

**Estudo da interação de Nanotubos de Carbono
com substrato de quartzo cristalino**

Jaqueline dos Santos Soares

Fevereiro 2011

Estudo da interação de Nanotubos de Carbono com substrato de quartzo cristalino

Jaqueline dos Santos Soares

Orientador: Prof. Ado Jório de Vasconcelos

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

Fevereiro 2011

Dedico esta tese de doutorado aos meus pais Hélio e Neusa e
  minha irmã e melhor amiga Michele.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter me dado força, saúde e por ouvir sempre minhas preces. Agradeço aos meus pais, Hélio e Neusa pelo amor, amizade, incentivo e pelas orações, e à minha irmã e melhor amiga Michele pelo amor, pelo apoio, por me ensinar a fazer figuras bonitas (que me ajudaram na análise de dados presentes nessa tese) e por cuidar de mim, apesar da distância a ajuda de vocês foi muito importante. Amo vocês demais!!! Agradeço ao Ado, meu amigo e meu orientador, por ter me recebido tão bem no seu grupo de pesquisa, pela excelente orientação, pela paciência, pelas oportunidades concedidas, por ter me ensinado muito sobre física e sobre a vida e, principalmente pela amizade durante esses anos de convivência. Obrigada por tudo, Ado! Agradeço aos amigos do laboratório, Indhira, Denise, Paulo, Luiz Gustavo, Newton, Alexandre, Alisson, Pedro, Jenaina, Lucas, Hayssa, Ana Isabelle, Luciano (Presuntinho), Rodolfo, Abrahan, pela amizade e por toda ajuda. Agradeço aos professores e funcionários do Departamento de Física, pela colaboração e conhecimentos transmitidos. Agradeço à todos os meus colaboradores, que foram fundamentais. Agradeço ao Marquinho (Marcos Pimenta) pela amizade e pela ajuda sempre que precisei. Agradeço à todos os amigos do curso de Física, doutorado, mestrado e graduação, pelo companheirismo e bons momentos que vivemos durante esses anos. Agradeço as minhas amigas de São João del Rei, Josi, Hosane, Gláucia, Vanessa, Cynthia, Mara, Marluce e Luciana, pelos finais de semana inesquecíveis, e aos amigos, Rafael e Auxiliadora, pelo apoio e orações. Agradeço à todos os meus amigos de Viçosa, Mimi, Vagner, Júnior, Flávia, galera da Física, galera da Ciência da Computação e galera da Diagonal, pelas farras nessa cidade maravilhosa. Agradeço aos meus grandes amigos de Fortaleza, Alcemira, Agmael e Aldilene, pelos bons momentos. Agradeço aos meus amigos, Nitzan, Tohar, Meytal, Miri e Priya, por terem me acolhido tão bem em Israel. Agradeço aos meus amigos de Belo Horizonte, Monique Archete, Lauris, Gisele, Lilian, Deise, Breno, Maria, Monique, Sandra, Juju, Indiano, João Paulo, Lu, Daniel Avelino e meninas do time de futebol, pelo ótimos momentos que passamos juntos em BH. Agradeço a Ana Paula (Anasbisgously) pelas longas horas de estudo e discussão e pelas farras intermináveis e ao Elton pela inúmeras caronas. Agradeço

aos amigos da Física, Andreza, Marcelo, Júlia, Pablo, Léo, Pablito, Júnior, Marcelinho, Gordin, Batata, Xubaka, Thiago Mattos (valeu por todos os artigos que você baixou pra mim!), Ingrid, Daniel, Bob, Rosa, Déborah, Mariana, Mário, Lídia, Regiane, Ana Paula, Sabrina, Jujuba, as Frôres (Ana Paula, Mariana e Camilla), Ive, Angélica, Nayara, Alex, Emilson, Luciano, meninos do Piauí, Guilherme, Gustavo, Wendell, Além-Mar, Marquinhos, Denise, André, Ará, Anna Lúcia, José Eduardo, Fernando, Tanus e Tiagos, por tudo. Agradeço ao porteiro do ICEX, Antônio Carlos, por sempre alegrar meu dia com seu animado “Bom dia”. Agradeço ao Paulo, prof. de direção, pelas aulas maravilhosas e divertidas e pela amizade. Agradeço a Tia Lurdinha pelo almoço nos finais de semana, bom demais! Agradeço à minha amiga Beth por sempre me apoiar e, agradeço também por, juntamente com o Maurício, ter me recebido maravilhosamente bem em Campinas. Enfim, agradeço à todos os meus amigos pois foram peças fundamentais para que eu pudesse chegar até aqui. Agradeço à CAPES e ao CNPq que financiaram minha bolsa de doutorado, e as outras agências de financiamento Rede de Nanotubos, Instituto do Milênio, INMETRO e Rede SPM.

Conteúdo

RESUMO	iii
ABSTRACT	v
1 Introdução	1
2 Fundamentos teóricos	4
2.1 Nanotubos de carbono	4
2.1.1 Estrutura eletrônica	7
2.1.2 Dispersão de fônons	11
2.2 Interação entre nanotubos de carbono e o substrato a base de silício	12
2.3 Espectroscopia Raman	19
2.4 Espectroscopia Raman em nanotubos	21
2.4.1 Modo de respiração radial	22
2.4.2 Banda G	24
2.4.3 Banda G'	29
3 Métodos	31
3.1 Descrição das amostras	31
3.1.1 Síntese das serpentinas de nanotubo de carbono	31
3.1.2 Mecanismo “macarrão caindo”	37
3.2 Espectroscopia Raman confocal: detalhes experimentais	40
3.2.1 Nanomanipulação	43
3.3 Técnicas complementares	45
3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM - <i>Scanning Electron Mi-</i> <i>croscopy</i>)	46
3.3.2 Microscopia de força atômica (AFM - <i>Atomic Force Microscopy</i>) . .	47
3.3.3 Microscopia de força elétrica (EFM - <i>Electric Force Microscopy</i>) . .	48

3.3.4	Cálculos de primeiros princípios - (DFT - <i>Density Functional Theory</i>)	51
4	O gráfico de Kataura para nanotubos de carbono de parede única em substrato de quartzo	55
5	Estudo da modulação das propriedades eletrônicas ao longo dos nanotubos de carbono através da interação entre o tubo e o substrato	60
5.1	Introdução	60
5.2	O efeito	61
5.3	Cálculos <i>ab initio</i>	65
5.4	Estudo em outros SWNTs	68
5.5	Medidas de EFM	69
5.6	Correlação entre Raman e EFM para outros casos	72
5.7	Conclusão	73
6	Modificando a interação entre o nanotubo de carbono de parede única e o substrato	76
6.1	Introdução	76
6.2	Nanomanipulação de SWNT	77
6.3	Conclusão	84
7	Conclusões e perspectivas	86

Resumo

Os nanotubos de carbono parede única (SWNTs) são estruturas quasi-unidimensional que podem ser descritos como uma folha de grafeno enrolada na forma de um cilindro. Devido à sua relação de aspecto entre volume e superfície, SWNTs são fortemente afetados por mudanças ambientais. O contato com o substrato modifica as propriedades do nanotubo de carbono, e tais interações estão sendo estudadas tanto como um problema ou uma solução para o desenvolvimento da nanotecnologia baseada em nanotubo. Pesquisadores têm estudado a interação de SWNT com diferentes substratos, e o substrato de quartzo foi identificado como um substrato promissor para o crescimento de SWNTs com estruturas complexas. Recentemente, combinando superfície e crescimento direcionado foi possível realizar a formação controlada de serpentinas de nanotubos de carbono de parede única na superfície de quartzo cristalino. Neste trabalho investigamos as propriedades dessas serpentinas de SWNTs através de medidas de espalhamento Raman, para obter informação sobre a interação de nanotubos de carbono com o substrato de quartzo. O efeito de interação entre o nanotubo e o substrato pode ser modulado e medido ao longo do mesmo nanotubo, como apresentaremos neste trabalho. Primeiramente estudamos os espectros do modo de respiração radial (RBM) das serpentinas de SWNT e mostramos que o substrato cristalino afeta fortemente tanto a frequência do RBM quanto as energias de ressonância, quando comparados com outras amostras. Com isso, apresentaremos o gráfico de Kataura para nanotubos de carbono em tais substratos. Continuando nosso estudo do sistema SWNT-substrato, observamos que o espectro Raman de serpentinas de SWNT depende da morfologia entre o tubo e o substrato, e encontramos três casos. Em alguns casos, esse sistema apresenta um mistura de comportamento metálico e semicondutor, dependente da orientação entre o nanotubo e o substrato. Microscopia de força elétrica e cálculos *ab initio* mostraram que as propriedades ao longo de um único SWNT são moduladas através de interação entre o SWNT e o substrato, corroborando nossos resultados de espectroscopia Raman. Os principais efeitos físicos que precisam ser revelados e estudados nesse sistema tubo-substrato são deformação mecânica e transferência de carga, e como esses efeitos variam quando mudamos a orientação entre o nanotubo e as ranhuras da superfície de quartzo. A deformação mecânica não depende apenas da interação entre o SWNT e o substrato, mas também da dinâmica do processo

de formação da serpentina, a qual envolve uma competição entre a interação tubo-superfície e as forças de arraste relacionadas ao fluxo de gás. Outro ponto abordado neste trabalho foi o estudo de SWNTs sob perturbações externas. Utilizando um sistema que combina espectroscopia Raman confocal e nanomanipulação por uma sonda de microscopia de força atômica, mostramos que a frequência da banda G não apresenta grande variação no ponto onde o tubo foi arrastado, no entanto, essa variação aumenta a partir do ponto de arraste e, após alguns microns, ela volta abruptamente ao mesmo valor de antes do nanotubo ser nanomanipulado. Esse resultado mostra que alguma imperfeição no substrato segurou fortemente esse tubo nessa região, criando um ponto fixo que impede a propagação da variação da frequência. Observamos também que quando arrastamos o tubo em um ponto específico, mudamos a interação entre o SWNT e o substrato, mas o tubo se move apenas no ponto onde ele foi arrastado, confirmando assim a forte interação eletrônica entre os SWNTs e o substrato de quartzo.

Abstract

Single wall carbon nanotubes (SWNTs) are quasi-onedimensional structures consisting of a rolled up graphene nanoribbon. Due to their unusually large surface-to-volume ratio, SWNTs are strongly affected by the environment. Contact with a supporting substrate modifies their properties, and such interactions have been broadly studied as either a drawback or a solution for developing nanotube-based nanotechnologies. Researchers have for example studied the interaction of SWNTs with different substrates, and quartz becoming identified as a promising substrate for the growth of SWNTs with complex structures. Recently, combined surface- and flow-directed growth enables the controlled formation of SWNT serpentines on top of crystalline quartz. In this work we study the properties of these single wall carbon nanotubes serpentines using Raman spectroscopy. In these serpentines, we have observed the Raman spectra to obtain information about nanotube-quartz substrate interaction. The tube substrate interaction can be tuned and measured along the same physical nanotube, as reported here. First, we have studied the radial breathing mode (RBM) Raman spectra of single-wall carbon nanotube serpentines. The crystalline substrate strongly affects the RBM frequency and resonance energies as compared to other types of samples. Thus, we will present the Kataura plot for carbon nanotubes on the substrate. In the next step about our study of the substrate-SWNT system, we observed that the Raman spectrum depends on the tube-substrate morphology, and in some cases, it shows that the same SWNT-on-quartz system exhibits a mixture of semiconductor and metal behavior, depending on the orientation between the tube and the substrate. We also address the problem using electric force microscopy and ab initio calculations, both showing that the electronic properties along a single SWNT are being modulated via tube-substrate interaction, and corroborate our results from Raman spectroscopy. The main physical effects that have to be revealed and studied in this tube-substrate system are strain and charge transfer and how these effects vary when changing the orientation between the nanotube and the quartz surface steps. Strain depends not only on the tube-substrate interaction but also on the dynamics of the serpentine formation process, which involves a competition between the tube- surface interaction and the gas-flow-related drag forces. We also study, in this work, SWNTs under external perturbations. We employed a system that combines confocal Raman spectroscopy and nanoma-

nipulation by atomic force microscopy probe. The G band frequency does not show significant change at the point where the tube was dragged. However, the G band frequency change increases from the drag point and, after a few microns, it abruptly returns to the same value as before the nanotube has been nanomanipulated. This result shows the presence of imperfections in the substrate heldind strongly the tube, creating a fixed point that prevents the spread of frequency variation. The strong substrate-nanotube interaction allows the manipulation of the morphology of single wall carbon nanotube serpentine at the specific location. This confirms the strong electronic interaction between the carbon nanotubes and the quartz substrate.

Capítulo 1

Introdução

Os nanotubos de carbono têm se mostrado um dos materiais mais estudados e parcialmente responsáveis pela evolução da nanotecnologia. Os nanotubos de carbono foram observados em 1991 [1] na forma de nanotubos de paredes múltiplas (*Multi – wall nanotubes* - MWNT). Posteriormente, em 1993, foi feita a observação experimental dos nanotubos de parede única (*Single – wall carbon nanotubes* - SWNT) [2]. Os nanotubos de carbono de parede única são sistemas quasi-unidimensionais que podem ser descritos como uma folha de grafeno enrolada [2]. Suas propriedades eletrônicas e ópticas são promissoras para uma série de aplicações tecnológicas. No entanto, tem sido observado que o contato com um substrato pode alterar significativamente suas características de transporte elétrico e emissão óptica e, portanto, afetar o desempenho de dispositivos optoeletrônicos baseados em nanotubos de carbono [3, 4].

A espectroscopia Raman demonstrou ser uma técnica muito eficiente na determinação do acoplamento elétron-fônon de nanotubos, bem como no estudo da interação dos nanotubos com o ambiente [5–7]. Apesar das dificuldades experimentais na realização de espectroscopia de excitação em tubo único e, também, a supressão de emissão quando o nanotubo de carbono está em contato com o substrato, mudanças nas propriedades Raman de cada nanotubo de carbono devido ao substrato têm sido observadas [8].

Devido a uma rara relação de aspecto superfície-volume, SWNTs são fortemente afetados pelo ambiente [9]. O contato com um substrato modifica o material e essas interações têm sido largamente estudadas como um problema ou uma solução para o desenvolvimento de nanotecnologias baseadas em nanotubos [10–27]. Pesquisadores têm estudado a interação de SWNTs com substratos de silício [10, 12, 14, 17–20, 23] como um possível caminho para a integração entre SWNTs e microeletrônica baseada em silício, uma revolução que poderá acelerar a tecnologia baseada em silício. Cálculos *ab initio*

para SWNTs de diâmetro pequeno adsorvido na superfície de Si não passivadas prevêm estruturas estáveis através da formação de ligações Si-C covalentes [12, 17–19]. Prevê-se que tais ligações devem mudar as propriedades eletrônicas do nanotubo, as mudanças sendo sensíveis à orientação, diâmetro e estrutura eletrônica do tubo [18]. Outros substratos também têm sido estudados [15, 21, 24–26], com o quartzo sendo identificado como um substrato promissor para o crescimento epitaxial de estruturas complexas de SWNT [21, 24–26].

Diferentes tipos de espectroscopia [13, 23] e microscopia [10, 20, 22] mostram um tubo achatado ao longo da interação com o substrato, com mudanças nas propriedades vibracionais que deveriam estar relacionadas a modificações significativas nas propriedades de transporte e mecânica. O aspecto chave que tem faltado até agora para entender a interação tubo-substrato é a possibilidade de modular tais interações. No entanto, com o desenvolvimento do crescimento epitaxial de nanotubo combinado com forças externas, que podem gerar complexos modelos de nanotubos de carbono [21, 24–26], essa possibilidade pode ser atacada. O efeito de interação nanotubo-substrato pode ser modulado e medido ao longo do mesmo nanotubo, como apresentaremos neste trabalho.

Este trabalho dedica-se ao estudo da interação de nanotubos de carbono com substrato utilizando a espectroscopia Raman confocal e técnicas complementares, como microscopia (SEM - *scanning electron microscopy*, AFM - *atomic force microscopy*, EFM - *electric force microscopy*) e cálculos *ab initio* (DFT - *density functional theory*).

O capítulo 2 será um capítulo onde abordaremos os fundamentos teóricos que serão importantes no entendimento dos nossos resultados experimentais. Nesse capítulo será feita uma breve revisão bibliográfica sobre os nanotubos de carbono; a interação entre nanotubos de carbono e o substrato, com uma revisão bibliográfica de alguns trabalhos importantes sobre este assunto; abordaremos brevemente a técnica de espalhamento Raman; e também, a teoria do espalhamento Raman em nanotubos de carbono.

No capítulo 3 apresentaremos as amostras de nanotubos de carbono utilizadas neste trabalho e as técnicas utilizadas para estudá-las. Apresentaremos os detalhes experimentais do crescimento das amostras e da espectroscopia Raman confocal, que foi a principal técnica utilizada, e rapidamente, apresentaremos também as técnicas complementares (SEM, AFM, EFM e cálculos) que utilizamos para estudar nossas amostras. Os capítulos 4, 5 e 6 são dedicados à apresentação dos resultados obtidos neste trabalho.

No capítulo 4 apresentaremos o gráfico de Kataura para nanotubos de carbono em substrato. Determinaremos experimentalmente a energia de transição óptica e a frequência do modo de respiração radial (RBM) de nanotubos de carbono depositados

em substrato de quartzo cristalino, para orientar a atribuição do índice (n, m) dessas amostras. Os resultados são obtidos através de medidas dos espectros Raman na região entre $150\text{-}350\text{ cm}^{-1}$. Mostraremos ainda como o ambiente em que a amostra se encontra influencia as energias de transições ópticas.

No capítulo 5 apresentaremos os resultados da interação dos nanotubos de carbono de parede única com o substrato de quartzo cristalino. Nesse capítulo utilizaremos a espectroscopia Raman e microscopia de força elétrica para mostrar que diferentes segmentos do mesmo nanotubo de carbono na superfície de quartzo cristalino podem comportar-se como semicondutor ou metal, dependendo da orientação entre o tubo e o substrato. Mostraremos também, comportamentos metálico e semicondutor no mesmo segmento do tubo. Esse último resultado é explicado por cálculos *ab initio* como sendo a formação de um tubo híbrido metálico e semicondutor. Essa realização experimental fornece idéias sobre o crescimento epitaxial combinado com forças externas e pode ajudar no desenvolvimento proposto de eletrônica molecular através do controle de interações de nanomaterial com substrato.

No capítulo 6 mostraremos os efeitos da nanomanipulação de nanotubos de parede única utilizando uma ponta de ouro. Estudaremos como o modo de estiramento tangencial, chamado de banda G, (entre $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) de nanotubos de carbono se comporta quando deslocamos o tubo da sua posição de crescimento.

Finalmente, no capítulo 7 apresentamos as conclusões gerais dessa tese.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

As propriedades elétrica e mecânica dos nanotubos de carbono de parede única (SWNTs) fazem deles um dos candidatos mais promissores para a próxima geração da nanoeletrônica [25, 28–30]. Este capítulo apresenta uma visão geral das propriedades dos nanotubos de carbono de parede única; a interação entre os nanotubos e o substrato; uma breve introdução sobre os aspectos teóricos relacionados ao espalhamento Raman e como a espectroscopia Raman pode ser usada como uma técnica poderosa para caracterizar os nanotubos de carbono.

2.1 Nanotubos de carbono

Um nanotubo de carbono de parede única pode ser descrito como uma folha de grafeno enrolada na forma de um cilindro, com um átomo de espessura, diâmetro da ordem de nanômetros, fechado nas extremidades por hemisférios de fulerenos e com comprimento da ordem de alguns micrômetros [28, 29]. Cada SWNT pode ser associado a um único vetor que nos dá a direção em que a folha de grafeno é enrolada para formar o tubo, como mostrado na Figura 2.1. Esse vetor é chamado vetor quiral, \mathbf{C}_h , e é definido como:

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (2.1)$$

onde \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores unitários usados para descrever a célula unitária do grafeno e n e m são números inteiros.

A Figura 2.1 mostra que o \mathbf{C}_h é obtido pela combinação linear de n vezes \mathbf{a}_1 e m vezes \mathbf{a}_2 . O ângulo que o \mathbf{C}_h faz com relação ao vetor unitário \mathbf{a}_1 (veja a Figura 2.1) define o chamado ângulo quiral (θ) e pode variar de $\theta=0^\circ$ (SWNTs zigzag) a $\theta = 30^\circ$ (SWNTs armchair). Os nanotubos podem ser classificados em três tipos que se diferenciam pela

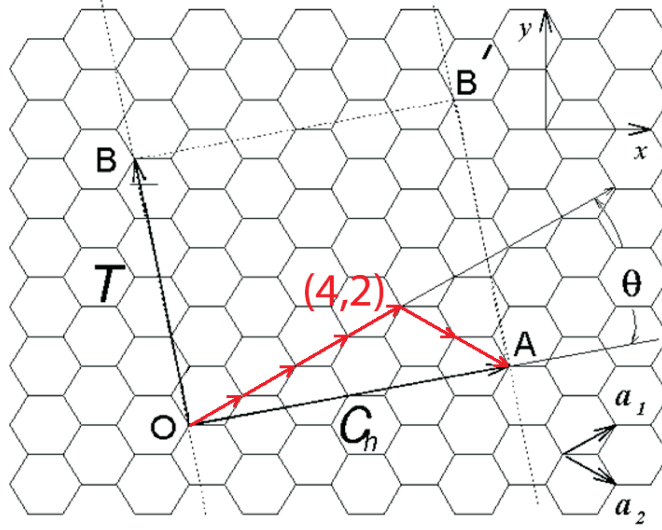


Figura 2.1: O retângulo pontilhado representa a célula unitária de um nanotubo de carbono (4,2). São necessário dois vetores para descrever esta célula e, portanto, a estrutura do nanotubo: o vetor quiral \mathbf{C}_h e o vetor de translação \mathbf{T} . Ambos vetores são descritos em termos de \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 que são os vetores unitários usados para descrever a célula unitária do grafeno [28].

direção na qual a folha de grafeno é enrolada para formar o nanotubo, ou seja, pelos índices (n, m) . No caso de $n = m \neq 0$, o nanotubo é chamado armchair; quando $m = 0$ e $n \neq 0$, o nanotubo é denominado zigzag. No caso geral, quando $n \neq m \neq 0$, o nanotubo é chamado *quiral*, e o valor de θ se encontra no intervalo $0^\circ < \theta < 30^\circ$.

Cada SWNT tem seu próprio par de parâmetros: seu diâmetro d_t e o ângulo quiral θ . O diâmetro do nanotubo pode ser obtido a partir do módulo do vetor quiral por:

$$d_t = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} = \frac{a_{c-c}\sqrt{3}}{\pi}(m^2 + n^2 + mn)^{1/2}, \quad (2.2)$$

onde a_{c-c} é a distância entre dois átomos de carbono mais próximos no grafeno ($a_{c-c} = 1,42 \text{ \AA}$). E o ângulo quiral pode ser obtido por:

$$\tan \theta = \frac{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{C}_h|}{|\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{C}_h|} = \frac{\sqrt{3}m}{m + 2n} \Rightarrow \theta = \tan^{-1}[\sqrt{3}m/(m + 2n)]. \quad (2.3)$$

Os índices (n, m) ou os dois parâmetros (d_t, θ) determinam um SWNT específico e, portanto, suas propriedades eletrônicas e vibracionais [5, 28, 29]. Além do vetor quiral, o vetor de translação também é importante para descrever a célula unitária do nanotubo de carbono (veja Figura 2.1). Esse vetor é paralelo ao eixo do nanotubo e perpendicular ao

vetor quiral, unindo o átomo de origem até o primeiro átomo cristalograficamente idêntico a ele, e pode ser definido em termos de \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 como:

$$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2). \quad (2.4)$$

Usando o fato de que \mathbf{C}_h e \mathbf{T} são perpendiculares entre si, e que t_1 e t_2 não possuem divisores comuns, exceto a unidade, podemos obter expressões para t_1 e t_2 em termos de n e m dadas por:

$$t_1 = \frac{(2n + m)}{d_R} \quad \text{e} \quad t_2 = \frac{-(2n + m)}{d_R}, \quad (2.5)$$

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

A célula unitária do SWNT é definida como a área delimitada pelos vetores \mathbf{T} e \mathbf{C}_h . O número de hexágonos na célula unitária do nanotubo é obtido dividindo-se a área da célula unitária do nanotubo pela área de um hexágono, e é dado por:

$$N = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + mn)}{d_R}. \quad (2.6)$$

A célula unitária do nanotubo deve ter portanto $2N$ átomos de carbono, já que o grafeno possui dois átomos por célula unitária.

A rede recíproca unidimensional de um nanotubo de carbono pode ser mapeada na rede recíproca bidimensional do grafeno. Os vetores base da rede recíproca são obtidos da relação:

$$\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{K}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (2.7)$$

onde \mathbf{R}_i e \mathbf{K}_j são os vetores base da rede direta (\mathbf{C}_h e \mathbf{T}) e recíproca (\mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2) dos nanotubos, respectivamente. Os vetores \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 podem então ser escritos como:

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\mathbf{b}_1 + t_2\mathbf{b}_2) \quad \text{e} \quad \mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2). \quad (2.8)$$

onde \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 são os vetores base da rede recíproca do grafeno. A Figura 2.2 mostra a rede recíproca de um nanotubo (4,2), cuja célula unitária está representada na Figura 2.1. Os módulos de \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 são obtidos através da relação $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 = \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 = 2\pi$, ou seja:

$$|\mathbf{K}_1| = \frac{2\pi}{|\mathbf{C}_h|} = \frac{2}{d_t} \quad \text{e} \quad |\mathbf{K}_2| = \frac{2\pi}{|\mathbf{T}|}. \quad (2.9)$$

Devido às condições de contorno periódicas que devem ser impostas nas funções de onda de elétrons e fônons quando a folha de grafeno é enrolada para formar o nanotubo,

vetores de onda ao longo da direção circunferencial \mathbf{K}_1 se tornam quantizados. Os valores permitidos de \mathbf{k} na primeira zona de Brillouin do nanotubo são, portanto, representados por linhas discretas, como mostra a Figura 2.2. Essas linhas são chamadas de linhas de corte, e a separação entre elas é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo. É importante ressaltar que vetores de onda na direção de \mathbf{K}_2 assumem valores contínuos apenas no caso em que o comprimento do tubo é muito maior que seu diâmetro. No caso de nanotubos de comprimento finito, vetores de onda nessa direção também se tornam quantizados [5].

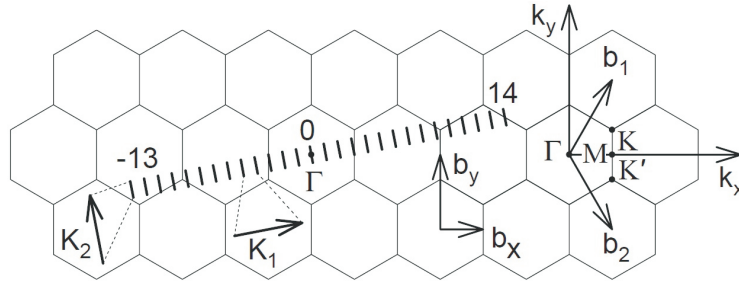


Figura 2.2: Rede recíproca de um nanotubo de carbono (4, 2), cuja célula unitária está mostrada na Figura 2.1. Os vetores de onda permitidos formam um conjunto discreto de linhas, as chamadas linhas de corte [5].

2.1.1 Estrutura eletrônica

A estrutura eletrônica de um nanotubo de carbono pode ser obtida, em primeira aproximação, do grafeno. A estrutura eletrônica do grafeno pode ser descrita, em primeira aproximação, pelo modelo de *tight binding* considerando interações apenas entre os primeiros vizinhos dos dois átomos da sua célula unitária [28]. O problema consiste em resolver a equação,

$$E_j(\mathbf{k}) = \frac{\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle}{\langle \psi_j | \psi_j \rangle}, \quad (2.10)$$

onde ψ_j são funções de Bloch dadas por:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j c_j(\mathbf{k}) \varphi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}), \quad (2.11)$$

onde $\varphi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r})$ é dado por:

$$\varphi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}(l)} \phi_j(\mathbf{R}(l) - \mathbf{r}). \quad (2.12)$$

M é o número de células unitárias no sistema, $\mathbf{R}(l)$ é o vetor posição na l -ésima célula unitária e ϕ_j é o j -ésimo orbital atômico do átomo. Daqui resulta que a dispersão eletrônica do grafeno é dada por:

$$E_{g2D}(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\mathbf{k})}{1 \pm s\omega(\mathbf{k})}, \quad (2.13)$$

onde a função $\omega(\mathbf{k})$ é dada por:

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{|\mathbf{f}(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}\mathbf{k}_x \mathbf{a}}{2} \cos \frac{\mathbf{k}_y \mathbf{a}}{2} + 4 \cos^2 \frac{\mathbf{k}_y \mathbf{a}}{2}}. \quad (2.14)$$

O resultado da Equação 2.13 é mostrado na Figura 2.3.

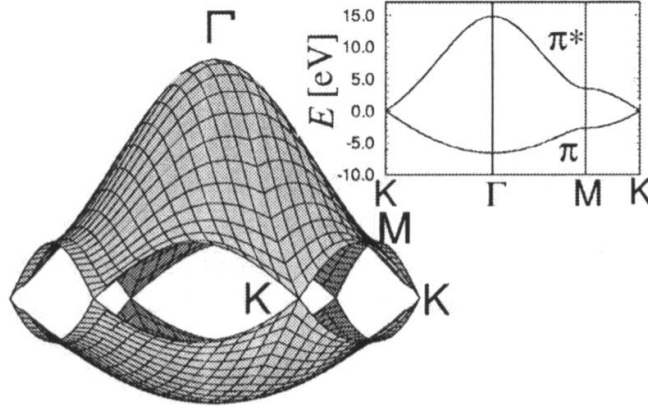


Figura 2.3: Relação de dispersão de energia para os elétrons π e π^* do grafeno calculada em toda a região da primeira zona de Brillouin. Em detalhe temos a dispersão ao longo das linhas de alta simetria [28].

No entanto, no caso dos nanotubos, temos que considerar o confinamento quântico dos estados eletrônicos unidimensionais [5]. A dispersão de elétrons para o nanotubo pode ser obtida aplicando as linhas de corte que formam a zona de Brillouin do nanotubo na estrutura eletrônica do grafeno, e levando cada corte à primeira zona de Brillouin, como mostrado na Figura 2.4(a). Então, podemos escrever a dispersão de elétrons (estrutura

de bandas) para o nanotubo como,

$$E_{\mu}(\mathbf{k}) = E_{g2D} \left[k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right], \quad (2.15)$$

onde $\mu=0, 1, \dots, N-1$ e $-\pi/|\mathbf{T}| < k < \pi/|\mathbf{T}|$. A dispersão uni-dimensional de elétrons assim obtida para um nanotubo (4, 2) é mostrada na Figura 2.4(b) [5].

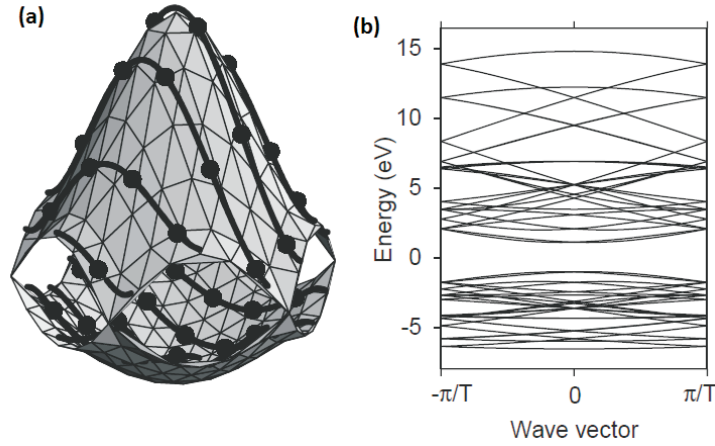


Figura 2.4: (a) Relações de dispersão de energia para o grafeno em toda a região da primeira zona de Brillouin. As linhas que cortam a figura representam as linhas de corte que definem a zona de Brillouin do nanotubo (4, 2) transladadas para dentro da primeira zona de Brillouin do grafeno. Os pontos indicam valores de k onde a união de linhas de corte ocorre. (b) Dispersão de energia para um nanotubo (4, 2) obtida aplicando-se as linhas de corte na dispersão de elétrons do grafeno [5].

A zona de Brillouin do nanotubo é formada por linhas discretas que representam os vetores de onda permitidos, Figura 2.2. Quando um desses vetores de onda passa pelo vértice de um hexágono, ou seja, pelo ponto \mathbf{K} da rede recíproca do grafeno, o nanotubo é metálico, uma vez que as bandas de valência e de condução do grafeno se tocam nesse ponto. Caso contrário, ou seja, quando não há linhas de corte passando pelo ponto \mathbf{K} , o nanotubo é semicondutor [5, 29]. A condição para ter um SWNT metálico é que $[(2n + m) \bmod 3] = 0$. Para os nanotubos semicondutores, definimos duas classes diferentes $S1$ e $S2$ para $[(2n + m) \bmod 3] = 1$ ou 2 , respectivamente.

