12%, 0.15%, 0.20% e 0.25% em peso para dopar os SWNTs com enxofre.

A tabela 3.2 mostra todos os dopantes usados neste trabalho e suas concentrações, bem como o número de dopantes por átomo de carbono inseridos no sistema para crescimento dos nanotubos.

A Fig. 3.5 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras dopadas com P nas concentrações 0, 0.1 e 0.25 wt.% de TPP no precursor. Observa-se que, na amostra 0.1 wt.%, há menor quantidade de carbono amorfo e outros materiais, que podem ser ferro coberto de carbono. Essa tendência de as amostras com pequena dopagem serem melhores também vale para as amostras dopadas com B e N, e podem ser observadas também com o aumento da intensidade Raman do espectro dessas amostras.

3. Amostras crescidas por descarga em arco

Amostras crescidas por descarga em arco (*arc discharge*, AD-SWNTs) foram fabricadas no laboratório de nanomateriais do Departamento de Física da UFMG, numa atmosfera de 400 Torr de Hélio, com temperaturas acima de 3000 K. Essas amostras não são dopadas e foram estudadas como controle, por possuírem uma distribuição de diâmetro diferente (1.2 a 1.5 nm) das amostras controle não dopadas crescidas pelo método CVD (diâmetros de 0.7 a 2.2 nm).

Finalmente, é importante acrescentar que experimentos de espectroscopia de campo próximo em SWNTs foram realizadas por colaboradores (Prof. L. Novotny, Universidade de Rochester, EUA) e geraram dados relevantes ao trabalho que será aqui exposto. Estas amostras foram crescidas pelo método de descarga em arco e dispersas numa solução de dicloroetano. Depois disso, foram colocadas no ultra-som para separação dos feixes e depositadas numa plaqueta de vidro, de modo que nanotubos isolados pudessem ser inspecionados por espectroscopia Raman e fotoluminescência.

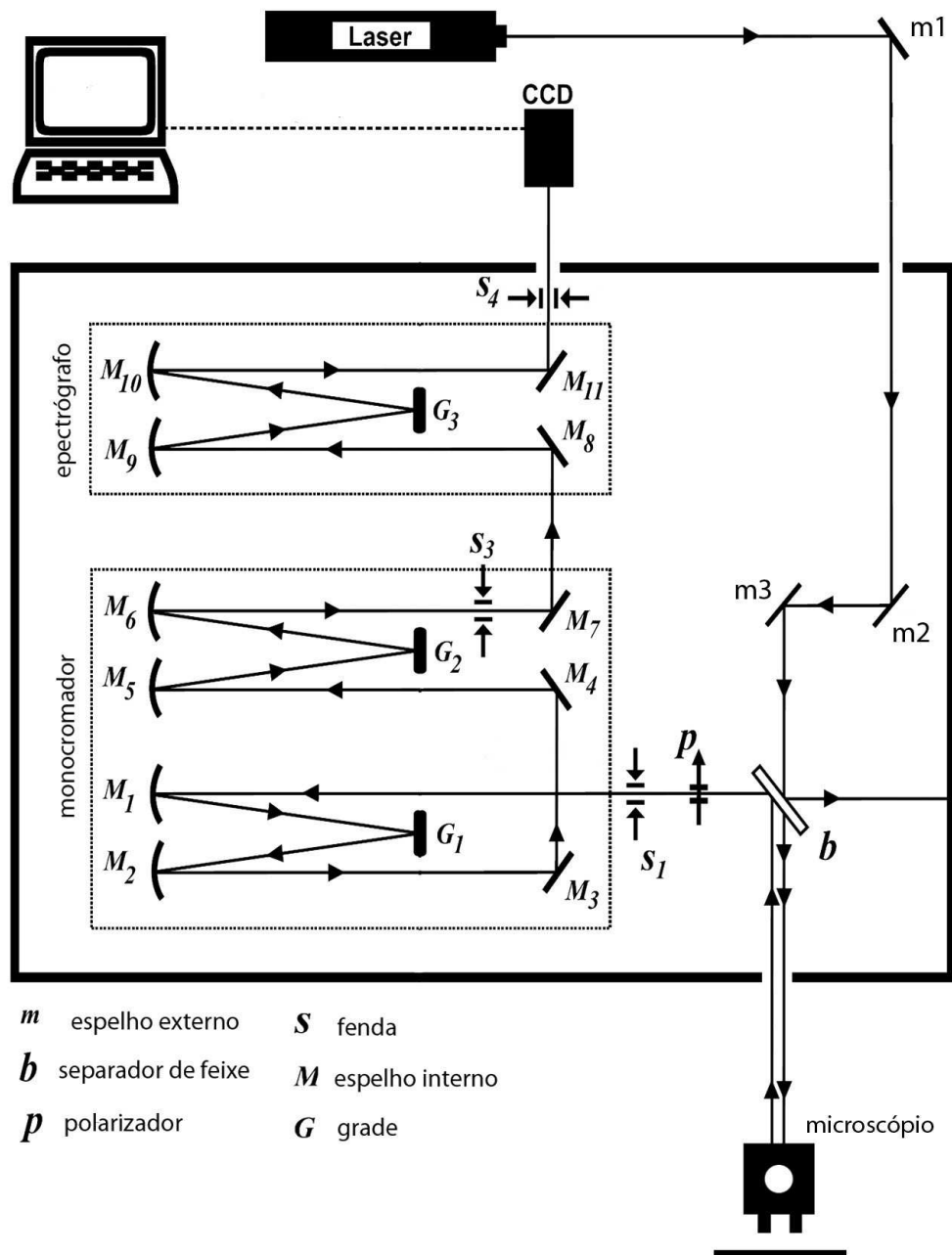


Fig. 3.2: Esquema do espectrômetro Raman Dilor XY [73].

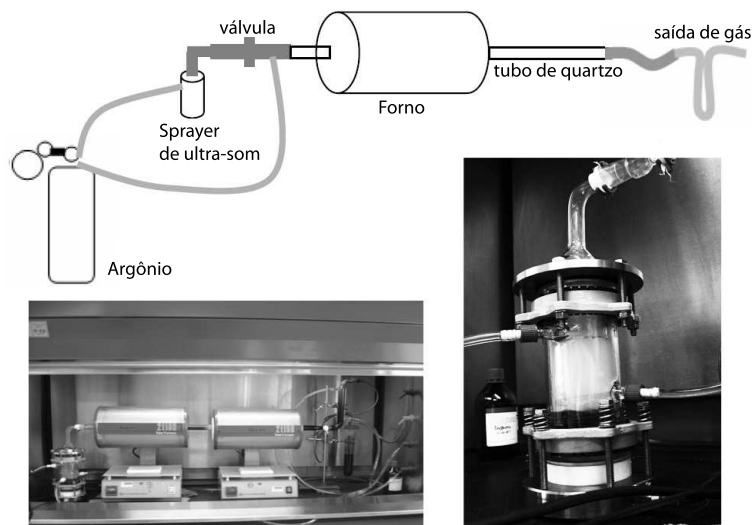


Fig. 3.3: Esquema e foto do aparato experimental para crescimento dos SWNTs pelo método CVD. A solução precursora é levada em forma de vapor pelo fluxo de argônio até o forno onde ocorre a dissociação das suas moléculas e o crescimento dos tubos. Abaixo, à esquerda, uma imagem do vaporizador (sprayer) usado para volatilizar a solução.

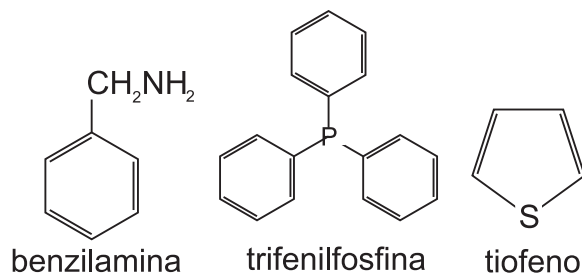


Fig. 3.4: Moléculas usadas para fornecer os átomos de dopantes para o ambiente de crescimento dos nanotubos: a pirazina e a benzilamina para N; trifenilfosfina para P e tiofeno para S.

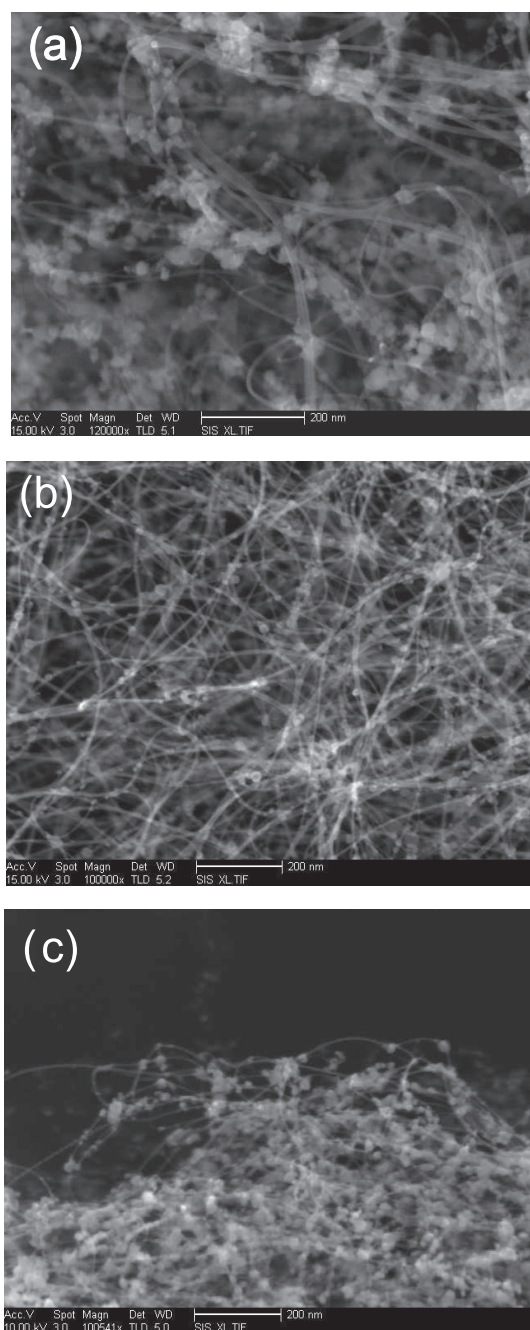


Fig. 3.5: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras dopadas com P nas concentrações (a) 0, (b) 0.1 e (c) 0.25 wt.% TPP no precursor. Note que a amostra com 0.1 wt.% TPP é mais contém mais nanotubos que as outras. Imagens feitas em conjunto com a colaboradora J. Campos-Delgado.

4. BANDAS G E D DE AMOSTRAS DOPADAS

A medida das bandas G e D, assim como o RBM, faz parte da caracterização inicial de uma amostra de SWNTs. Sendo assim, medidas dessas bandas com energia de excitação de 2.41 eV foram feitas nas amostras dopadas.

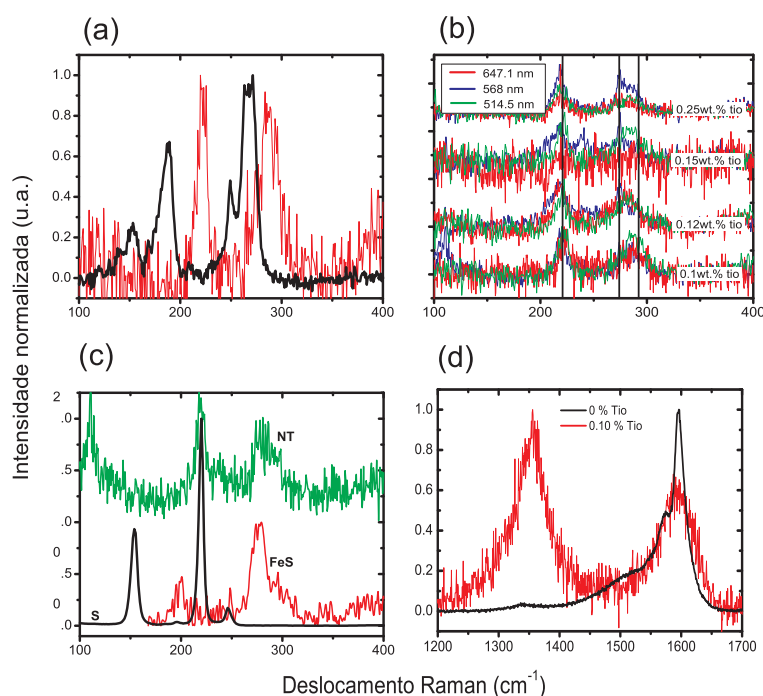


Fig. 4.1: (a) Espectros na região do RBM da amostra com 0.1 wt.% de tiofeno, em vermelho, comparada com o espectro RBM da amostra não dopada, medida com $E_{laser}=2.41$ eV e potência de 2.0 mW. (b) Comparação entre os espectros medidos com diferentes linhas de laser. (c) Espectros Raman do S e do FeS [75], comparados ao espectro da amostra S-SWNT dopada com 0.1wt.% de tiofeno medido com linha de laser de 568 nm.(d) Bandas D e G das amostras não dopada e dopada com 0.1 wt.% de tiofeno, medidas com laser de $E_{laser}=2.14$ eV (514.5 nm).

As primeiras amostras a serem estudadas serão as amostras dopadas com S. A figura Fig. 4.1 (a) mostra que os picos na região do RBM da amostra dopada com 0.1 wt% de tiofeno não segue o perfil da amostra não dopada e não varia com diferentes energias de excitação, como é esperado em um processo ressonante como o que corresponde aos picos RBM. Esse resultado também foi observado para amostras dopadas em diferentes concentrações, como mostrado na Fig. 4.1 (b). A Fig. 4.1 (c) compara o espectro da amostra dopada com 0.1wt.% de tiofeno medido com energia de excitação de 2.19 eV

(568.2 nm) com espectros do S e do FeS [75]. Conclui-se, então, que os picos observados na região entre 100 a 400 cm^{-1} são provenientes desses materiais. Além disso, a relação de intensidade I_D/I_G das bandas G e D para amostras dopadas com S é muito alta ($I_D/I_G > 1$ para algumas amostras), tendo um perfil de carbono amorfo (Fig. 4.1 (d)). Isso indica que a dopagem com enxofre comprometeu demasiadamente a cristalinidade dos nanotubos. De fato, outros trabalhos já demonstraram que o crescimento de SWNTs pelo método CVD leva à formação de outras estruturas de carbono e que o enxofre pode se ligar ao Fe inserido no ambiente de crescimento como catalizador [44, 45].

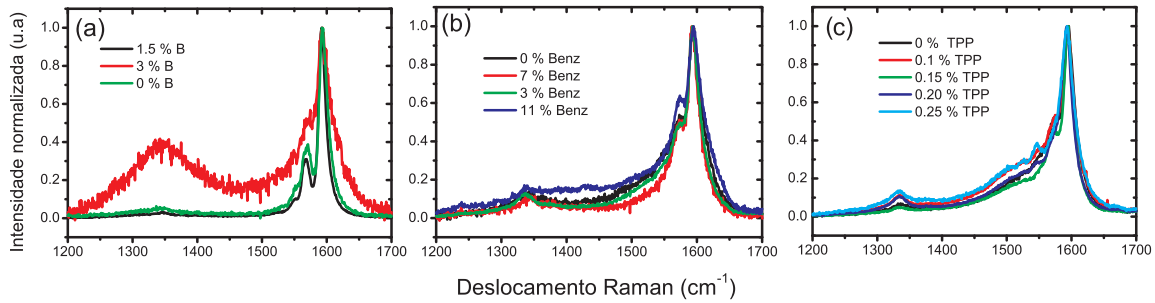


Fig. 4.2: Bandas G e D medidas com $E_{Laser} = 2.41\text{ eV}$, com potência de 0.2 mW , para amostras dopadas com (a) B, (b) N e (c) P.

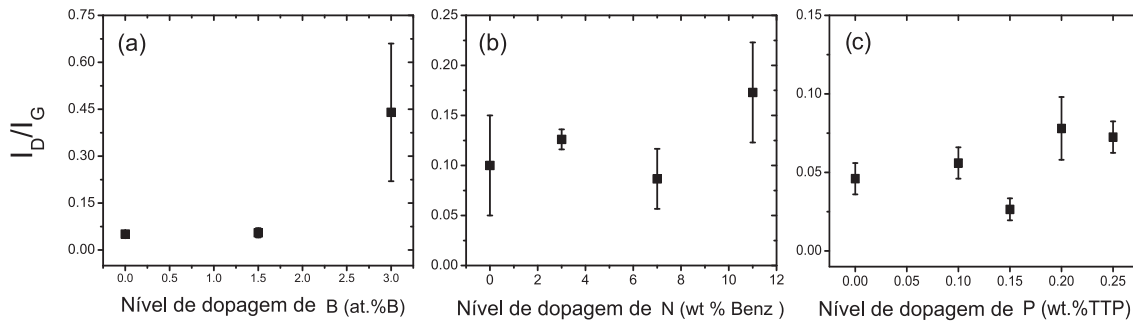


Fig. 4.3: Razão I_D/I_G para amostras dopadas com diferentes concentrações de (a) B, (b) N e (c) P no precursor, medidas com $E_{laser}=2.41\text{ eV}$ e potência de 0.2 mW . Os valores de I_D/I_G são a média de medidas feitas em diferentes locais da amostra.

A Fig. 4.2 mostra os espectros das bandas G e D normalizadas pela intensidade da banda G para nanotubos dopados com B, N e P medidos com potência de 0.2 mW e $E_{Laser}=2.41\text{ eV}$. Os valores de ω_G não variam com diferentes dopagens e são: 1592 cm^{-1} para as amostras de B e 1594 cm^{-1} para as amostras de N e P. A dopagem das amostras não é suficiente para causar uma mudança estrutural ou um deslocamento suficiente no nível de Fermi para mudar ω_G . A Fig 4.3 mostra a razão I_D/I_G para todas as amostras. Para as amostras dopadas com B, observa-se que a dopagem com $1.5\text{ at.}\%$ não aumentou a banda D, mas que para $3.0\text{ at.}\%$, há um aumento significativo da desordem na amostra. Para as amostras dopadas com P e N, a banda D tende a crescer com o aumento da dopagem, principalmente para as amostras dopadas com P. Mas esse aumento não é

significativo, já que $I_D/I_G \leq 0.2$. Em verdade, a intensidade Raman de todas as bandas medidas das amostras dopadas em menores concentrações teve um aumento significativo em relação à amostra não dopada, o que é mais um indício de que os tubos não foram estruturalmente comprometidos e que a inserção de pequena quantidade desses dopantes pode ter levado ao crescimento de maior quantidade de nanotubos de maior comprimento.

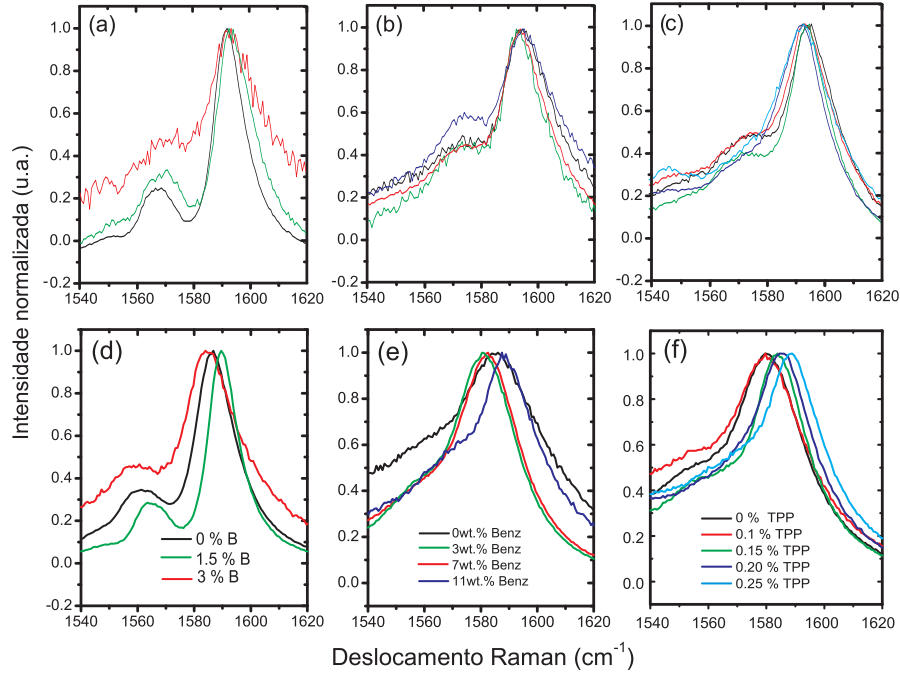


Fig. 4.4: Bandas G medidas com $E_{Laser} = 2.41$ eV para diferentes amostras dopadas, com potência de 0.2 mW em (a), (b) e (c) para as amostras de B, P e N, respectivamente; e com potência de 2.0 mW para (d), (e) e (f), para as amostras de B, P e N, respectivamente.

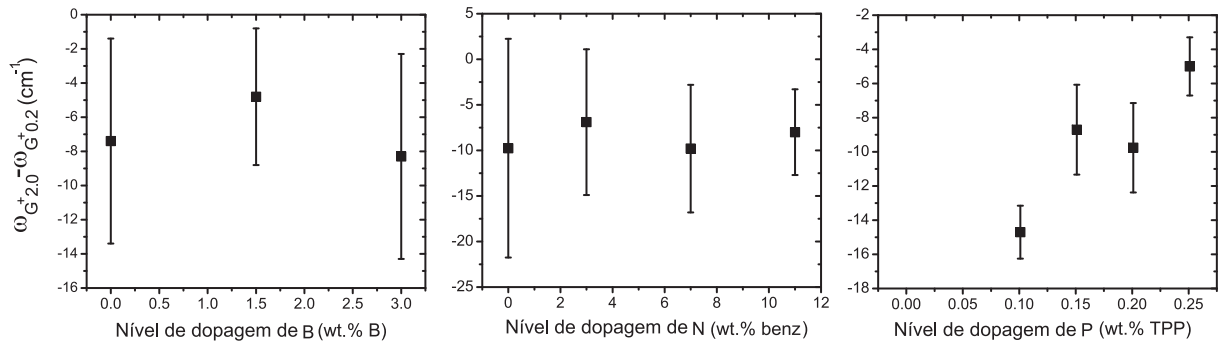


Fig. 4.5: Deslocamento da frequência da banda G^+ ($\omega_{G_{2.0}^+} - \omega_{G_{0.2}^+}$) para amostras de (a) B, (b) N e (c) P no precursor devido ao aquecimento causado pelo laser. Os valores da banda G^+ foram obtidos tirando uma média de ω_{G^+} em diferentes posições da amostra. As barras de erro são o desvio proveniente dessas diferentes medidas.

Quando as medidas são feitas com uma potência de laser de 2.0 mW, há um aquecimento das amostras. Por estas estarem em feixes, a banda G tende a se deslocar para menores frequências. A Fig. 4.4 mostra as bandas G dos NTs dopados medidas com potência de 0.2 e 2.0 mW e $E_{Laser}=2.41$ eV. Observa-se que há uma variação do deslocamento de ω_G com a dopagem quando as medidas são feitas com potência mais alta. Esse deslocamento para menores frequências ($\omega_{G_{2.0}^+} - \omega_{G_{0.2}^+}$) é mostrado na Fig. 4.5. Todas as frequências decrescem com o aumento da potência. Esse deslocamento é homogêneo para as amostras dopadas com N, mas depende do nível de dopagem nas amostras dopadas com P e B (quanto maior a dopagem, menor o deslocamento para menores frequências), sendo esse efeito mais claro no caso das amostras de P. Há um desvio desse comportamento para a amostra 3 at.% B; seu deslocamento para menores frequências é maior do que o da amostra de 1.5 at.% B. Isso pode ser explicado por essa possuir grande quantidade de carbono amorfo, atrapalhando a dissipação térmica.

A posição da banda G^+ varia linearmente com a temperatura para amostras de SWNTs crescidos pelo método CVD de decomposição de monóxido de carbono a altas pressões (HiPCo-SWNTs) [74]. Para caracterizar melhor a variação de ω_{G^+} com a potência do laser nas amostras dopadas com B, que possui somente a amostra não dopada e uma amostra dopada de boa qualidade, foram feitas medidas com diferentes potências de laser, e os resultados são mostrados na Fig. 4.6. Considerando que a dependência de ω_{G^+} com a potência do laser também seja linear, os resultados com esse comportamento foram ajustadas de acordo com a relação:

$$\omega_{G^+}(P) = \omega_{G_0^+} + JP, \quad (4.1)$$

onde P é a potência do laser em mW e $\omega_{G_0^+}$ é o valor de ω_{G^+} medido com potência de 0.2 mW. A Tab. 4.1 mostra os valores para $\omega_{G_0^+}$ e J para a amostra não dopada e para a amostra 1.5 at.% B. Esses ajustes são aplicáveis até ~ 3 mW. Para potências mais altas, o deslocamento de ω_{G^+} parece saturar. O valor de J para a amostra dopada com B é menor do que o valor da amostra não dopada, confirmando que o deslocamento de ω_{G^+} é menor para essa amostra. Pela Fig. 4.6, vê-se que o valor de saturação de ω_{G^+} para potências altas também é maior para a amostra 1.5 at.% B.

Tab. 4.1: Parâmetros para a Eq. 4.1. $\omega_{G_0^+}$ é o valor fixo de ω_{G^+} medido com potência de 0.2 mW.

Dopagem	$\omega_{G_0^+}$ (cm ⁻¹)	J (cm ⁻¹ /mW)
0 at.% B	(1592)	-(3.0±0.2)
1.5 at.% B	(1592)	-(2.1±0.2)

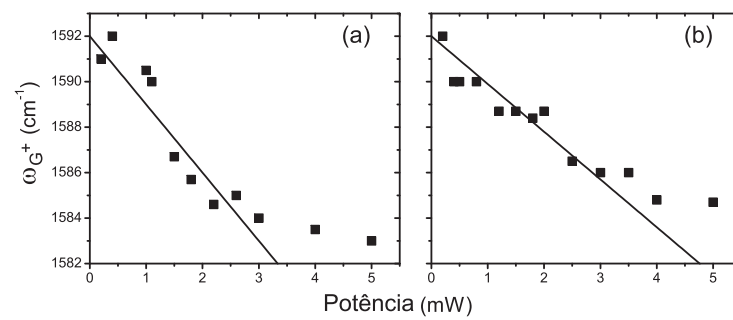


Fig. 4.6: Variação de ω_{G^+} com a potência do laser ($E_{laser}=2.41$ eV) para amostras (a) 0 at.% e (b) 1.5 at.% B. As linhas são ajustes até $P \sim 3$ mW da Eq. 4.1 com parâmetros dados pela Tab. 4.1.