As energias de transição óptica (E_{ii}) podem ser calculadas, de forma aproximada, pela expressão

$$E_{ii}(d_t) \approx 2a_C - c\gamma_0 \frac{p}{d_t}, \quad (2.16)$$

onde $p = 1, 2, 3, 4, \dots$ para $E_{11}^S, E_{22}^S, E_{11}^M, E_{33}^S, \dots$. O efeito de distorção trigonal [5, 28] faz com que E_{ii} também dependa do ângulo quiral (θ) e pode ser descrita por $\beta_p \cos 3\theta/d_t$. Sendo assim, podemos escrever a Equação 2.16 como:

$$E_{ii}(d_t, \theta) \approx 2a_{C-C}\gamma_0 \frac{p}{d_t} + \frac{\beta_p \cos 3\theta}{d_t^2}. \quad (2.17)$$

O modelo *tight binding* de primeiros vizinhos é suficiente para descrever a maioria das propriedades de nanotubos de carbono de diâmetro grande ($d_t > 1.2$ nm). Para nanotubos de diâmetro pequeno ($d_t < 1,2$ nm) esse modelo não descreve com precisão os resultados experimentais [31, 32]. Para se chegar a um resultado teórico mais próximo do experimental, o modelo *tight binding* foi estendido para além da aproximação de primeiros vizinhos, e considerados efeitos da curvatura da folha de grafeno, que levam à re-hibridização de elétrons σ e π [33, 34]. Em analogia ao que é feito para o grafeno, dois átomos de carbono (célula unitária do grafeno) juntamente com o uso de duas operações de simetria (eixo parafuso), são usados para mapear todo o nanotubo [33]. Então, adaptando esta simetria ao modelo *tight binding* de primeiros vizinhos, e considerando tantos vizinhos quanto possível, encontramos a dispersão eletrônica para cada SWNT. Em seguida, a energia é otimizada permitindo que os ângulos entre os átomos possam variar. Além do mais, a medida que o diâmetro dos tubos vai diminuindo, a otimização estrutural se mostrou cada vez mais necessária [33, 34]. Além disso, o modelo *tight binding* estendido é capaz de prever o *mini-gap* de SWNT metálico, que aparece devido a efeitos de curvatura [34].

O modelo *tight binding* resolve a equação de Schrödinger para elétrons não interagentes. Entretanto, interações elétron-elétron ou elétron-buraco podem modificar as propriedades eletrônicas dos materiais, isto é, o *tight binding* estendido não considera a formação de éxcitons. Uma forma de explicar as contribuições de muitos corpos, elétron-elétron e elétron-buraco é considerá-las em cálculos de primeiros princípios com GW e Bethe-Salpeter [29, 35, 36].

No entanto, em nanotubos de carbono, a repulsão elétron-elétron e a atração elétron-buraco (também conhecidos como interação de muitos corpos) são importantes para uma descrição quantitativa da estrutura dos nanotubos. Efeitos de muitos corpos que levam a um desvio positivo na energia de transição devido a interações elétron-elétron, e a um desvio negativo devido à formação de éxcitons [37, 38] devem também ser considerados na correção.

2.1.2 Dispersão de fônons

Fônons são quanta de energia que caracterizam os modos normais de vibração que afetam fortemente vários processos em sistemas na matéria condensada, incluindo propriedades térmicas, mecânicas e de transporte [5]. O conhecimento da relação de dispersão de fônons é fundamental no estudo das propriedades vibracionais dos sólidos cristalinos. Assim como no caso da estrutura eletrônica, as relações de dispersão de fônons em nanotubos de carbono também podem ser obtidas, em primeira aproximação, a partir das relações de dispersão de fônons para o grafeno. Estas relações são calculadas resolvendo-se as equações de movimento para os deslocamentos $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ do átomo e considerando os dois átomos na célula unitária. Na aproximação harmônica, a equação de movimento é escrita como:

$$M_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \sum_j K^{ij} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (i = 1, \dots, N), \quad (2.18)$$

onde M_i é a massa do átomo i e K^{ij} representa um elemento do tensor de constantes de força entre os átomos i e j . O somatório é calculado sobre os n vizinhos mais próximos do átomo i [5].

O grafeno tem dois átomos na sua célula unitária, o diagrama de dispersão apresenta seis ramos de dispersão de fônons (Fig. 2.5(a)). Os três ramos de dispersão que têm frequências nulas no ponto Γ da zona de Brillouin (oTA, iTA e LA) são os ramos de fônons acústicos e os outros três (oTO, iTO e LO) correspondem aos ramos de fônons ópticos. Como os nanotubos de carbono podem ser considerados como uma folha de grafeno enrolada na forma de um cilindro, em primeira aproximação, sua dispersão pode ser obtida através do processo de dobramento de zonas, Figura 2.5(c). Então, a relação de dispersão de fônons para os nanotubos é obtida da relação de dispersão de fônons do grafeno a partir da seguinte expressão:

$$\omega_{1D}^{m\mu}(k) = \omega_{2D}^m \left(k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right), \quad (2.19)$$

onde ω_{2D}^m denota a relação de dispersão de fônons para o grafeno, k é o vetor de onda unidimensional, $|\mathbf{K}_2|$ é a magnitude do vetor \mathbf{K}_2 e, novamente, $\mu=0, 1, \dots, N-1$ e $-\pi/|\mathbf{T}| < k < \pi/|\mathbf{T}|$. O índice $m = 1, 2, \dots, 6$ representa cada ramo do fônon do grafeno [28].

A Figura 2.5 mostra as dispersões de fônons e a densidade de estados de fônons para o grafeno e para o nanotubo (10, 10). A grande quantidade de picos na densidade de fônons do tubo (10, 10) reflete os muitos ramos de fônons e a natureza unidimensional dos

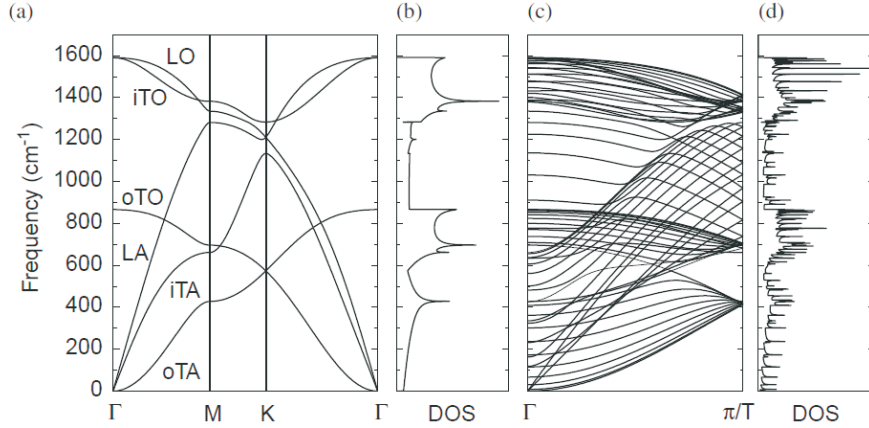


Figura 2.5: (a) Diagrama de dispersão de fônons para o grafeno. (b) Densidade de estados de fônons para o grafeno. (c) Diagrama de dispersão de fônons para um nanotubo armchair com $(n, m) = (10, 10)$ com 72 ramos distintos. (d) Densidade de estados de fônons para o nanotubo $(10, 10)$ [5].

nanotubos surgindo do confinamento quântico dos estados de fônons nas singularidades de van Hove.

O método de dobramento de zonas no diagrama de dispersão do grafeno é aplicável a quase todos os fônons dos nanotubos. Porém esse método nem sempre fornece um resultado correto, principalmente para fônons de baixa frequência. Por exemplo, o ramo óptico relacionado às vibrações fora do plano vai a $\omega \rightarrow 0$ para $q \rightarrow 0$ no grafeno. No nanotubo, esse modo dá origem ao modo de respiração radial cuja frequência em $q = 0$ (ponto Γ) é finita e diferente de zero, obedecendo a relação $\omega_{RBM} \propto d_t^{-1}$, onde d_t é o diâmetro do tubo. Então, para se chegar ao diagrama de dispersão correto, deve-se encontrar o tensor de constantes de força para os nanotubos e resolver as equações de movimento [28, 29].

Como já foi dito, as relações de dispersão são diferentes para cada tipo de nanotubo. É mostrado, como exemplo, na Figura 2.5(c) o diagrama de dispersão obtido para o nanotubo armchair $(10, 10)$. Esse nanotubo possui 40 átomos na célula unitária ($N = 20$) e, portanto, 120 graus de liberdade [5].

2.2 Interação entre nanotubos de carbono e o substrato a base de silício

O grande desafio para utilizar nanotubos de carbono como nanodispositivos é a formação de arranjos organizados em uma orientação específica sobre substratos tecno-

logicamente importantes. Recentes avanços foram alcançados controlando a forma e a organização de nanotubos em superfícies (Figura 2.6) [21, 24–26, 39, 40]. Tal manipulação oferece a possibilidade de projetar e construir uma grande variedade de dispositivos nanoeletrônicos. As propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono considerando a interação com substratos sólidos nos quais são depositados ainda é uma questão em aberto. Na verdade, trabalhos recentes têm mostrado que uma forte interação entre nanotubos de carbono e o substrato pode originar importantes mudanças nas propriedades dos nanotubos. Uma breve revisão de alguns trabalhos será apresentada nessa seção.

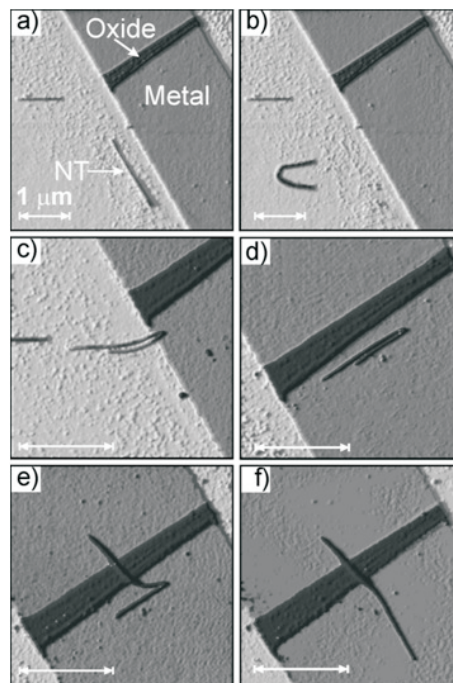


Figura 2.6: Manipulação de um nanotubo de carbono no substrato [39].

A interação de van der Waals entre nanotubos de carbono e o substrato pode resultar em deformações, axial e radial, de nanotubos adsorvidos destruindo a forma idealizada de tubos livres (Figura 2.7) [11]. Isto tem implicações importantes nas propriedades de transporte eletrônico de nanotubos adsorvidos [10, 11]. As energias de adesão, determinadas experimentalmente, de nanotubos na superfície de silício podem ser atribuídas às interações de van der Waals ou outro efeito. O achatamento dos nanotubos aumenta a área de contato entre o nanotubo e o substrato e também a energia de ligação quando

comparados a nanotubos sem deformação [10]. Devido à relação linear entre a área de contato de tubos deformados e a força de cisalhamento, é possível observar a configuração de tubos sob tensão, como as observadas com microscopia de força atômica [40, 41]. As deformações elásticas e as tensões resultantes quando os nanotubos interagem com a superfície do substrato são, provavelmente, responsáveis pelas irregularidades nas propriedades de transporte eletrônico de nanotubos adsorvidos [10, 42].

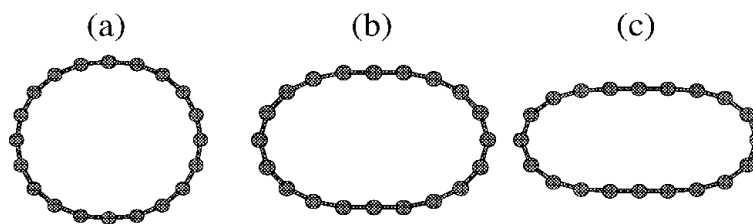


Figura 2.7: Nanotubos de carbono com diferentes graus de deformação [11].

O nanotubo de carbono fica mais fortemente aderido ao substrato quando os átomos de H entre o tubo e o substrato são removidos [20], e portanto, dificultando que ele seja perturbado, por exemplo, por uma ponta de microscopia. Um outro trabalho [23] mostra que a interação entre nanotubos de carbono e a superfície pode ocorrer por ligações $Si-C$ que podem ser identificadas por espectroscopia Raman (Figura 2.8). Estruturas estáveis são caracterizadas por quatro ligações covalentes $Si-C$ e por energias de ligação por unidade de comprimento do nanotubo grandes ($0,38-0,39eV$) [19].

Cálculos de primeiros princípios investigam o processo de adsorção de nanotubos de carbono metálicos na superfície do substrato de silício. A estrutura eletrônica do nanotubo adsorvido mostra uma intensificação do seu caráter metálico devido a formação de ligações com a superfície, induzindo a criação de canal eletrônico ao longo do contato entre o nanotubo e o substrato. Esses resultados sugerem a possibilidade de usar nanotubos de carbono como materiais de contato e de ligação para uma nova tecnologia nanoeletrônica baseada em silício [12]. Cálculos de primeiros princípios também mostram mudanças nas propriedades de um nanotubo *armchair* adsorvido no substrato de silício hidrogenado. Para uma superfície de silício completamente hidrogenada o nanotubo quase não altera seu caráter metálico. Removendo quase metade dos átomos de H do sítio de adsorção, observa-se um aumento na metalicidade do sistema ao longo do nanotubo de carbono. No entanto, quando todos os átomos de H são removidos, o sistema torna-se semicondutor.

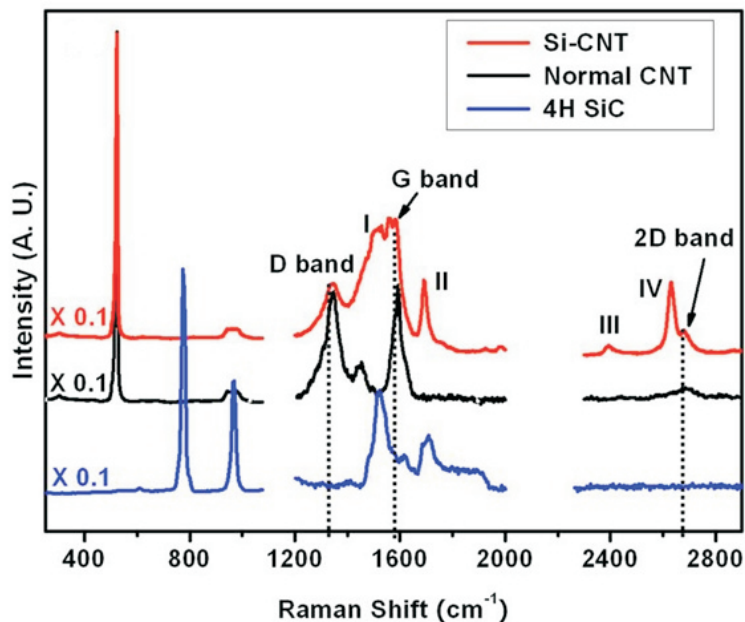


Figura 2.8: Comparação entre três espectros: Si e nanotubo de carbono; apenas nanotubo de carbono; e carbeto de silício. Podemos observar no espectro em vermelho que a interação entre nanotubos de carbono e a superfície pode ocorrer por ligações $Si - C$ [23].

Ou seja, um nanotubo metálico adsorvido torna-se semiconductor ou permanece metálico dependendo do sítio de adsorção [17, 18]. Esta propriedade sugere a possibilidade de construir junções metal-semiconductor com nanotubos *armchair* mudando a concentração de H no contato com o substrato onde o nanotubo é depositado (Figura 2.9) [17]. As propriedades eletrônicas dos tubos adsorvidos também são sensíveis aos sítios de adsorção do nanotubo de carbono. O tubo é semiconductor quando o nanotubo adsorvido está perpendicular ao dímero de Si , e metálico quando o nanotubo está paralelo ao dímero (Figura 2.10) [19].

A interação de nanotubos de carbono com outros substratos também têm sido estudada [15, 21, 24–26], e sendo o quartzo identificado como um substrato promissor para o crescimento de estruturas complexas de SWNT [21, 24–26]. A obtenção de estruturas complexas de SWNT está associada à orientação do nanotubo no substrato de quartzo [26]. Cálculos de primeiros princípios também são usados para estudar os mecanismos de ligação dos nanotubos de carbono *zigzag* em substrato de $InAs$. Os nanotubos ligam-se preferencialmente aos átomos de In da superfície, mantendo a sua integridade estrutural e eletrônica (Figura 2.11) [15]. Nanotubos em superfícies não interagentes não alteram o nível de Fermi, que é o caso de nanotubos metálicos em superfícies polares e de nano-

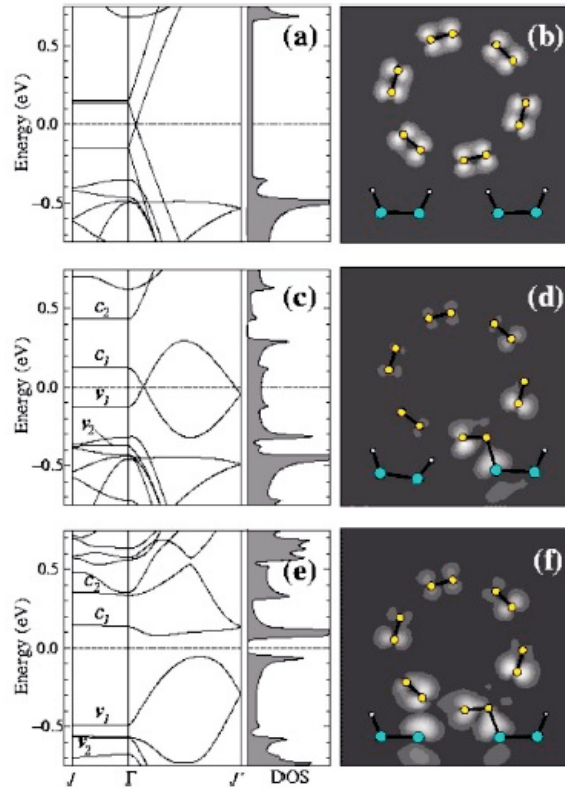


Figura 2.9: Estruturas eletrônicas mais densidade de estados e densidade de carga para nanotubos de carbono em substrato com diferentes concentrações de H na região de contato [17].

tubos semicondutores em superfícies apolares. Por outro lado, a estrutura de banda de um nanotubo semicondutor pode ser significativamente alterada pelo potencial de uma superfície polar. O efeito da interação entre o nanotubo e o substrato pode ser mapeado através de medidas ao longo do mesmo nanotubo de carbono. As diferentes interações levam a fortes diferenças nas intensidades do espalhamento Raman medidos em segmentos do mesmo nanotubo que estão suspensos e em contato com o substrato (Figura 2.12) [27]. O alargamento e aparecimento de bandas Raman estão associados a quebra de simetria devido a presença do substrato de quartzo [27]. Esses resultados podem ser importantes para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos híbridos formados usando nanotubos de carbono e semicondutores convencionais [15].

Alguns trabalhos mostram que o substrato é um dos responsáveis pela geometria do nanotubo de carbono [21, 24–26, 43]. Um novo tipo de estruturas de nanotubos notavelmente mais complexas foram crescidas sobre substrato de quartzo. Essas estruturas são chamadas de serpentinhas, que são nanotubos de carbono de parede única crescidos sobre

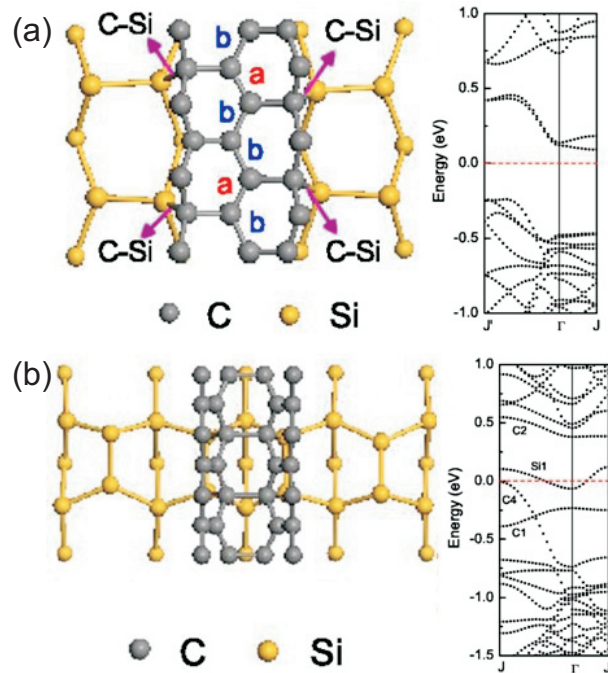


Figura 2.10: Estruturas atômicas otimizadas e estruturas de bandas para nanotubos de carbono (a) perpendicular ao dímero e (b) paralelo ao dímero [19].

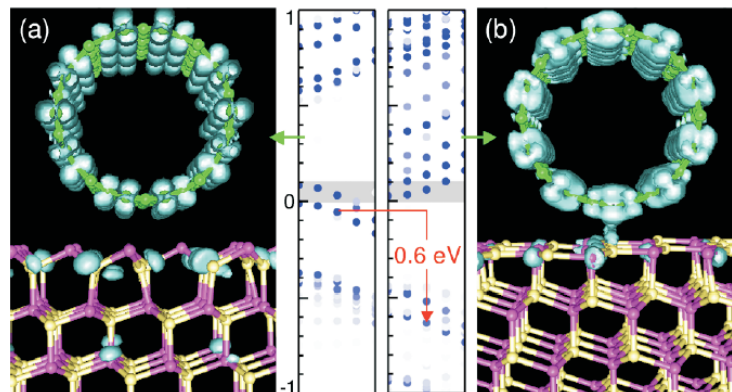


Figura 2.11: A interação entre o nanotubo de carbono e o substrato depende da direção da superfície na qual o tubo foi depositado [15].

quartzo vicinal. Cada serpentina consiste de uma série de segmentos retos, paralelos, regularmente espaçados e conectados por segmentos no formato de U . A formação destas estruturas, que foram determinadas tanto pela superfície quanto pelo fluxo de gás, não pode ser explicada pelo mecanismo de crescimento *wake-growth* [16, 44], onde a partícula catalisadora desliza ao longo das nano facetas do substrato deixando o substrato no seu caminho. O mecanismo aceito atualmente é o chamado de “macarrão caindo” (*falling*

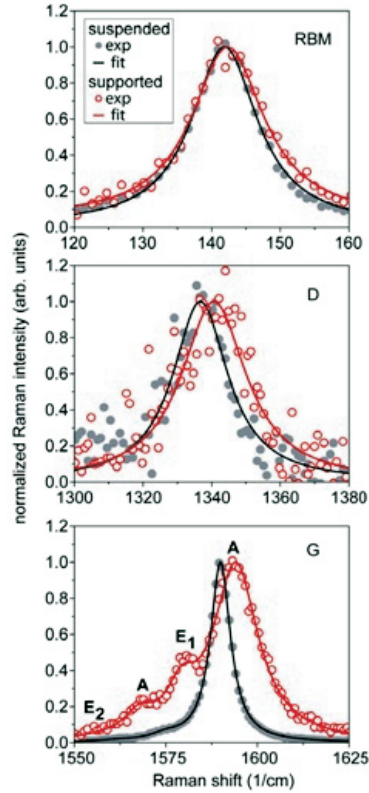


Figura 2.12: Espectros Raman do modo de respiração radial (RBM), banda D e banda G do mesmo nanotubo de carbono semiconductor em segmentos suspensos e em contato com o substrato [27].

spaghetti) proposto por Joselevich e colaboradores [21] e que será explicado detalhadamente no próximo capítulo. Acredita-se que esse crescimento seja realizado em duas etapas, onde primeiro o nanotubo cresce em pé e em seguida ocorre a adesão entre o nanotubo e o substrato na forma oscilatória ao longo dos degraus da superfície. As serpentinas são usadas para estudar as propriedades de transporte elétrico de nanotubos, mostrando que a condutância aumenta linearmente com o número de segmentos de nanotubos. As medidas de transporte elétrico em segmentos paralelos dos tubos da serpentina mostram a utilidade desses tubos para aplicações em dispositivos elétricos [24]. A resistência elétrica das serpentinas de SWNTs aumenta com o número de curvas. Os segmentos dos SWNTs com raio de curvatura pequeno tem resistência, por unidade de comprimento do nanotubo, maior do que nanotubos com raio de curvatura maior. Uma possível explicação é a formação de heterojunções semiconductor-semiconductor ou metal-semiconductor [25].

2.3 Espectroscopia Raman

O efeito Raman descreve o fenômeno de espalhamento inelástico da luz quando a radiação eletromagnética interage com os modos normais de vibração de um material. Do ponto de vista clássico, o espalhamento Raman pode ser descrito através da dependência do vetor momento de dipolo elétrico \mathbf{P} induzido no material pelo vetor campo elétrico \mathbf{E} da radiação incidente devido a um modo de vibração Q :

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}, \quad (2.20)$$

onde α é a polarizabilidade eletrônica que, em geral, depende da coordenada generalizada Q de um determinado modo normal de vibração. Portanto, a polarizabilidade α pode ser desenvolvida em série de Taylor em função da coordenada Q , ou seja:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \dots, \quad (2.21)$$

onde a derivada é tomada com relação a posição de equilíbrio. Sendo ω_q a frequência do modo de vibração e ω_0 a frequência da luz incidente, podemos escrever \mathbf{E} e Q como:

$$Q = Q_0 \cos \omega_q t \quad \text{e} \quad \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega_0 t. \quad (2.22)$$

Considerando apenas oscilações pequenas podemos reescrever \mathbf{P} como:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos \omega_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \mathbf{E}_0 \cos \omega_0 t \cos \omega_q t. \quad (2.23)$$

Lembrando da relação trigonométrica $2 \cos(a) \cos(b) = \cos(a+b) + \cos(a-b)$, temos:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \mathbf{E}_0 [\cos(\omega_0 - \omega_q)t + \cos(\omega_0 + \omega_q)t]. \quad (2.24)$$

O primeiro termo da Equação 2.24 corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico). As componentes com frequências $\omega + \omega_0$ (anti-Stokes) e $\omega - \omega_0$ (Stokes) são espalhamento Raman. Observe que o espalhamento Raman ocorrerá somente se:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \neq 0, \quad (2.25)$$

ou seja, deve haver variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada Q em torno da posição de equilíbrio. O espectro Raman é então formado de bandas cujas distâncias a banda de espalhamento elástico correspondem às frequências dos modos normais de vibração do material.

Do ponto de vista quântico, o efeito Raman pode ser descrito em três etapas: (1) o fóton incide no material criando um par elétron-buraco, (2) o elétron (ou buraco) é espalhado por um fônon próximo do ponto Γ ($k = 0$) da zona de Brillouin e (3) o elétron se recombina com o buraco, emitindo assim o fóton espalhado (Figura 2.13). Se ocorrer a emissão de um fônon durante o processo Raman então o processo é *Stokes*, mas se ocorrer a aniquilação de um fônon o processo é *anti - Stokes* [5].

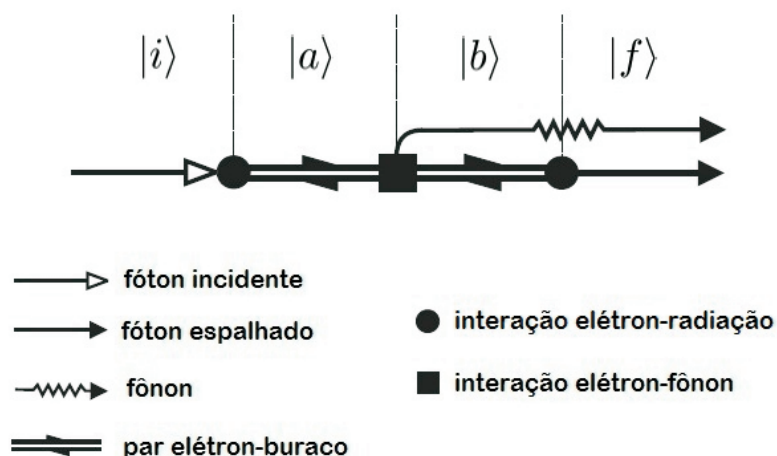


Figura 2.13: Diagrama representando o espalhamento Raman de primeira ordem.

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

$$|i\rangle = |n_i, 0, n, \psi_0\rangle \quad (2.26)$$

$$|a\rangle = |n_i - 1, 0, n, \psi_a\rangle \quad (2.27)$$

$$|b\rangle = |n_i - 1, 0, n \pm 1, \psi_b\rangle \quad (2.28)$$

$$|f\rangle = |n_i - 1, 1, n \pm 1, \psi_0\rangle, \quad (2.29)$$

onde cada ket apresenta informação sobre o número de fótons incidente, o número de fótons espalhados, o número de fônons e o estado eletrônico, respectivamente separados por vírgulas. O sinal + corresponde ao processo Stokes e o sinal - corresponde ao processo anti-Stokes.

As energias associadas a esses estados são:

$$E_i = n_i \hbar \omega_i + n \hbar \omega_{\text{ph}} + \varepsilon^{(v)}(k_0) \quad (2.30)$$

$$E_a = (n_i - 1) \hbar \omega_i + n \hbar \omega_{\text{ph}} + \varepsilon_a^{(c)}(k_0) \quad (2.31)$$

$$E_b = (n_i - 1)\hbar\omega_i + (n \pm 1)\hbar\omega_{\text{ph}} + \varepsilon_b^{(c)}(k_0) \quad (2.32)$$

$$E_f = (n_i - 1)\hbar\omega_i + \hbar\omega_s + (n \pm 1)\hbar\omega_{\text{ph}} + \varepsilon^{(v)}(k_0) \quad (2.33)$$

onde $\hbar\omega_{\text{ph}}$ é a energia do fônon, $\hbar\omega_i$ é a energia do fóton incidente, $\hbar\omega_s$ é a energia do fóton espalhado, $\varepsilon^{(v)}(k_0)$ é a energia do elétron na banda de valência e $\varepsilon_{a,b}^{(c)}(k_0)$ é a energia do elétron na banda de condução. O sinal positivo no termo que descreve a energia do fônon (veja Eqs. 2.32 e 2.33) representa um aumento na energia do estado devido à criação de um fônon (processo Stoke). O sinal negativo representa uma diminuição na energia devido à aniquilação de um fônon (processo anti-Stokes).

Através dos vetores acima descritos, podemos calcular, através de teoria de perturbação de terceira ordem, a intensidade Raman em função da intensidade da luz incidente I [45]:

$$I(E_i) \propto \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{es}^{abs} | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{es}^{ems} | i \rangle}{(E_i - E_a - i\Gamma)(E_i - E_b - i\Gamma)} \right|^2, \quad (2.34)$$

onde o somatório é tomado sobre todos os estados excitados $|a\rangle$ e $|b\rangle$. Os termos no numerador H_{er}^{abs} , H_{er}^{ems} e H_{ep} são, respectivamente, os Hamiltonianos para a absorção (interação elétron-radiação), a emissão (interação elétron-radiação) e a interação elétron-fônon, e Γ é o termo de amortecimento que está relacionado ao tempo de vida do estado intermediário. A partir do desenvolvimento da Equação 2.34 podemos 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.

2.4 Espectroscopia Raman em nanotubos

Espectroscopia Raman tem se tornado uma das ferramentas mais valiosas para estudar as propriedades eletrônicas e vibracionais de nanotubos de carbono, bem como o acoplamento de nanotubos de carbono com seu ambiente local [5–7, 29]. Em nanotubos de carbono os processos Raman podem ser de primeira ordem (RBM e banda G) ou de segunda ordem (bandas D e G'), esses processos acontecem quando, respectivamente, um ou dois espalhamentos internos são envolvidos. Na Figura 2.14 podemos observar um espectro Raman típico de nanotubo de carbono. A frequência do RBM é observada entre 50 e 500 cm^{-1} , o modo induzido por defeitos (banda D) é observado entre 1300 e 1400

cm^{-1} (está associado à respiração do anel hexagonal), a banda G é observada entre 1500 e 1600 cm^{-1} e a banda G' é observada em torno de 2700 cm^{-1} .