5. MODO RADIAL DE RESPIRAÇÃO - DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETRO

Para caracterizar a distribuição de diâmetro das amostras dopadas, bem como possíveis variações nas energias de ressonância, foram realizadas medidas dos RBMs com diversas linhas de laser. Através da medida do RBM com diferentes linhas de laser, é possível montar um mapa bidimensional da intensidade dos modos RBM em função da frequência Raman e da energia de excitação da amostra, construindo um mapa de ressonância experimental (mapa de Kataura). As amostras dopadas com enxofre foram descartadas por possuírem pouca quantidade de SWNTs, como discutido na sessão anterior e mostrado na Fig. 4.1.

As Figs. 5.1, 5.2 e 5.3 mostram a intensidade dos picos RBM no mapa bidimensional para as amostras dopadas com B, N e P, respectivamente, bem como as distribuições de diâmetro das amostras, obtidas através da soma dos espectros RBM para cada linha de laser. Cada espectro do mapa foi normalizado pelo pico de maior intensidade para melhor visualização das ressonâncias das famílias de nanotubos.

Para os mapas das amostras dopadas com boro, observa-se um padrão de ressonância mais disperso, mesmo para a amostra não dopada. Não há, portanto, uma identificação clara das famílias de nanotubos quando se compara com o mapa de Kataura teórico, sobreposto ao mapa da Fig 5.1 (a). Há um ligeiro deslocamento para maiores energias em torno de $180 - 210 \text{ cm}^{-1}$ e $1.9 - 1.94 \text{ eV}$, nas amostras dopadas, sugerindo que o boro muda a energia de ressonância dos nanotubos. Mas isso não pode ser afirmado categoricamente já que não foi possível identificar apropriadamente as famílias de nanotubos no mapa bidimensional. Há também um deslocamento das ressonâncias para frequências mais altas, indicando que a presença de boro gera nanotubos de diâmetro menor. A fig. 5.1 (d) mostra a distribuição de diâmetro das amostras de B, que foram obtidas somando-se todos os espectros medidos em diferentes linhas de laser. Para a amostra não dopada, o diâmetro médio é de 1.4 nm , enquanto que na amostra $1.5 \text{ at.}\% \text{ B}$ há quantidade significativa de nanotubos com diâmetros de 1.2 a 1.4 nm . Já a amostra $3.0 \text{ at.}\% \text{ B}$, há nanotubos ainda menores, entre 1.1 e 1.4 nm . Não foi identificado nenhum deslocamento absoluto dos picos RBM em nenhuma das amostras dopadas.

Os mapas de ressonância das amostras dopadas com N possuem padrões de ressonância regulares, mostrando mais claramente as famílias de NTs, com diâmetros entre 0.75 a 2 nm . Através da equação 2.19, o gráfico de Kataura foi ajustado para a amostra não dopada, com a constante relacionada ao ambiente $C \sim 0.02$. Esse valor de C é da ordem de grandeza de amostras não dopadas, o que indica que esse nível de dopagem não influencia no valor dessa constante. Não foi observada nenhuma variação das energias de ressonância com diferentes dopagens. A distribuição de diâmetro varia pouco, sendo mais pronunciada para a amostra $0.7 \text{ wt}\% \text{ N}$, que possui uma maior quantidade de NTs com diâmetro maior.

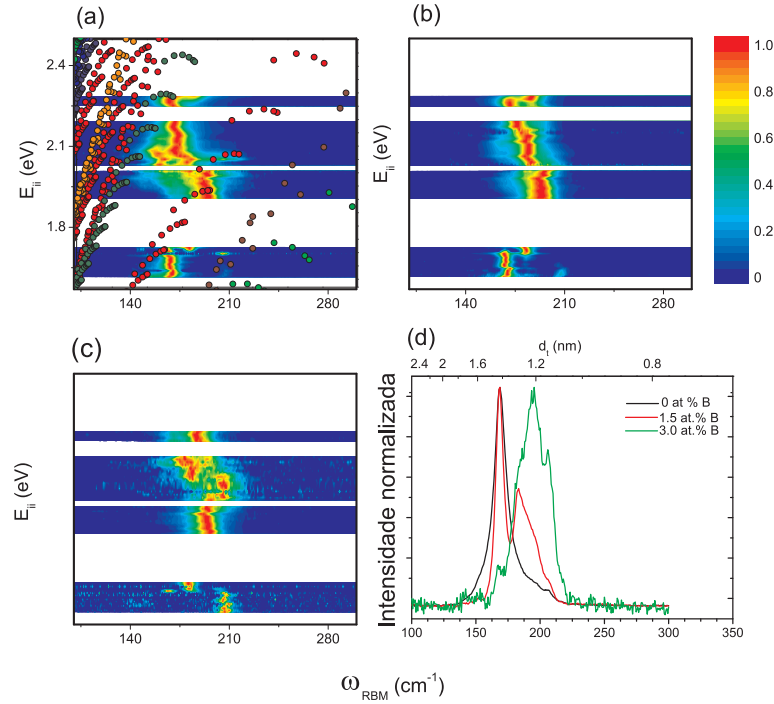


Fig. 5.1: Mapas de ressonância E_{ii} em função da frequência ω_{RBM} para amostras dopadas com boro em (a), (b) e (c). (d) Distribuição de diâmetro das amostras dopadas, obtidas somando-se todos os espectros RBM medidos a diferentes energias de laser.

Esse resultado é diferente do esperado, já que na literatura, a maioria das discussões mostra que N induz a formação de NTs menores.

Assim como os mapas de ressonância das amostras de N, os mapas das amostras de P são regulares, com diâmetros entre 0.7 e 2.2 nm. A constante relacionada ao ambiente da Eq. 2.19 para os gráficos está em torno de $C \sim 0.035$, e o gráfico de Kataura é mostrado na Fig. 5.3 (a). Há um aumento da quantidade de SWNTs de menor diâmetro nas amostras mais dopadas (0.2 wt% e 0.25 wt.% TPP), principalmente em torno de 280 cm^{-1} . Pelos mapas bidimensionais, vê-se que esse pico é referente à transição E_{22}^S do nanotubo (7,5). A presença de fósforo induz, então, a formação de nanotubos de diâmetro menor. Usando a teoria do funcional de densidade (DFT), implementada no Siesta [76], pode-se calcular a diferença de energia para se formar um tubo com fósforo e um tubo sem fósforo. Os tubos estudados teoricamente foram SWNTs não dopados, e dopados com P e N com os índices (10,0), (12,0), (15,0), (6,6), (8,8) e (10,10). Para evitar interações dos átomos dopantes com suas imagens periódicas, supercélulas contendo oito células unitárias foram usadas para os nanotubos *armchair*, e cinco células unitárias para nanotubos *zigzag*. A energia de formação do defeito ΔE pode ser calculada por DFT, de forma que:

$$\Delta E = E_D - E_{Pris} - \mu_P - \mu_C, \quad (5.1)$$

onde E_D (E_{Pris}) é a energia total para o SWNT dopado (não dopado - *pristine*), e μ_P (μ_C) é a energia total de um átomo de P (C) isolado. Essas energias são mostradas na Fig. 5.4, revelando que a energia de formação decresce com o aumento da curvatura κ (inverso do

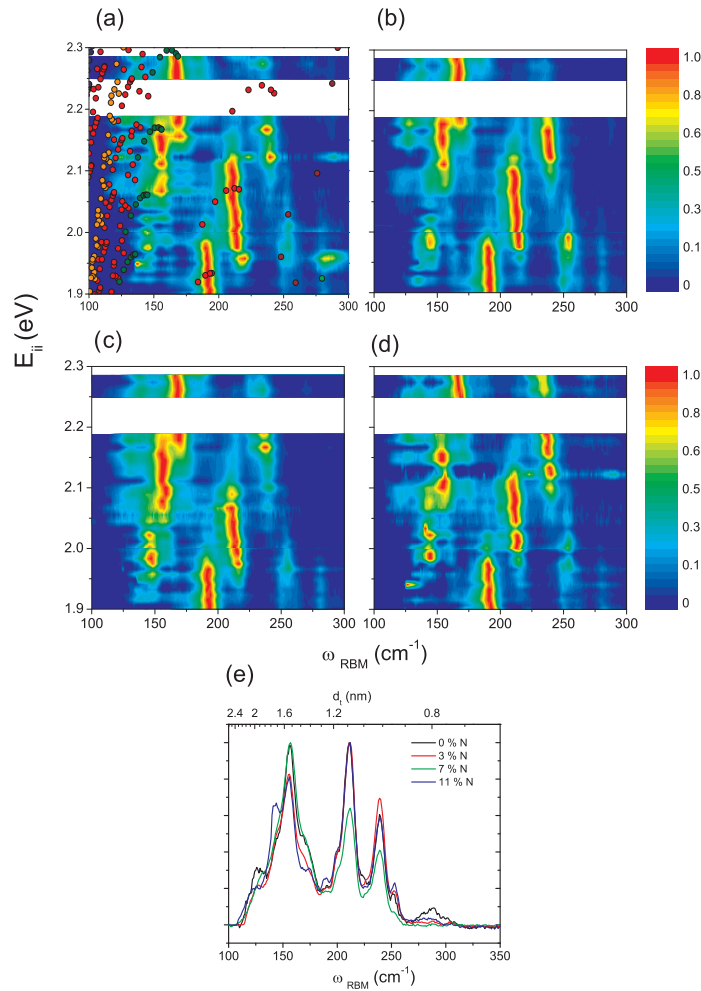


Fig. 5.2: Mapas de ressonância E_{ii} em função da frequência ω_{RBM} para amostras dopadas com nitrogênio com (a) 0% N, (b) 3.0% N, (c) 7.0% N e (d) 11% N . (e) Distribuição de diâmetro das amostras dopadas, obtidas somando-se todos os espectros RBM medidos a diferentes energias de laser.

diâmetro). Cada ponto é um NT citado acima. A curva decrescente é um ajuste, dado por $\Delta E(\text{eV}) \sim 6.625 - 4.379\kappa$. Essa redução reflete uma menor deformação na rede hexagonal do NT para se ajustar às ligações trigonais do átomo de P quando o diâmetro do tubo é menor. Dessa forma, a presença de P no ambiente de crescimento induz a formação de NTs menores.

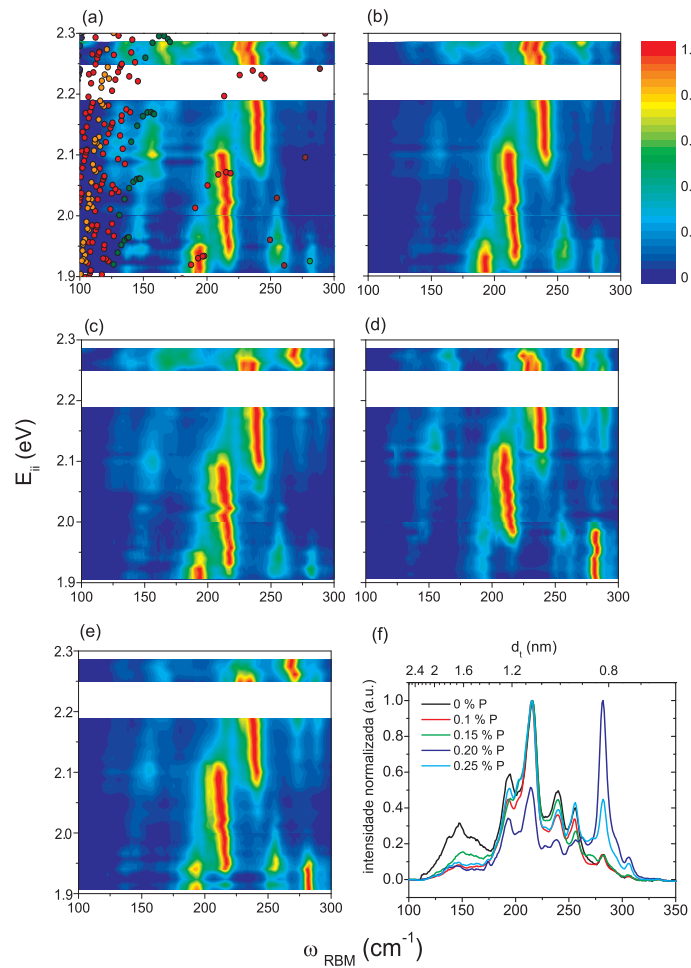


Fig. 5.3: Mapas de ressonância E_{ii} em função da frequência ω_{RBM} para amostras dopadas com nitrogênio com (a) 0% P, (b) 0.1% P, (c) 0.15% P, (d) 0.20% P e (e) 0.25% P. (f) Distribuição de diâmetro das amostras dopadas, obtidas somando-se todos os espectros RBM medidos a diferentes energias de laser.

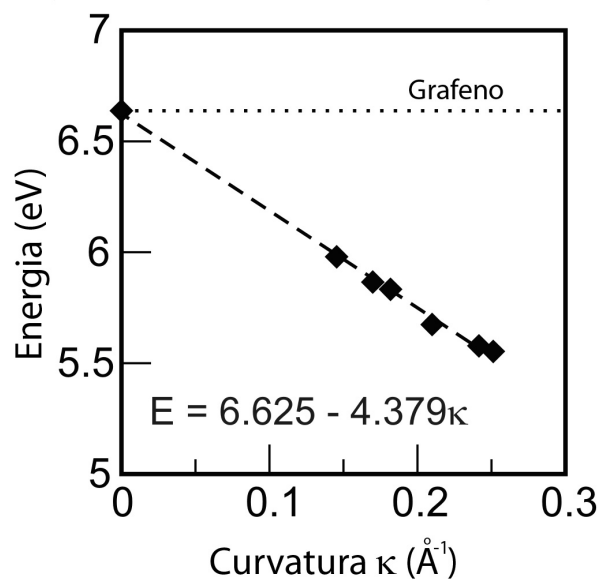


Fig. 5.4: Energia de formação de um defeito formado pela inserção de um átomo de P na rede de vários nanotubos em função da curvatura. Os nanotubos usados foram $(10,0)$, $(12,0)$, $(15,0)$, $(6,6)$, $(8,8)$ e $(10,10)$. A linha horizontal representa a energia de formação do grafeno, como limite para nanotubos de diâmetro grande. Esses cálculos foram realizados pelos colaboradores E. Cruz-Silva, B.G. Sumpter e V. Meunier.

6. BANDA G' - RENORMALIZAÇÃO DAS ENERGIAS DOS ELÉTRONS E DOS FÔNONS

A banda G' já foi observada na literatura com dois picos em amostras de NTs [78, 79, 80]. Mas sua relação com defeitos/dopagem nunca tinha sido identificada. As explicações dadas para esta observação variam de artigo para artigo, incluindo relação não linear de $\omega_{G'}$ com o inverso do diâmetro dos tubos [78], nanotubos de parede dupla [79], ou ressonância simultânea com fótons incidente e espalhado [80]. Neste trabalho, é mostrado que esses dois picos estão associados a regiões dopadas e não dopadas dos nanotubos, devido a uma renormalização das energias dos elétrons e dos fônons nos sítios dopados. Os dois picos da banda G' serão chamados de G'_P e G'_D, onde os índices P e D nomeiam as bandas das regiões não dopadas ou sem defeitos (*pristine*) e as bandas das regiões dopadas ou defeituosas, respectivamente. Nesse capítulo, será mostrado primeiramente que o pico extra visto em menores frequências em SWNTs e DWNTs está associado à presença de defeitos. Depois disso, uma análise detalhada desses picos é feita nas amostras dopadas com B, N e P.

6.1 Banda G' em DWNTs e SWNTs defeituosos

As amostras estudadas nessa seção são SWNTs não dopados crescidos por descarga em arco (AD-SWNTs - *arc discharge-SWNTs*) e pelo método CVD (CVD-SWNTs). A Fig. 6.1 mostra os espectros RBM e G' para AD-SWNTs medidas com $E_{laser}=2.41$ eV e potência de 0.2 mW antes e depois de um tratamento térmico feito com o laser a uma potência de 7 mW por aproximadamente 10 s. Os picos finos sobrepostos na banda G' são os espectros RBM transformados segundo a relação bem estabelecida [77]:

$$\omega_{G'} = 2708.1 - \frac{35.4}{d_t}, \quad (6.1)$$

onde $\omega_{RBM} = \frac{227}{d_t} \sqrt{1 + Cd_t^2}$ e a equação é válida para $E_{laser}=2.41$ eV.

Enquanto não há mudanças no espectro RBM da amostra antes e depois do tratamento térmico, observa-se que a banda G'_D em 2650 cm^{-1} desaparece depois do tratamento térmico. É importante salientar que essa amostra possui nanotubos de diâmetro grande, entre 1.2 e 1.5 nm. Esse fato, juntamente com o desaparecimento de G'_D depois do tratamento térmico, descarta a possibilidade de o caráter duplo da banda G' estar relacionado a uma relação diferente da Eq. 6.1 para nanotubos de menor diâmetro, como descrito em alguns trabalhos na literatura [78, 79]. A intensidade da banda D, em torno de 1300 cm^{-1} decresce 33% após o tratamento térmico.

O mesmo comportamento da banda G' pode ser observado nas amostras CVD-SWNT. Essas amostras foram tratadas termicamente num forno em atmosfera inerte (fluxo de

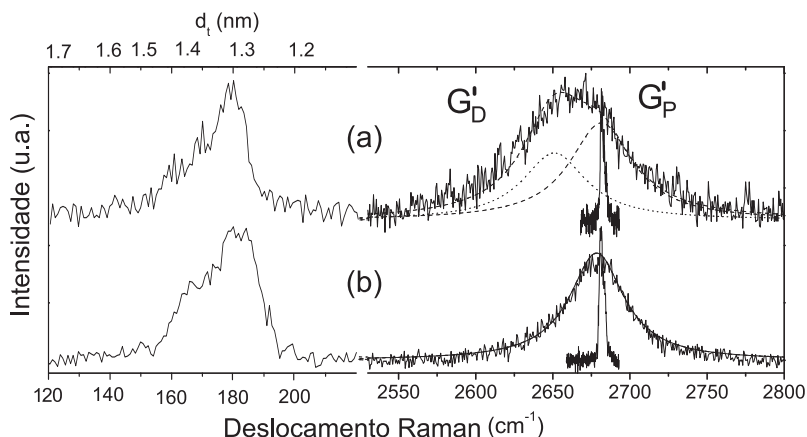


Fig. 6.1: Bandas RBM e G' de AD-SWNTs (a) antes e (b) depois de tratamento térmico feito com o laser de 2.41 eV a uma potência de 7 mW por 10 s. A banda G'_D em 2650 cm^{-1} desaparece depois do tratamento térmico. Os picos de menor espessura superpostos em G' são os espectros RBM transformados de acordo com 6.1. As Lorentzianas tracejadas correspondem ao ajuste da banda G'_P e as pontilhadas, ao ajuste da banda G'_D .

0.5l/min de Ar) por trinta minutos em diferentes temperaturas. A Fig. 6.2 mostra os espectros RBM sobrepostos às respectivas bandas G' de acordo com 6.1. Na amostra sem tratamento, há duas Lorentzianas para ajustar G'_P (em 2667 e 2686 cm^{-1}) e duas para ajustar G'_D (em 2644 e 2623 cm^{-1}). A Lorentziana de maior intensidade corresponde à G'_P da esquerda, referente aos nanotubos metálicos, de menor diâmetro. Após o tratamento térmico a 400°C , observa-se que a banda G'_D , ajustada com as Lorentzianas pontilhadas, tem sua intensidade diminuída. Após o tratamento a 600°C , a banda G'_D desaparece completamente e o espectro RBM muda, mostrando que os tubos menores desaparecem, deslocando assim a intensidade máxima de G'_P para maiores frequências. Em 6.2 (c), vê-se a diminuição da banda D com o aumento da temperatura do tratamento térmico, mostrando que o número de defeitos nas amostras diminuiu. É importante ressaltar que, quando a amostra passa por um tratamento de 600° , os tubos maiores tem sua população aumentada, o que indica a coalescência de tubos menores, cujo RBM desapareceu do espectro, em tubos de diâmetro maior. Pelas medidas mostradas nas Figs. 6.1 e 6.2 fica claro que $\omega_{G'}$ segue a dependência com o diâmetro mostrada na Eq. 6.1, e que G'_D é, como será discutido a seguir, devido a sítios defeituosos nas amostras. Medidas semelhantes às mostradas na Fig. 6.2 foram feitas com $E_{laser}=1.96 \text{ eV}$, onde os nanotubos metálicos são os de maior diâmetro e os semicondutores são os de menor diâmetro. Essa é a situação inversa da mostrada em 6.2 (a). Os mesmos resultados foram obtidos, ou seja houve coalescência e diminuição da população de NTs de menor diâmetro com o tratamento a 600°C , mostrando que esse efeito não envolve metalicidade dos SWNTs.

Medidas de espectroscopia Raman de campo próximo também confirmam a natureza local da banda G'_D . Através desta técnica, pode-se fazer uma varredura espacial da intensidade Raman de um nanotubo com resolução de dezenas de nanômetros, como mostrado na Fig. 6.3. Fig. 6.3 (a) mostra o espectro de fotoluminescência de um nanotubo $(9,1)$, que fornece o valor de energia $E_{11}^S=1.38\text{eV}$. Juntamente com o valor de E_{11}^S , o

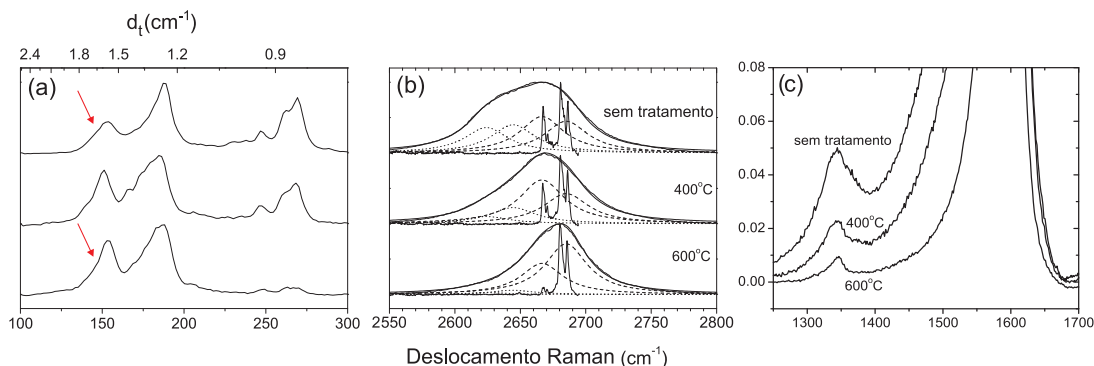


Fig. 6.2: Bandas (a) RBM e (b) G' de CVD-SWNTs antes e depois de tratamento térmico feito a 400°C e a 600°C ($E_{laser}=2.41$ eV). (c) Evolução da banda D com o tratamento térmico. Os espectros em (c) estão normalizados pela banda G. As setas em vermelho em (a) mostram um aumento da população de tubos maiores devido à coalescência de tubos menores. Os espectros RBM foram superpostos à banda G' de acordo com a relação 6.1. As Lorentzianas tracejadas correspondem ao ajuste da banda G'_P e as pontilhadas, ao ajuste da banda G'_D .

espectro RBM do nanotubo, mostrado na Fig. 6.3 (b), foi usado para determinar os índices (n,m) do tubo. A Fig. 6.3 (c) mostra a imagem de fotoluminescência do nanotubo. Nesta imagem, nota-se que a fotoluminescência é restrita a uma área do nanotubo, como pode ser observado ao comparar 6.3 (c) com 6.3 (f), onde a imagem de topografia do SWNT $(9,1)$ é mostrado. Enquanto que em 6.3 (d) a banda G é observada ao longo de todo tubo, a banda D, mostrada em 6.3 (e) só aparece no sítio defeituoso do nanotubo, que coincide com o sítio de onde provém o sinal de luminescência. Ao medir a banda G' ao longo da extensão do tubo, pode-se notar, pelos espectros mostrados em 6.3 (g), que a banda G'_D só ocorre próxima aos sítios dopados, confirmando que o defeito ali presente modificou a estrutura eletrônica e de fônons do SWNT.

A posição da banda G' varia linearmente com a energia de excitação do laser [81], e essa dispersão foi estudada medindo a banda G' em diferentes linhas de laser. Os resultados para as amostras AD-SWNT estão mostrados na Fig. 6.4 (a). As bandas G'_P e G'_D foram ajustadas com Lorentzianas tracejadas e pontilhadas, respectivamente. A Fig. 6.4 (b) mostra a posição dos picos da banda G' em função da energia do laser. Os triângulos e os quadrados ligados por linhas pontilhadas são medidas feitas em DWNTs por Pfeifer et al. [79]. Comparando esses resultados com as medidas dos CVD- e AD- SWNTs, fica claro que a natureza dos picos medidos é a mesma. As relações de dispersão para todas as amostras estão descritas pelas Eqs. 6.2 e 6.3 para G'_P e G'_D , respectivamente.

$$\omega_{G'_P} = (99 \pm 3) \frac{cm^{-1}}{eV} E_{laser} + (2442 \pm 8) cm^{-1} \quad (6.2)$$

$$\omega_{G'_D} = (70 \pm 6) \frac{cm^{-1}}{eV} E_{laser} + (2464 \pm 13) cm^{-1}. \quad (6.3)$$

Mais detalhes sobre as diferenças entre essas curvas de dispersão serão discutidos na próxima sessão, onde serão tratadas amostras dopadas com B, N e P.