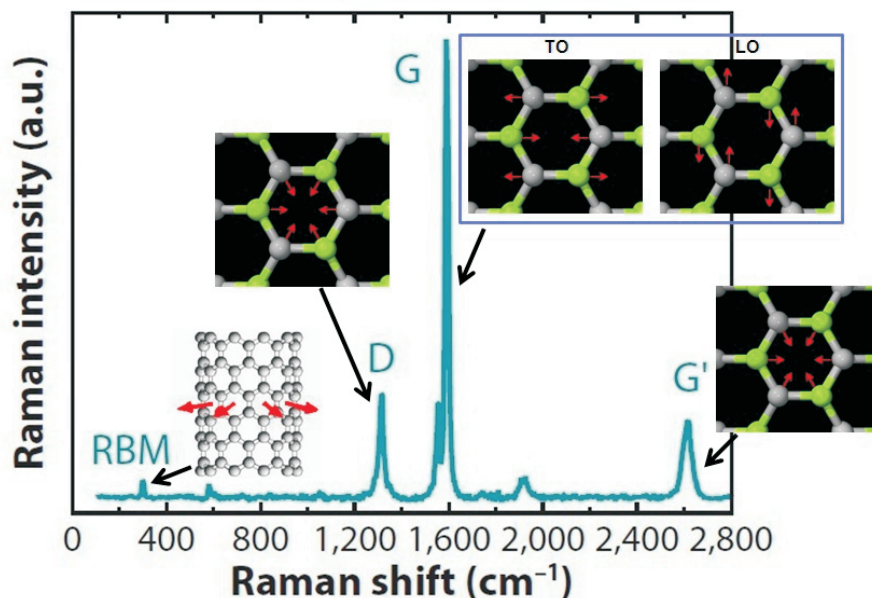


Figura 2.14: Espectro Raman de nanotubos de carbono de parede única [46].

2.4.1 Modo de respiração radial

O modo de respiração radial (RBM - *radial breathing mode*) nos fornece uma assinatura espectroscópica de nanotubos de carbono [29]. A frequência esperada para o RBM está entre 50 e 500 cm^{-1} e está associada às vibrações dos átomos de carbono em uma direção radial em relação ao eixo do nanotubo. A observação do RBM no espectro Raman fornece uma evidência direta de que a amostra contém SWNTs. A relação entre a frequência e o diâmetro do nanotubo de carbono pode ser dada por [47]:

$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{227}{d_t} \sqrt{1 + C_e \cdot d_t^2}, \quad (2.35)$$

onde d_t é o diâmetro do nanotubo e C_e é uma constante relacionada a fatores de ambiente, tais como atmosfera, tipos diferentes de surfactantes em soluções de nanotubos ou interação entre o nanotubo e o substrato. Através do espectro Raman podemos obter informação sobre $E_{ii}^{S,M}$ e ω_{RBM} . O par $(E_{ii}^{S,M}$ e ω_{RBM}) é único para cada SWNT e com a ajuda do gráfico de Kataura [48] é possível identificar cada índice (n, m) que identifica um

nanotubo de carbono. O gráfico de Kataura consiste num mapa da energia de transição E_{ii} em função do diâmetro do nanotubo (d_t), que está ligado ao ω_{RBM} pela relação dada na Equação 2.35. Cada ponto no gráfico de Kataura corresponde a uma transição específica de um nanotubo distinto (veja Fig. 2.15). Usando a dependência de $d_t(n, m)$ dada pela Equação 2.2 e a energia de ressonância obtida pela energia do laser é possível atribuir o (n, m) a um SWNT.

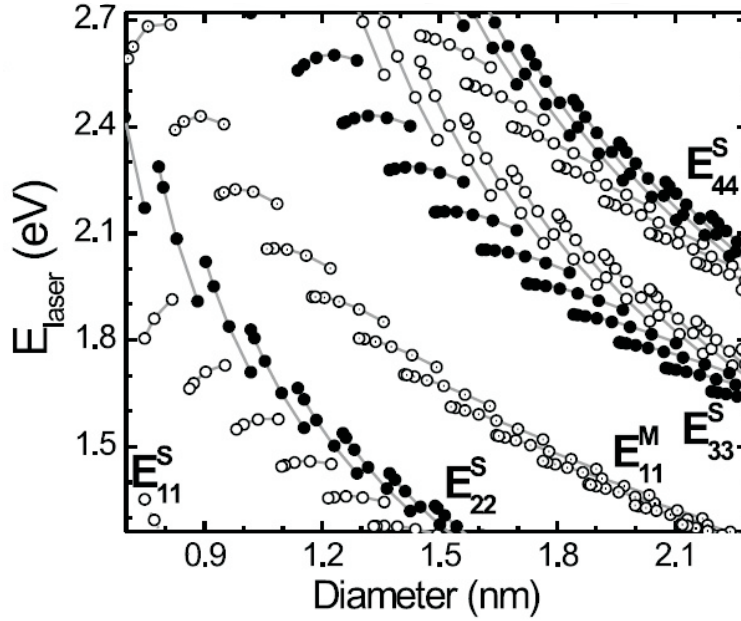


Figura 2.15: Gráfico de Kataura mostrando E_{ii} como função de d_t . Cada círculo corresponde a uma transição específica E_{ii} de um SWNT distinto. Círculos com pontos mostram nanotubos metálicos enquanto círculos fechados e abertos são nanotubos semicondutores [49].

Medidas dos espectros Raman dos modos de respiração radial com diferentes energias de laser incidente fornecem um bom método para caracterizar a distribuição de diâmetros (n, m) de uma amostra contendo diferentes tipos de nanotubos. A intensidade medida depende do comprimento do nanotubo e da posição exata do laser sobre o tubo. Se a amostra tem nanotubos de carbono isolados com diâmetro pequeno, a atribuição do índice (n, m) é direta. Nesse caso, os espectros do RBM têm frequências bem definidas [49, 50]. No entanto, uma atribuição única do índice (n, m) para SWNTs com diâmetro grande não pode ser obtida. Aumentando d_t (diminuindo ω_{RBM}), o número de SWNTs ressonantes dentro da janela de ressonância aumenta, dificultando atribuir um

único (n, m) ao SWNT [51].

A identificação do (n, m) de um único nanotubo de carbono de parede única pode ser significativamente afetada por mudanças ambientais. Para garantir a precisão da identificação da quiralidade é importante saber como as mudanças ambientais podem alterar os valores de E_{ii} ou ω_{RBM} . Existem diferentes resultados quando o SWNT está suspenso ou quando está interagindo com o substrato [8, 52]. Uma classe de SWNTs, chamada “super-growth”, tem sua relação entre ω_{RBM} e d_t dada pela Equação 2.35 com $C_e=0$ [47]. Esses SWNTs seguem uma simples relação linear entre ω_{RBM} e $1/d_t$, em concordância com as propriedades elásticas do grafite [53], e com efeitos de mudanças ambientais [47, 50]. Essas mudanças no ambiente fazem com que as frequências do modo de respiração radial aumentem [31, 49, 50, 54–60]. Isto acontece porque as paredes dos SWNTs interagem com o ambiente em torno dela através de forças de van der Waals [47, 50].

2.4.2 Banda G

Os modos tangenciais, ou banda G, em nanotubos de carbono estão diretamente relacionados à banda G em grafite, que é identificada com o movimento atômico no plano da folha de grafeno, e é observado em torno de 1590 cm^{-1} (veja Fig. 2.14). Esse modo, presente no grafite, se desdobra em seis bandas nos nanotubos devido a quebra de simetria relacionada à curvatura da folha de grafeno para formar o nanotubo e ao confinamento unidimensional [5, 61–65]. Em nanotubos esses modos correspondem à vibrações dos átomos de carbono na direção tangencial (modo longitudinal óptico (LO) e transversal óptico (TO)) [62, 66–69], veja Figura 2.16. Geralmente, a banda G é dividida em duas componentes, uma de maior e outra de menor frequência, chamadas componentes G^+ e G^- [62, 64, 65, 70], respectivamente (Figura 2.16). A banda G dos nanotubos poderia, a princípio, ser ajustada por até 6 Lorentzianas, como é observado para os nanotubos semicondutores. No entanto, no caso de nanotubos metálicos, a componente de menor frequência é alargada e assimétrica, não sendo possível seu ajuste por uma função Lorentziana. Nesse caso, essa componente é ajustada por uma função do tipo Breit-Wigner-Fano (BWF) [66, 67, 71, 72]. Estudos mostram que as propriedades da forma de linha BWF para SWNTs metálicos estão associadas ao acoplamento elétron-fônon perto do nível de Fermi [73–76]. Por causa da interação elétron-fônon, a frequência da banda G tem um deslocamento negativo, a chamada anomalia de Kohn [77–80]. Neste caso, a característica TO (G^+) e LO (G^-) para os modos em SWNTs metálicos é oposta

a característica TO (G^-) e LO (G^+) em SWNTs semicondutores [76, 78]. Esse efeito demonstra a importância da interação elétron-fônon para modos ópticos de alta energia em nanotubos [29].

A forma de linha e a frequência da banda G em SWNTs são fortemente afetados pela presença do substrato. Os principais efeitos físicos que temos para serem estudados e revelados nesse sistema nanotubo-substrato são deformação mecânica e transferência de carga. Devido à presença de forte acoplamento elétron-fônon em nanotubos de carbono, combinado com o fato de que a luz não tem carga e nem massa, a espectroscopia Raman é a ferramenta ideal para analisar a interação tubo-substrato sem perturbar o sistema [5]. Análise da frequência do modo de estiramento tangencial e da forma de linha (chamada de banda G, entre $1500-1600\text{ cm}^{-1}$) [5] pode ser usada para medir deformação [81–84] e dopagem [85, 86], e para distinguir entre tubos metálicos e semicondutores [5, 66, 72] por causa da presença de uma anomalia de Kohn na dispersão de fônon de SWNTs metálico [76, 78, 80]. Deslocamentos de frequência do modo de segunda ordem (banda G' , entre $2600-2700\text{ cm}^{-1}$) também podem ser usados para diferenciar entre dopagem de impurezas doadoras (n) e aceitadoras (p) [86].

Anomalia de Kohn

Devido a um forte acoplamento elétron-fônon, Piscanec *et al.* [68] demonstraram que ocorre um comportamento anômalo na dispersão de fônons do grafeno, que é chamado anomalia de Kohn. Essa anomalia acontece para determinados fônons com vetores de onda que conectam dois pontos da superfície de Fermi, em que acontece uma mudança abrupta da blindagem eletrônica nas vibrações dos átomos. Isso resulta em uma diminuição na frequência dos fônons. Para o grafeno, a anomalia de Kohn ocorre no ramo longitudinal óptico (LO) no ponto Γ e no ramo TO no ponto \mathbf{K} . No caso dos nanotubos de carbono, devido à sua baixa dimensionalidade, a anomalia de Kohn é ainda mais pronunciada no caso de nanotubos de carbono metálicos [68, 80, 87, 88]. A anomalia de Kohn pode ser modulada em SWNTs metálicos utilizando dopagem eletroquímica [77]. Sasaki *et al.* mostraram que experimentos de dopagem eletroquímica utilizam a variação do espectro Raman da banda G para identificar a quiralidade do nanotubo (veja Figura 2.17) [78]. Essa figura mostra dois picos da banda G com intensidade forte. A banda de frequência mais alta não depende muito da tensão de porta, e a banda de frequência mais baixa mostra um deslocamento da frequência com um alargamento perto do ponto de Dirac. A existência de uma banda com intensidade constante como função da energia de Fermi

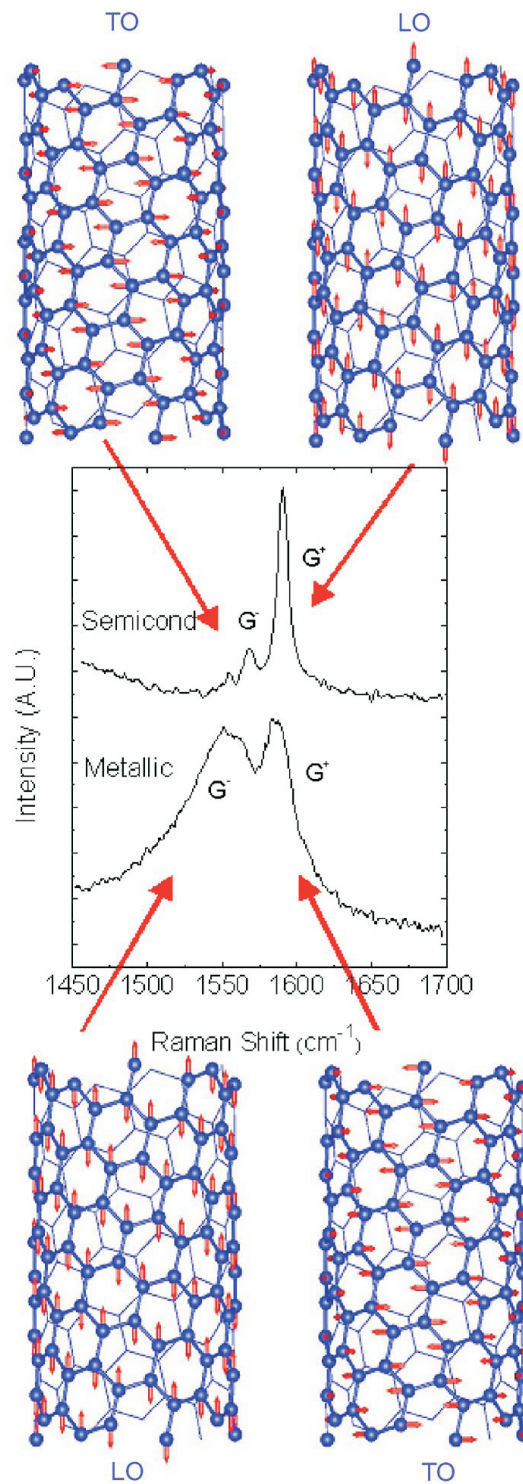


Figura 2.16: Vibrações atômicas ao longo das direções tangenciais (longitudinal e circunferencial) de um nanotubo de carbono, que dão origem aos dois picos da banda G. No centro, bandas Raman G^- e G^+ para SWNTs semicondutor e metálico [80].

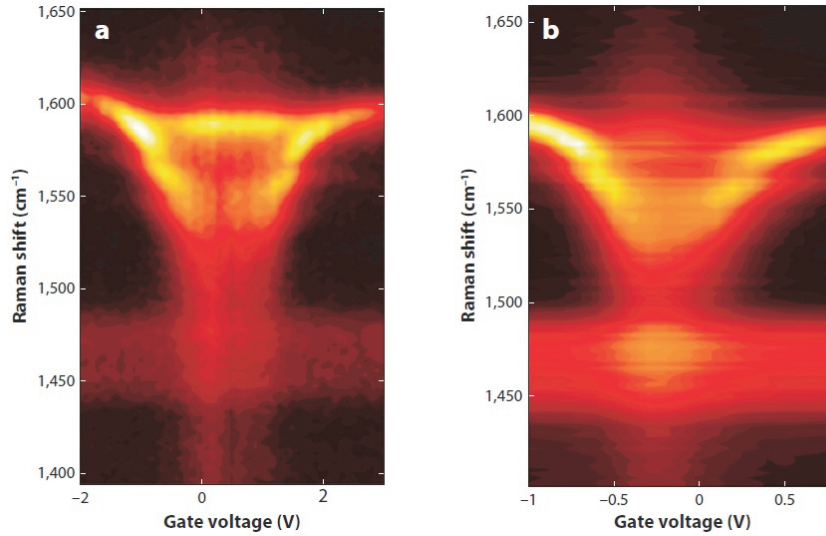


Figura 2.17: Resultado experimental da intensidade Raman da banda G como função da tensão de porta aplicada para dois SWNTs metálicos (a) e (b), mostrando a variação no comportamento devido à diferença de quiralidade. A cor amarela representa a forte intensidade de uma banda [46, 89].

para um SWNT metálico indica que o acoplamento elétron-fônon é fraco para o modo TO. Além disso, o nanotubo mostrado na Figura 2.17 deve ter um ângulo quiral próximo ao de um SWNT *armchair* ($\theta = 30^\circ$), mostrando um forte acoplamento elétron-fônon perto do ponto **K** [78].

Considerações sobre deformação mecânica

A capacidade de medir as propriedades de nanotubos de carbono de parede única sob perturbações externas, tais como deformação, é essencial para entender sua propriedade física e seu potencial para aplicações em dispositivos. Os SWNTs semicondutores sob deformação de 1,65% apresentam um deslocamento negativo nas frequências da banda G de aproximadamente 40 cm^{-1} [81]. Os espectros Raman mostram que a deformação se distribui ao longo do comprimento do nanotubo, apesar da interação de van der Waals, que tende a manter os nanotubos na mesma posição no substrato. Se um SWNT quebra, os modos Raman retomam suas posições originais demonstrando a elasticidade dessas deformações do tubo [81].

Os espectros Raman de SWNTs ultralongos, sob torção e deformação uniaxial aplicados pela manipulação de microscopia de força atômica, mostram que o modo de respiração radial e a banda G respondem diferentemente a esses dois tipos de deformação.

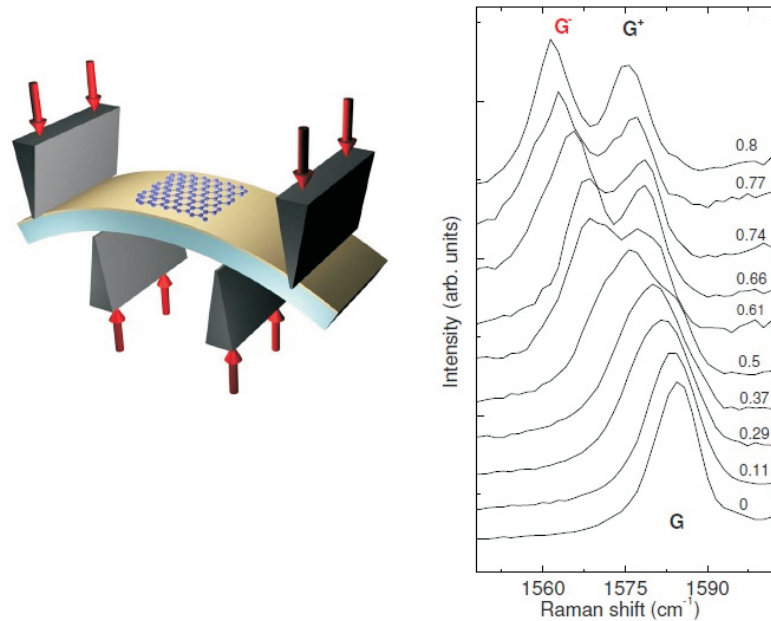


Figura 2.18: Frequência da banda G como função da deformação uniaxial. Observe que a banda G se divide em duas sub-bandas G^+ e G^- . A deformação varia de 0 a 0,8%, como indicado no lado direito dos espectros [84].

Sob deformação de torção, a frequência do RBM tem um deslocamento positivo e a banda G, em alguns casos, se divide em várias sub-bandas, provavelmente devido a quebra de simetria induzida pela torção [82]. A banda G^+ , sob deformação de torção, apresenta deslocamento negativo, enquanto que os outros modos da banda G apresenta um pequeno deslocamento positivo [82]. Sob deformação uniaxial, as frequências do RBM e da banda G^+ de um SWNT não têm uma resposta perceptível, enquanto os outros modos da banda G têm um deslocamento negativo [82, 83].

Para o grafeno observa-se que a banda G se divide em duas componentes e, também, apresenta um deslocamento negativo [84]. Essa divisão da banda G em duas sub-bandas, G^+ e G^- (veja Figura 2.18), é análoga a observada em nanotubos de carbono devido ao efeito de curvatura. Esse deslocamento negativo da banda G aumenta com a deformação e a separação das bandas também aumenta [84].

Considerações sobre dopagem

Para elevados níveis de dopagem existem distorções estruturais, então dopagens tipo p e n devem causar deslocamentos positivo e negativo, respectivamente nas frequências dos fônons de SWNTs. Essas dopagens p e n são observadas para a banda G de SWNTs

dopados com diferentes átomos, que comportam como doadores ou aceitadores [70]. O dopante interage com a parede do nanotubo perturbando o nível de Fermi do nanotubo através de transferência de carga. Como os elétrons e os fônons estão fortemente ligados, essas perturbações afetam os modos Raman dos nanotubos de carbono [90]. Por exemplo, para dopagem com **K**, **Rb** e **Br₂**, a banda G se desloca para frequências menores com inserção de elétrons (**K**, **Rb**) e para frequências maiores com inserção de buracos (**Br₂**) nos nanotubos [91].

2.4.3 Banda G'

O modo mais intenso de segunda ordem no espectro Raman de SWNTs é a chamada banda G'. A frequência da banda G' depende da energia de excitação do laser (comportamento dispersivo), e aparece em entre 2600 e 2700 cm⁻¹ [5, 92]. Além disso, deslocamentos de frequência do modo de segunda ordem dominante de SWNT também podem ser usados para diferenciar entre dopagem tipo *p* (aceitador) e *n* (doador) [86]. A Figura 2.19 mostra a banda G' para SWNTs não dopados e dopados tipos *p* e *n*, e as setas indicam as bandas G'_D de SWNTs dopados. As dopagens p/n vêm dos átomos substitucionais boro/nitrogênio [93, 94], os vizinhos mais próximos do carbono na tabela periódica. Os SWNTs dopados com **B** (aceitadores) apresentam a banda G'_D à direita (inserção de buracos) de G'_P (banda G' de nanotubos não dopados). Os SWNTs dopados com **N** (doadores) apresentam a banda G'_D à esquerda (inserção de elétrons) de G'_P [86].

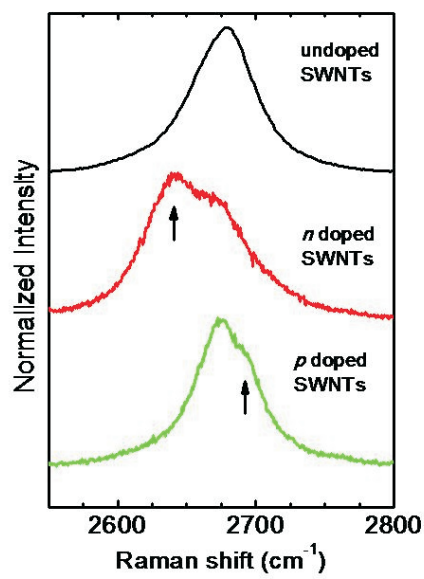


Figura 2.19: Bandas G' de SWNTs não dopados e dopados tipo *n* e *p* medidos com $E_{laser}=2,41$ eV. As setas mostram as bandas provenientes de regiões dopadas em SWNTs [86].

Capítulo 3

Métodos

Neste capítulo apresentaremos as amostras de serpentinas de nanotubos de carbono de parede única (SWNTs) que utilizamos neste trabalho e as técnicas utilizadas para estudá-las. Apresentaremos os detalhes experimentais da espectroscopia Raman confocal, que foi a principal técnica utilizada, e rapidamente, apresentaremos também as técnicas complementares (SEM - *scanning electron microscopy*, AFM - *atomic force microscopy*, EFM - *electric force microscopy*) e cálculos *ab initio* (DFT - *density functional theory*) que utilizamos para estudar nossas amostras.

3.1 Descrição das amostras

As amostras de nanotubo de carbono de parede única estudadas neste trabalho são serpentinas de SWNTs, e foram obtidas usando o processo de deposição química na fase vapor (CVD) em colaboração com o grupo do Prof. Ernesto Joselevich do “Weizmann Institute of Science”, durante a minha visita a Israel. Uma vantagem do método CVD sobre outros métodos para crescer SWNTs é que ele permite um controle maior sobre a morfologia e estrutura dos nanotubos produzidos. Com o método de CVD podemos produzir nanotubos individuais e bem separados, seja suportados em substratos planos ou suspensos por pilares [95–97]. Esses nanotubos podem ser usados diretamente para fabricar dispositivos eletrônicos de nanoescala.

3.1.1 Síntese das serpentinas de nanotubo de carbono

O processo de CVD para síntese de nanotubo de carbono funciona basicamente via a decomposição de compostos de carbono (metano, etileno, acetileno, etc.), como agentes

precursores de carbono, e catalisados por nanopartículas metálicas, que também servem como sítios de nucleação para iniciar o crescimento de nanotubos de carbono. Para a síntese dos nanotubos de carbono utilizados neste trabalho foi utilizado um sistema de CVD comercial. Tal sistema, mostrado nas fotos da Figura 3.1 (b) e (c), consiste de um tubo de quartzo posicionado dentro de um forno tubular com controle automatizado da temperatura e do fluxo de gases dentro do reator (tubo de quartzo), como ilustrado esquematicamente na Figura 3.1 (a). Três linhas de gás independentes estão disponíveis, e os gases utilizados são argônio, etileno e hidrogênio. Este sistema é bastante versátil, simples e eficiente, permitindo a produção de amostras de ótima qualidade e com alta reprodutibilidade.

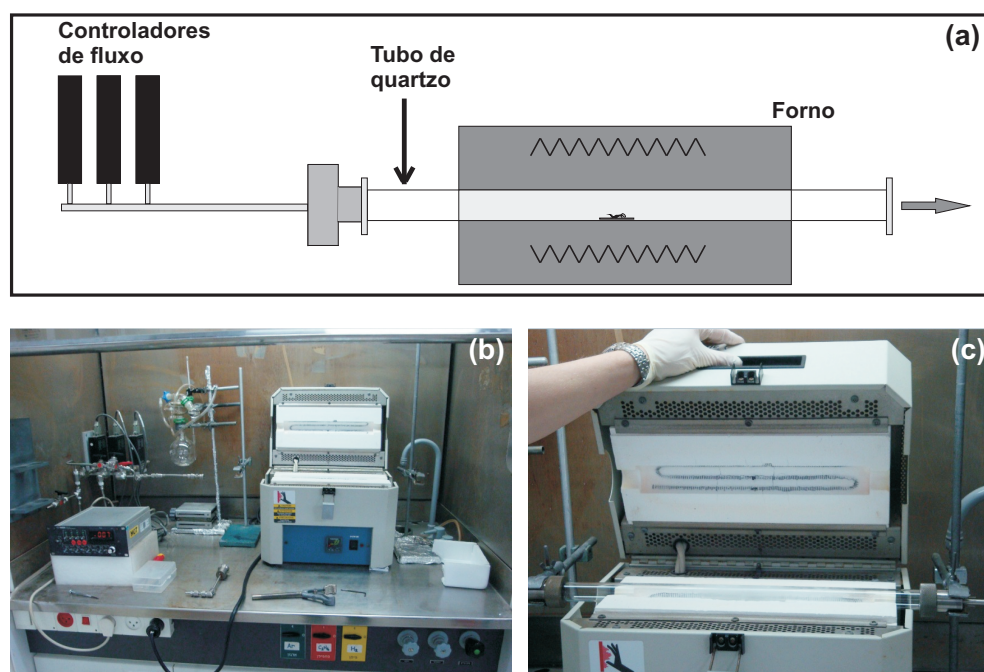


Figura 3.1: (a) Desenho esquemático do sistema de crescimento de nanotubos de carbono por CVD. (b) e (c) Fotos do sistema utilizado.

A síntese dos nanotubos de carbono foi realizada por deposição química a vapor em substratos de quartzo vicinal (vicinal significa que o quartzo foi polido com ângulos pequenos com relação ao plano de clivagem, para que o substrato exiba degraus atômicos, como será descrito mais adiante). Os nanotubos de carbono foram crescido do lado polido do substrato de quartzo (Sawyer Research Products, Inc.). Esses substratos

$\alpha - SiO_2(1\bar{1}01)$ vicinal foram cortados em Y girado em volta do eixo X em um ângulo de 32° (purchased from Sawyer Research Products). Antes de realizar a síntese dos nanotubos foi necessário preparar o substrato que tem 0,10 mm de espessura. Os substratos foram cortados em pedaços de aproximadamente $0,8 \times 0,8 \text{ cm}^2$, limpos no ultrassom em acetona por 10 min, e depois em isopropanol e água deionizada e em seguida foram secados em N_2 . Logo após, as amostras de quartzo passaram por um tratamento térmico (*annealing*) por 8h a $900^\circ C$. Então foram limpas novamente usando o procedimento descrito acima, e aquecidas em um prato quente (hotplate) a $200^\circ C$ por 10 min para retirar o restante da água. Depois trilhas paralelas ($25 \mu m$ de largura e 10-30 nm de espessura) de SiO_2 amorfo (Kurt J.Lesker, 99,99%) foram produzidas na direção do degrau da superfície do quartzo através do processo de litografia óptica. Para essa litografia usamos o fotorresiste S1813 (Shipley), para cobrir a superfície com um filme fino e uniforme. Esse filme é obtido girando o substrato numa centrífuga (“*spinner*”) e depositando uma pequena quantidade de fotorresiste sobre a mesma. Com a rotação da amostra o polímero é espalhado uniformemente. A centrífuga foi programada para girar com uma velocidade de 2000 rpm durante 40 segundos. Posteriormente à sua aplicação, a cura do resiste é feita colocando a amostra em um prato quente (“*hot plate*”) numa temperatura de $115^\circ C$ durante 1 minuto. Utilizando uma fotoalinhadora de máscaras (Karl suss MA6) com lâmpada UV de mercúrio de comprimento de onda de 360 nm, protejemos as regiões em que não desejamos depositar nenhum material e expomos a amostra à radiação ultravioleta por 60 s, sensibilizando o polímero apenas nas áreas desejadas. Então, segue-se a revelação no revelador MF-319 (Shipley). Neste processo, a amostra é mergulhada por aproximadamente 30 segundos no revelador, depois enxaguada em água deionizada e seca com jatos de nitrogênio. Obtém-se, assim, a remoção do resiste nas regiões sensibilizadas pela luz UV, expondo-se o substrato nessas áreas. Dessa forma é possível realizar seletivamente nessas áreas um processo particular, como uma corrosão ou a deposição de um filme. No nosso processo, a deposição das trilhas de SiO_2 foi realizada por feixe de elétron (“*E - beam*”). Nessa etapa da evaporação do SiO_2 , o vácuo inicial da evaporadora era de aproximadamente $1,0 \times 10^{-5}$ mbar e taxa de deposição de 0,5-1,0 Å/seg. Os substratos foram oxidados por plasma de oxigênio (March Plasmod GCM 200, 3 min, 1 sccm de O_2 , 100W) depositando antes 0,1-0,5 g/l de solução de ferritin aquosa por 10 min na superfície do substrato seguida de limpeza com água deionizada e sendo secada com N_2 . Em algumas amostras foram usados ferritin (proteína que armazena íons de Fe, cada complexo de ferritin pode armazenar aproximadamente 4500 íons de $Fe (Fe^{3+})$) como catalisador e em outras amostras Fe . Em geral, no processo de crescimento de SWNTs por CVD,

as nanopartículas catalisadoras (Ni, Co, Fe ou combinação delas) são pré-depositadas em um substrato. As partículas podem ficar na ponta dos nanotubos ou permanecer na base do nanotubo dependendo da interação entre as partículas e o substrato. O diâmetro do nanotubo que será crescido está relacionado ao tamanho das partículas [98]. Em seguida foi realizado a remoção do resiste por “*lift-off*”. Terminada a preparação do substrato passamos para o crescimentos dos nanotubos.

As amostras foram colocadas dentro de um tubo de quartzo (diâmetro interno de 2,2 cm) em um ângulo de 90° definido entre os degraus da superfície e o fluxo de gás. O tubo foi colocado em um forno (Lindberg blue), e o crescimento foi realizado a 800°C e 1 atm com uma mistura de 60% de Ar (99,998%, Oxygen & Argon Industries) como gás carreador, 40% de H_2 (99,999%, Gordon Gas) como um agente de hidrogenação e 0,2% de etileno (99,9%, Gordon Gas) como uma fonte de carbono em uma taxa de fluxo de 1000 sccm (cm^3/min) para tempo de crescimento de 45 min. Em um processo de CVD alternativo, nas trilhas de SiO_2 amorfo foi evaporado uma camada de Fe (Kurt J.Lesker, 99,95%) de 0,5 nm de espessura que foi usado como catalisador. Nesse caso, o processo de “*lift-off*” foi realizado por ultrassom em acetona, partículas de Fe foram oxidadas a 550°C por 20 min, e o crescimento foi realizado a 900°C e 1 atm de uma mistura de 60% de Ar, 40% de H_2 , 0,2% de C_2H_4 em taxa de fluxo de 1000 sccm.

A última etapa da preparação das amostras consiste em depositar 70 nm de Au (Metalor, 99,999%) por evaporação *E-beam* através de uma máscara contendo filtros no formato de quadrado e de letras, para auxiliar na localização das serpentinas de SWNT, como mostrado na Figura 3.2.

O crescimento do nanotubo combinado com o fluxo de gás [21, 24–26] resulta na formação de serpentinas de nanotubos de carbono (veja Fig. 3.2), isto é, SWNTs com segmentos retos paralelos conectados por segmentos no formato de Us alternados. Os segmentos retos geralmente encontram-se ao longo dos degraus do quartzo, enquanto os segmentos em U estão atravessando os degraus, fazendo com que a interação nanotubo-substrato seja modulada ao longo do tubo. Na temperatura de crescimento do nanotubo, a superfície apresenta átomos de Si expostos não passivados [99], promovendo uma forte interação entre o tubo e o substrato, especialmente quando o nanotubo está ao longo do degrau. Alternativamente, quando o nanotubo está através dos degraus da superfície a interação é descontínua e mais fraca.