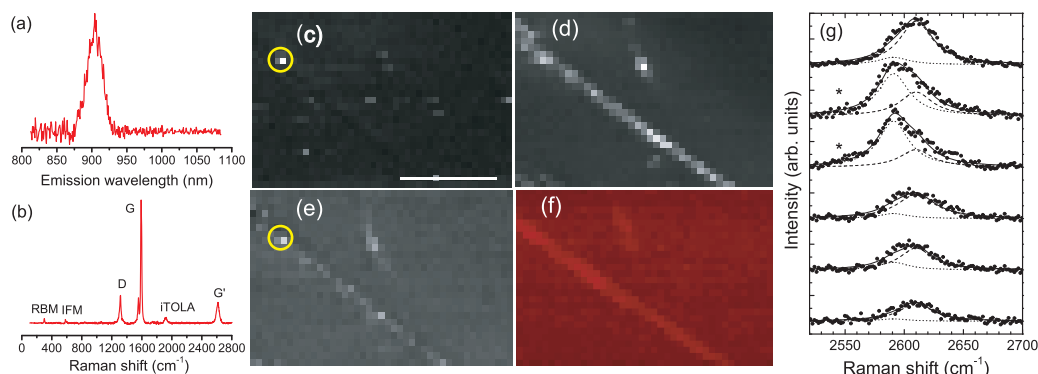


Fig. 6.3: Espectroscopia Raman de campo próximo e fotoluminescência e imagens de um SWNT $(9,1)$ com $E_{laser}=1.96$ eV (632.8 nm). (a) Emissão de fotoluminescência com $\lambda=904$ nm. (b) Espectro Raman. (c) Imagens de fotoluminescência do SWNT mostrando o caráter localizado da emissão (círculo amarelo). (d) e (e) Imagens Raman do mesmo nanotubo das bandas G e D, respectivamente. (f) Imagem topográfica do nanotubo. (g) Evolução da banda G' ao longo do tubo, mostrando o pico G'_D (Lorentzianas pontilhadas). A barra de escala em (a) indica 250 nm. Os asteriscos indicam os espectros medidos próximos ao sítio onde a fotoluminescência e a banda D foram medidas.

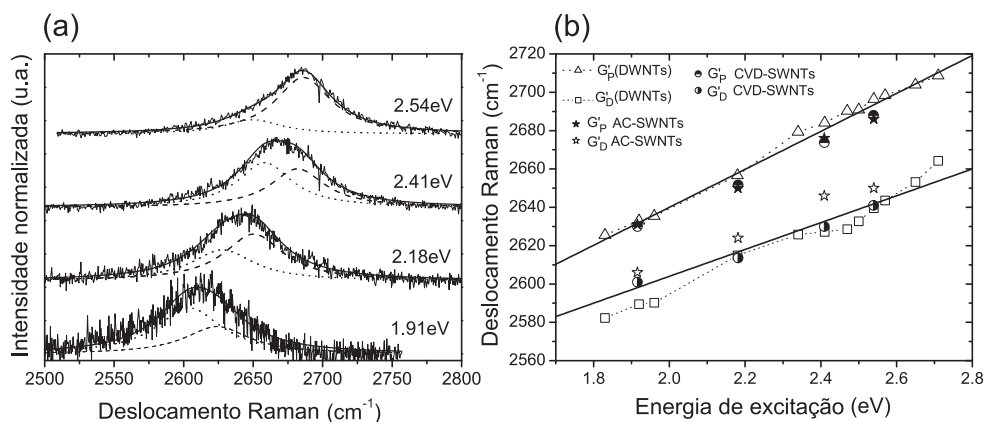


Fig. 6.4: (a) Banda G' de AD-SWNTs medida em diferentes energias de excitação. (b) Dependência de $\omega_{G'}$ com a energia do laser para amostras de DWNTs [79] e amostras AD- e CVD- SWNTs. As linhas pontilhadas são guias, reproduzidas como no trabalho de Pfifer et. al. As linhas sólidas são relações de dispersão das equações 6.2 e 6.3.

6.2 Banda G' em SWNTs dopados

Para SWNTs dopados, picos G'_D são observados à esquerda e à direita da banda G'_P , para dopagem com elétrons e buracos, respectivamente. A Fig. 6.5 mostra as bandas G' de diferentes materiais de carbono sp^2 e as setas indicam as bandas G'_D de SWNTs dopados com átomos de P e de B, doadores e aceitadores de elétrons para o NT, respectivamente, e a Fig. 6.6 apresenta a banda G' das amostras aqui estudadas, dopadas com P, N e B,

após um tratamento térmico feito com o laser a 2 mW.

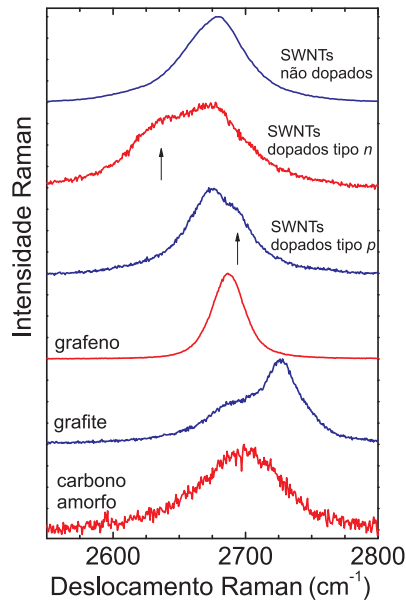


Fig. 6.5: Bandas G' de diferentes materiais de carbono sp^2 medidos com $E_{laser}=2.41$ eV. As setas indicam os picos provenientes de regiões dopadas em SWNTs.

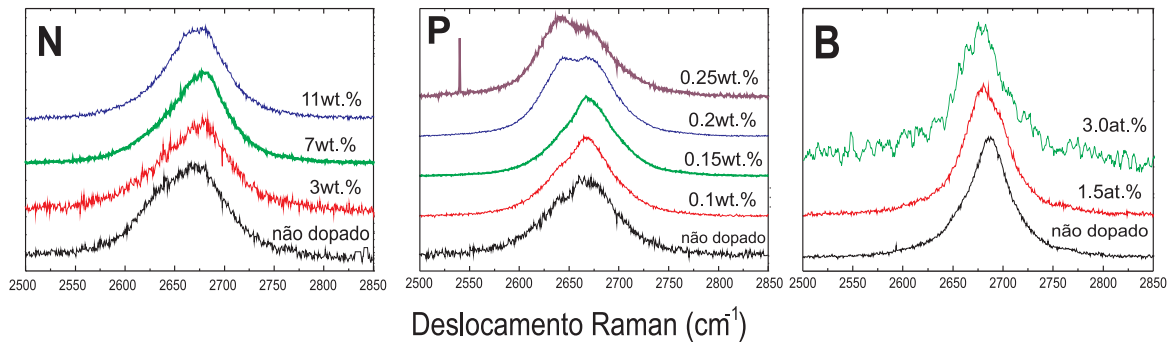


Fig. 6.6: Bandas G' de amostras com diferentes níveis de dopagem de N, P e B. Observa-se que, enquanto G'_D está à esquerda de G'_P para o nitrogênio e o fósforo, na amostra dopada bom boro, G'_D está à direita. As medidas foram feitas com $E_{laser}=2.41$ eV e potência de 0.2 mW.

A variação da posição da banda G' pode ser explicada por uma mudança nas condições de ressonância do processo Raman. Se a velocidade dos elétrons próxima ao ponto K variar, ou seja, se houver uma renormalização da energia dos elétrons, o momento linear do fônon necessário para que o processo Raman com dupla ressonância ocorra será diferente. A Fig. 6.7 mostra o esquema do processo Raman responsável pela banda G' no grafeno, usado aqui por simplicidade. No caso de nanotubos, as energias seriam quantizadas, mas o raciocínio é o mesmo. O vetor de onda do fônon fica menor/maior

para satisfazer a condição de dupla ressonância para uma dada energia de excitação, justificando o deslocamento da banda G' para menores/maiores frequências.

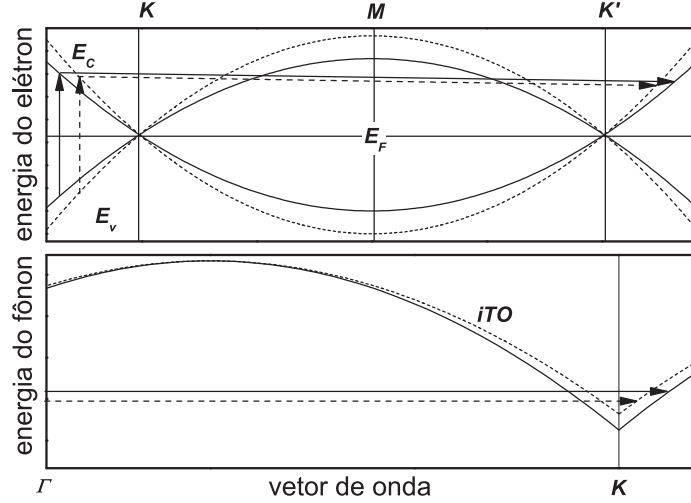


Fig. 6.7: Representação esquemática mostrando a renormalização das energias dos elétrons e dos fônons num sítio com defeito de carga negativa. O gráfico superior mostra a dispersão dos elétrons π e π^* ao longo da direção KMK' na zona de Brillouin do grafeno. O mesmo raciocínio pode ser estendido para nanotubos de carbono. O gráfico inferior mostra o ramo iTO (transversal óptico) ao longo da direção ΓK . As setas no gráfico superior indicam transições eletrônicas (setas verticais) e espalhamento por fônons (setas quase horizontais). As setas no gráfico inferior indicam energias dos mesmos fônons que espalham elétrons nas transições mostradas no gráfico superior. Linhas tracejadas representam as estruturas renormalizadas próximas aos sítios de defeitos.

A dispersão da banda G' foi medida para todas as amostras dopadas, como mostrado na Fig. 6.8 (a), (b) e (c). A posição dos picos G'_P e G'_D é mostrada na Fig. 6.8 (d) e as relações de dispersão são lineares na faixa de energia medida, ou seja:

$$\omega_{G'} = \omega_{G'K} + \nu_q q, \quad (6.4)$$

sendo que $\omega_{G'K}$ a frequência da banda G' no ponto K , ν_q é a velocidade do fônon e q é o momento linear do fônon, mostrado na Fig. 6.9 (c). Pela Fig. 6.9 (a), vê-se que:

$$E_{laser} = 2\nu_F k, \quad (6.5)$$

onde k é o momento linear do elétron medido a partir do ponto K da zona de Brillouin e ν_F é a velocidade do elétron no ponto de Fermi. Como a dispersão é linear, essa velocidade é a mesma na posição correspondente ao vetor de onda k . Pela Fig. 6.9 (b):

$$q \approx 2k, \quad (6.6)$$

onde a diferença entre q e $2k$ é um δ , mostrado na Fig. 6.9 (a) em vermelho. Em nanotubos, essa diferença é nula, devido às condições de contorno (linhas de corte) e a equação 6.6 se torna uma igualdade. Substituindo 6.6 em 6.4, tem-se:

$$\omega_{G'} = \omega_{G'K} + \nu_q 2k. \quad (6.7)$$

Finalmente, substituindo 6.5 em 6.7:

$$\omega_{G'} = \omega_{G'K} + E_{laser} \frac{\nu_q}{\nu_F}. \quad (6.8)$$

A Eq. 6.8 mostra que a dispersão com a energia do laser é proporcional à relação entre a

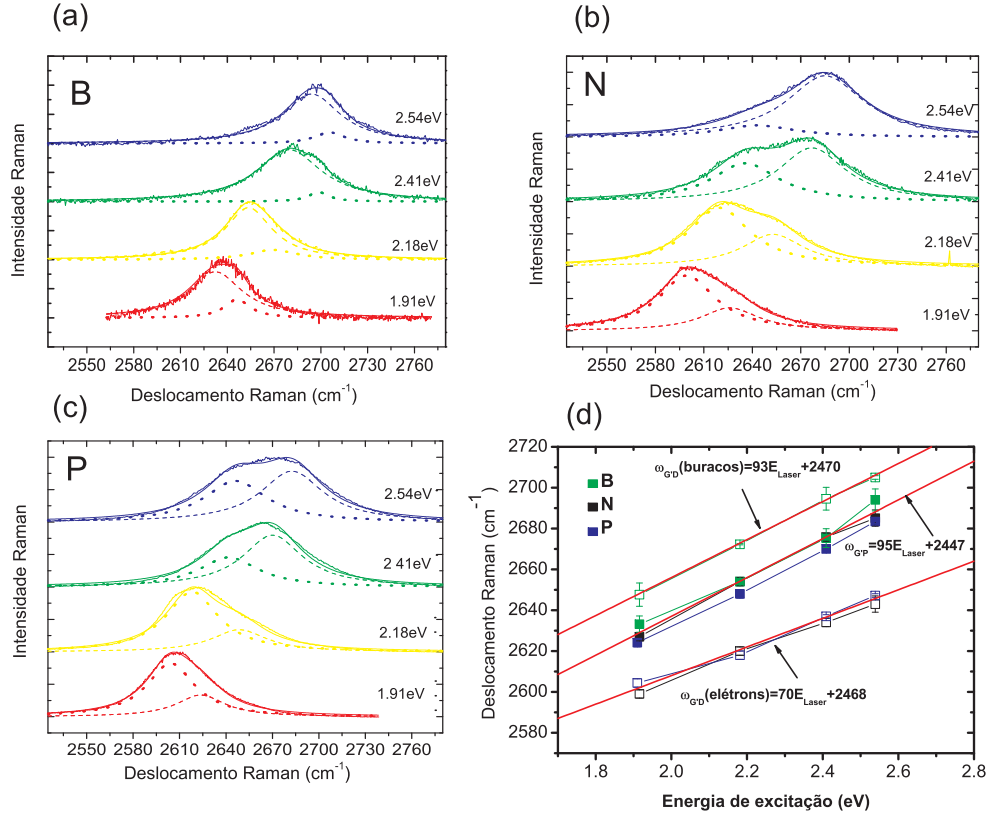


Fig. 6.8: Bandas G' para amostras dopadas com (a) B, (b) N e (c) P. (d) Posições dos picos G'_P e G'_D para amostras de 1.5 at.% de B, 3.0 wt.% N e 0.2 wt.% P. As medidas foram feitas com potência de 0.2 mW. As linhas vermelhas em (d) são ajustes dos dados de todas as amostras.

velocidade do fônon ν_q e a velocidade do elétron ν_F . Então, pela Fig. 6.8, a dependência de G'_P com a energia do laser é maior que a dependência de G'_D para as amostras dopadas com elétrons, ($95 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ e $70 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$, respectivamente). Considerando que a dispersão continua linear até o ponto K, a energia do fônon no ponto K é maior para a banda G'_D , observando os valores de $\omega_{G'PK}$ e $\omega_{G'DK}$, que são os valores das frequências de G'_P e G'_D no ponto K, respectivamente. Assim, para lugares com defeitos que induzem uma dopagem, há uma renormalização da energia do fônon (Fig. 6.7 (b)). Para que G'_D fique à esquerda de G'_P , além de seguir a dispersão normalizada, é necessário que o vetor de onda do fônon mude, ou seja, fique menor. Mas para que isso ocorra, deve haver mudança nas condições de dupla ressonância, ou seja, uma renormalização da energia dos elétrons (mudança na velocidade dos elétrons próximos ao ponto K), como mostra a Fig. 6.7 (a).