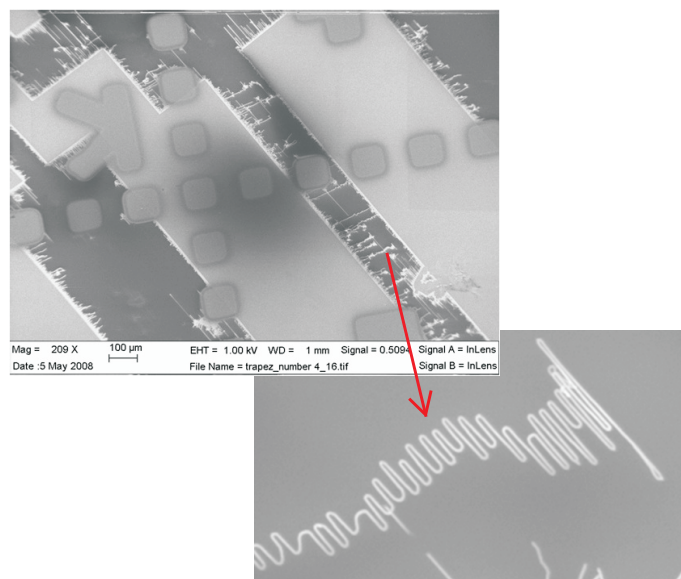


Figura 3.2: Imagem das serpentinas de SWNTs na superfície do substrato de quartzo, das marcas litográficas no formato de quadrados e letras, para auxiliar na localização dos tubos e do silício amorfo, onde o catalisador é depositado. Observe que o crescimento é geralmente perpendicular às trilhas de Si.

Considerações sobre o substrato de quartzo

O quartzo, ou $\alpha\text{-SiO}_2$, ($1 \bar{1} 0 1$), é um material transparente e resistente, altamente utilizado na indústria devido às suas propriedades piezoelétricas para relógios, osciladores e ressonadores [100, 101]. É um material que tem simetria romboédrica, com sua forma de cristal macroscópico ideal representada na Figura 3.3 (a).

Um dos cortes comerciais é um corte com o eixo normal à superfície paralelo ao eixo cristalográfico Y. Esse corte é definido por dois ângulos: θ (ângulo de rotação em torno do eixo cristalográfico X) e φ (ângulo de rotação em torno do eixo cristalográfico Z). O quartzo cortado em Y pode ser com $\theta \neq 0$ e $\varphi = 0$ ou com θ e $\varphi \neq 0$. Os cortes em Y mais comuns são o corte *AT* (veja Figura 3.3 (b)), que é uma rotação com $\theta = 35^\circ 25'$ (ou ângulo de $2^\circ 58'$ do plano de rede ($1 \bar{1} 0 1$)); e o corte *SC*, com $\theta = 33^\circ 93'$ e $\varphi = 21^\circ 93'$, (Figura 3.3 (b)) [102–105].

Na literatura existem trabalhos que caracterizam as superfícies de quartzo. Yanina *et al.* discutem a morfologia de degraus atômicos e terraços da superfície de quartzo com altura média do degrau de aproximadamente 3,3 Å e alinhadas próxima a direção cristalográfica $[\bar{2} \bar{3} 2]$ [106]. Outro trabalho mostra, depois de realizar tratamento térmico, terraços de 0,7-1,0 nm de altura e espaçamento de 30-35 nm entre eles, na direção $[2 \bar{1} 0]$

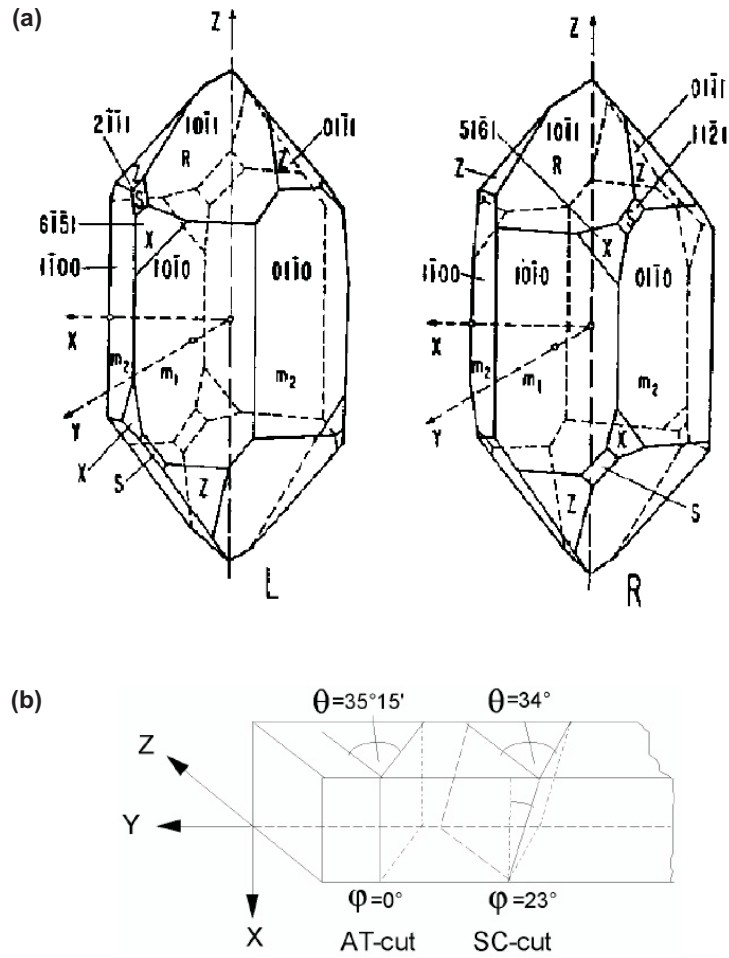


Figura 3.3: (a) Cristal de quartzo idealizado [102]. (b) Posição dos cortes *AT* e *SC* com relação a *Y* e os ângulos de rotação θ e φ [103].

[100].

Na tentativa de caracterizar a superfície do substrato de quartzo utilizado em nosso trabalho, utilizamos microscopia de força atômica (AFM) e desenho da superfície de quartzo, para identificar as dimensões dos degraus presentes nesse substrato. Nesse desenho utilizamos informações sobre a direção de corte do substrato (a Ref. [21] e a Figura 3.3) e o programa “Accelrys Materials Studio Modeling”. Esse desenho foi realizada pelo Prof. Edmar Soares e seu aluno de doutorado, Diogo D. Reis, do Departamento de Física da UFMG. As dimensões encontradas com esse desenho foram de aproximadamente 3 Å para a altura média dos degraus e aproximadamente 58 Å de espaçamento entre eles (veja Figura 3.4). Com as dimensões pré determinadas passamos para a parte experimental utilizando AFM. A primeira tentativa foi realizada sem submeter o quartzo a qualquer

tipo de limpeza. No entanto, não conseguimos observar as dimensões dos degraus. Sendo assim, utilizamos vários tipos de tratamento no quartzo para tentar remover o óxido que poderia estar presente na superfície. Os procedimentos adotados foram os seguintes: limpeza do quartzo com tricloro etileno (TCE), acetona e álcool isopropílico deixando o quartzo por 10 min em cada substância; tratamento térmico a 900 °C por 12h em atmosfera de argônio; limpeza com ácido fluorídrico por 1s, 5s e 10s e água deionizada. Após cada processo realizamos medidas de AFM com vários tipos de sonda, entre elas a DLC (“diamond like carbon”) que apresenta um diâmetro de 10 nm. No entanto, não conseguimos observar os degraus. Uma possível explicação seria o fato de que esses degraus não são perfeitamente periódicos como ilustrado na Figura 3.5, e que os degraus ficam mais evidentes quando submetidos a altas temperaturas e atmosfera controlada, mas assim que são retirados dessa atmosfera uma camada de óxido se forma novamente sobre os degraus.

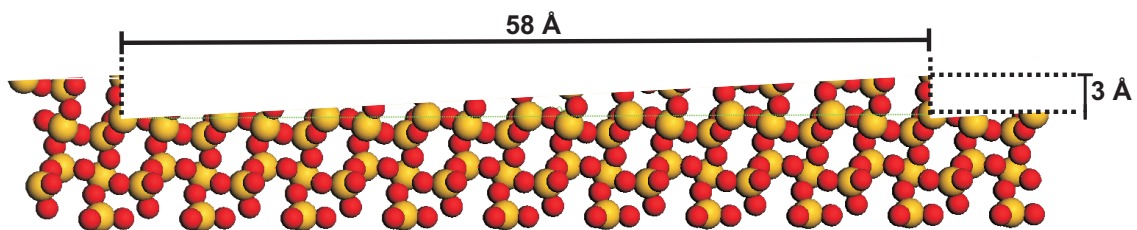


Figura 3.4: Visão lateral da estrutura atômica da superfície de quartzo. O átomo de silício é representado em amarelo e o átomo de oxigênio é representado em vermelho. Mostramos também as dimensões dos degraus que são de $\sim 3 \text{ \AA}$ para a altura média dos degraus e $\sim 58 \text{ \AA}$ o espaçamento entre eles.

3.1.2 Mecanismo “macarrão caindo”

O mecanismo “macarrão caindo” proposto por Geblinger *et al.* é descrito da seguinte maneira: Primeiro, o nanotubo cresce verticalmente a partir da superfície inclinada na direção do fluxo de gás. Essa superfície elevada é uma espécie de platô onde também é depositado o catalisador, e pode ser observada na Figura 3.5. Então, o nanotubo é adsorvido gradualmente sobre a superfície, da base para a ponta, preferencialmente ao longo dos degraus da superfície. Uma força puxa a região inferior do nanotubo longe do seu centro de massa, enquanto uma força de arraste puxa sua região superior em sentido contrário, causando a formação de um “loop” suspenso, tangente à superfície. Essa força

propaga ao longo do degrau até que a força de arraste oposta seja o suficiente para encerrar essa etapa. Isto causa uma instabilidade que leva a uma mudança na direção da força resultante, e o “loop” suspenso “cai” (adsorção) na superfície, preferencialmente na direção do fluxo, formando um segmento no formato de U. Em seguida, esse processo continua em uma direção antiparalela ao longo de outro degrau. O mesmo processo se repete uma e outra vez de uma forma oscilatória, até que todo o nanotubo seja adsorvido na superfície na forma de uma serpentina. Ocasionalmente, se o “loop” suspenso cai contra a direção do fluxo, então o nanotubo forma um “loop” completo, em vez de um segmento no formato de U. Enfim, turbulências dentro do forno, ao redor do nanotubo, podem complicar o processo de crescimento.

Todo o processo é conduzido por uma forte adesão entre o nanotubo e a superfície, e é contrariado pela resistência aerodinâmica e o comportamento elástico do nanotubo. Podemos olhar para esse mecanismo como uma competição entre duas forças dissipativas em escalas de tamanho diferentes: de um lado a força aerodinâmica macroscópica causada pelo fluxo de gás, e do outro lado, a adesão da superfície causada pelos degraus nanométricos da superfície.

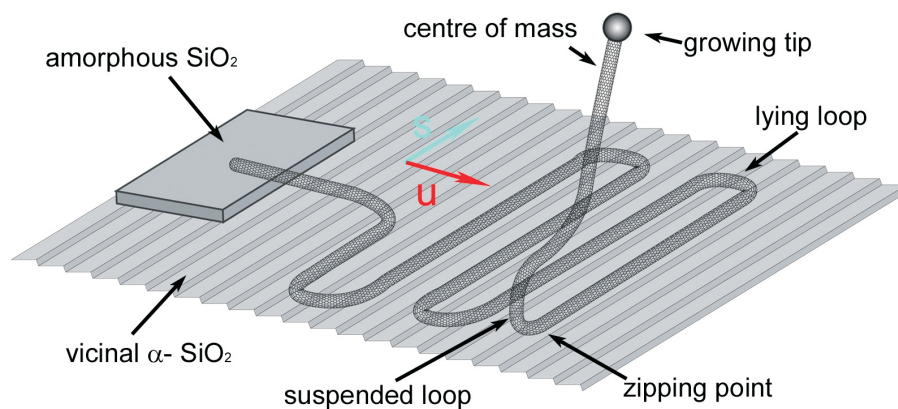


Figura 3.5: Representação esquemática do mecanismo “macarrão caindo” [21]. Os vetores (\mathbf{u}) e (\mathbf{s}) indicam, respectivamente, a direção do fluxo de gás e a direção dos degraus.

Este mecanismo “macarrão caindo”, é amparado pelo fato de que as trilhas de silício amorfo têm uma contribuição significativa na fabricação da serpentina, promovendo um crescimento vertical e livre do nanotubo, uma importante etapa no mecanismo descrito. Vários parâmetros de crescimento interferem na forma e comprimento da serpentina de

SWNT. A taxa do fluxo de gás tem efeitos significativos sobre a forma das serpentinas de nanotubos. Aumentando o fluxo de gás observa-se um aumento gradual do diâmetro médio dos segmentos no formato de U. Uma taxa de fluxo muito alta (1500 sccm) leva a serpentinas desordenadas, e taxas de fluxo ainda maior (2000 sccm ou superior) inibe completamente a formação de serpentinas, produzindo nanotubos em linha reta na direção do fluxo. Observa-se também que um aumento no fluxo de gás diminui o comprimento dos segmentos retos do nanotubo. O tipo de substrato também tem efeito sobre a forma da serpentina. Os degraus do substrato contribuem para a formação de estruturas altamente periódicas e bem definidas. Em substratos sem degraus, a serpentina apresenta uma forma desordenada [21]. Outro fator importante é o tempo de crescimento. O comprimento da serpentina aumenta com o tempo de crescimento, por exemplo, de um comprimento típico da ordem de dezenas de micrômetros em 10 min, para centenas de micrômetros num intervalo de 30 a 45 min de crescimento e acima de milímetros de comprimento em 60 min [21].

Embora os detalhes do mecanismo de formação da serpentina sejam complexos, Galvão e colaboradores realizaram a simulação desse crescimento considerando interações entre o nanotubo e o substrato, as interações entre o nanotubo e o fluxo de gás e as propriedades de nanotubos [107, 108]. Foram utilizados substratos de quartzo e grafite com degraus, como mostrado na Figura 3.6 (a). Nanotubos de carbono longos, com aproximadamente 1 micron de comprimento, são colocados na superfície desses substrato com e sem a presença de uma nanopartícula na sua extremidade (Figura 3.6 (b)). Uma força foi aplicada para frente na parte superior do tubo durante um curto intervalo de tempo, em seguida essa força foi retirada e o sistema ficou livre para evoluir no tempo.

As Figuras 3.7 (a) a (e) mostram as simulações da formação da serpentina. Sem utilizar a força externa, o nanotubo cai no substrato sobre si mesmo, em uma forma irregular e logo não podemos observar a formação da serpentina. E quando a força é aplicada para frente o tubo cai ao longo dos degraus e apresenta movimentos oscilatórios. Enquanto a parte do nanotubo que está em contato com o substrato forma estruturas tipo serpentina (Figura 3.7 (c) e (d)), a parte do tubo que ainda está suspensa continua exibindo um movimento aleatório (Figura 3.7 (e)). As estruturas tipo serpentina originadas por simulações (Figura 3.7 (e)) são muito parecidas com as obtidas experimentalmente (Figura 3.7 (f)). Em princípio, para o mesmo tipo de nanotubo, a separação entre os segmentos pode ser controlada variando a força aplicada. No entanto, um dos fatores que influenciam para a não uniformidade desses segmentos são as flutuações no fluxo de gás (intensidade e direção) [21, 24, 25, 43], que podem gerar tubos com o formato de loops ou

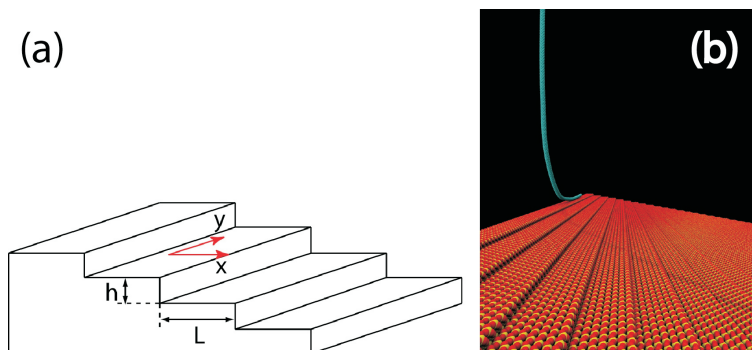


Figura 3.6: (a) Representação esquemática do substrato com degraus. A força é aplicada na direção x e perpendicular ao eixo y . As dimensões do substrato variam de 4 a 5 Å para h (altura do degrau) e de 30 a 32 Å para L (largura do degrau). (b) Imagem de um nanotubo (6,0) no substrato de quartzo [107].

serpentina mal formadas. A nanopartícula também é muito importante na formação da serpentina, ajudando a diminuir as oscilações e conseqüentemente contribui para a formação de serpentina mais uniformes. Também foi investigado a importância do substrato para a formação da serpentina e foi observado que para a formação das serpentina os degraus são muito mais importantes do que o tipo de material que compõe o substrato [107]. Embora a formação da serpentina seja complexa e apresente muitas variáveis, as simulações mostraram que os fatores que influenciam no crescimento da serpentina são basicamente os propostos pelo mecanismo do “macarrão caindo” [21].

3.2 Espectroscopia Raman confocal: detalhes experimentais

Para estudar as propriedades das amostras de serpentina de nanotubo de carbono utilizamos a espectroscopia Raman confocal. A espectroscopia Raman é uma técnica experimental de enorme sucesso devido ao seu caráter não destrutivo, relativa rapidez e simplicidade de uso. No caso dos nanotubos de carbono, a espectroscopia Raman tem se mostrado como uma ferramenta poderosa na caracterização de nanotubos de carbono de parede única [5].

As medidas de espectroscopia Raman confocal foram realizadas em um microscópio óptico invertido (Nikon-Eclipse TE2000-U) com a adição de um estágio de deslocamento x,y para realizar o mapeamento das amostras. A luz de um laser, por exemplo o He-Ne (632,8 nm - HRP120 - Torlabs), é refletida por um divisor de feixe (que fica dentro do

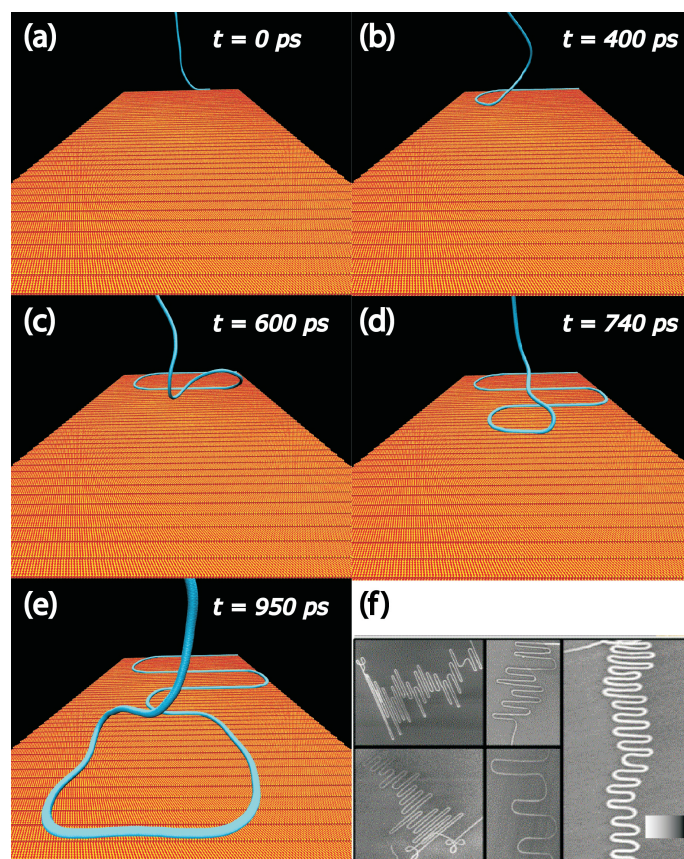


Figura 3.7: De (a) a (e) simulações da formação de uma serpentina de nanotubo de carbono no substrato de quartzo. (f) Imagens de microscopia eletrônica de varredura de serpentinhas de SWNT crescidas em substratos de quartzo com diferentes taxas de fluxo de gás [107].

microscópio) e então focada na superfície da amostra usando uma objetiva a óleo com ampliação de $60\times$ com abertura numérica $NA=1,4$. Depois de obter um ponto focal na superfície da amostra e usando o estágio de deslocamento x,y para mapear a amostra, a luz do espalhamento Raman é coletada pela objetiva e enviada para os sistemas de detecção onde é gravada usando um contador de fóton (APD - *avalanche photodiode device* (PerkinElmer Optoelectronics - model: SPCM-AQR-14)) ou um espectrômetro (AndorTM Technology-shamrock sr-303i) com um detetor (CCD - *charged-coupled device* (AndorTM Technology-iDus)). Na frente da APD existe um filtro que seleciona uma faixa de frequência bem definida. Uma representação esquemática do nosso sistema de medidas pode ser observada na Figura 3.8. As medidas nesse sistema foram realizadas em nosso laboratório, “Laboratório de Nanoespectroscopia”, no Departamento de Física da UFMG.

Neste trabalho, também mostramos alguns valores de frequência para o modo de res-

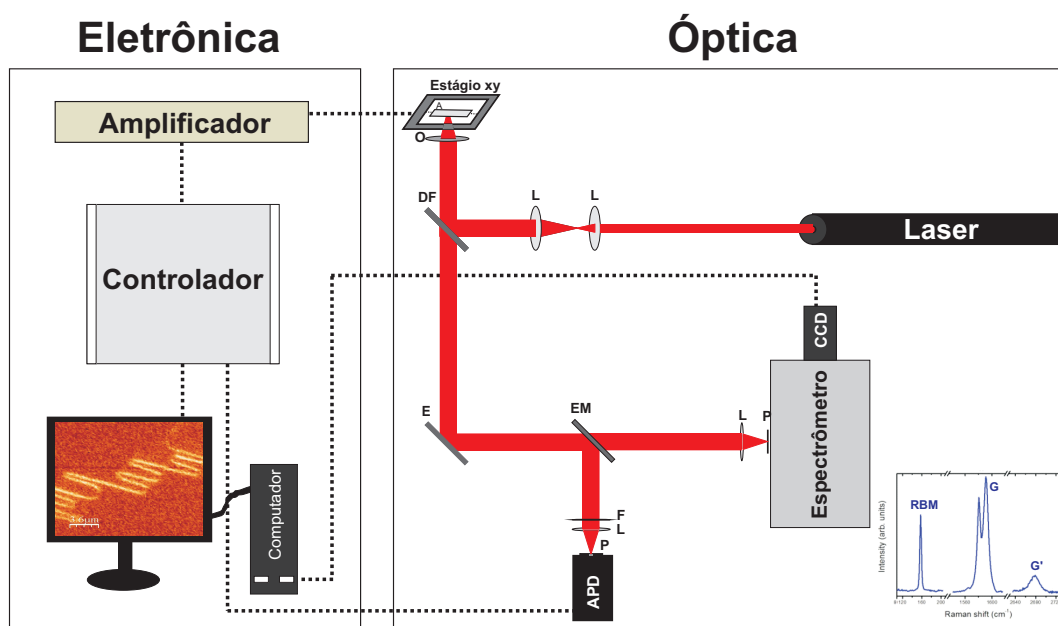


Figura 3.8: Representação esquemática do sistema Raman confocal, mostrando as lentes (L), o divisor de feixe (DF), a objetiva (O), o espelho (E), espelho “móvel” (EM), o filtro (F), os *pinholes* (P) e a amostra (A).

piração radial (RBM) que foram obtidos utilizando um sistema idêntico ao descrito acima mas com energia de laser de 1,58 eV (785,4 nm). Essas medidas foram realizadas pelo Prof. Luiz Gustavo Cançado no “The Institute of Optics” da “University of Rochester”. Outra energia de excitação utilizada foi a de 2,33 eV (532 nm) e utilizando um sistema semelhante ao descrito acima. Para essa linha de laser, os espectros Raman foram coletados em um espectrômetro ALPHA 300 da WITEC e equipado com detector (*charged – coupled device* (CCD)). E essas medidas foram realizadas em colaboração com o Prof. Eduardo B. Barros no Departamento de Física da UFC.

Sistemas de detecção

APD - *avalanche photodiode device*

Uma APD detecta luz usando o mesmo princípio de um fotodiodo de junção $p - n$. Quando um par elétron-buraco é gerado pela absorção de um fóton, o elétron (ou o buraco) pode acelerar ou ganhar energia suficiente do campo para colidir com a rede do cristal e gerar outro par elétron-buraco, perdendo alguma de sua energia cinética no processo. Este processo é conhecido como ionização por impacto. O elétron pode acelerar novamente,

como o segundo elétron ou buraco, e criar mais pares elétron-buraco, portanto amplifica o sinal e daí o termo “avalanche” [109]. A corrente amplificada é convertida em pulsos TTL (Transistor-Transistor Logic). E, então, o sinal emitido é processado pelo controlador (o RHK). Com o sinal convertido em imagem podemos obter espectros em pontos específicos da amostra. A Figura 3.9 mostra a APD.



Figura 3.9: APD - *avalanche photodiode device* modelo SPCM-AQR-14, fabricada pela “PerkinElmer Optoelectronics”.

Espectrômetro

No espectrômetro (Figura 3.10) a luz entra e é refletida por um espelho plano (EP1) e depois para o espelho esférico (EE1). Em seguida, a luz refletida chega a rede de difração (Grs), onde ocorre a dispersão de suas componentes. Pela posição da rede, escolhida através do programa fornecido pela *Andor™ Technology*, o usuário pode seleccionar cada faixa de comprimento de onda da luz dispersada que será refletida por um segundo espelho esférico (EE2). Depois da reflexão, a luz refletida é focalizada dentro do detector CCD. O sinal capturado pela CCD é convertido em sinal digital e interpretado pelo programa do sistema. Esse espectrômetro é equipado com três redes de difração fornecendo diferente resolução espectral e diferente faixas espectrais de máxima eficiência e que podem ser facilmente escolhidas girando o seu suporte.

3.2.1 Nanomanipulação

O nosso sistema também permite realizar a manipulação de materiais. Nesse sistema podemos fazer espectroscopia Raman, microscopia de força atômica (AFM), nanomanipulação de materiais e um mistura de espectroscopia Raman com microscopia de força

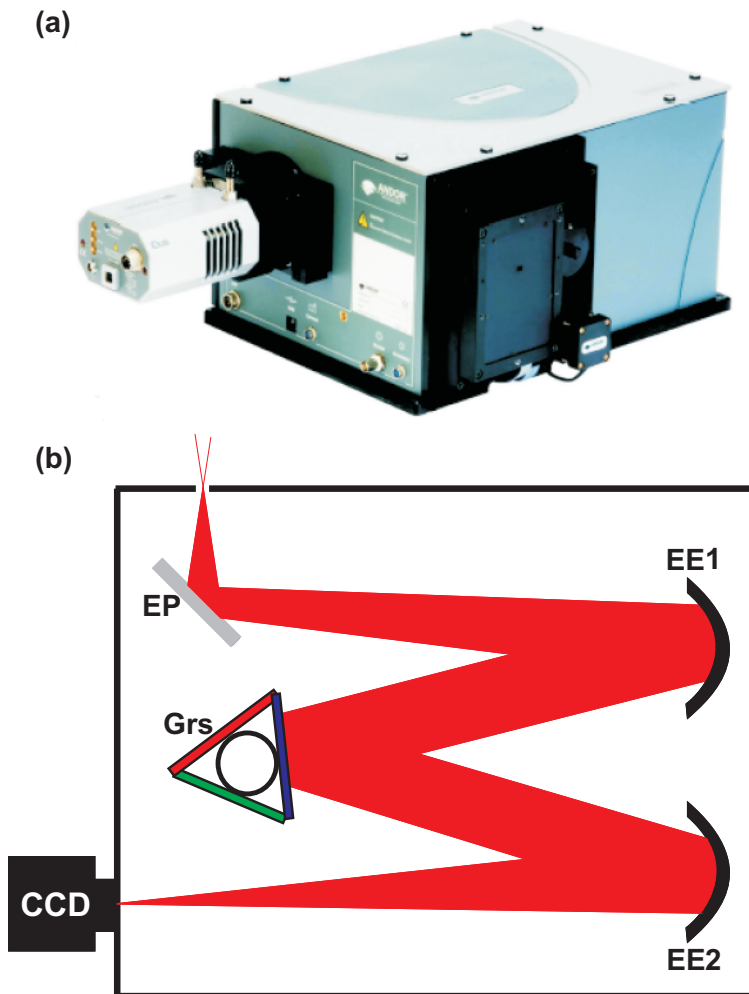


Figura 3.10: (a) Espectrômetro (Andor™ Technology-shamrock sr-303i) com detetor (CCD - *charged-coupled device* (Andor™ Technology-iDus)). (b) Representação esquemática do funcionamento do espectrômetro. Este espectrômetro tem 3 redes de difração, que podem ser escolhidas rodando o suporte (Grs) da rede.

atômica, simultaneamente. Basicamente, nós temos um sistema que combina microscopia Raman confocal com AFM. Sobre a base do microscópio é acoplado uma “cabeça” de AFM (veja Figura 3.11) com uma ponta de ouro. A cabeça de AFM usada na configuração do nosso sistema foi confeccionada no nosso laboratório e foi especialmente desenvolvida para acoplar o sistema de AFM com o sistema de espectroscopia.

A cabeça funciona como um sistema de AFM, posicionando uma pequena ponta de ouro a poucos nanômetros da amostra. Contém tubos piezoelétricos controlados por uma eletrônica (*RHK*) e por computador. Conectado a estes piezos, há um pequeno cristal (*tuning fork*), muito semelhante a um pequeno diapásão, cuja frequência de vibração

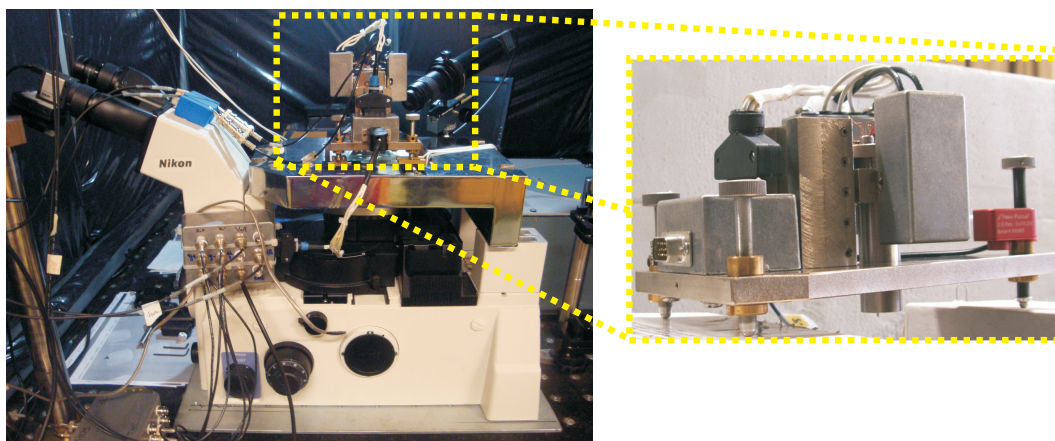


Figura 3.11: Foto do nosso sistema mostrando a cabeça de AFM sobre o microscópio. Em destaque temos a cabeça utilizada para nanomanipulação de materiais.

é 32,7 KHz e é controlado pela eletrônica *Easy PLL*. Uma ponta de ouro é colada a este cristal, que fica vibrando enquanto o piezo aproxima da amostra. Quando a ponta se aproxima da superfície da amostra, a frequência de vibração muda e é detectada pela eletrônica, que impede a ponta de tocar na amostra. A ponta de ouro é fabricada em nosso laboratório por corrosão química e pode ser usada também para nanomanipulação, por exemplo para cortar, torcer e arrastar tubos. Neste trabalho, nós utilizamos a parte do sistema que combina espectroscopia Raman confocal e nanomanipulação por uma sonda de microscopia de força atômica, para arrastar nanotubos de carbono e para estudar as propriedades desses tubos quando mudamos a interação entre eles e o substrato. Os resultados desse trabalho serão apresentados no Capítulo 6.

3.3 Técnicas complementares

Nas amostras contendo serpentinas de nanotubos de carbono, crescidas através do processo descrito anteriormente, também foram realizadas medidas de microscopia: SEM - *scanning electron microscopy*, AFM - *atomic force microscopy*, EFM - *electric force microscopy*, para corroborar nossos resultados de espectroscopia Raman e caracterizar completamente as serpentinas de SWNT. Nesta sessão serão apresentados alguns detalhes técnicos das microscopias e de cálculos *ab initio* (DFT - *density functional theory*), que também foram realizados por colaboradores para fundamentar nossos resultados.

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM - *Scanning Electron Microscopy*)

Com a microscopia eletrônica de varredura é possível obter informações morfológicas, topográficas, estruturais, magnéticas, ópticas e químicas de uma amostra. Para determinar as propriedades da amostra, o microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons de alta energia que incide na amostra provocando a emissão de diversas partículas como elétrons, fótons de raios-X e fótons de luz cujos sinais são coletados por detectores específicos. Um mapeamento da intensidade do sinal gerado em cada ponto da amostra bombardeada por feixe de elétrons fornece a imagem. A resolução do microscópio eletrônico de varredura não depende somente do tamanho e da energia do feixe de elétrons, mas também do tipo de sinal a ser mapeado e das características da amostra. Esse microscópio é constituído basicamente com um canhão de elétrons, que gera e acelera elétrons até energias que variam de centenas de elétron-volt a 40 kV. Os elétrons são injetados na coluna ótica, passando por um conjunto de lentes e aberturas, e atingindo a amostra que é presa num estágio responsável pelo movimento, inclinação e aterramento da amostra. Em seguida, os sinais emitidos pela amostra são enviados para os detectores [110].

Quando o feixe eletrônico de alta energia incide na amostra, os elétrons primários são espalhados de duas maneiras: elástica e inelasticamente. No processo de espalhamento inelástico, os elétrons do feixe incidente que penetram na amostra e interagem com o núcleo e a nuvem eletrônica dos átomos perdendo energia são os elétrons espalhados inelasticamente. Esse sinal é então ideal para estudar a morfologia da superfície da amostra com alta resolução. No espalhamento elástico, os elétrons do feixe incidente penetram no átomo alcançando seu núcleo e sofrendo alteração na direção da sua velocidade inicial devido à carga de sinal oposta do núcleo. O resultado é a geração de elétrons retroespalhados que deixam a amostra carregando informação química [110].

Neste trabalho utilizamos a microscopia eletrônica de varredura para localizar as serpentinas de nanotubos de carbono nas amostras. Os microscópios eletrônico de varredura utilizados para mapear essas amostras foram o LEO Supra 55VP FEG e o Ultra 55 Zeiss, trabalhando em voltagens baixas da ordem de 0,5 a 2 kV. Esta caracterização foi realizada em colaboração com o aluno de doutorado Nitzan Shadmi, do grupo do Prof. Ernesto Joselevich, no “Weizmann Institute of Science” em Israel . A Fig. 3.12 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de uma das serpentinas crescidas por CVD e mostra, também, as marcas litográficas usadas para localizar as serpentinas.

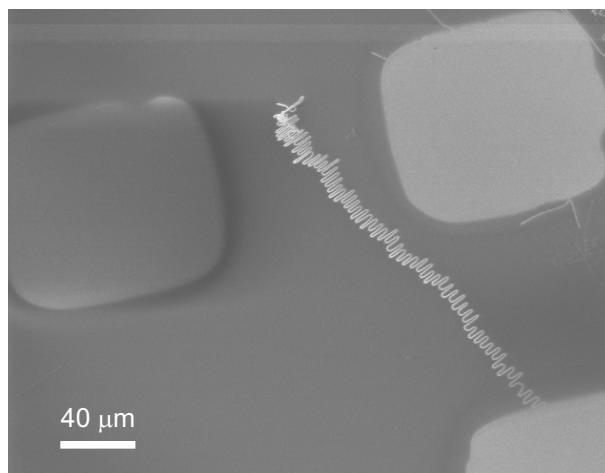


Figura 3.12: Imagem de SEM de uma das serpentina de SWNT na superfície do substrato de quartzo.

3.3.2 Microscopia de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*)

A microscopia de força atômica (AFM) permite obter análise morfológica, dureza, visco-elasticidade e propriedades magnéticas e elétricas das amostras. Além da obtenção de uma grande quantidade de informações sobre a amostra inspecionada, a microscopia de força atômica também permite realizar a manipulação de amostras. O princípio de funcionamento do microscópio de força atômica é a medida da força de interação entre a ponta e amostra. Uma sonda montada sobre a extremidade livre de uma alavanca varre a superfície da amostra que está sendo analisada. Forças de interação provocam certa deflexão na alavanca quando a sonda está próxima da amostra. Durante a varredura, o computador através do “scanner” piezoelétrico ajusta a posição vertical da amostra, mantendo a força, ou o sinal, no valor previamente determinado. A aquisição dos dados topográficos é feita gravando-se pequenas deflexões da alavanca ou variações em sua amplitude de oscilação. A variação de altura no “scanner” corresponde à variação topográfica na amostra, então a morfologia é revelada [111].

As forças de interação entre a sonda e a amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda-amostra. De acordo com o tipo de interação pode-se definir alguns modos de operação na técnica de AFM: contato, não-contato e contato intermitente. A escolha da utilização de cada modo depende das características da superfície da amostra e das propriedades que se deseja analisar. No modo contato a sonda é colocada em contato direto com a superfície da amostra. As alavancas utilizadas têm

constante elástica baixa (0,01 N/m a 1,0 N/m), permitindo a obtenção de imagens com altíssima resolução, mas o atrito entre a sonda e a amostra pode danificar a superfície, caso ela seja macia, produzindo uma imagem distorcida. No modo não-contato, a distância entre a sonda e a amostra é da ordem de 1 a 10 nm. Nesse modo, em princípio, não há contato físico entre a sonda e a amostra, diminuindo o risco de danificar a amostra, no entanto é limitado pela dificuldade em manter um controle rigoroso da distância sonda-amostra. A superfície em estudo deve estar livre de quaisquer contaminações, logo é uma técnica comumente realizada em ultra-alto vácuo. No modo contato intermitente, também conhecido como “tapping”, a sonda oscila sobre a superfície da amostra, tocando-a periodicamente. Esse modo apresenta as vantagens dos dois outros modos: primeiro, alta resolução (~ 1 nm) pois existe contato físico entre a sonda e a amostra; e segundo, elimina o problema de deformação da amostra pois a movimentação é feita com a sonda no ar [111].

Neste trabalho utilizamos a microscopia de força atômica para estudar a morfologia das serpentinas de nanotubos de carbono nas amostras. As medidas de AFM foram realizadas por um microscópio de força atômica JPK Nanowizard (JPK Instruments AG) operando no modo semi-contato. Uma sonda disponível comercialmente (Mikromasch 35 NSC/ALBS - constante de nominal - $k \sim 40$ N/m) foi empregada para a aquisição de imagens de AFM. Estas medidas foram realizadas em colaboração com a pesquisadora Cecília Vilani no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LAFES) do INMETRO. Medidas de AFM também foram realizadas por um microscópio de varredura por sonda (SPM - *scanning probe microscope*) (Nanoscope IV MultiMode SPM, da Veeco Instruments). Sondas de silício recoberto com AuCr com constante nominal - k entre 0,3 e 0,6 N/m e frequência de ressonância ω_0 entre 20 e 40 kHz foram utilizadas nesse trabalho. Essas medidas foram realizadas em colaboração com a aluna de doutorado Ana Paula M. Barboza e o Prof. Bernardo R. A. Neves no Laboratório de Nanoscopia da UFMG. A Figura 3.13 mostra imagens de AFM de serpentinas de nanotubo de carbono medidas (a) no Laboratório de Nanoscopia - UFMG e (b) no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LAFES) - INMETRO.

3.3.3 Microscopia de força elétrica (EFM - *Electric Force Microscopy*)

Na microscopia de força elétrica (EFM), o sistema de medida consiste de uma sonda e uma alavanca com uma cobertura condutora e a amostra deve estar em um substrato con-

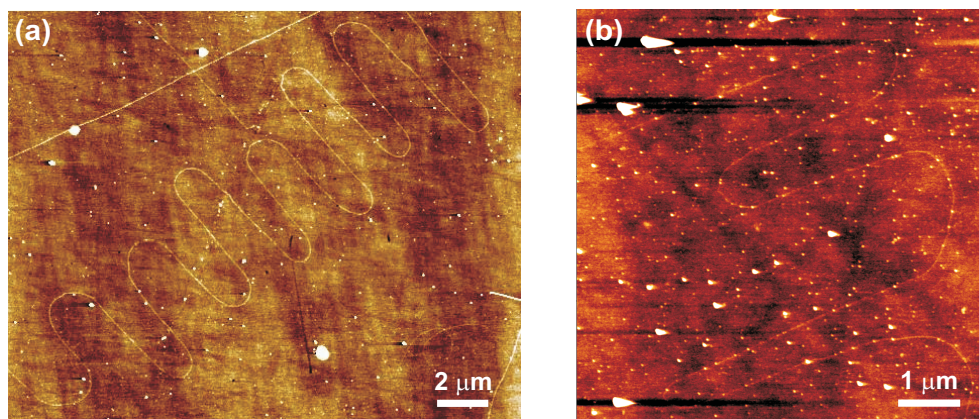


Figura 3.13: Imagens de AFM de serpentinhas de SWNT na superfície do substrato de quartzo medidas (a) no Laboratório de Nanoscopia - UFMG e (b) no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LAFES) - INMETRO.

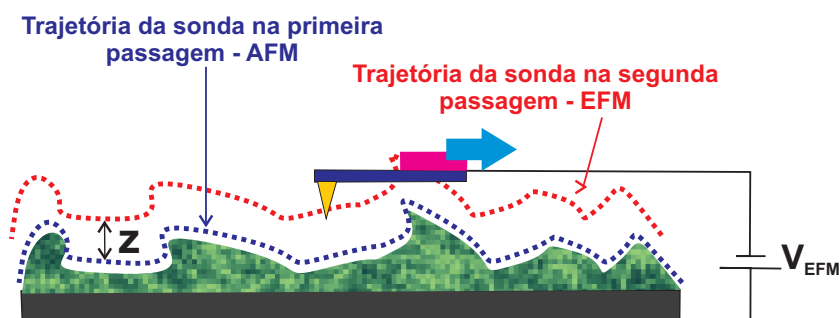


Figura 3.14: Representação esquemática da técnica de EFM mostrando as duas passagens. Imagem gentilmente cedida por A. P. M. Barboza.

dutor. EFM é conhecida como técnica de duas passagens: durante a primeira varredura, a alavanca oscila com a frequência natural ω_0 e uma imagem topográfica de AFM é gravada no modo contato intermitente. Em seguida, a sonda é levantada a uma altura z (> 20 nm), uma diferença de potencial variável é aplicada entre a ponta e a amostra; e a varredura é repetida medindo a interação elétrica sonda-amostra (veja Figura 3.14) [111].

As medidas de microscopia de força atômica e microscopia de força elétrica, nas serpentinhas de nanotubos de carbono, foram realizadas por um microscópio de varredura por sonda (SPM - *scanning probe microscope*) (Nanoscope IV MultiMode SPM, da Veeco Instruments). Sondas de silício recoberto com AuCr com constante nominal - k entre 0,3 e 0,6 N/m e frequência de ressonância ω_0 entre 20 e 40 kHz foram empregadas nesse trabalho para AFM (modo de contato intermitente) e caracterização de EFM. Estas medidas foram realizadas em colaboração com a aluna de doutorado Ana Paula M. Barboza e o Prof.

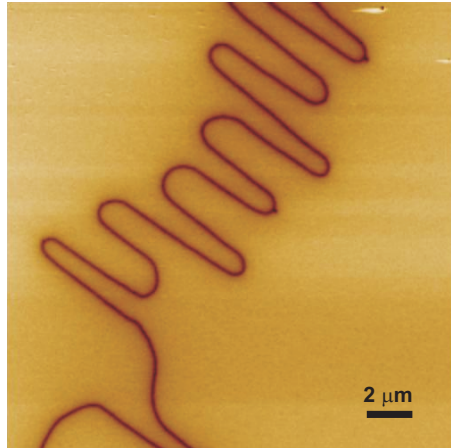


Figura 3.15: Imagem de EFM de uma das serpentina de SWNT crescidas na superfície do substrato de quartzo.

Bernardo R. A. Neves no Laboratório de Nanoscopia da UFMG. A Figura 3.15 mostra a imagem de EFM de uma serpentina de nanotubo de carbono.

A aluna A. P. M. Barboza e o Prof. B. R. A. Neves têm um trabalho sobre a determinação do caráter metálico/semicondutor de um SWNT através de microscopia de força elétrica e a metodologia apresentada neste trabalho foi empregada para estudar as nossas amostras de serpentinhas de SWNT. A determinação do caráter metálico/semicondutor de um SWNT pode ser realizada através de um procedimento de imagem de EFM, desde que um aparato experimental apropriado seja usado e uma análise cuidadosa da imagem seja realizada. Para obter a alta sensibilidade necessária para diferenciar SWNTs, eles utilizaram sondas condutoras com baixa constante de mola ($k < 1\text{N/m}$) recobertas com CrAu (sondas CSC37-CrAu da MikroMasch). Neste caminho, o gradiente de força fraco dF/dz , devido a interação elétrica sonda-amostra, é forte o suficiente para causar variações consideráveis na constante de mola da alavanca, resultando em um deslocamento significativo da frequência de ressonância da alavanca, que é a base da imagem de EFM [112]. Eles utilizaram uma grande tensão na sonda ($|V_{Tip}^{EFM}| > 5V$) e durante a imagem de EFM a sonda é levantada ($25\text{ nm} \leq z \leq 50\text{ nm}$) para realizar a medida do gradiente de força elétrica. Nestas condições experimentais, realizaram medidas em dezenas de SWNTs isolados, na superfície de uma camada de SiO_x , crescidos por CVD [22]. Algumas imagens de AFM com sua respectiva imagem de EFM são mostradas na Figura 3.16 de (a) a (d). Observando as imagens de AFM (Figuras 3.16 (a) e 3.16 (c)), é fácil identificar SWNTs isolados com centenas de nanômetros de comprimento em poucos micrômetros (e diâmetros de 1 a 3 nm). Olhando suas respectivas imagens de EFM (Fi-

guras 3.16 (b) e 3.16 (d)), cada nanotubo é descrito pelo seu deslocamento de frequência negativa (regiões escuras). O deslocamento em frequência varia de tubo para tubo e, aparentemente, é diferente para cada um. No entanto, análise cuidadosa dessas imagens mostra que existem apenas dois tipos de perfis (sinal de EFM através do eixo do SWNT) em qualquer imagem de EFM, os quais estão representados na Fig. 3.16 (e). Estes perfis foram obtidos da Fig. 3.16 (b) nas regiões marcadas por linhas azul ou vermelha nos nanotubos indicados por seta preta. O perfil azul na Fig. 3.16 (e) é chamado de perfil no “formato de V” e o perfil vermelho é chamado de perfil no “formato de W”. Em outras palavras, a resposta EFM de um nanotubo é sempre um destes dois perfis: formato de V ou formato de W.

Para investigar a informação presente nesses perfis, experimentos de injeção de carga com deformação foram realizados em dezenas de SWNTs, permitindo a determinação de sua característica metálico/semicondutor [22]. A Fig. 3.16 (f) ilustra tal experimento para os nanotubos indicados por setas nas Figuras 3.16 (a) e 3.16 (b). Enquanto a densidade de carga injetada é praticamente independente para o nanotubo mais a esquerda (quadrados azuis na Figura 3.16 (f)), com um perfil no “formato de V”, ela aumenta e então satura quando a força de deformação aumenta para o tubo mais a direita (círculos vermelhos), com o perfil no “formato de W”. Como demonstrado no trabalho da Ref. [22], os comportamentos em azul e vermelho na Fig. 3.16 (f) são características de SWNT, semicondutores e metálicos, respectivamente [22]. Então, depois de dezenas de tais experimentos, uma correlação foi obtida: SWNTs metálicos sempre apresenta um perfil de linha de EFM no “formato de V”, enquanto os nanotubos semicondutores são indicados por perfis de linha de EFM no “formato de W”. Uma análise do perfil de linha das imagens de EFM nas Figuras 3.16 (b) e 3.16 (d) permitiu a identificação de todos os SWNTs presentes nesta imagem (M=metálico e S=semicondutor). Uma análise detalhada da física presente nestes perfis de “V” e “W” foi publicada em [113].

3.3.4 Cálculos de primeiros princípios - (DFT - *Density Functional Theory*)

Para as nossas amostras de serpentinas de nanotubos de carbono, também foram realizados cálculos de primeiros princípios dentro de formalismos baseados na teoria do funcional da densidade com pseudo-potenciais (DFT - *Pseudopotential Density Functional Theory*) [114–116] e implementado no código SIESTA [117, 118]. Aproximação do gradiente generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*) dentro da parametrização

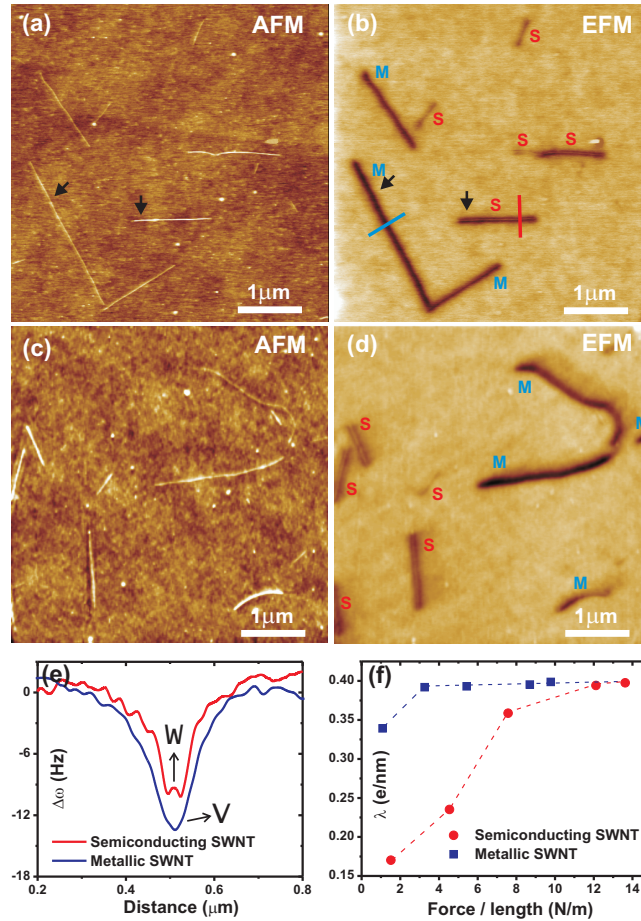


Figura 3.16: Imagens de AFM ((a) e (c)) e suas respectivas imagens de EFM ((b) e (d)) de SWNTs isolados numa camada de SiO_x de 100 nm de espessura em substrato de Si. (e) Perfis de linha de EFM obtidos nas regiões indicadas por linhas vermelha e azul em (b) dos SWNTs indicados por setas em (a) e (b). (f) Injeção de carga nos SWNTs, indicados por setas em (a) e (b), como função da força da sonda de AFM por unidade de comprimento do SWNT. As condições experimentais para as imagens (a) e (b) são: $\omega_0 = 23,8$ kHz; $k = 0,50$ N/m, $V_{sonda}^{EFM} = -8$ V, $z = 50$ nm) e a injeção de carga (Figura 3.16 (f)) foi realizada com tensão na sonda de $V_{sonda}^{Inj} = -8$ V [22].

de Perdew-Burke-Erzerhof (PBE - *Perdew-Burke-Erzerhof*) [119] foi empregada para o funcional de troca-correlação. Estes cálculos foram realizados pelo Prof. Mário S. C. Mazzoni, colaborador neste trabalho.

Em nossos modelos geométricos, o nanotubo é colocado na superfície de uma camada de SiO_2 saturada por átomos de H em sua parte inferior. Condições de contorno periódicas são usadas com um vetor de rede lateral, grande o suficiente para evitar interações entre o sistema e suas repetições. Consideramos arranjos distintos para a região de contato entre o nanotubo e a camada. Consideramos, por exemplo, uma região de contato com átomos de Si ou O expostos com ligações pendentes e uma geometria intermediária em que somente alguns dos átomos de O da superfície são não passivados. Fora da região de contato, todos os átomos de Si fazem ligações com grupos -OH. Estas geometrias são representações para imitar as condições em que uma forte adesão do nanotubo pode se apresentar. Embora não possamos apontar qual mecanismo específico é responsável pela adesão (ligações covalente entre átomos expostos de Si ou O com o nanotubo ou uma transferência de carga entre átomos de O e o nanotubo), a idéia é que a existência de um arranjo periódico de sítios de interação (que é a importância do quartzo cristalino) pode causar o surgimento de bandas dispersivas atravessando o nível de Fermi. Estas podem ser bandas dispersivas por causa da periodicidade, se originadas de ligações covalentes, ou simplesmente um deslocamento do nível de Fermi, se cargas são transferidas do nanotubo para átomos da superfície (sem fazer ligações adicionais). O caso formado é ilustrado na Fig. 3.17 (b), o qual mostra a estrutura de banda de um nanotubo (19,0), originalmente semicondutor, interagindo com uma camada de SiO_2 tendo ligações pendentes de Si, como será descrito no capítulo 5. E a estrutura de banda de um nanotubo (19,0) sem uma camada para interagir é mostrada na Fig. 3.17 (a), para efeito de comparação. O sistema é periódico em ambas direções [100] e [010] normal a (100). O vetor de rede lateral tem um comprimento de 2,6 nm, que é suficiente para evitar interações entre o nanotubo e suas repetições periódicas. As dezenas de átomos de oxigênio na parte inferior da superfície são mantidas fixas para imitar o efeito estrutural da parte faltosa do substrato, e eles são saturados por átomos de hidrogênio.

Quando o nanotubo é colocado sobre os degraus da superfície, uma suposta interação existe somente nas pontas dos degraus. A consequência na estrutura de banda seria um conjunto de bandas não dispersivas, consistente com tentativas feitas para calcular tais estruturas. Então, o quadro geral é uma forte interação ao longo dos degraus, o qual pode modular as propriedades eletrônicas do nanotubo (tal como uma transição semicondutor-metal), e interações localizadas nas pontas dos degraus, os quais atuam como defeitos

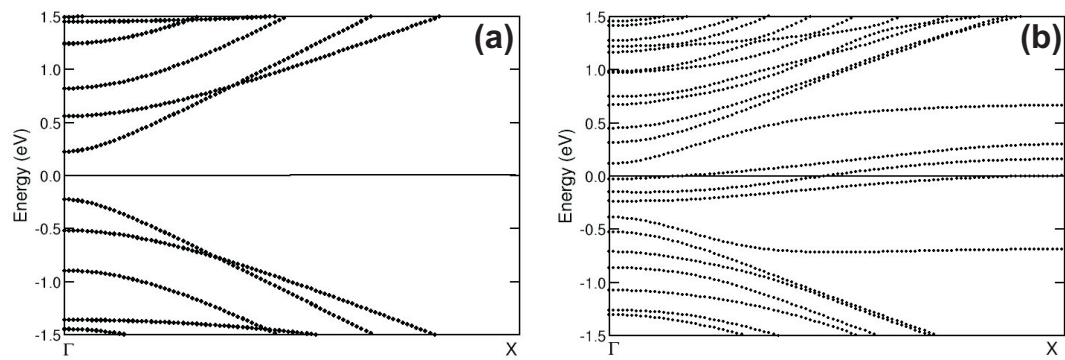


Figura 3.17: Estrutura de banda de um nanotubo de carbono (19,0) (a) sem interagir e (b) interagindo com uma camada de SiO₂. O nível de Fermi está ajustado em zero.

isolados na estrutura de banda.

Capítulo 4

O gráfico de Kataura para nanotubos de carbono de parede única em substrato de quartzo

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das nossas medidas do modo de respiração radial (RBM) em serpentinas de nanotubos de carbono de parede única em substrato quartzo. Mostraremos o gráfico de Kataura para essas amostras e, ainda, como o ambiente em que essas amostras se encontram influencia nas frequências dos RBMs e nas energias de transições ópticas.

Neste trabalho determinamos experimentalmente o E_{ii} e ω_{RBM} de nanotubos de carbono depositados em substrato de quartzo cristalino para orientar a atribuição do (n, m) dessas amostras. A Figura 4.1 (a) mostra a imagem confocal da serpentina de nanotubo de carbono de parede única. Com essa imagem coletamos um grande número de espectros em diferentes pontos ao longo da mesma serpentina de nanotubo, como mostrado pelos pontos indicados na Figura 4.1 (a). A Figura 4.1 (b) mostra um dos espectros Raman do RBM que foram obtidos nos pontos indicados pelos marcadores verdes na Figura 4.1 (a). Uma análise do comportamento do RBM mostra que a frequência é a mesma ao longo da serpentina de nanotubo de carbono.

A Figura 4.2 (a) mostra as energias de transição óptica (E_{ii}) para cada SWNT, com índice (n, m) , como função da frequência do RBM, isto é, o chamado gráfico de Kataura para amostras padrão “super-growth”. E_{ii} varia de E_{11}^S até E_{66}^S (S para tubo semicondutor e M para tubo metálico). Uma banda Raman aparece em uma dada frequência (ω_{RBM}) quando um nanotubo de carbono está em ressonância [49]. A Figura 4.2 (a) utiliza a relação $\omega_{RBM}=227/d_t$ [47] e os valores de E_{ii} foram obtidos usando a equação

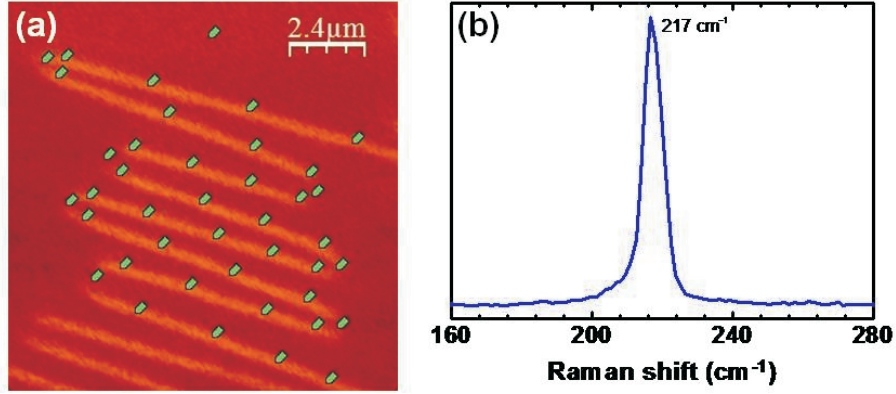


Figura 4.1: Serpentina de SWNT no substrato de quartzo. (a) Imagem confocal da intensidade da banda G usando um laser de comprimento de onda de $\lambda_{laser} = 632,8 \text{ nm}$ ($E_{laser} = 1,96 \text{ eV}$). (b) Análise espectroscópica do RBM de serpentinhas de SWNT crescidas em quartzo. Mostramos apenas um espectro mas analisamos o RBM ao longo do nanotubo de carbono (marcadores verde mostrados em (a)). A frequência do RBM é a mesma ao longo do tubo.

[50, 120]:

$$E_{ii}(p, d_t) = 1,074 \frac{p}{d_t} \left[1 + 0,467 \log \frac{0,812 d_t}{p} \right] + \frac{\beta_p \cos 3\theta}{d_t^2}, \quad (4.1)$$

onde p é, respectivamente, 1,2,3,..., 8 para E_{11}^S , E_{22}^S , E_{11}^M , ..., E_{66}^S . O β_p é um parâmetro ajustável e os seus valores para os ramos de E_{ii} inferiores (superiores) são -0,07 (0,09), -0,18 (0,14), -0,19 (0,29), -0,33 (0,49), -0,43 (0,59), -0,6 (0,57), -0,6 (0,73) e -0,65 (não medido) para $p = 1, 2, 3, \dots, 8$, respectivamente [50, 120, 121].

Os experimentos de Raman ressonante foram realizados em serpentinhas de SWNT. Nós medimos 38 serpentinhas de SWNT com três linhas de laser e encontramos RBMs em 13 serpentinhas (triângulos azuis na Figura 4.2). Utilizando a energia de excitação de 1,58 eV encontramos sete serpentinhas de SWNT onde o RBM foi observável (esses valores foram obtidos pelo Prof. Luiz Gustavo Cançado em Rochester). Com a linha de laser de 1,96 eV nós encontramos três serpentinhas com RBM (medidas realizadas no nosso laboratório no DF da UFMG) e com a energia de excitação de 2,33 eV encontramos três serpentinhas de SWNT com RBM (medidas realizadas no DF da UFC). Esses dados experimentais foram incluídos no gráfico de Kataura da Figura 4.2 (veja triângulos azuis) considerando ω_{RBM} como medido e a condição de ressonância satisfeita por $E_{ii} \approx E_{laser}$. A determinação dos índices (n, m) para os RBMs (triângulos azuis na Figura 4.2) não pode ser realizada usando o gráfico de Kataura para a amostra padrão “super-growth” porque

muitos triângulos aparecem em regiões onde não existe um valor de E_{ii} correspondente a um SWNT, ou seja, não existe correspondência entre os triângulos e os círculos ou as estrelas. A relação entre ω_{RBM} e d_t e os valores de E_{ii} precisam ser reescalados devido à interação entre o SWNT e o substrato.

Os valores de E_{ii} na Figura 4.2 (b) é para as amostras de SWNT “alcohol-assited” [49] e utiliza a relação:

$$\omega_{RBM} = \frac{227}{d_t} \sqrt{1 + C_e d_t^2}, \quad (4.2)$$

com $C_e = 0,05786 \text{ nm}^{-2}$ [47]. Os valores para a energia de transição óptica foram obtidos usando a Equação 4.1 mas com diferentes constantes de proporcionalidade para diferentes amostras, isto é, substituindo 1,074 (amostra “super-growth”) por 1,049 e 0,467 (amostra “super-growth”) por 0,456 [49, 50]. Esses novos valores, bem como os valores de β_p , foram obtidos para as amostras de SWNT “alcohol-assisted” [49], e nós os utilizamos porque eles representam vários resultados na literatura [50], com um deslocamento negativo de aproximadamente 40 meV com relação as amostras de SWNTs “super-growth”. Para as amostras de serpentinas de SWNT observamos que a atribuição dos índices (n, m) também não pode ser realizada utilizando as amostras de SWNTs “alcohol-assisted”.

A atribuição do índice (n, m) fundamentada em espectroscopia Raman pode ser realizada utilizando a Equação 4.2 ajustando a constante C_e e as energias de transição óptica. A Figura 4.2 (c) mostra a correlação entre o gráfico de Kataura e todos os valores do RBM usando a Equação 4.2 com $C_e = 0,082 \text{ nm}^{-2}$ e um deslocamento negativo em energia (E_{ii}) de 100 meV. Quaisquer valores que compreenda $C_e = 0,082 \pm 0,009 \text{ nm}^{-2}$ e um deslocamento negativo em energia de $100 \pm 30 \text{ meV}$ fornecem um ajuste razoável para os dados obtidos para as serpentinas de SWNT.

Em síntese, nós medimos um sistema SWNT-substrato onde o substrato cristalino afeta fortemente a frequência do RBM e as energias de ressonância. Para realizar a atribuição dos índices (n, m) para os SWNTs em substrato de quartzo cristalino, utilizando como técnica a espectroscopia Raman, foi necessário ajustar dois parâmetros (E_{ii} e C_e) no gráfico de Kataura: (i) O sistema nanotubo de carbono-substrato exibe uma relação para $\omega_{RBM}(d_t)$ de acordo com a Equação 4.2, com $C_e = 0,082 \pm 0,009 \text{ nm}^{-2}$ e (ii) um deslocamento negativo em E_{ii} de $100 \pm 30 \text{ meV}$ com relação aos valores da amostra padrão “super-growth” [47, 50, 120]. Esses valores não podem ser mudados arbitrariamente porque a relação entre E_{ii} e d_t não é linear.