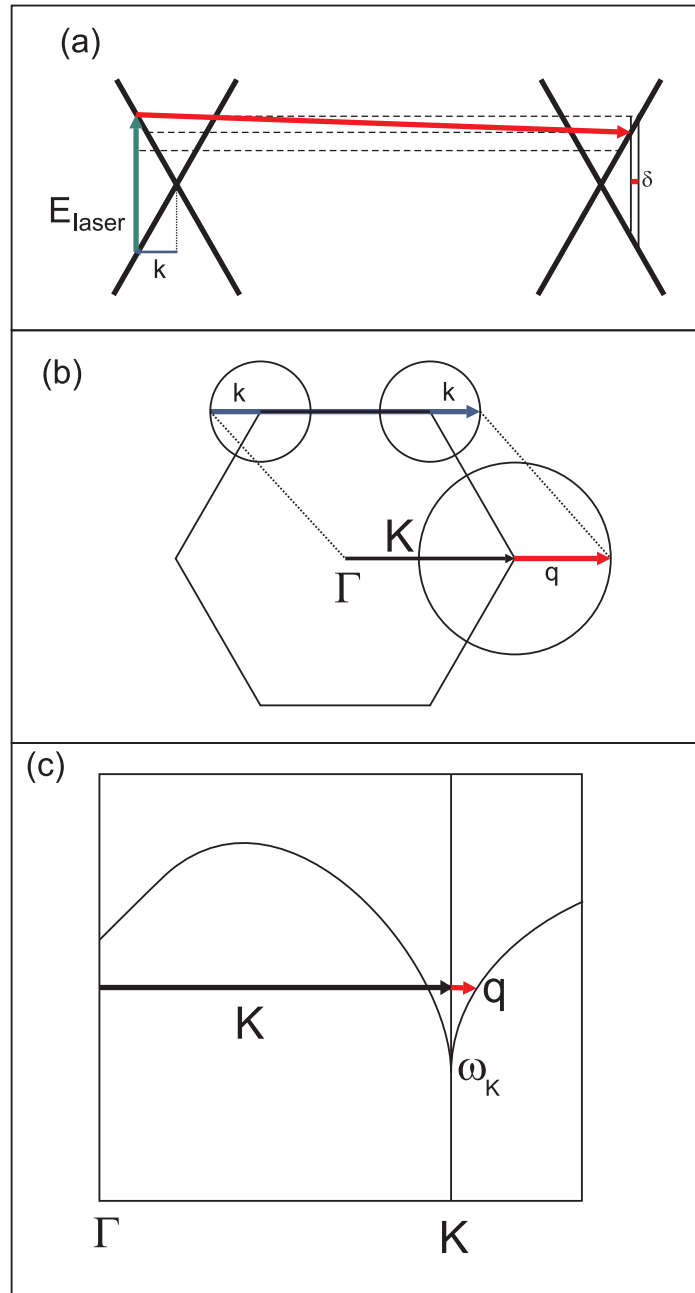


Fig. 6.9: (a) Esquema do processo Raman responsável pela banda G' . O δ em vermelho é a diferença entre $2k$ e q . k é o momento linear do elétron associado a E_{laser} . (b) Zona de Brillouin do grafite mostrando que $q=2k$. (c) Diagrama de dispersão do grafite. ω_k é o valor mínimo de ω' , no ponto K .

Pela Fig. 6.8, observa-se que também que: (i) a banda G' é mais estreita para as amostras dopadas com B, devido à distribuição de diâmetro ser mais estreita; (ii) As amostras dopadas com P são mais dopadas (possuem mais sítios dopados) que as amostras dopadas com nitrogênio, já que $I_{G'_D}/I_{G'_P}$ é maior para essas amostras; (iii) pode-se notar que a relação de intensidade entre as bandas G'_D e G'_P decresce com o aumento da energia

de excitação do laser.

O fato de G'_D estar à esquerda ou à direita de G'_P para inserção de elétrons ou buracos, respectivamente, está em acordo qualitativo com medidas feitas em grafeno com dopagem modulada por uma tensão externa [69]. Para tensões de *gate* positivas (inserção de elétrons no sistema), a banda G' se desloca para frequências menores e, para tensões de *gate* negativas (inserção de buracos), a banda G' se desloca para maiores frequências. A diferença é que neste trabalho foram medidas amostras que contém vários nanotubos com sítios dopados e não dopados, e por isso dois picos são observados no espectro Raman, enquanto que nesse experimento com grafeno os autores descrevem uma variação homogênea da dopagem do sistema pela aplicação de um campo elétrico, justificando a observação de uma só banda que muda de frequência com a dopagem.

Um outro ponto a ser analisado é a relação $I_{G'_D}/I_{G'_P}$ com a dopagem. A razão I_D/I_G nem sempre é adequada para comparar o nível de dopagem entre amostras, como discutido e mostrado na Fig. 4.3. A Fig. 6.10 mostra a razão $I_{G'_D}/I_{G'_P}$ para as diferentes amostras, variando a dopagem. Pode-se notar que, para as amostras de B, essa razão aumenta, mas não é consistente para a amostra dopada 3.0 wt.% B, já que esta é bastante defeituosa. Para as amostras dopadas com N, o aumento da banda G'_D não é monotônico com o aumento da concentração de benzilamina inserida na solução precursora. A amostra não dopada parece possuir uma condição intrínseca de defeitos e a amostra 7 wt.% parece não ter sido eficientemente dopada. Para as amostras dopadas com P, entretanto, é clara a relação $I_{G'_D}/I_{G'_P}$ com o aumento da dopagem. Ao comparar a relação I_D/I_G com a dopagem na Fig. 4.5 para as amostras de P, vê-se que a relação $I_{G'_D}/I_{G'_P}$ é mais eficiente para comparar amostras com diferentes níveis de dopagem, já que a banda D do espectro Raman também pode ser oriunda de materiais diversos de SWNTs defeituosos, tais como carbono amorfo.

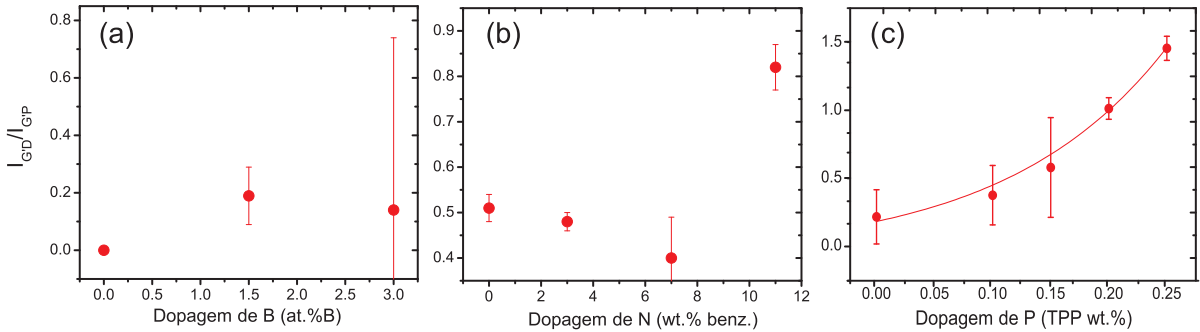


Fig. 6.10: Relações $I_{G'_D}/I_{G'_P}$ para amostras dopadas com (a) B, (b) N e (c) P, medidas com $E_{laser} = 2.41$ eV, 0.2 mW.

A banda G' também pode ser utilizada para estudar o nível de dopagem de um único defeito num nanotubo. Ao comparar amostras dopadas com o mesmo elemento, as posições das bandas G'_P e G'_D não mudam, exceto por pequenos deslocamentos provenientes de mudanças na distribuição de diâmetro dos nanotubos. A Fig. 6.8 mostra, pela maior intensidade da banda G'_D , que há mais sítios dopados nas amostras dopadas com P. Mas, ao medir a separação entre G'_P e G'_D ($\omega_{G'_P} - \omega_{G'_D}$) para as amostras dopadas com N e P, vê-se que essa distância é maior para as amostras dopadas com N. Isso significa

que a renormalização das energias dos elétrons e dos fônons perto dos sítios dopados com N é maior que a normalização perto dos sítios dopados com P. A Fig. 6.11 (a) mostra a banda G' (em preto) para a amostra 3.0wt% N e para a amostra 0.15 wt.% P medidas com $E_{laser}=2.41$ eV. Pela distribuição de diâmetro, representada pelos espectros RBM superpostos às bandas G' , como nas Figs. 6.1 e 6.2, os dois picos da banda G' deveriam se deslocar para a esquerda para a amostra de P em relação à amostra de N. Mas a banda G'_D da amostra dopada com P está mais à direita do que a a banda G'_D da amostra dopada com N, mostrando que a renormalização das energias é menor. A Fig. 6.11 (b) mostra a diferença $\omega_{G'_P} - \omega_{G'_D}$ para essas duas amostras para diferentes linhas de laser. A dependência com E_{laser} é a mesma para G'_D para as duas amostras, mas $\omega_{G'_P} - \omega_{G'_D}$ é menor para o fósforo, confirmando uma menor perturbação no nanotubo.

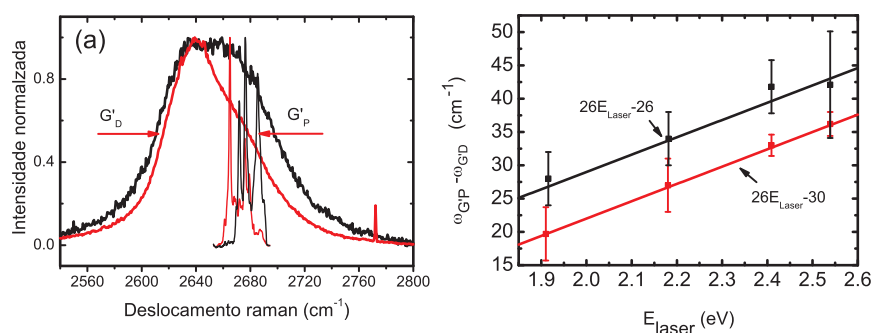


Fig. 6.11: (a) Bandas G' e RBM transformados de acordo com a Eq. 6.1 para amostras dopadas com 3.0 wt% N (em preto) e 0.2 wt% P (em vermelho). (b) $\omega_{G'_P} - \omega_{G'_D}$ da amostra 0.2 wt.% P (círculos vermelhos) em função da energia do laser. A linha vermelha é o ajuste dos dados $((26 \pm 1)E_{laser} - (30 \pm 1))$. A linha e os círculos em preto são provenientes do ajuste de $\omega_{G'_P} - \omega_{G'_D}$ para as amostras dopadas com nitrogênio $((24 \pm 4) - (19 \pm 8))$.

Essa diferença entre a dopagem com P e com N é explicada pelas ligações com configuração sp^3 , discutidas anteriormente. As Figs. 6.12 (a) e (b) mostram a distribuição eletrônica em sítios dopados com N e com P, respectivamente. O que se vê é que os elétrons estão mais delocalizados na rede hexagonal do nanotubo, renormalizando mais eficientemente as energias dos elétrons e dos fônons. A dopagem com P, por sua vez, possui um caráter mais localizado, compartilhando os elétrons com o NT menos eficientemente. As estruturas de bandas de um SWNT (10,10) para dopagens com N e P são mostradas nas Figs. 6.12 (c) e (d), respectivamente. Novos estados eletrônicos são criados devido à dopagem perto do nível de Fermi, mostradas pelas setas em 6.12 (c) and (d). Para o NT dopado com N, esse estado está situado abaixo da banda de condução, movendo o nível de Fermi para maiores energias. Isso faz com que o nanotubo, antes semicondutor, se torne metálico. O caráter localizado da nuvem eletrônica próxima ao sítio dopado com P é responsável pelas bandas não dispersivas acima e abaixo do nível de Fermi na relação de dispersão em 6.12 (d). Devido ao caráter localizado da dopagem com P, esses estados não contribuem para as bandas de condução.