Para entender o efeito do ambiente em ω_{RBM} e E_{ii} comparamos nossos resultados

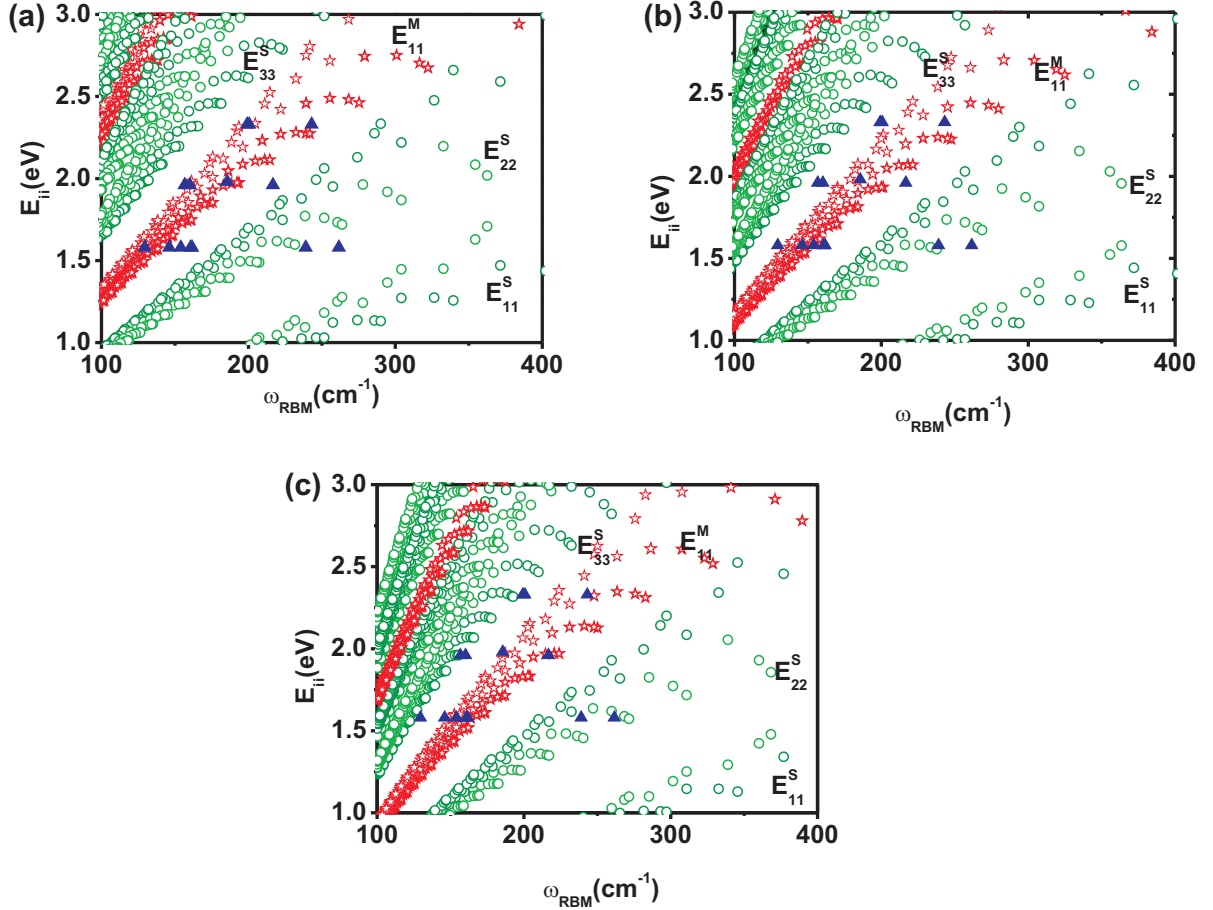


Figura 4.2: Energias de transição óptica (E_{ii}) de cada índice (n, m) de SWNT versus frequência do RBM, conhecido como gráfico de Kataura. As estrelas são referentes aos nanotubos metálicos e os círculos são referentes aos nanotubos semicondutores. Os triângulos representam os RBMs obtidos por espectroscopia Raman ressonante para serpentinas de nanotubos de carbono. (a) $\omega_{RBM}=227/d_t$ para amostra padrão “super-growth” [47], e E_{ii} da Equação 4.1; (b) Equação 4.2 para ω_{RBM} com $C_e = 0,05786 \text{ nm}^{-2}$ e E_{ii} para amostras de SWNTs “alcohol-assisted” [47, 49]; (c) Equação 4.2 para ω_{RBM} com $C_e = 0,082 \text{ nm}^{-2}$ para nanotubos de carbono no substrato de quartzo e um deslocamento de -100 meV em E_{ii} com relação aos valores da amostra de “super-growth”.

com outros presentes na literatura. O valor de C_e para a amostra de SWNT “alcohol-assisted” é $0,05786 \text{ nm}^{-2}$ [47] e para nossa amostra de serpentina de SWNT no substrato de quartzo cristalino é igual a $0,082 \pm 0,009 \text{ nm}^{-2}$. As frequências que medimos para o RBM são, em geral, mais altas do que os valores reportados na Ref. [50]. Além disso, os valores de E_{ii} medidos para as serpentinas de SWNT no quartzo cristalino são mais baixos do que todos os valores publicados na literatura. Esses resultados sugerem uma forte interação entre o tubo e o substrato de quartzo cristalino quando comparados com outros tipos de amostras. Na temperatura de crescimento do tubo é esperado ter átomos de silício com ligações pendentes no quartzo cristalino [122], logo estes resultados são razoáveis. Neste caso é esperado que a interação tubo-substrato apresente ligações covalentes Si-C [12, 17–19].

Como previsto por Miyauchi *et al.* [123], um aumento na constante dielétrica do ambiente proporciona um deslocamento negativo em E_{ii} . Os resultados encontrados na literatura apresentam, em geral, um deslocamento negativo de aproximadamente 40 meV [50]. Novamente, o deslocamento que observamos é maior indicando que o efeito do substrato de quartzo cristalino supera os efeitos observados em outras amostras sujeitas a outros ambientes [50].

Capítulo 5

Estudo da modulação das propriedades eletrônicas ao longo dos nanotubos de carbono através da interação entre o tubo e o substrato

5.1 Introdução

Apesar do significativo progresso obtido, modular as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono controlando sua estrutura ainda é considerado um trabalho muito difícil e, sendo assim, controlar a superfície pode ser uma função importante. A interação entre o nanotubo de carbono de parede única (SWNT) e o substrato é uma questão que tem sido considerada [27] devido a indesejáveis efeitos de espalhamento induzidos pelo substrato. Neste capítulo mostramos que essa interação pode ser usada construtivamente. Colocando um SWNT semicondutor em um substrato onde a interação entre o tubo e o substrato pode ser modulada, segmentos semicondutor-metal podem ser obtidos. As regiões com interações fortes podem causar uma transição de tubo semicondutor para metálico, enquanto regiões com interação fraca não mudaria o caráter semicondutor do tubo.

O efeito da interação entre nanotubos de carbono de parede única e o substrato é modulado devido à morfologia da amostra, e esta modulação pode ser medida ao longo do mesmo nanotubo. Existem mudanças significativas no espectro Raman e estas mudanças estão claramente relacionadas à morfologia tubo-substrato e à direção de crescimento do tubo. Neste trabalho estudamos três casos: nanotubos de carbono apenas semicondu-

tores, nanotubos de carbono apenas metálico e nanotubos de carbono que apresentam uma mistura de comportamento metálico e semicondutor. Iniciaremos falando sobre esse último caso e, em seguida, mostraremos os outros dois.

5.2 O efeito

As amostras de nanotubos de carbono utilizadas neste trabalho são serpentinas de SWNT e foram crescidas por CVD como descrito na seção 3.1. As características dos espectros Raman, descritos no capítulo 2, são exemplificadas em três espectros Raman representativos mostrados na Figura 5.1. Os espectros (a) e (b) foram obtidos em pontos diferente do mesmo nanotubo, enquanto que o espectro (c) foi obtido em um nanotubo diferente. As características da banda G no espectro (a) são típicas de SWNT semicondutor, com duas bandas na forma de Lorentziana, G^+ e G^- [5]. As características da banda G no espectro (c) são típicas de um nanotubo metálico [5], com um deslocamento negativo e alargamento da banda G^- . As características da banda G no espectro (b) mostram uma mistura de comportamento metálico e semicondutor. Os espectros (a) e (c) mostram uma banda G' semelhante, enquanto que o espectro (b) mostra uma estrutura de dois picos na banda G' . De acordo com a Referência [86], esses deslocamentos indicam dopagens tipos p (deslocamento positivo) e n (deslocamento negativo) relacionados aos espectros (a) e (c). As diferenças observadas nos espectros (a) e (b) são inesperadas, pois como dito antes, estes foram medidos em uma única serpentina de SWNT no quartzo, mostrada na Figura 5.2 (a). A diferença entre os espectros (a) e (b) na Figura 5.1 é que em (b) o tubo é reto e está ao longo de um degrau da superfície, enquanto que em (a) o tubo atravessa os degraus (veja Figura 5.2 (b)).

Para confirmar se as mudanças espectrais mostradas entre (a) e (b) na Figura 5.1 são causadas pela interação tubo-substrato, nós coletamos um grande número de espectros em diferentes pontos ao longo da mesma serpentina de nanotubo, como mostrado pelos 41 pontos indicados na Figura 5.2 (a). A Figura 5.2 (c) mostra os espectros Raman da banda G obtidos nos 41 pontos indicados pelos marcadores verdes na Figura 5.1 (a). Uma análise cuidadosa das características espectrais da banda G mostra que os espectros apresentam o perfil de semicondutor (espectro (a) da Figura 5.1) quando atravessam os degraus atômicos (segmentos em U e linhas retas 1-4 e 11-14, o último chamado de S_2 na Figura 5.2 (b)), enquanto que nos segmentos paralelo aos degraus, tais como os pontos 15 a 18 (S_3 na Figura 5.2 (b)), os espectros apresentam perfil igual ao mostrado na Figura 5.1 (b). Observe que existe uma variação na banda G^+ de frequência mais alta (1590-1605

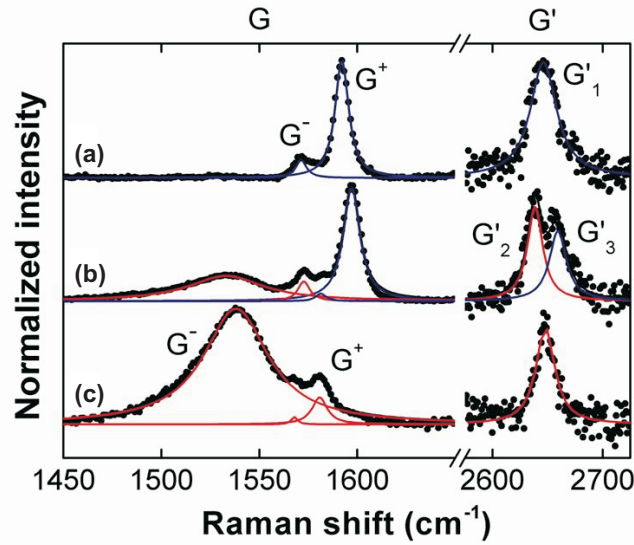


Figura 5.1: Análise espectroscópica de duas serpentinas de SWNT crescidas em quartzo. (a) e (b) foram medidos em diferentes posições da mesma serpentina da Figura 5.2 (a). As posições medidas possuem diferentes orientações do tubo com relação ao substrato, isto é, através (S_2 na Figura 5.2 (b)) versus ao longo (S_3 na Figura 5.2 (b)) dos degraus da superfície, respectivamente. O espectro (a) exhibe uma banda G com uma forma de linha típica de um SWNT semicondutor. O espectro (b) exhibe uma banda G com uma forma de linha mostrando uma mistura de formas típicas de SWNT metálico (Lorentzianas vermelha) e semicondutor (Lorentzianas azul). Observe que a banda G' se divide em (b). (c) Bandas G e G' de uma outra serpentina de SWNT, mostrando uma banda G com um caráter metálico, independente da orientação do tubo em relação ao substrato.

cm^{-1}) que também está relacionada à morfologia tubo-substrato, como discutido abaixo.

A Figura 5.3 mostra o comportamento da frequência para as bandas G e G' (ω_G vs $\omega_{G'}$) como um método para caracterizar deformação mecânica [81–83] e dopagem [73, 76, 86, 124] induzida pela interação tubo-substrato, e para entender a observação de um comportamento metal-semicondutor misturado, como o encontrado no espectro (b) da Figura 5.1. Como mencionado, a banda G em SWNTs semicondutores é composta por duas bandas; a banda G^+ de frequência mais alta está relacionado ao modo de estiramento C-C ao longo do eixo do tubo, e é chamado de modo óptico longitudinal (LO - *longitudinal optical*), enquanto a banda G^- de frequência mais baixa está relacionada ao modo de estiramento C-C ao longo da circunferência do tubo, e é chamado de modo óptico transversal (TO - *transversal optical*) [5]. Suas frequências (ω) dependem de deformação [81–83] e dopagem [73, 76, 86, 124], e quando o tubo torna-se metálico, a anomalia de

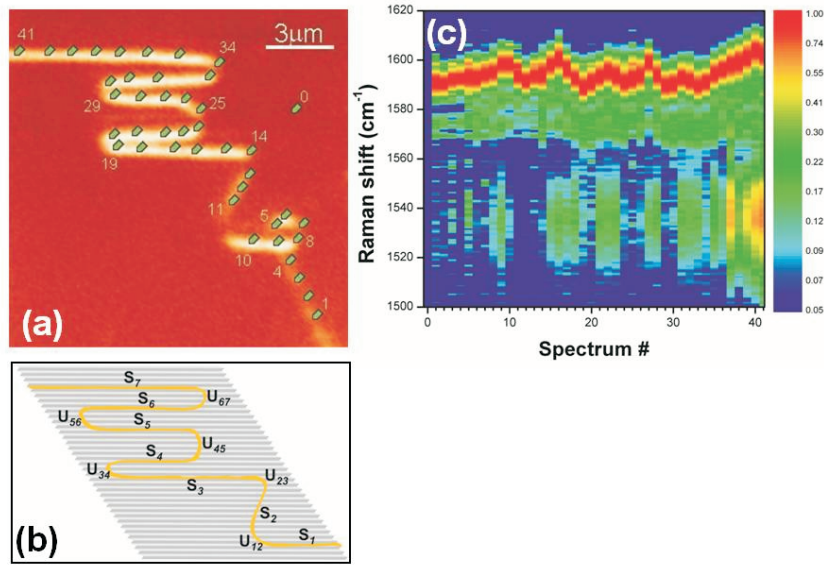


Figura 5.2: Serpentina de SWNT no substrato de quartzo $\alpha - SiO_2$ ($1 \bar{1} 0 1$). (a) Imagem confocal da intensidade da banda G usando um laser de comprimento de onda de $\lambda_{laser} = 632,8$ nm ($E_{laser} = 1,96$ eV). A intensidade espectral é mais forte nos segmentos alinhados ao longo dos degraus por causa da dependência de polarização da luz para espalhamento Raman (a luz estava polarizada ao longo do eixo do tubo) [5]. (b) Representação esquemática do SWNT (amarelo) no topo de um quartzo vicinal. Os segmentos retos são nomeados por S_i , com $i=1,2,3...$ numerando os segmentos de acordo com a direção de crescimento (do ponto 1 para o 41 em (a)). Os segmentos em U são nomeados por U_{jk} , que são os Us conectando os segmentos S_j e S_k . (c) Espectros Raman da banda G obtidos nos 41 pontos indicados pelos marcadores verdes numerados em (a). Existe uma modulação da frequência mais alta G^+ ($1590 - 1605$ cm^{-1}) com o aparecimento e desaparecimento da banda de frequência mais baixa G^- (1540 cm^{-1}), relacionado à morfologia e interação nanotubo-substrato.

Kohn aparece para o fônon LO, que diminui ω_G^{LO} e alarga a banda [73, 80]. Na Figura 5.3 (a), ω_G^{LO} e ω_G^{TO} , que são observadas nos 41 pontos ao longo da serpentina de SWNT apresentada na Figura 5.2 (a), estão traçadas como função da frequência da banda G' ($\omega_{G'}$, modo de segunda ordem relacionado à respiração dos hexágonos de carbono) observadas nos mesmos pontos. Pontos localizados na parte da serpentina que atravessa os degraus atômicos exibem apenas uma banda G' , que nós chamamos de G'_1 , e dois picos na banda G característicos de SWNTs semicondutores (veja o espectro (a) na Figura 5.1 e também a região entre as duas linhas verticais pontilhadas na Figura 5.3 (a)). Pontos

onde o nanotubo está paralelo aos degraus exibem duas bandas G' (veja espectro (b) na Figura 5.1), que nós chamamos de G'_2 e G'_3 , respectivamente na Figura 5.3 (a). Nessas regiões, a banda G exibe 4 bandas, duas delas mostram uma forma característica de SWNT semicondutores, e as outras duas mostram uma forma característica de um SWNT metálico (Lorentzianas azuis e vermelhas no espectro (b) da Figura 5.1, respectivamente). Observe que os dois picos da banda G característicos de um tubo semicondutor exibem uma correlação entre a frequência G'_1 e a frequência G'_3 (símbolos azuis na Figura 5.3 (a)). A banda G de frequência mais alta característico de SWNTs metálico (TO) exibe uma frequência que correlaciona com G'_2 (símbolos vermelho na Figura 5.3 (a)), enquanto que a frequência do modo LO é fortemente deslocada, como esperado devido a anomalia de Kohn [73, 80]. O comportamento mostrado na Figura 5.3 (a) sugere que a banda G'_2 está relacionada ao SWNT metálico, enquanto que a G'_3 está relacionada ao SWNT semicondutor. Interessantemente, é conhecido que dopagem n (p) causa um deslocamento negativo (deslocamento positivo) na frequência G' [86].

Finalmente, a Figura 5.3 (b) fornece evidência de que os efeitos na Figura 5.3 (a) estão relacionados à morfologia da amostra, sendo causados pela interação tubo-substrato. Na Figura 5.3 (b), a frequência ω_G^{LO} para SWNTs semicondutores é traçada em função da distância s do ponto número 1, que é medida ao longo do SWNT. Claramente ω_G^{LO} oscila para diferentes posições, mostrando-se máxima no centro dos segmentos retos do tubo (chamado de S_i nas Figuras 5.2 (b) e 5.3 (b)) e mínima no centro dos segmentos em U_s (chamados de U_{jk} nas Figuras 5.2 (b) e 5.3 (b)). Frequências altas indicam forte deformação [81–83] e dopagem [73, 76, 86, 124] corroborando a forte vs. fraca interação modulada tubo-substrato quando o nanotubo está ao longo vs. através dos degraus da superfície. A modulação de ω_G^{LO} ao longo dos segmentos retos, por outro lado, pode ser atribuída a oscilações na deformação ao longo do nanotubo, resultado da competição entre a interação tubo-substrato e as forças aerodinâmicas durante a formação da serpentina, consistente com o mecanismo “macarrão caindo” (*falling spaghetti*) proposto [21]. Todos os valores de máximo de ω_G^{LO} correspondem ao centro dos segmentos retos, exceto S_2 , que é o único segmento reto que não está ao longo dos degraus. O fato deste segmento não alinhado mostrar um mínimo em ω_G^{LO} indica que o efeito de interação tubo-superfície nas propriedades eletrônicas do nanotubo é relativamente mais forte do que o efeito de deformação mecânica, enquanto que o efeito das forças de arraste aerodinâmicas deveria ser responsável por uma máxima ω_G^{LO} menor para os S_i 's com i par. Como o crescimento da serpentina aconteceu do ponto 1 para o 41, tomando a Figura 5.2 (a) como referência, i ímpar indica segmentos retos caindo para a esquerda, enquanto que i par indica segmentos

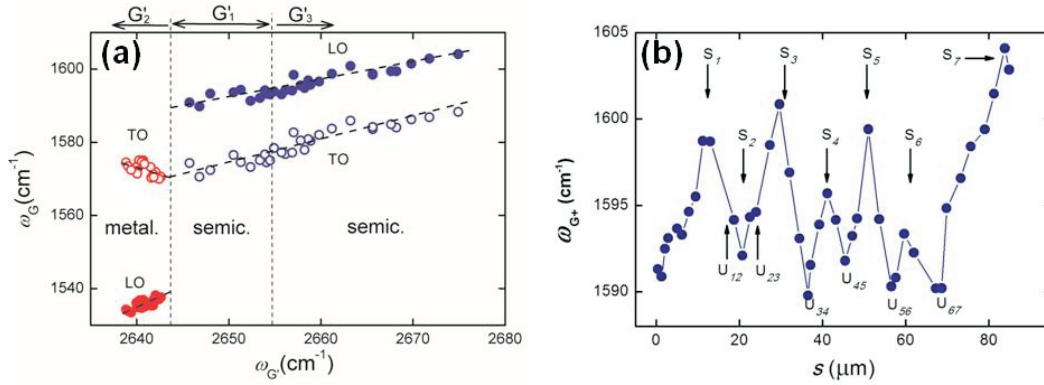


Figura 5.3: Efeitos de deformação e dopagem nas bandas Raman G e G' de SWNT. (a) Relação entre ω_G e $\omega_{G'}$ para a serpentina de SWNT mostrada na Figura 5.2. Quando o tubo está fazendo um formato em U, a banda G' exibe uma única banda, chamada G'_1, enquanto que a banda G exibe dois picos, característico de um SWNT semiconductor. Quando o tubo está alinhado ao longo de um degrau do substrato, a banda G' exibe dois picos, chamados de G'_2 e G'_3, enquanto que a banda G exibe quatro picos, dois característicos de um SWNT semiconductor (símbolos azuis) e dois característicos de um SWNT metálico (símbolos vermelhos). Não mostramos aqui todos os 41 conjuntos de dados da banda G da Figura 5.2, pois a banda G' está ausente em 12 pontos. (b) Frequência G⁺ dos SWNTs semiconductor (modo LO) observado nos 41 pontos mostrados na Figura 5.2 (a) é traçada em função da distância s do ponto número 1 medido ao longo do SWNT. S_i e U_{jk} localiza o centro dos segmentos retos e curvos em U, respectivamente (veja Figura 5.2 (b)), mostrando que as mudanças de frequência estão relacionadas com a morfologia tubo-substrato. A incerteza na frequência é de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

retos caindo para a direita, tomando a Figura 5.2 (b) como referência. Então, o valor máximo de ω_G^{LO} para S_i ímpar indica que, durante o processo "macarrão caindo", existiu uma componente de arraste do fluxo de gás apontando para a esquerda. Esta assimetria pode ser atribuída ao fato de que o fluxo não estava perfeitamente perpendicular aos degraus (veja Figura 5.4). Todos esses efeitos parecem ser permanentes, uma vez que as medidas Raman foram realizadas meses depois do crescimento da amostra.

5.3 Cálculos *ab initio*

O outro efeito a ser entendido é o comportamento metal e semiconductor simultâneo observado para os perfis da banda G nos segmentos reto (veja Figura 5.2 (b) e espectro (b) na Figura 5.1). Temos que os trabalhos experimentais e teóricos desenvolvidos para estudar o efeito de deformação [81–83] e dopagem [73, 76, 86, 124] sobre ω_G^{LO} e ω_G^{TO} não

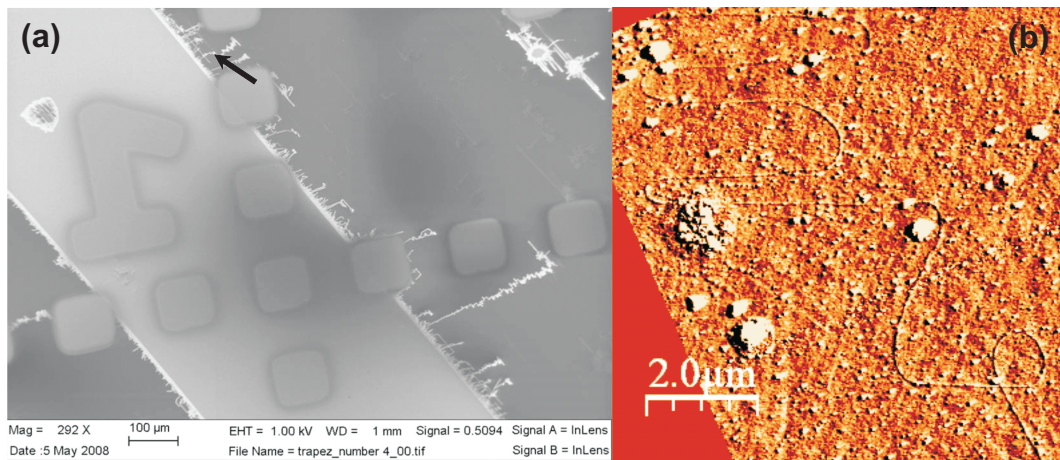


Figura 5.4: Imagens de (a) SEM e (b) AFM da serpentina de SWNT na superfície do substrato de quartzo. A seta preta na imagem de SEM mostra o ponto exato onde a imagem de AFM foi obtida. A imagem de SEM mostra as marcas usadas para localizar as serpentinas e as trilhas de silício amorfo, onde as partículas catalisadoras são depositadas e de onde os nanotubos de carbono crescem. Como o tubo cresce a partir das trilhas mostradas em (a) ampliando essa imagem podemos saber a direção de crescimento na Figura (b). Observe que o crescimento é geralmente perpendicular a trilha, mas exatamente no ponto que medimos existe um deslocamento para o lado (para a direita no painel (a) e para a esquerda no painel (b) - as figuras são espelho simétrico), provavelmente relacionado às flutuações na direção do fluxo de gás perto das marcas litográficas.

podem ser diretamente usados aqui para quantificar os efeitos relatados nesta tese. Isto ocorre pois os modelos publicados direcionam para níveis de deformação e dopagem que são muito menores em magnitude do que os efeitos esperados para a interação nanotubo de carbono-substrato de SiO_2 [12, 17–19]. Isto é evidenciado pelos deslocamentos observados no presente trabalho, como comparado com observações anteriores [27, 76, 81–83, 124], e confirmado por nossos cálculos (veja Figura 5.5). O Prof. M. S. Mazzoni, da UFMG, realizou cálculos de primeiros princípios (veja seção 3.3.4) baseados na teoria do funcional da densidade com pseudo-potenciais (DFT - *Pseudopotential Density Functional Theory*) [114–116] para um nanotubo na superfície de um substrato de SiO_2 cristalino, e para justificar completamente esta forte interação tubo-substrato, desenvolvemos diferentes modelos onde os SWNTs estão em contato com superfícies não passivadas, e também com Si ou O expostos (veja seção 3.3.4). Um dos sistemas modelados é mostrado na Figura 5.5 (a) depois da relaxação da geometria. Consideramos no cálculo um nanotubo de carbono (19,0) depositado na superfície (001) de um substrato de SiO_2 . O nanotubo (19,0) tem um diâmetro de 1,4 nm, comparável ao diâmetro do tubo analisado nas Figuras 5.1, 5.2, 5.3. Este valor para o diâmetro do tubo foi obtido diretamente por medidas de AFM (o modo de respiração radial [5], relacionado ao diâmetro, não foi observado neste caso, provavelmente extinguido pela interação tubo-substrato). Sob relaxação, os átomos de silício na região de contato ficam na parte de cima e a parte inferior do nanotubo torna-se achatada. A deformação é resultado de uma forte interação entre estados ligantes do carbono e ligações pendentes da superfície, que se mostram ativas na estrutura de banda como bandas dispersivas atravessando o nível de Fermi (veja seção 3.3.4). A nuvem amarelada na Figura 5.5 (a) representa a densidade eletrônica para estados de energias sob 0,1 eV em torno do nível de Fermi. Então, as bandas responsáveis pelo fechamento do gap estão predominantemente localizadas espacialmente na região de contato ao longo da superfície plana do nanotubo. Estes cálculos explicam como uma forte adesão nanotubo-substrato do nanotubo ao longo de uma superfície de SiO_2 rehibridiza os estados eletrônicos para produzir dois segmentos no tubo (parte inferior e superior com relação ao substrato) com diferentes configurações eletrônicas, explicando assim o caráter misturado metal-semicondutor observado nas medidas de espectroscopia Raman (Figuras 5.1, 5.2, 5.3). Tal estrutura híbrida exige substratos cristalinos planos para estar presente, onde a interação é estendida e não gera estados localizados.

Para uma análise teórica mais quantitativa, Figuras 5.5 (b) e 5.5 (c) mostram como o substrato afeta, respectivamente, os comprimentos das ligações (deformação) e a distribuição de carga (dopagem) ao redor da circunferência do tubo. Figura 5.5 (b) mostra

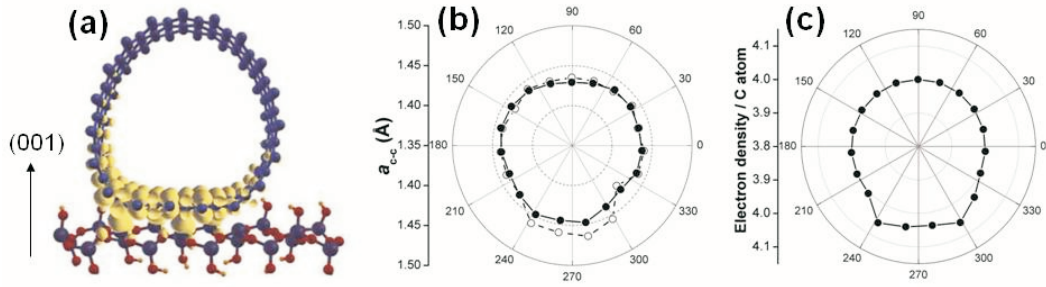


Figura 5.5: Modelando a interação tubo-substrato baseado na teoria do funcional da densidade com pseudo-potenciais. (a) Representação do espaço real dos estados eletrônico no nível de Fermi do tubo distorcido. O SWNT (19,0) está na superfície (001) de um substrato de SiO_2 (veja seta) com o eixo do tubo ao longo de (100). (b) Comprimento médio da ligação (a_{C-C}) ao longo do eixo do tubo (círculos abertos) e ao longo da circunferência do tubo (círculos fechados), e (c) densidade de elétron por átomo de carbono (ρ) do SWNT depositado no substrato de quartzo. Nesta representação polar, a_{C-C} e ρ mudam ao longo da circunferência do tubo, os valores variam do centro para a borda do círculo, como quantificado pelo eixo da esquerda, o qual aplica-se para 90° e 270° . O a_{C-C} aumenta na região de contato tubo-substrato (240° para 300°). A densidade de elétrons e comprimentos da ligação mudam ao redor da circunferência e as mudanças são máximas perto da região de contato tubo-substrato.

que a distância média entre átomos de carbono (a_{C-C}) aumenta quando o tubo está em contato com o substrato, com $a_{C-C}^{Max} \sim 1,7\%$. Um aumento levemente maior é observado para o a_{C-C} medido ao longo do eixo do tubo (círculos abertos), sugerindo que um efeito forte deveria ser sentido por ω_G^{LO} . Figura 5.5 (c) mostra que a densidade média de elétrons por átomo de carbono também aumenta na região de contato tubo-substrato, mudando do valor esperado de 4 elétrons/C (os dois elétrons de caroço 1s não são considerados em nosso modelo) para aproximadamente 4,05 elétrons/C na superfície. De forma geral, um aumento nos comprimentos das ligações causa uma diminuição das frequências das vibrações atômicas, mas este efeito na banda G é compensado pelo aumento da frequência gerado pelo desaparecimento da anomalia de Kohn devido à dopagem. Em nosso experimento não podemos distinguir claramente entre as mudanças espectrais surgindo de deformações e aquelas surgindo de dopagens, e estes efeitos são provavelmente combinados para alcançar o equilíbrio da estrutura, como indicado pelas Figuras 5.5 (b) e 5.5 (c).

5.4 Estudo em outros SWNTs

Embora os resultados discutidos até aqui sejam fundamentados nos dados de um

SWNT, nove diferentes serpentinas de SWNTs foram estudadas e modificações espectrais significativas claramente relacionadas à interação anisotrópica tubo-substrato podem ser observadas em todas elas. Em todas as nove serpentinas as frequências das bandas G e G' mudam de acordo com a orientação entre o eixo do tubo e o substrato de quartzo cristalino, consistente com os resultados mostrados aqui. As mudanças de frequência variam de amostra para amostra, indicando uma possível dependência de (n, m) , onde o diâmetro e o ângulo entre os hexágonos e o substrato de SiO₂ podem ser os responsáveis por essa mudança. A influência da curvatura do tubo é insignificante, pois os segmentos em U são da ordem de 1 μm de diâmetro enquanto que o diâmetro do tubo é de 1 nm. A presença de defeitos também é excluída pela ausência completa da banda D induzida por defeitos ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$). Claramente as amostras de serpentinas de SWNTs estudadas são diferentes pela ausência da banda D. Nós realizamos medidas em diferentes serpentinas de SWNT, crescidas em colaboração com o grupo do Prof. Ernesto Joselevich, e nenhuma delas apresenta banda D, enquanto que todas elas apresentam importantes mudanças nas bandas G e G'. Em alguns casos as amostras apresentam impurezas (veja Figura 5.4), mas ainda assim, a presença de impurezas sobre as serpentinas de SWNT não causam uma banda D no seu espectro Raman.

A formação de tubos híbridos alternando metal-semicondutor e heterojunções tem sido observada para quatro serpentinas diferentes. Quando o tubo exibe espectro característico de um sistema metálico, este parece não ter formação de híbridos ou heterojunções. Isto é suportado por nossos cálculos de DFT (veja seção 3.3.4), visto que tubos metálicos sempre têm elétrons atravessando o nível de Fermi.

5.5 Medidas de EFM

Em colaboração com o Prof. B. R. A. Neves e sua aluna de doutorado A. P. M. Barboza (UFMG), também utilizamos microscopia de força elétrica (EFM) na caracterização de serpentinas de SWNTs para a determinação direta de sua metalicidade. Em resumo, polarizabilidades diferentes de nanotubos metálico, nanotubos semicondutores e substrato criam um acoplamento distinto com o campo elétrico originado da ponta de EFM para cada caso. Estas diferenças resultam em uma linha de perfil de EFM no “formato de W” através de um tubo semicondutor, enquanto que um SWNT metálico retrata uma linha de perfil no “formato de V” [113]. Figura 5.6 mostra a análise de EFM do mesmo SWNT discutido na Figura 5.2. O nanotubo aparece na imagem como regiões de deslocamentos de frequência negativa (em azul) contrastando com o substrato de quartzo (em marrom)

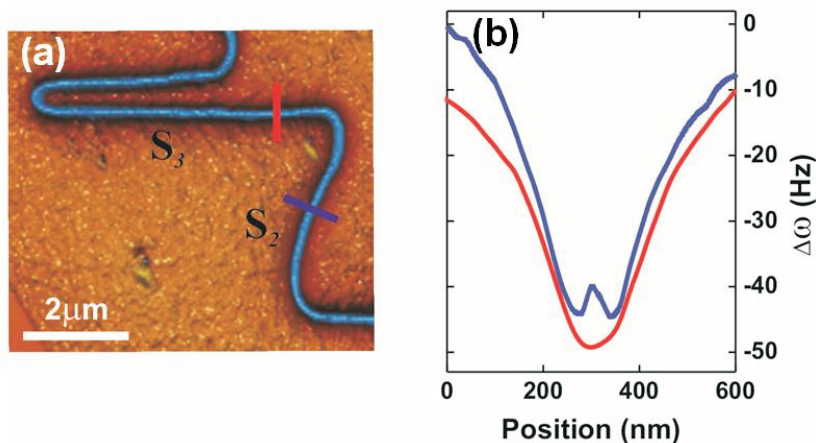


Figura 5.6: Análise de microscopia de força elétrica (EFM) da heterojunção de nanotubo de carbono alternando metal-semicondutor. (a) Imagem de EFM de uma região do SWNT mostrado na Figura 5.2 (a) (condições experimentais: $V = -5V$, $z = 50$ nm, $\omega_0 = 27,6$ kHz, $k = 0,60$ N/m). (b) Varredura através do SWNT. O deslocamento da frequência da alavanca é diferente se um tubo é semicondutor (linha azul no “formato de W”) ou metálico (linha vermelha no “formato de V”) [113]. Os perfis em (b) são como medidos e as linhas vermelha e azul em (a) indicam as duas regiões onde estes perfis em (b) foram obtidos.