A análise da banda G'_D e a variação do diâmetro das amostras, principalmente no caso do B e do P, são indicativos de que há dopagem substitucional nesses SWNTs. Como não há uma maneira direta de confirmar esse tipo de dopagem, apesar de alguns trabalhos

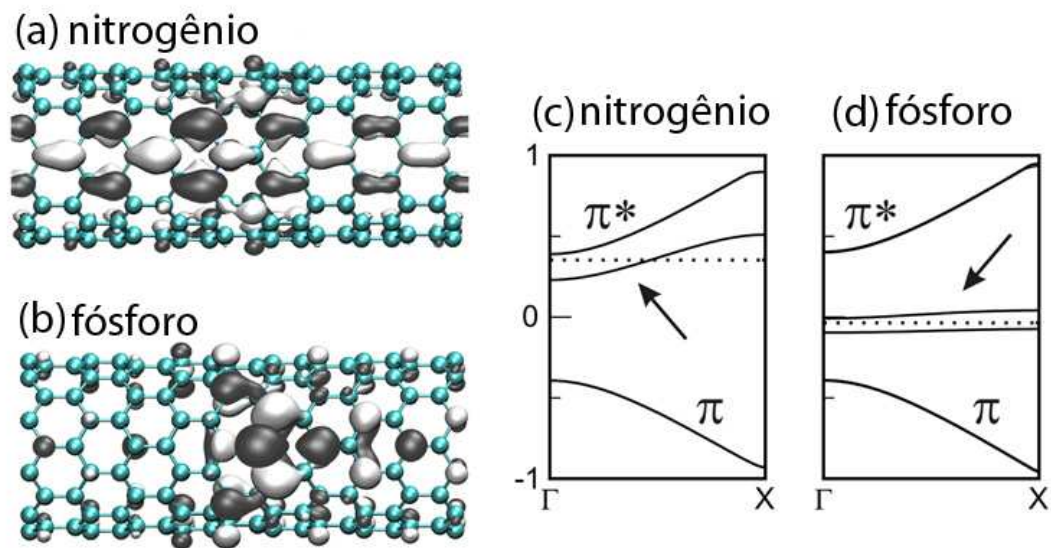


Fig. 6.12: (a) e (b) Representações no espaço real dos estados marcados por setas em (c) e (d). (c) e (d) Estruturas de bandas de um nanotubo dopado com N e com P, respectivamente. A linha pontilhada representa o nível de Fermi. Os cálculos foram feitos por teoria do funcional da densidade (DFT) [40] implementado por Siesta [76], pelo colaborador E. Cruz-Silva.

que mostram ligações sp^2 de B pelo método de XPS em SWNTs dopados com B crescidos por CVD [64], esse trabalho apresenta resultados consistentes para deduzir esse tipo de dopagem em SWNTs.

7. CONCLUSÕES

Nanotubos de carbono dopados são estudados atualmente por vários grupos, devido à possibilidade de se compreender e controlar as propriedades dos NTs para uma vasta gama de aplicações tecnológicas.

Neste trabalho estudamos os principais modos Raman para nanotubos de carbono de parede única, sua origem e seus possíveis comportamentos diante de dopagem dos nanotubos com átomos de boro, nitrogênio, fósforo e enxofre. Observamos que a dopagem com enxofre não produziu nanotubos de boa qualidade, e que os espectros observados entre 100 e 300 cm^{-1} são provenientes de compósitos de S e catalisadores (FeS).

A frequência da banda não G muda com a dopagem nas amostras estudadas neste trabalho, pela pequena quantidade de dopantes presentes na amostra. É sabido que a banda G se desloca para menores frequências com o aumento da temperatura. Usando uma potência de laser maior para medir as amostras e aumentar a temperatura das mesmas, observa-se, para as amostras de B e P, um deslocamento negativo de ω_G dependente do nível de dopagem. O deslocamento para menores frequências é menor quanto maior a dopagem. Isso implica que a dopagem causa uma mudança na condutividade térmica dos feixes de nanotubos dopados. Esse resultado não foi observado para as amostras dopadas com N, em que ω_G se deslocou homoganeamente, independentemente da dopagem.

A dopagem com átomos de boro provocou uma mudança na distribuição de diâmetros: do diâmetro médio de 1.4 nm para a amostra não dopada para até 1.1 nm para a amostra dopada com 3.0at.%B. Nas amostras dopadas com nitrogênio não foi observada uma mudança significativa na distribuição de diâmetros. Para a amostra dopada com P, amostras de SWNTs de diâmetros menores foram observadas com o aumento da dopagem. Cálculos de primeiros princípios mostram que SWNTs com diâmetros menores são mais aptos a receber átomos de P, confirmando os resultados das medidas de RBM.

O resultado principal deste trabalho é a renormalização das energias dos elétrons e dos fônons perto de sítios dopados. Esse efeito é observado pelo estudo da frequência da banda G' , que apresenta dois picos: G'_P , que é a banda G' proveniente de sítios dos nanotubos sem defeitos ou dopantes e a banda G'_D , proveniente dos sítios dopados. A banda G'_D , quando está em frequências menores, indica uma dopagem com elétrons, como no caso do N e do P. Quando está situada à direita da banda G'_P , indica que os dopantes são aceitadores de elétrons, como nas amostras dopadas com B. A diferença entre as dopagens com átomos de N e P também foi abordada. Enquanto o átomo de N causa uma maior perturbação nos nanotubos, o átomo de P, por ser maior e não se encaixar no plano da rede hexagonal do SWNT, causa uma perturbação mais localizada. Esse efeito pode ser medido pela análise da diferença entre as frequências dos picos da banda G' , $\omega_{G'_P} - \omega_{G'_D}$. Os picos G'_D das amostras de P estão mais próximos da banda G'_P quando comparados aos picos das amostras de N, mostrando uma renormalização mais fraca das energias dos elétrons e do fônons. Outro resultado importante, proveniente do estudo da

banda G' , é que a relação $I_{G'_D}/I_{G'_P}$ parece estar mais relacionada ao nível de dopagem do que a relação I_D/I_G .

Concluindo, espectroscopia Raman ressonante é capaz de obter informações sobre a mudança de estrutura eletrônica e de fônons dos NTs de uma forma rápida, com pouca quantidade de amostra, num método que requer pouca preparação e nenhuma perda do material. Além disso, o espectro Raman de nanotubos dopados mostra mudanças mesmo para pequenas quantidades de dopantes, que não são detectáveis com outras técnicas, como XPS ou EELS.

Perspectivas

A partir da análise da banda G' de nanotubos de carbono discutidas aqui, novas idéias e linhas de trabalho podem ser seguidas, como as citadas abaixo:

1- Distinção entre diferentes dopantes, sendo eles moléculas ou átomos ligados covalentemente ao nanotubo;

2- Metrologia da dopagem de nanotubos de carbono, que pode ser feita tanto em escala macroscópica quanto microscópica;

3- Estudo de SWNTs dopados e isolados por espectroscopia Raman de campo próximo, para melhor compreender o caráter local das perturbações geradas pelas dopagens;

4- Desenvolvimento de modelos teóricos que se adaptem melhor para nanotubos dopados, como cálculos de estruturas de bandas de elétrons e de fônons, bem como o desenvolvimento de uma teoria de espalhamento Raman de segunda ordem com caráter mais local;

5- Identificação de como as energias de transição E_{ii} e as frequências do RBM dos SWNTs mudam com a dopagem, para o desenvolvimento de um gráfico de Kataura para NTs dopados.

Publicações:

Electron and phonon renormalization near charged defects in carbon nanotubes, I.O. Maciel, N. Anderson, M A. Pimenta, A. Hartchuh, H. Qian, M. Terrones, H. Terrones, J. Campos-Delgado, A. M. Rao, L. Novotny e A. Jorio, *Nature Materials* **7**, 878 (2008).

The two peaks G' band in carbon nanotubes, I. O. Maciel, M. A. Pimenta, Mauricio Terrones, Humberto Terrones, Jessica Campos-Delgado e Ado Jorio, *Phys. Stat. Sol B* **245**, 2197 (2008).

Publicações como colaboradora:

The fundamental aspects of carbon nanotube metrology, A. Jorio, I. O. Maciel, P. T. Araujo, P. B. C. Pesce, e Marcos A. Pimenta, *Phys. Stat. Sol. B* **244**, 4011 (2007).

Nature of the constant factor in the relation between radial breathing mode frequency and tube diameter for single-wall carbon nanotubes, P. T. Araujo, I. O. Maciel, P. B. C. Pesce, M. A. Pimenta, S. K. Doorn, H. Qian, A. Hartschuh, M. Steiner, L. Grigorian, K. Hata, e A. Jorio, *Phys. Rev. B* **77**, 241403 (2008.)

Atomic size-limited intercalation into single wall carbon nanotubes, L. Grigorian, S. Colbern, I. O. Maciel, M. A. Pimenta, F. Plentz e A. Jorio, *Nanotechnology* **18**, 435705 (2007).

Artigos aceitos para publicação:

Synthesis, electronic structure, and Raman scattering of phosphorous-doped single-wall carbon nanotubes, I. O. Maciel, J. Campos-Delgado, E. Cruz-Silva, M. A. Pimenta, B. G. Sumpter, V. Meunier, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, H. Terrones, M. Terrones e A. Jorio, *NanoLetters*, 2009.

Artigos submetidos:

Boron, nitrogen and phosphorous substitutional doped single-wall carbon nanotubes studied by resonance Raman Spectroscopy I. O. Maciel, J. Campos-Delgado, M. A. Pimenta, M. Terrones, H. Terrones, A. M. Rao, A. Jorio, submetido para *Phys. Stat. Sol. B*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, (Imperial College Press, London, 1998).
- [2] *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, A. Jorio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, (Vol. 111 of Springer Series in Topics in Appl. Phys., Springer-Verlag, Berlin, 2008).
- [3] *Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires*, Sander J. Tans, Michel H. Devoret, Hongjie Dai, Andreas Tess, Richard E. Smalley, L.J. Gerligns e Cees Dekker, *Nature*, **386**, 474 (1997);
- [4] *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes* M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J.M.Gibson, *Nature* **381**, 678 (1996).
- [5] *Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes* M. J. O'Connell, S. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Hialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrel, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, *Science* **297**, 593 (2002);
- [6] *Functionalization of carbon nanotubes for biocompatibility and biomolecular recognition* M. Shim, N. Wong, S. Kam, R. J. Chem, Y. Li, H. Dai, *Nano Lett.* **2**, 285 (2002).
- [7] *Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering* A. M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R. E. Smalley, *Nature* **388**, 257, 1997.
- [8] *Electrical transport in doped multiwalled carbon nanotubes*, K. Liu, P. Avouris, R. Martel, W. K. Hsu, *Phys Rev. B*, **63**, 161404 (2001).
- [9] *Roomtemperature transistor based on a single carbon nanotube* S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* **393**, 49 (1998).
- [10] *Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors*V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, Ph. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2773 (2002).
- [11] *Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications*, M. Terrones, A. G. Souza Filho, A. M. Rao, pg. 531 em A. Jorio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications* (Vol. 111 of Springer Series in Topics in Appl. Phys., Springer-Verlag, Berlin, 2008).

- [12] *Tight-binding description of graphene*, S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, P. Ordejón, *Phys. Rev. B* **66**, 035412 (2002).
- [13] *Family behavior of the optical transition energies in single-wall carbon nanotubes of smaller diameters*, Ge. G. Samsonidze, R. Saito, N. Kobayashi, A. Grüneis, J. Jiang, A. Jorio, S. G. Chou, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5703 (2004).
- [14] *Third and Fourth Optical Transitions in Semiconducting Carbon Nanotubes*, P.T. Araujo, S.K. Doorn, S.Kilina, S.Tretiak, E. Einarsson, S. Maruyama, H. Chacham, M.A. Pimenta and A. Jorio, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 067401 (2007).
- [15] *Optical Transition Energies for Carbon Nanotubes from Resonant Raman Spectroscopy: Environment and Temperature Effects*, C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M.S. Dresselhaus and M.A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 147406 (2004).
- [16] *Comparative study of the optical properties of single-walled carbon nanotubes within orthogonal and nonorthogonal tight-binding models*, V. N. Popov, L. Henrard, *Phys. Rev. B* **70**, 115407 (2004).
- [17] *Chirality dependence of many body effects of single wall carbon nanotubes*, K. Sato, R. Saito, J. Jiang, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Vibrational Spectroscopy* **45**, 89 (2007).
- [18] *Exciton Photophysics of Carbon Nanotubes*, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Annual Review of Physical Chemistry* **58** 719 (2007).
- [19] *Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes*, S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science* **298**, 2361 (2002).
- [20] *Electron Interactions and Scaling Relations for Optical Excitations in carbon Nanotubes*, C. L. Kane, E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 197402 (2004).
- [21] *Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interaction in graphite*, S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 185503 (2004).
- [22] *Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, Pierls distortions, and dynamic effects*, S. Piscanec, M. Lazzeri, J. Robertson, a. C. Ferrari, F. Mauri, *Phys. Rev. B* **75**, 035427 (2007).
- [23] *Marginal-Fermi-liquid behavior from two-dimensional Coulomb interaction* J. González, F. Guinea, M. A. H. Vozmediano, *Phys Rev. B* **59**, R2474 (1999).
- [24] *Optical properties of single-wall carbon nanotubes*, H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, *Synthetic Metals* **103**, 2555, (1999).
- [25] *Solid solution of boron in graphite*, C. E. Lowell, *J. Am. Ceram. Soc* **50**, 142 (1966).