[113]. Ainda que o sinal de EFM pareça homogêneo na Figura 5.6 (a), uma análise mais cuidadosa revela estrutura na forma de linha, como mostrado nos perfis de linha através de duas regiões diferentes no nanotubo, apresentados na Figura 5.6 (b). Os perfis vermelho e azul correspondem a regiões marcadas por linhas vermelha e azul escura na Figura 5.6 (a), respectivamente. O perfil azul no “formato de W”, típico para uma região com interação fraca com o substrato (Figura 5.6 (a)), é a característica de EFM para um nanotubo semicondutor, enquanto que o perfil vermelho no “formato de V”, típico para uma região de interação forte com o substrato, confirma um comportamento metálico para esta região do nanotubo. Em outras palavras, estes dados de EFM corroboram com a modulação bem definida das propriedades eletrônica de SWNT por interações com o substrato.

Mostramos, também, um esquema para facilitar o entendimento do efeito (Figura 5.7). A microscopia de força elétrica mede a resposta dielétrica da amostra toda, ou seja, do nanotubo mais o substrato. Em geral, quando a ponta aproxima do material dielétrico $\Delta\omega$ diminui. Então dois efeitos acontecem em nosso experimento, como mostrado na Figura 5.7: (1) $\Delta\omega$ diminui quando a ponta aproxima do tubo, atinge o mínimo quando está em cima do tubo, e aumenta quando a ponta afasta do tubo (veja a coluna (a)

na Figura 5.7); (2) $\Delta\omega$ mostra um ligeiro aumento durante a varredura a uma altura constante, porque a ponta de EFM retrai quando atravessa o tubo (veja a coluna (b) na Figura 5.7). A mudança na distância entre a ponta e a superfície causa uma redução na interação entre a ponta e o substrato. O resultado geral é uma soma desses dois efeitos (veja a coluna (c) na Figura 5.7). No caso de SWNT semicondutor (linha azul na Figura 5.7), quando a ponta está realmente em cima do tubo, a ponta retrai devido a mudança na altura da superfície causando uma redução na interação entre a ponta e o substrato, com isso surge o “formato de W” nos SWNTs semicondutores. Esse efeito está presente no SWNT metálico (linha vermelha na Figura 5.7), mas não é observado devido a resposta dielétrica diferente (mais forte e estreita), mantendo assim o perfil de EFM no “formato de V”.

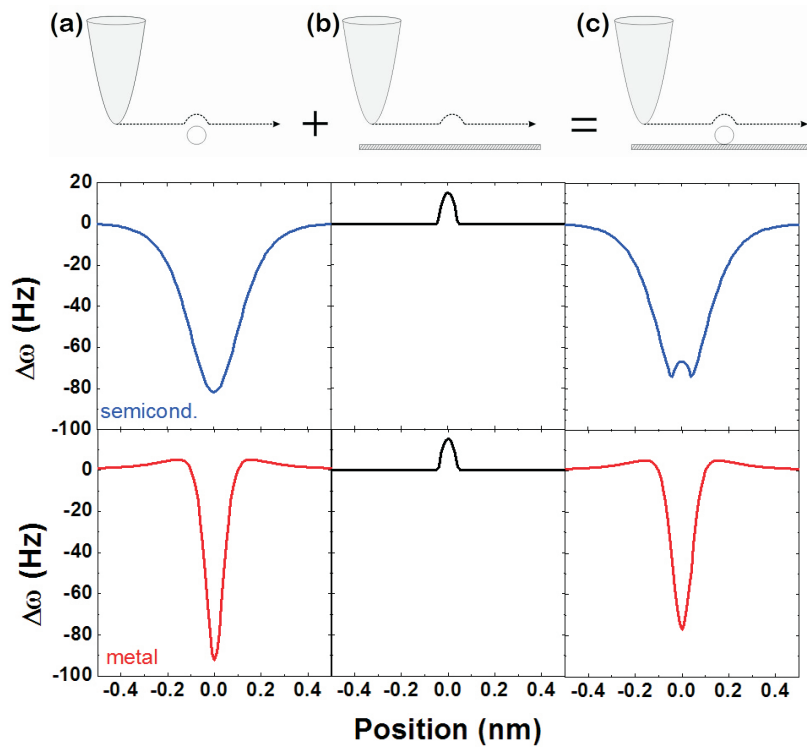


Figura 5.7: Perfis de EFM para nanotubos metálicos e semicondutores. Na coluna (a), o efeito da ponta de EFM atravessando nanotubos semicondutor (linha azul) e metálico (linha vermelha). As formas de linha são diferentes devido as diferenças na resposta dielétrica. Na coluna (b) o efeito da ponta retraindo do substrato. Nesse caso o efeito é o mesmo para ambos, semicondutores e metálicos. Na coluna (c) os dois efeitos são combinados. Os gráficos mostrados aqui foram construídos usando as equações da Ref. [113].

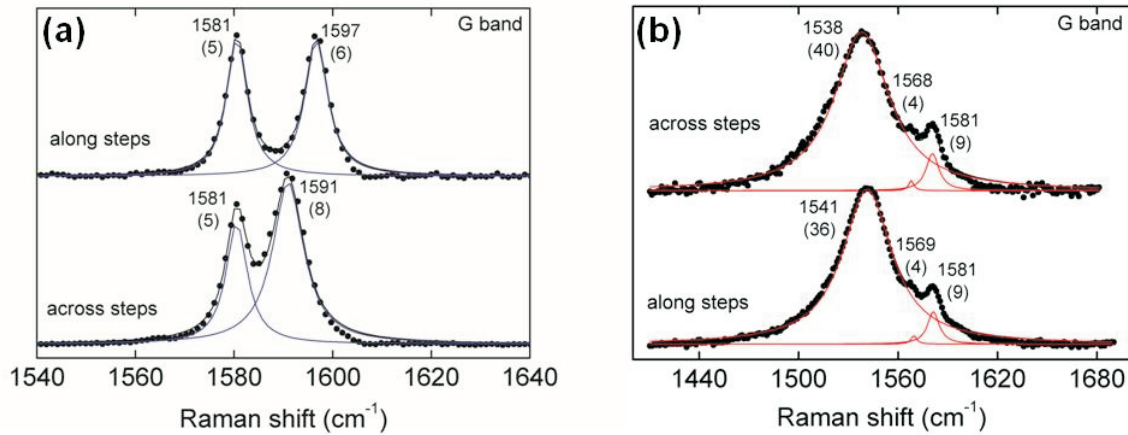


Figura 5.8: Análise espectroscópica de duas serpentinas de SWNT crescidas em quartzo. Espectro (a) mostra uma banda G com uma forma de linha típica de um SWNT semiconductor. Espectro (b) mostra uma banda G com forma de linha típica de um SWNT metálico.

5.6 Correlação entre Raman e EFM para outros casos

Além do caso mostrado acima, também temos nas amostras estudadas, serpentinas de SWNT que são somente metálicas ou somente semicondutoras. Figura 5.8 mostra o espectro Raman da banda G de duas serpentinas de SWNT, uma com um caráter semiconductor, mostrado na Figura 5.8 (a), e outra com caráter metálico, mostrado na Figura 5.8 (b). Ambos os espectros da banda G mudam quando mudamos de ponto ao longo da serpentina. A banda G^+ para o caso semiconductor desloca para frequências altas quando o tubo está ao longo dos degraus do substrato (espectro superior na Figura 5.8 (a)) e a banda G^- para tubo metálico desloca para frequências mais altas quando o tubo está ao longo dos degraus do substrato (espectro inferior na Figura 5.8 (b)). Estas mudanças mostram a interação tubo-substrato e a modulação nas outras serpentinas de SWNT, que são qualitativamente consistentes com observações desta tese.

A frequência e a forma de linha das bandas G e G' mudam ao longo da mesma serpentina de SWNT formada por um específico nanotubo (n, m) , como evidenciado por uma única frequência do modo de respiração radial (RBM) observada ao longo de toda a serpentina. A Figura 5.9 (b) mostra a variação da frequência da banda G em função da variação da banda G' ao longo da serpentina mostrada em (a). A posição e a intensidade das bandas G e G' mudam consistentemente. As bandas G^+ e G' se deslocam juntas

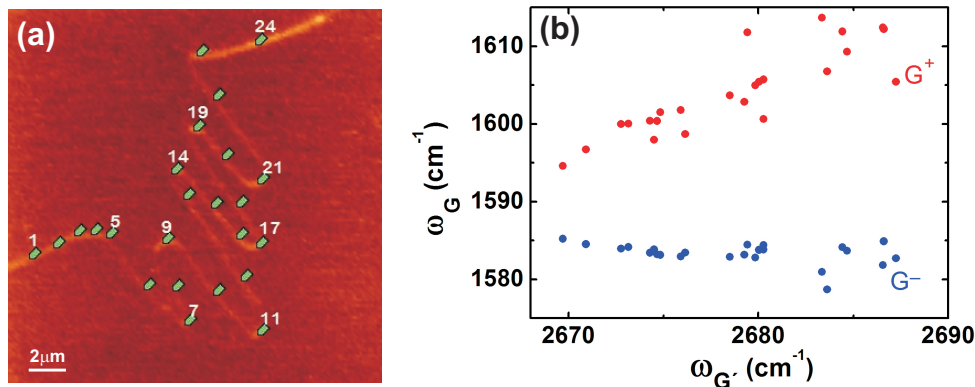


Figura 5.9: Análise espectroscópica da serpentina de SWNT semicondutora. (a) Imagem confocal de uma serpentina de SWNT sobre o substrato de quartzo usando laser de comprimento de onda de $\lambda_{laser} = 632,8$ nm ($E_{laser} = 1,96$ eV). A imagem é medida Raman confocal da intensidade da banda G. (b) Posição das bandas G^+ (círculos vermelhos) e G^- (círculos azuis) versus a posição da banda G' . As frequências das bandas G e G' foram obtidas ao longo da serpentina de SWNT em todos os pontos mostrados pelos marcadores verdes em (a).

para frequências mais altas, como mostrado na Figura 5.9 (b). Os espectros Raman da banda G^+ ao longo da serpentina são diferentes, claramente relacionados à morfologia. Os efeitos de deformação e/ou dopagem são mais fortes quando o tubo está alinhado ao longo da superfície plana do substrato.

Neste trabalho também determinamos o caráter metálico e semicondutor das serpentinhas de SWNT através de imagens de microscopia de força elétrica. Aqui mostramos as medidas de Raman da banda G e de EFM realizadas em serpentinhas de SWNT que são somente metálica e somente semicondutora (veja Figuras 5.10 e 5.11, respectivamente). O perfil de linha da banda G mostrada na Figura 5.10 (b) e o perfil de linha no “formato de V” do sinal de EFM (Figura 5.10 (c) e (d)) são características de tubos metálicos. E o perfil de linha da banda G mostrada na Figura 5.11 (b) e o perfil de linha no “formato de W” do sinal de EFM (Figura 5.11 (c) e (d)) são características de tubos semicondutores. Os resultados de EFM são auto consistentes e consistentes com os resultados de espectroscopia Raman.

5.7 Conclusão

Neste trabalho estudamos um sistema SWNT-substrato onde a interação entre tubo e substrato pode ser modulada, mudando a orientação tubo-substrato. Os efeitos nas pro-

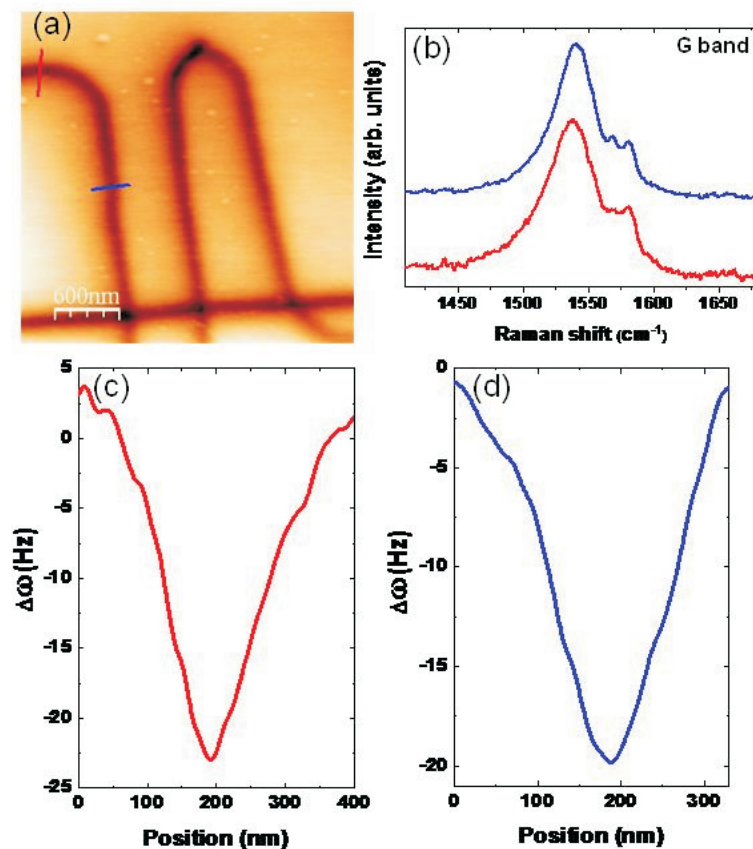


Figura 5.10: Análise de uma serpentina de SWNT metálica crescida em substrato de quartzo. (a) Imagem de EFM da serpentina de SWNT metálica. As linhas vermelha e azul indicam as duas regiões onde os espectros Raman em (b) e os perfis em (c) e (d) foram obtidos. (b) Espectros Raman da serpentina de SWNT metálica no segmento reto (linha azul) e na região que o tubo atravessa os degraus (linha vermelha). (c) e (d) varredura de EFM através da serpentina de SWNT metálica na região que o tubo está atravessando os degraus (c) e no segmento reto (d). O perfil de linha no “formato de V” mostra o sinal de EFM característico de tubos metálicos.

priedades eletrônica e vibracional dos SWNTs, observadas usando espectroscopia Raman ressonante e microscopia de força elétrica, indicam mudanças importantes dependendo da orientação tubo-substrato. Estas mudanças estão claramente relacionadas à interação tubo-substrato moduladas de acordo com a morfologia tubo-substrato e dinâmicas de formação da estrutura tipo serpentina de SWNT. A mudança periódica na interação tubo-substrato existente nas serpentinas de SWNT estudadas gera um conjunto de junções metal-semicondutor alternadas, e diferentes junções metal-semicondutor complexas podem ser propostas através da engenharia de substrato.

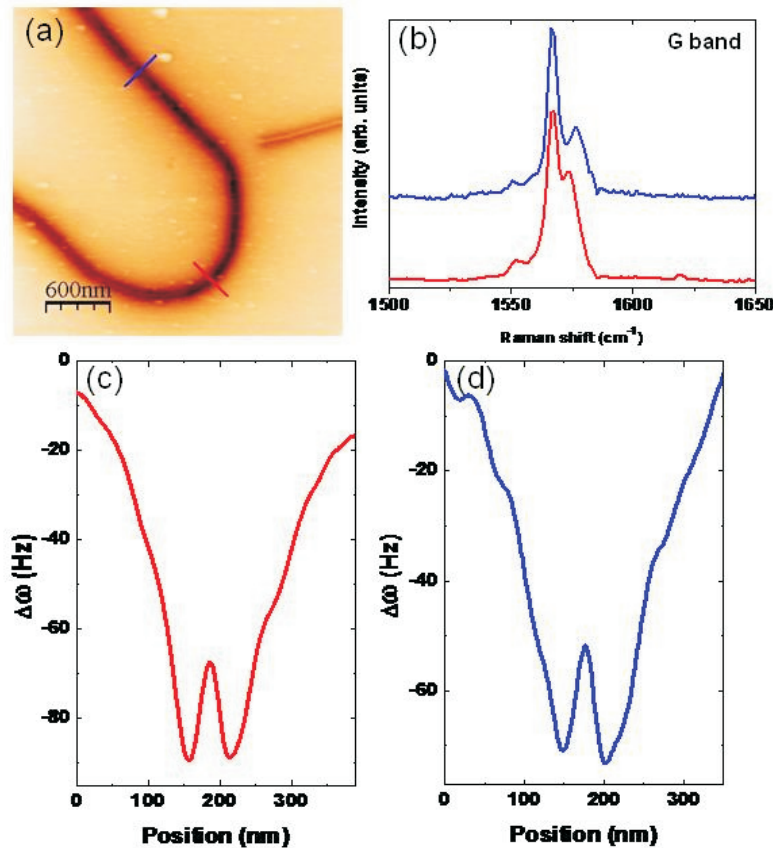


Figura 5.11: Análise de uma serpentina de SWNT semicondutora crescida em substrato de quartzo. (a) Imagem de EFM da serpentina de SWNT semicondutora. As linhas vermelha e azul indicam as duas regiões onde os espectros Raman em (b) e os perfis em (c) e (d) foram obtidos. (b) Espectros Raman da serpentina de SWNT semicondutora no segmento reto (linha azul) e na região que o tubo atravessa os degraus (linha vermelha). (c) e (d) varredura de EFM através da serpentina de SWNT semicondutora na região que o tubo está atravessando os degraus (c) e no segmento reto (d). O perfil de linha no “formato de W” mostra o sinal de EFM característico de tubos semicondutores.

Huang e Choi [25] observaram que a resistência normalizada pelo comprimento de serpentinas de nanotubo de carbono aumenta com o número de segmentos em U, e tal comportamento foi explicado pela presença de defeitos nas regiões curvas. Nossas junções metal-semicondutor podem explicar os resultados observados na Ref. [25] com junções perfeitamente cristalinas, onde os “defeitos” seriam o substrato mudando o comportamento eletrônico do tubo. Isto é confirmado por nossos resultados de espectroscopia Raman com a ausência completa da banda D de desordem induzida ($\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$), a qual é normalmente observada em materiais de carbono sp^2 defeituosos [5].

Capítulo 6

Modificando a interação entre o nanotubo de carbono de parede única e o substrato

6.1 Introdução

Como vimos no capítulo anterior, nanotubos de carbono depositados em substrato têm suas propriedades afetadas pela interação entre o tubo e o substrato, incluindo uma deformação no nanotubo [27, 125].

Para uma análise mais detalhada desta interação realizamos medidas em várias serpentinas utilizando um laser de comprimento de onda de $\lambda_{laser} = 532$ nm ($E_{laser} = 2,33$ eV) e um outro de $\lambda_{laser} = 632,8$ nm ($E_{laser} = 1,96$ eV). Primeiramente realizamos experimentos utilizando o laser de comprimento de onda $\lambda_{laser} = 532$ nm. As Figuras 6.1 (a), (c) e (d) mostram imagens espectroscópicas de três SWNT e os marcadores verdes nessas imagens mostram os pontos onde os espectros Raman foram obtidos. Através dos espectros coletados ao longo das serpentinas observamos comportamentos diferentes da banda G ao longo das serpentinas de nanotubo de carbono de parede única (SWNT) e podemos separar esse comportamento em três grupos: (i) a frequência muda muito pouco (Figura 6.1 (b)), (ii) a frequência apresenta seu valor máximo no centro dos segmentos ao longo dos degraus e mínimo através dos degraus (Figura 6.1 (d)), como discutido no capítulo anterior, e (iii) a frequência apresenta “saltos” em certos pontos da serpentina (Figura 6.1 (f)). Neste capítulo estamos interessados em modificar esta interação com nanomanipulação para melhor entender como a interação entre um SWNT e o substrato

afeta as propriedades desse nanotubo, gerando estes três diferentes comportamentos.

Como veremos, podemos explicar essa variação no comportamento da banda G dos nanotubos como resultado de diferentes tipos de interação com o substrato, gerados no processo de crescimento das serpentinas de SWNT. Para o primeiro caso (Figuras 6.1 (a) e (b)), onde as serpentinas não apresentam grande variação da frequência da banda G, podemos dizer que seu processo de crescimento não foi perturbado por turbulências do fluxo de gás dentro do forno de CVD e a interação com o substrato é fraca, não havendo diferentes tensões no contato tubo substrato, exceto uma pequena variação explicada por oscilações na pequena interação entre o nanotubo e o substrato. No segundo caso (Figura 6.1 (c) e (d)), a frequência da banda G é máxima no centro dos segmentos retos e mínima nos segmentos através dos degraus do substrato. Como já foi discutido no capítulo 5, a variação da frequência pode ser explicada pela forte adesão do tubo ao substrato nas partes planas da superfície mais histórico das tensões que o fluxo de gás impõe ao tubo durante seu crescimento. É interessante notar que as discontinuidades nas oscilações das serpentinas (exemplo: S_{11} - S_{14} na Figuras 6.1 (b)) se refletem no perfil oscilatório de ω_{G^+} . O terceiro caso (Figuras 6.1 (e) e (f)) envolve um fator que ainda não foi considerado, e que foi elucidado em experimentos de nanomanipulação, em colaboração com o Newton M. Barbosa Neto, e que será discutido a seguir. Adiantando o efeito, o tubo pode ficar preso em imperfeições do substrato durante o crescimento o que gera grande tensão no processo de crescimento. Com isso, a frequência da banda G sofre um deslocamento negativo na região que vem em seguida ao ponto de fixação, como mostrado pela Figura 6.1 (f).

6.2 Nanomanipulação de SWNT

Para confirmarmos o terceiro caso realizamos um experimento que combina espectroscopia Raman confocal e nanomanipulação por uma sonda de microscopia de força atômica (AFM). Nesse experimento utilizamos a sonda de AFM para arrastar o tubo e coletamos o seu espectro Raman ao longo do nanotubo, antes e depois da nanomanipulação. Como mostraremos a seguir, observamos uma complexa variação na frequência da banda G ao longo do SWNT.

A Figura 6.2 mostra a imagem confocal e espectros Raman de uma serpentina de SWNT depositada no quartzo. As imagens confocal mostradas na Figura 6.2 ((a), (c) e (e)) foram obtidas integrando o sinal Raman da banda G da serpentina de SWNT durante a varredura da amostra. Nesse experimento, primeiro os espectros Raman foram obtidos em quarenta e cinco pontos ao longo da serpentina de SWNT, (marcadores verdes na

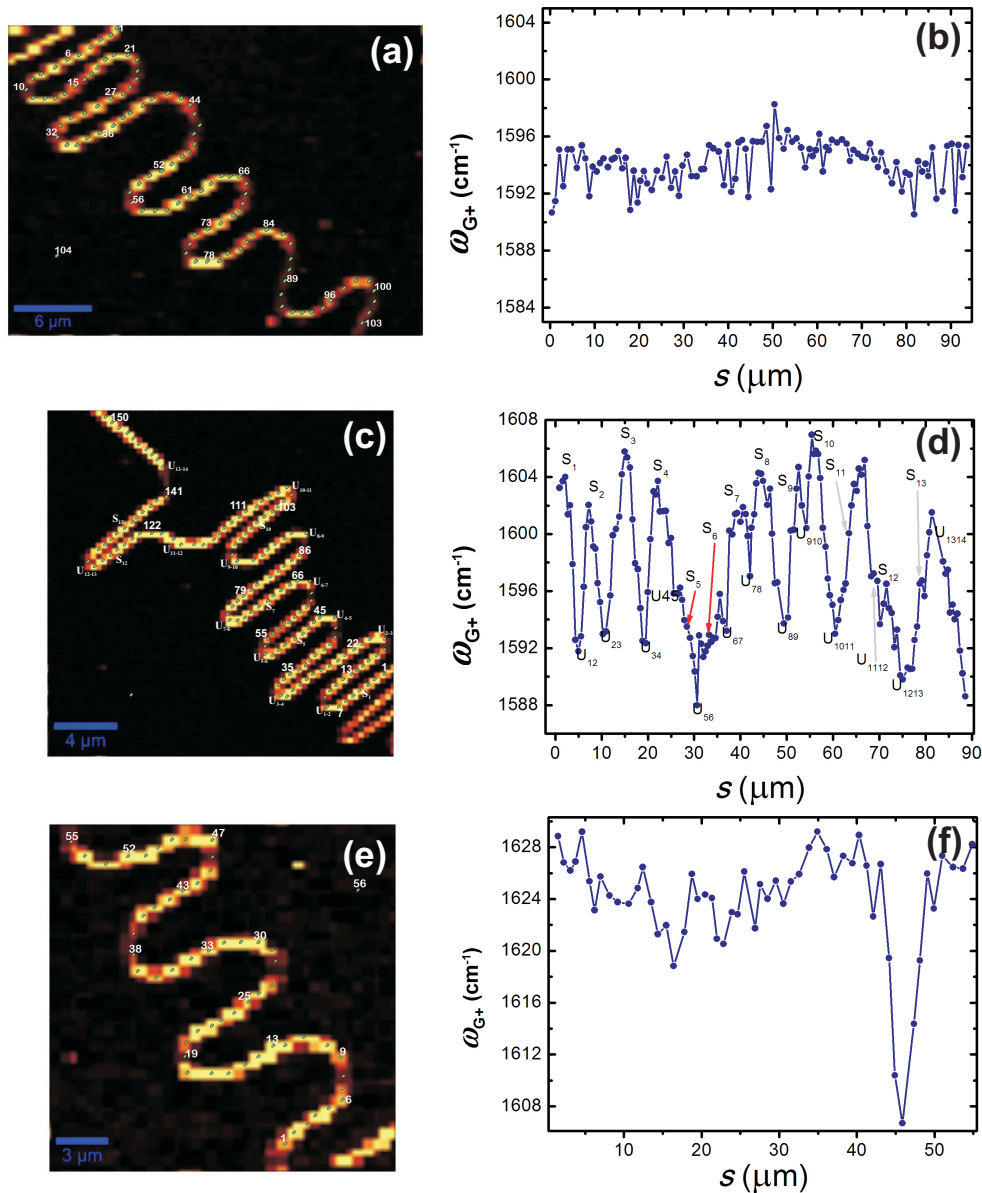


Figura 6.1: (a), (c) e (e) são imagens espectroscópicas da banda G de três serpentinhas de SWNT sobre o substrato de quartzo usando o laser de comprimento de onda de $\lambda_{laser} = 532$ nm ($E_{laser} = 2,33$ eV). (b), (d) e (f) mostram a frequência da banda G^+ versus a distância ao longo da serpentina, a partir do número um, mostrado em (a), (c) e (e), respectivamente.

Figura 6.2 (a) e seus respectivos espectros Raman na Figura 6.2 (b)). Em seguida, esse SWNT foi arrastado por uma ponta de ouro de AFM em dois pontos diferentes, mostrados nas Figuras 6.2 (c) e (e). Após cada arraste, os espectros Raman foram obtidos novamente em quarenta e cinco pontos ao longo da serpentina de SWNT (marcadores verdes nas

Figuras 6.2 (c) e (e)). A análise espectral mostra que a banda G apresenta um perfil de SWNT semicondutor (Fig. 6.2 ((b), (d) e (f))) e sua frequência diminui ao longo do tubo quando o nanotubo é arrastado com a ponta de AFM (6.2 (d) e (f)). Vale frisar que antes e depois de arrastar os tubos, nenhuma das amostras de serpentinas de SWNT apresentaram a banda D ($\sim 1300\text{ cm}^{-1}$), que é normalmente observado em materiais de carbono com defeito [5], demonstrando assim a alta qualidade desses SWNTs.

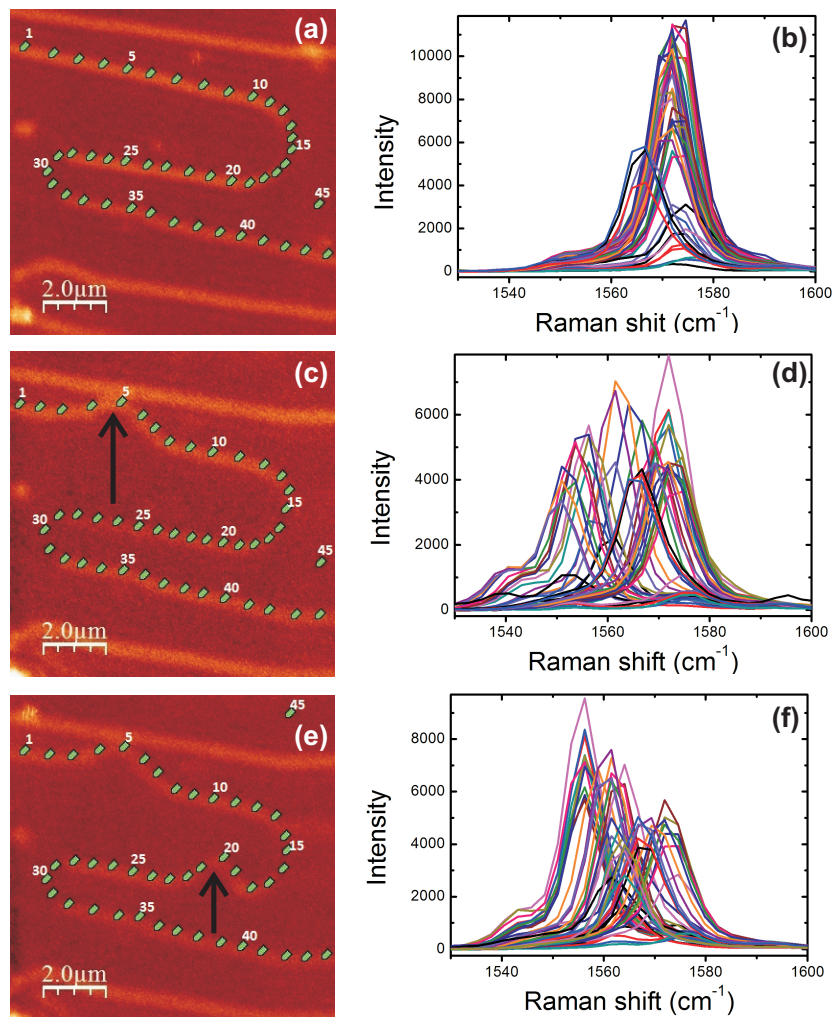


Figura 6.2: Imagens confocal (esquerda) e espectros Raman (direita) da banda G ($E_{laser} = 1,96\text{ eV}$) em três casos: (a) e (b) antes de arrastar a serpentina de nanotubo de carbono; (c) e (d) depois de arrastar o tubo na posição próxima ao número 5 (mostrado na Fig. (c)); e (e) e (f) depois de arrastar novamente o tubo mas agora em outra região, próxima ao número 20 (mostrado na Fig. (e)). Observe que existe um deslocamento para frequência menores depois da nanomanipulação.

A Figura 6.3 mostra mais claramente o comportamento da frequência da banda G ao longo do SWNT (frequência da banda G versus posição do tubo). Na escala em cinza, a frequência aumenta da cor branca para a preta. A Figura 6.3 (a) mostra a frequência da banda G antes da nanomanipulação do nanotubo com pouca variação ao longo do tubo. Na Figura 6.3 (d), a frequência da banda G^+ para a serpentina de SWNT semicondutora é mostrada como função da distância S do ponto número um nas Figuras 6.2 ((a), (c) e (e)), a qual é medida ao longo do SWNT. A Figura 6.3 (b) mostra a frequência da banda G após arrastarmos o nanotubo na região indicada pela seta vermelha. Note a grande variação de ω_{G^+} relacionada a este arraste, na Figura 6.2 (d). Finalmente, a Figura 6.3 (c) mostra a frequência da banda G depois de arrastarmos o SWNT na região indicada pela seta amarela. A escala em cinza fornece a frequência da banda G ou a deformação, sendo que a banda G apresenta um deslocamento negativo devido a deformação. O deslocamento negativo da banda G é entendido com base na elongação das ligações entre os átomos de carbono, que deixa a ligação mais fraca e, portanto, diminui a frequência vibracional [81–83]. Este efeito é observado também em grafeno [126].