- [26] *Catalytic graphitization of carbons by borons* A. Oya, R. Yamashita and S. Otani *Fuel* **58**, 495 (1979).
- [27] *Nanocapillarity in fullerene tubules*, M. R. Pederson, J. Q. Broughton, *Phys Rev. Lett.* **69**, 2689 (1992).
- [28] *Evidence for the Existence of Extremely Light Carriers in Pyrolytic Carbons* K. Takeya, K. Yazawa, N. Okuyama and H. Akutsu, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 111 (1965).
- [29] *Electronic properties of nitrogen doped carbons* J. V. Zanchetta, and A. Marchand, *Carbon* **3**, 332 (1966).
- [30] *Structural and chemical characterization of N-doped nanocarbons* T. Belz, A. Baue, J. Find, M. Günter, D. Herein, H Möckel, N. Pfänder, H. Sauer, G. Schulz, J. Schütze, O. Timpe, U. Wild and R. Schlögi, *Carbon* **36**, 731 (1998).
- [31] *Synthesis and characterization of long strands of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes*, F. Villapando-Paez, A. Zamudio, A.L. Elias, H. Son, E.B. Barros, S.G. Chow, Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, J. Kong, H. Terrones, G. Dresselhaus, M. Endo, M. Terrones and M.S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett* **424**, 345 (2006).
- [32] *Pyrolytic synthesis of long strands of large diameter single-walled carbon nanotubes at atmospheric pressure in the absence of sulphur and hydrogen*, F. Lupo, J. A. Rodríguez Manzo, A. Zamudio, A. L. Elías, Y. A. Kim, T. Hayashi, M. Muramatsu, R. Kamalakaran, H. Terrones, M. Endo, M. Kühle, M. Terrones, *Chem. Phys. Lett.* **410** 384-390 (2005).
- [33] *N-doping and coalescence of carbon nanotubes: synthesis and electronic properties*, M. Terrones, P.M. Ajayan, F. Banhart, X. Blase, D.L. Carroll, J.C. Charlier, R. Czerw, B. Foley, N. Grobert, R. Kamalakaran, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, T. Seeger, H. Terrones, *Appl. Phys. A* **74**, 355 (2005).
- [34] *PN Heteroatomic doping of carbon nanotubes: a theoretical study em Synthesis, Characterization and Physical Properties of Carbon and Boron Nitride Low Dimensional Systems*, de E. Cruz-Silva (2008).
- [35] *A theoretical and Experimental study On Manipulating the Structure and Properties of carbon Nanotubes Using Substitutional Dopants*, B.G. Sumpter, J. Huang, V. Meunier, J. M. Romo-Herrera, E. Cruz-Silva, H. terrones, M. Terrones, *International Journal of Quantum Chemistry* **109**, 97 (2009).
- [36] *Scanning tunneling microscope study of boron-doped highly oriented pyrolytic graphite*, M. Endo, T. Hayashi and S.-H. Hong, *J. Appl. Phys.* **90**, 5670 (2001).
- [37] *Designing Real Nanotube-Based Gas Sensors*, A. R. Rocha, M. Rossi, A. Fazzio, and A. J. R. da Silva, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 176803 (2008).
- [38] *Boron-mediated growth of long helicity-selected carbon nanotubes*, X. Blase, J.-C. Charlier, A. De Vita, R. Car, Ph. Redlich, Ph, M. Terrones, W. K. Hsu, H. Terrones, D. L. Carroll, P. M. Ajayan, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5078 (1999).

- [39] *Boron-doping effects in carbon nanotubes*, W. H. Hsu, S. Firth, P. Redlich, M. Terrones, H. Terrones, Y. Q. Zhu, N. Grobert, A. Schiler, R. J. H. Clark, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Mater. Chem.* **10**, 1425 (2000).
- [40] *Heterodoped Nanotubes: Theory, Synthesis, and Characterization of Phosphorous-Nitrogen Doped Multiwalled Carbon Nanotubes*, E. Cruz-Silva, D. A. Cullen, L. Gu, J. M. Romo-Herrera, E. Muñoz-Sandoval, F. Lopez-Urías, B. G. Sumpter, V. Meunier, J.-C. Charlier, D. J. Smith, H. Terrones, M. Terrones, *ACSNANO* **2**, 441 (2008).
- [41] *Sequential catalytic growth of carbon nanotubes*, V. Jourdain, H. Kanzow, M. Castingloles, A. Loiseau, P. Bernier, *Chem. Phys. Lett.* **364**, 27 (2002).
- [42] *Controlling the Morphology of Multiwalled Carbon Nanotubes by Sequential Catalytic Growth Induced by Phosphorous*, V. Jourdain, O. Stéphan, M. Castingloles, A. Loiseau, P. Bernier, *Adv. Mat.* **16**, 447 (2004).
- [43] *Y-junction carbon nanotubes*, B. C. Satishkumar, P. J. Thomas, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2530 (2000).
- [44] *An atomistic Branching Mechanism for Carbon Nanotubes: Sulfur as the Triggering Agent*, J. M. Romo-Herrera, B. G. Sumpter, D. A. Cullen, H. Terrones, E. Cruz-Silva, D. J. Smith, V. Meunier, M. Terrones, *Angew. Chem. Int.* **47** 2948 (2008).
- [45] *The Role of Sulfur in the Synthesis of Novel carbon Morphologies: From Covalent Y-junctions to Sea Urchin-like structures*, J. M. Romo-Herrera, D. A. Cullen, E. Cruz-Silva, D. Ramírez, B. G. Sumpter, V. Meunier, H. Terrones, D. J. Smith, M. Terrones, submetido para *Adv. Func. Materials*.
- [46] *Bulk Production of a New Form of sp^2 Carbon: Crystalline Graphene Nanoribbons*, J. Campos-Delgado, J. M. Romo-Herrera, X. Jia, D. A. Cullen, H. Muramatsu, Y. A. Kim, T. Hayashi, Z. Ren, D. J. Smith, Yu Okuno, Tomonori Ohba, Hirofumi Kanoh, Katsumi Kaneko, M. Endo, H. Terrones, M. S. Dresselhaus, M. Terrones, *NanoLetters* **8**, 2773 (2008).
- [47] *Anode performance of a Li ion battery based on graphitized and B-doped milled mesophase pitch-based carbon fibers* M. Endo, C. Kima, T. Karakia, Y. Nishimura, M. J. Matthews, S. D. M. Brown and M. S. Dresselhaus, *Carbon* **37**, 561 (1999).
- [48] *Electronic structure of boron doped carbon nanotubes*, T. Koretsune, S. Saito, *Phys. rev. B* **77**, 165417 (2008).
- [49] *Electrical transport in doped multiwalled carbon nanotubes*, K. Liu, Ph. Avouris, R. Martel, *Phys. Rev. B* **63**, 161404R (2001)
- [50] *Role of disorder on transport in boron-doped multiwalled carbon nanotubes*, V. Krstić, S. Blumentritt, J. muster, S. Roth, A Rubio, *Phys. Rev. B* **67** 041401(R) (2003).
- [51] *Structure, transport and field-emission properties of compound nanotubes: CN_x vs. BNC_x ($x \approx 0.1$)*, D. Golberg, P. S. Dorozhkin, Y. Bando Z.-C. Dong C. C. Tang Y. Uemura, N. Grobert M. Reyes-Reyes, H. Terrones, M. terrones, *Appl. Phys. A* **76**, 499 (2003).

- [52] *Doping and phonon renormalization in carbon nanotubes*, J. C. Tsang, M. Freitag, V. Perebeinos, J. Liu, Ph. Avouris, *Nature nanotech.* **2**, 725 (2007).
- [53] *The role of boron nitride in graphite plasma arcs*, M. Terrones, W. K. Hsu, S. Ramos, R. Castillo and H. Terrones, *Full. Sci. Tech.* **6**, 787 (1998).
- [54] W. K. Hsu, M. Terrones: resultados nao publicados.
- [55] *Synthesis of N-doped SWNT using the arc-discharge procedure*, M. Glerup, J. Steinmetz, D. Samaille, O. Stephan, S. Enouz, A. Loiseau, S. Roth and P. Bernier, *Chem. Phys. Lett.* **387**, 193 (2004).
- [56] *Heterogeneous growth of B-C-N nanotubes by laser ablation*, Y. Zang, H. Gu, K. Suenaga and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **279**, 264 (1997).
- [57] *Synthesis and Raman characterization of boron doped single walled carbon nanotubes*, K. McGuire, N. Gothard, P. L. Gai, M.S. Dresselhaus, G. Sumanasekera, A.M. Rao, *Carbon* **43**, 219 (2005).
- [58] *Structural systematics in boron-doped single wall carbon nanotubes*, P. L. Gai, O. Stephan, K. McGuire, A.M. Rao, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and C. Colliex, *J. Matter. Chem.* **14** 669, (2004).
- [59] *Controlled production of aligned-nanotube bundles*, M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J. P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W. K. Hsu, J. P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto and D. R. M. Walton, *Nature* **388**, 52 (1997).
- [60] *Carbon nitride nanocomposites: formation of aligned C_xN_y nanofibers*, M. Terrones, P. Redlich, N. Grobert, S. Trasobares, W. K. Hsu, H. Terrones, Y. Q. Zhu, J. P. Hare, C. L. Reeves, A. K. Cheetham, M. Ruhle, H. W. Kroto and D. R. M. Walton, *Adv. Mater.* **11**, 665 (1999).
- [61] *Nitrogen-containing carbon nanotubes*, R. Sen, B. C. Satishkumar, S. Govindaraj, K. R. Harikumar, M. K. Renganathan and C. N. R. Rao *J. Mater. Chem.* **7**, 2335 (1997).
- [62] *Large-scale synthesis and HRTEM analysis of single-walled B- and N-doped carbon nanotube bundles*, D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sato, *Carbon* **38**, 2017 (2000).
- [63] *Effects of nanodomain formation on the electronic structure of doped carbon nanotubes*, D.L. Carroll, P. Redlich, X. Blase, J. C. Charlier, S. Curran, P. M. Ajayan, S. Roth, M. Ruhle, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2332 (1998).
- [64] *CVD growth of single-walled B-doped carbon nanotubes*, P. Alaya, M. H. Rummeli, E. Kauppinen, H. Kuzmany, T. Pichler, *Phys. Stat. Sol. (b)* **245**, 1935 (2008).
- [65] *Atomic size-limited intercalation into single wall carbon nanotubes*, L. Grigorian, S. Colbern, I. O. Maciel, M. A. Pimenta, F. Plentz and, A. Jorio, *Nanotech.* **18**, 435705 (2007).

- [66] *Nature of the constant factor in the relation between radial breathing mode frequency and tube diameter for single-wall carbon nanotubes*, P. T. Araujo, I. O. Maciel, P. B. C. Pesce, M. A. Pimenta, S. K. Doorn, H. Qian, A. Hartschuh, M. Steiner, L. Grigorian, K. Hata, A. Jorio, *Phys. Rev. B* **77**, 241403(R) (2008).
- [67] *Electromechanical effects in carbon nanotubes: Ab initio and analytical tight-binding calculations*, M. Verissimo-Alves, B. Koiller, H. Chacham, and R. B. Capaz, *Phys. Rev. B* **67**, 161401R (2003).
- [68] *Electric Field Effect Tuning of Electron-Phonon Coupling in Graphene*, J. Yan, Y. Zhang, P. Kim and A. Pinczuk, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 166802 (2007).
- [69] *Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor*, A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari and A. C. Sood, *Nature Nanotech.* **3**, 210 (2008).
- [70] *Electron and phonon renormalization near charged defects in carbon nanotubes*, I. O. Maciel, N. Anderson, M. A. Pimenta, A. Hartschuh, H. Qian, M. Terrones, H. Terrones, J. Campos-Delgado, A. M. Rao, L. Novotny, and A. Jorio, *Nature Mat.* **7**, 878 (2008).
- [71] *Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho*, Oswaldo Sala, Unesp, 1995.
- [72] *Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante*, de C. Fantini, 2005.
- [73] *Raman Spectroscopy of Nanographites* L. C. Cançado, 2006.
- [74] *Temperature dependence of radial breathing mode frequency of single-walled carbon nanotubes*, N. R. Raravikar, P. Koblinski, A. M. Rao, M. S. Dresselhaus, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, *Phys. Rev B* **66**, 235424 (2002).
- [75] *RRUFF Database of Raman Spectroscopy, X-Ray Diffraction and Chemistry Database*, <http://rruff.info>
- [76] *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*, J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [77] *Competing spring constant versus double resonance effects on the properties of dispersive modes in isolated single-wall carbon nanotubes.*, A. G. Souza Filho, A. Jorio, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. A. Pimenta, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg and R. Saito, *Phys. Rev. B* **67**, 035427 (2003).
- [78] *Diameter dependence of second-order Raman features of graphene tubes*, J. F. Cardenas, *Chem. Phys. Lett.* **430**, 367 (2006).

-
- [79] *Resonance Raman scattering from phonon overtones in double-wall carbon nanotubes*, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, F. Simon, S. N. Bokova, and E. Obraztsova, *Phys. Rev. B* **71**, 155409 (2005).
- [80] *Anomalous two-peak G'-band Raman effect in one isolated single-wall carbon nanotube*, A. G. Souza Filho, A. Jorio, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **65**, 085417 (2002).
- [81] *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio and R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1276 (2007).