Detalhando melhor a Figura 6.3 (d), a linha em azul mostra o comportamento da frequência da banda G^+ ao longo do SWNT antes de arrastarmos o tubo. A linha em vermelho mostra o comportamento da banda G^+ ao longo do SWNT após a nanomanipulação do tubo perto do ponto número cinco (Figura 6.2 (c)), e esta região é mostrada pela seta vermelha na Figura 6.3 (d). A linha em amarelo na Figura 6.3 (d) mostra a frequência da banda G^+ ao longo do SWNT depois de arrastarmos o tubo perto do ponto número vinte (Figura 6.2 (e)) e esta região também é mostrada na Figura 6.3 (c) pela seta amarela. É interessante que a frequência da banda G muda ao longo do SWNT de uma forma inusitada! Não há grande variação no lugar onde o tubo foi arrastado, a variação aumenta a partir do ponto de arraste, e depois de $20\mu\text{m}$ a frequência da banda G^+ volta abruptamente ao mesmo valor de antes do tubo ser nanomanipulado. A partir desse ponto a frequência não muda quando comparamos a frequência da banda G antes e depois de arrastarmos o tubo. Esse resultado mostra que alguma imperfeição no substrato segurou fortemente esse tubo nessa região, criando um ponto fixo (Figura 6.3 (d) quando a linha vermelha dá um salto voltando para a frequência original), corroborando a hipótese do terceiro caso citado anteriormente.

Outra observação importante nesse experimento está relacionada ao deslocamento da serpentina de SWNT. A linha vermelha na Figura 6.4 (a) mostra o formato do nanotubo antes do tubo ser nanomanipulado. Podemos observar uma mudança de caminho na região onde o tubo foi arrastado e podemos observar também que o restante da posição

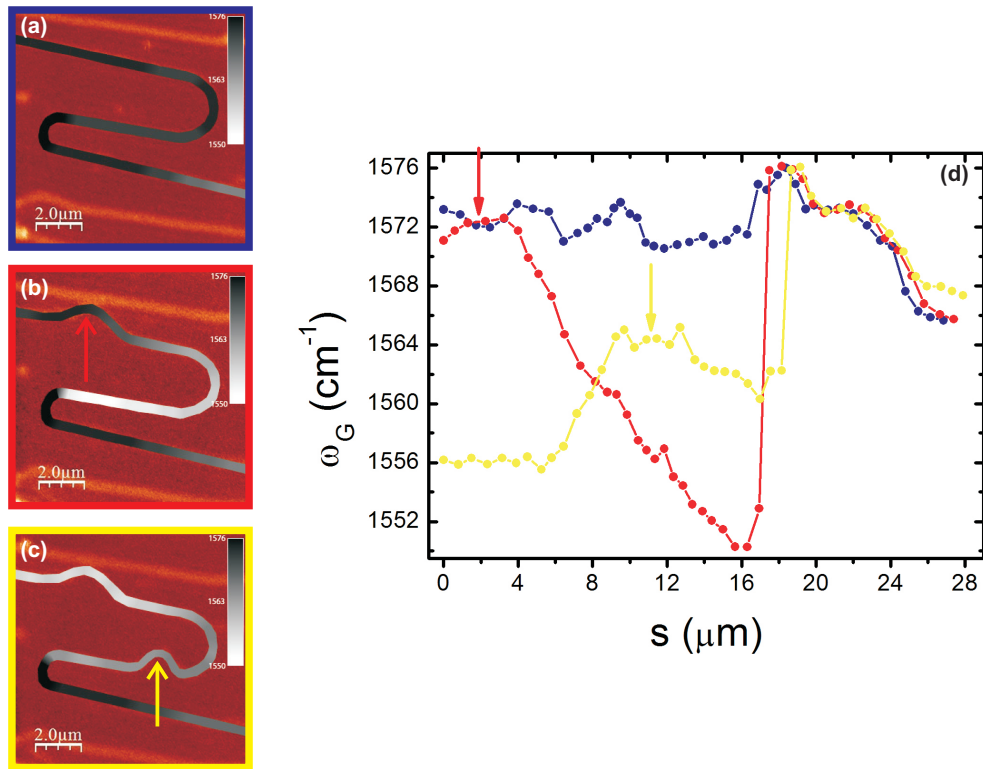


Figura 6.3: Imagens confocal da intensidade da banda G ($E_{laser} = 1,96$ eV)) de uma serpentina de SWNT. A escala em cinza fornece a frequência da banda G em três casos: (a) antes de arrastar o nanotubo de carbono; (b) depois de arrastar o tubo na posição mostrada pela seta vermelha e (c) depois de nanomanipular o tubo novamente mas em outra região, que é onde está mostrado pela seta amarela. A frequência aumenta da cor branca para a preta. (d) A frequência da banda G^+ observada ao longo do tubo mostrado em (a), (b) e (c), em função da posição (s) ao longo do tubo antes e depois de cada arraste. A linha azul mostra o comportamento da banda G^+ antes de arrastar o tubo. A linha vermelha mostra o comportamento da banda G^+ depois de arrastar o tubo na posição mostrada em (b). A linha amarela mostra o comportamento da banda G^+ depois de arrastar o tubo novamente, mas em outra região que está mostrada em (c). A seta vermelha mostra a posição arrastada e que está indicada em (b) e a seta amarela mostra a posição arrastada e que está indicada em (c).

da serpentina de SWNT permanece inalterada. O mesmo acontece quando arrastamos a serpentina pela segunda vez mas em outra posição (veja Figura 6.4 (b)), existe um deslocamento do tubo apenas na região onde o nanotubo de carbono foi perturbado. Isto significa que toda a deformação que foi aplicada ao tubo gerou um aumento efetivo do seu tamanho, e esta alongação do tubo é responsável pelas variações de frequência. Sendo assim, $\Delta\omega_{G^+}$ pode ser relacionado a deformação local no tubo.

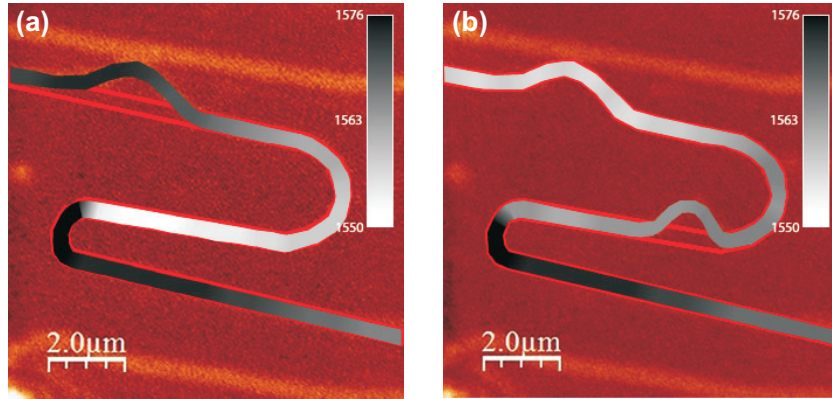


Figura 6.4: Comparando a posição da serpentina de SWNT (a) antes e (b) após a nanomanipulação pela sonda de AFM. A linha vermelha mostra o caminho do nanotubo de carbono antes de nanomanipularmos. Observe que a posição do tubo muda apenas na região onde houve a nanomanipulação, o restante da serpentina permanece inalterada.

Com o objetivo de mapearmos a variação da banda G ao longo dos dois lados onde arrastamos a serpentina, então, repetimos nosso experimento. Dessa vez mapeamos um longo pedaço da serpentina de SWNT (Figura 6.5 (a)) e depois arrastamos o tubo no centro dessa região (Figura 6.5 (b)). A Figura 6.5 (c) mostra a frequência da banda G^+ ao longo do tubo. Novamente, a frequência da banda G^+ apresenta uma maior variação ao longo da serpentina, quando comparada com a frequência na região onde o tubo foi arrastado. Uma possível explicação para esse resultado seria que o tubo se soltou do substrato na região onde o tubo foi arrastado e, com isso, ficou mais relaxado não alterando muito o valor da sua frequência; e a parte do tubo ao lado dessa região arrastada ficou mais tensionada, apresentando uma maior variação da frequência da banda G ao longo da serpentina de SWNT. As setas vermelhas nas Figuras 6.5 (b) e (c) mostram a região onde o tubo foi nanomanipulado. Em torno da região onde arrastamos o tubo existe uma propagação da variação da frequência da banda G^+ e após uma certa distância podemos observar que a frequência da banda G^+ retorna suavemente ao valor que apresentava antes da nanomanipulação. Uma análise da frequência da banda G^- mostra que essa banda apresenta um comportamento muito parecido com o comportamento da banda G^+ , (veja Figura 6.6). Em torno da região onde o tubo foi arrastado existe um deslocamento negativo da frequência da banda G^- quando comparado com seu valor original, e então se aproxima lentamente de volta para seu valor sem perturbação. Como esses perfis acontecem em ambos os lados do ponto de nanomanipulação, então um padrão de “W” foi gerado, veja Figura 6.5 (b). Essa nanomanipulação do SWNT por uma ponta de AFM

causa uma mudança na interação entre o nanotubo e o substrato que pode ser observada pela alteração das bandas Raman.

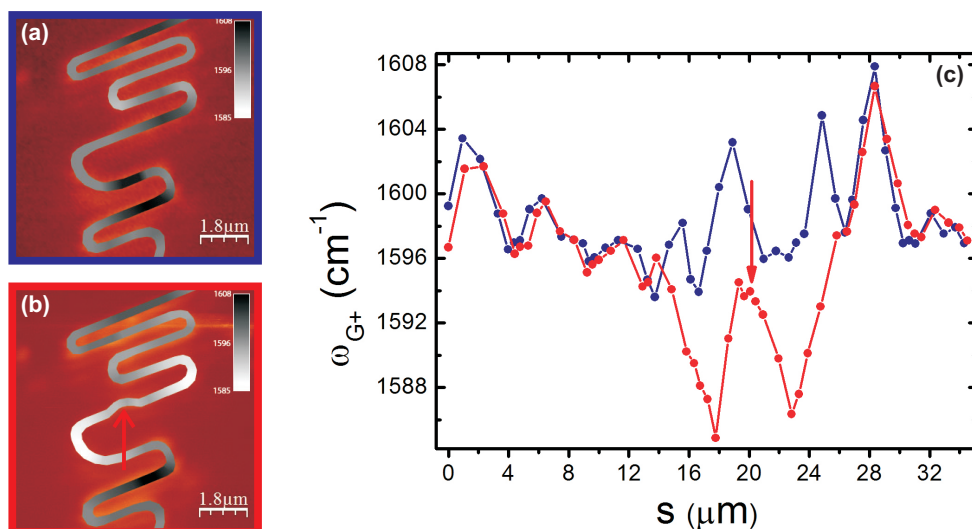


Figura 6.5: Imagens confocal da intensidade da banda G ($E_{laser} = 1,96$ eV) de outra serpentina de SWNT. A escala em cinza fornece a frequência da banda G (a) antes de arrastar o nanotubo de carbono, e (b) depois de arrastar o tubo na posição mostrada pela seta vermelha. A frequência aumenta da cor branca para a preta. (c) A frequência da banda G^+ observada ao longo do tubo mostrado em (a) e (b) é mostrada como função da posição (s) ao longo do tubo. A linha azul mostra o comportamento da banda G^+ antes de arrastar o tubo. A linha vermelha mostra o comportamento da banda G^+ depois de arrastar o tubo na posição mostrada em (b). A seta vermelha mostra a posição em que o tubo foi arrastado e que está indicada em (b) também.

Após um mês verificamos se a frequência da banda G havia sido alterada. Na Figura 6.7 é apresentada a variação da frequência banda G versus a posição ao longo da serpentina de SWNT. A linha em azul mostra o comportamento da banda G antes de arrastarmos o tubo. A linha amarela mostra a frequência da banda G depois de nanomanipularmos o nanotubo. A linha vermelha mostra a variação da banda G trinta dias após a nanomanipulação do tubo pela sonda de AFM. A Figura 6.7 mostra que em alguns pontos a frequência da banda G permanece inalterada e em outros ω_G tende a voltar para o seu valor original, ou seja, o processo tende a ser lentamente reversível.

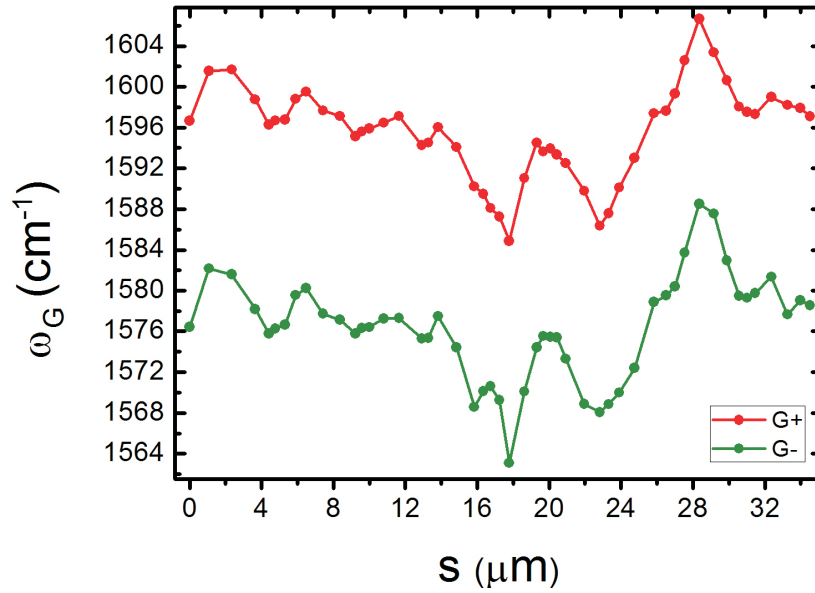


Figura 6.6: Análise da variação das bandas G^+ (linha vermelha) e G^- (linha verde) em função da posição ao longo da serpentina de SWNT mostrada na Figura 6.5.

6.3 Conclusão

Em resumo, estudamos SWNTs sob perturbações externas e mostramos que a forte interação entre o nanotubo e o substrato permite a nanomanipulação da forma de SWNT em uma posição específica. Mostramos também que arrastando um nanotubo de carbono com uma ponta de AFM a frequência da banda G diminui propagando-se ao longo do tubo. Não observamos a presença da banda D em nenhuma das serpentinas de SWNT analisadas. Quando arrastamos o tubo em um ponto específico, mudamos essa interação ao longo de ambos os lados desse ponto, mas o nanotubo de carbono se move apenas no ponto onde ele foi arrastado, confirmando a forte interação eletrônica entre os SWNTs e o substrato de quartzo. Mostramos também que as serpentinas de SWNT apresentam pontos fixos ao substrato que impedem a propagação da variação da frequência.

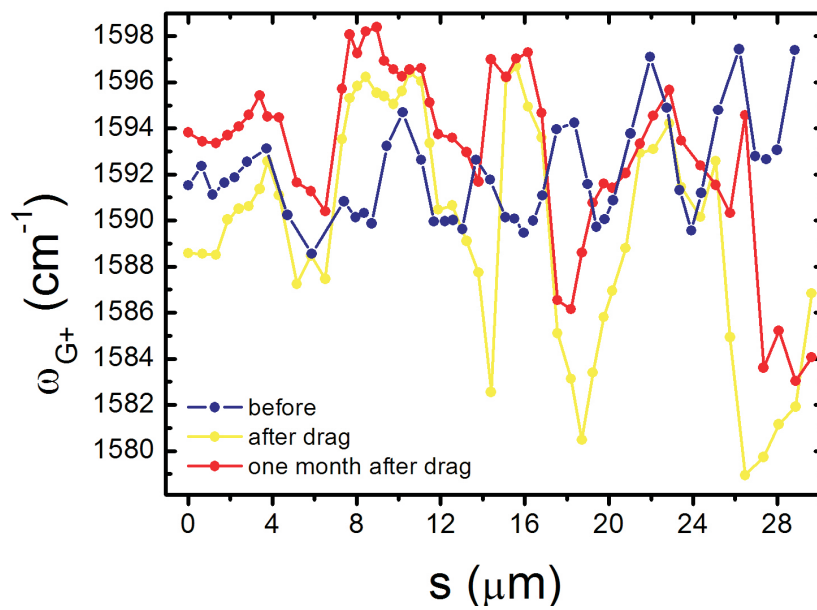


Figura 6.7: Variação da banda G^+ em função da posição ao longo da serpentina de SWNT em três situações: (i) antes de arrastar o tubo (linha azul), (ii) após arrastar o tubo (linha amarela) e (iii) um mês depois de nanomanipular a amostra (linha vermelha).

Capítulo 7

Conclusões e perspectivas

As propriedades ópticas e eletrônicas de nanotubos de carbono de parede única (SWNT) são promissoras para uma série de aplicações tecnológicas [29]. No entanto, o contato com um substrato pode alterar significativamente as características ópticas e de transporte elétrico e, portanto, afetar o desempenho de dispositivos baseados em nanotubos de carbono [3, 4]. Neste trabalho estudamos o espectro Raman de nanotubos de carbono de parede única depositados em substrato de quartzo. Esses nanotubos são formados por uma série de segmentos retos, paralelos e conectados por segmentos em “U” alternados, foram reportadas pela primeira vez por Geblinger *et al.* em 2008, e receberam o nome de serpentinas de SWNT.

Estudamos a influência do ambiente no modo de respiração radial (RBM) desses nanotubos de carbono. Comparamos nossos valores de ω_{RBM} e E_{ii} com os resultados presente na literatura e encontramos um forte efeito ambiental relacionado a interação entre o tubo e o substrato. Estabelecemos experimentalmente a relação $\omega_{RBM} = 227/d_t \sqrt{1 + (0,082 \pm 0,009)d_t^2}$ entre a frequência do RBM (ω_{RBM}) e o diâmetro do tubo (d_t), com um deslocamento negativo de 100 ± 30 meV nas energias de transição óptica com relação aos valores de E_{ii} obtidos para as amostras padrão “supergrowth”.

O sistema SWNT-substrato que estudamos mostra que o espectro Raman dos SWNTs depende da morfologia entre o nanotubo e o substrato. Em alguns casos, mostramos que o mesmo SWNT no substrato de quartzo apresenta uma mistura de comportamento metal e semicondutor, dependendo da orientação entre o tubo e o substrato. Para corroborar nossos resultados obtidos por espectroscopia Raman, utilizamos também microscopia de força elétrica e cálculos *ab initio*, e ambos mostram que as propriedades eletrônicas ao longo de uma serpentina de SWNT são moduladas pela interação entre o nanotubo de carbono e o substrato.

Além disso, para estudar uma mudança de interação entre o nanotubo e o substrato utilizamos uma configuração experimental que combina espectroscopia Raman confocal e nanomanipulação por uma sonda de microscopia de força atômica. Com esse experimento, mostramos que a frequência da banda G das serpentinas de SWNTs não apresenta grande variação no ponto onde o tubo foi arrastado, no entanto, essa variação aumenta a partir do ponto de arraste e, após alguns microns, ela volta abruptamente ao mesmo valor de antes do nanotubo ser nanomanipulado. Outro ponto importante que observamos é que quando arrastamos o tubo em um ponto específico, mudamos a interação entre o SWNT e o substrato, mas o tubo se move apenas no ponto onde ele foi arrastado, confirmando assim a forte interação eletrônica entre os SWNTs e o substrato de quartzo. Vale a pena ressaltar que a espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva ideal para analisar SWNTs sob perturbação externa sem destruí-la [5].

Perspectivas

A partir da análise dos espectros Raman (RBM e bandas G e G') de serpentinas de SWNT discutidas nessa tese, novas idéias e linhas de trabalho podem ser seguidas, como por exemplo:

- (i) quantificar os resultados obtidos no Capítulo 6, ou seja, quantificar o comportamento da banda G que apresenta um deslocamento de frequência negativo;
- (ii) estudar as mudanças nas propriedades das serpentinas de SWNT quando geramos deformação no nanotubo através da dilatação do quartzo, ou seja, quando mudamos a interação entre o tubo e o substrato;
- (iii) identificação mais detalhada de como as energias de transição E_{ii} e as frequências do RBM dos SWNTs mudam quando os nanotubos estão sobre o substrato de quartzo, para obtermos mais dados para o nosso gráfico de Kataura de serpentinas de SWNT em substrato de quartzo, não considerando um deslocamento rígido em E_{ii} , mas a dependência de E_{ii} aplicada na referência [127]; e
- (iv) realização de medidas em outras serpentinas de SWNT e com mais energias para uma melhor compreensão das transições óptica de nanotubos em substrato de quartzo.

Explicando melhor o item (iv) acima, um trabalho que iniciamos durante esse

doutorado e que precisa ser finalizado é o estudo da mesma serpentina de SWNT com diferentes linhas de laser. Iniciamos esse trabalho realizando medidas de espalhamento Raman em serpentinas de nanotubos de carbono de parede única utilizando três diferentes energias de excitação: 1,96, 2,21 e 2,33 eV. A Figura 7.1 (a) mostra a imagem confocal da banda G da serpentina de SWNT que foi utilizada nesse experimento. As Figuras 7.1 (b), (c) e (d) mostram mapas 2D de ω_G versus o espectro obtido, em cada ponto mostrado pelos marcadores verdes na Figura 7.1 (a), com as linhas 1,96, 2,21 e 2,33 eV, respectivamente. Podemos observar uma evolução das bandas G, ou seja, uma separação entre elas quando aumentamos a energia de excitação. Essas medidas foram realizadas no nosso laboratório, Laboratório de Nanoespectroscopia.

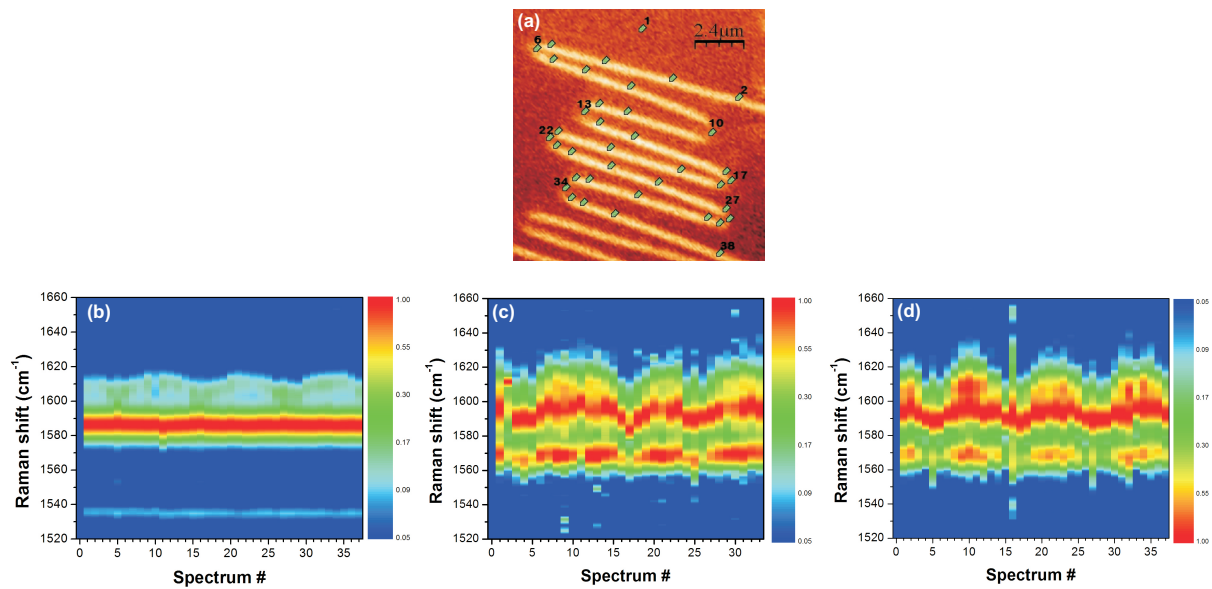


Figura 7.1: (a) Imagem confocal da banda G de uma serpentina de SWNT no substrato de quartzo ($E_{laser} = 1,96$ eV). Espectros Raman da banda G obtidos nos 38 pontos indicados pelos marcadores verdes numerados em (a) usando três linhas de laser diferentes: (b) $E_{laser} = 1,96$ eV; (c) $E_{laser} = 2,21$ eV e (d) $E_{laser} = 2,33$ eV.

Para uma análise mais detalhada das transições ópticas (Figura 7.2), realizamos medidas de espalhamento Raman na região do modo de respiração radial e das bandas G (Figura 7.2 (a) e (b)) e G' (Figura 7.2 (c) e (d)) em serpentinas de SWNT usando 30 diferentes energias de excitação (E_{laser}), no intervalo entre 1,98 e 2,18 eV. Esta variação quase contínua de E_{laser} fornece-nos uma informação detalhada da evolução dos espectros

em função da energia de excitação. A Figura 7.2 (a) e (c) apresentam os espectros Raman na região das bandas G e G', respectivamente, em função da energia do laser. A Figura 7.2 (a) mostra que a banda de menor frequência da banda G fica mais evidenciada quando diminuímos a energia de excitação da amostra.

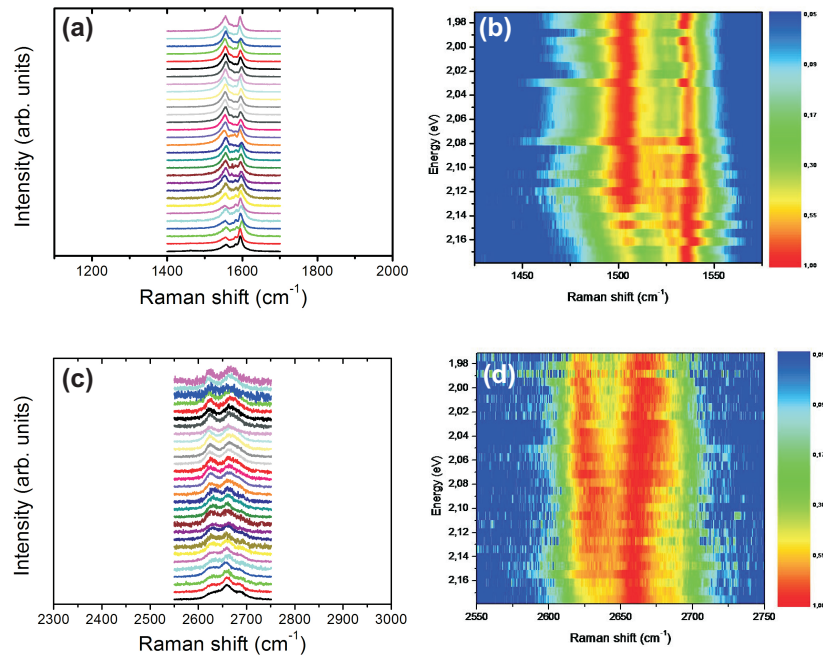


Figura 7.2: (a) Espectros Raman da banda G variando a linha do laser a cada 2 nm no intervalo de 570 nm a 628 nm. (b) Mapa 2D, E_{laser} vs. ω_G , mostrando a variação da frequência da banda G no mesmo intervalo citado em (a). (c) Espectros Raman da banda G' variando a linha do laser a cada 2 nm no intervalo de 570 nm a 628 nm. (d) Mapa 2D, E_{laser} vs. $\omega_{G'}$, mostrando a variação da frequência da banda G' no mesmo intervalo citado em (c).

Com essas medidas conseguimos observar a janela de ressonância do RBM, mas a janela de ressonância da banda G ainda precisa ser definida. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Raman da UFMG em colaboração com o Prof. Marcos Pimenta e seu aluno de doutorado, Luciano Moura.

Artigos publicados

“Modulating the electronic properties along carbon nanotubes via tube-substrate interaction”

J. S. Soares, A. P. M. Barboza, P. T. Araujo, N. M. B. Neto, D. Nakabayashi, N. Shadmi, T. S. Yarden, A. Ismach, N. Geblinger, E. Joselevich, C. Vilani, L. G. Cancado, L. Novotny, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, B. R. A. Neves, M. S. C. Mazzoni, A. Jorio. *Nano Lett.* **10**, 5043 (2010).

“The Kataura plot for single wall carbon nanotubes on top of crystalline quartz”

J. S. Soares, L. G. Cancado, E. B. Barros, A. Jorio. *Phys. Status Solidi B* **247**, 2835 (2010).

“Highly efficient siRNA delivery system into human and murine cells using single-wall carbon nanotubes”

M. S. Ladeira, V. A. Andrade, E. R. M. Gomes, C. J. Aguiar, E. R. Moraes, **J. S. Soares**, E. E. Silva, R. G. Lacerda, L. O. Ladeira, A. Jorio, P. Lima, M. Fatima Leite, R. R. Resende, S. Guatimosim. *Nanotechnology* **21**, 385101 (2010).

“On the Formation of Carbon Nanotube Serpentes: Insights from Multi-Million Atom Molecular Dynamics Simulations”

L. D. Machado, S. B. Legoas, **J. S. Soares**, N. Shadmi, A. Jorio, E. Joselevich, D. S. Galvão. *MRS Bulletin* (2011). Aceito para publicação.

Artigos em produção

“Changing the interaction between single wall carbon nanotubes and substrate”

J. S. Soares, N. M. B. Neto, N. Shadmi, E. Joselevich, L. G. Cancado, A. Jorio.

“On the Dynamics of Formation of Carbon Nanotube Serpentes”

L. D. Machado, S. B. Legoas, **J. S. Soares**, N. Shadmi, A. Jorio, E. Joselevich, D. S. Galvao.

“Mutiwalled carbon nanotubes can cross the pellucid zone of bovine embryos”

H. M. Brandão, B. C. Carvalho, M. M. Pereira, L. S. A. Camargo, N. R. Raposo, R. V. Serapião, C. C. R. Quintão, J. Polisseni, **J. S. Soares**, A. Jorio, L. O. Ladeira.

Bibliografia

- [1] S. Iijima. *Nature*, 354:56, 1991.
- [2] S. Iijima, T. Ichihashi. *Nature*, 363:603, 1993.
- [3] P. Avouris, Z. Chen, V. Perebeinos. *Nat. Nanotechnol.*, 2:605, 2007.
- [4] P. Avouris, M. Freitag, V. Perebeinos. *Nat. Photon.*, 2:341, 2008.
- [5] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio. *Phys. Rep.*, 409:47, 2005.
- [6] A. Hartschuh, H. N. Pedrosa, J. Peterson, L. Huang, P. Anger, H. Qian, A. J. Meixner, M. Steiner, L. Novotny, T. D. Krauss. *Chem. Phys. Chem.*, 6:577, 2005.
- [7] T. Hertel, A. Hagen, V. Talalaev, K. Arnold, F. Hennrich, M. Kappes, S. Rosenthal, J. McBride, H. Ulbricht, E. Flahaut. *Nano Lett.*, 5:511, 2005.
- [8] Y. Zhang, J. Zhang, H. Son, J. Kong, Z. Liu. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:17156, 2005.
- [9] A. Jorio, M. S. Dresselhaus. *MRS Bulletin*, 32:988, 2007.
- [10] T. Hertel, R. E. Walkup, P. Avouris. *Phys. Rev. B*, 58:13870, 1998.
- [11] M. S. C. Mazzoni, H. Chacham. *Appl. Phys. Lett.*, 76:1561, 2000.
- [12] W. Orellana, R. H. Miwa, A. Fazzio. *Phys. Rev. Lett.*, 91:166802, 2003.
- [13] C. Jiang, J. Zhao, H. A. Therese, M. Friedrich, A. Mews. *J. Phys. Chem. B*, 107:8742, 2003.
- [14] V. V. Tsukruk, H. Ko, S. Peleshanko. *Phys. Rev. Lett.*, 92:065502, 2004.
- [15] Y.-H. Kim, M. J. Heben, S. B. Zhang. *Phys. Rev. Lett.*, 92:176102, 2004.

- [16] A. Ismach, L. Segev, E. Wachtel, E. Joselevich. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43:6140, 2004.
- [17] R. H. Miwa, W. Orellana, A. Fazzio. *Appl. Phys. Lett.*, 86:213111, 2005.
- [18] S. Berber, A. Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.*, 96:105505, 2006.
- [19] G. W. Peng, A. C. H. Huan, L. Liu, Y. P. Fena. *Phys. Rev. B*, 74:235416, 2006.
- [20] P. M. Albrecht, J. W. Lyding. *Nanotech.*, 18:125302, 2007.
- [21] N. Geblinger, A. Ismach, E. Joselevich. *Nature Nanotech.*, 3:195, 2008.
- [22] A. P. M. Barboza, A. P. Gomes, B. S. Archanjo, P. T. Araujo, A. Jorio, A. S. Ferlauto, M. S. C. Mazzoni, H. Chacham, B. R. A. Neves. *Phys. Rev. Lett.*, 100:256804, 2008.
- [23] Y. You, T. Yu, J. Kasim, H. Song, X. Fan, Z. Ni, L. Cao, H. Jiang, D. Shen, J. Kuo, Z. Shen. *Appl. Phys. Lett.*, 93:103111, 2008.
- [24] S. Jeon, C. Lee, J. Tang, J. Hone, C. Nuckolis. *Nano Res.*, 1:427, 2008.
- [25] J. Huang, W. Choi. *Nanotech.*, 19:505601, 2008.
- [26] J. Xiao, S. Dunham, P. Liu, Y. Zhang, C. Kocabas, L. Moh, Y. Huang, K. - C. Hwang, C. Lu, W. Huang, J. A. Rogers. *Nano Lett.*, 9:4311, 2009.
- [27] M. Steiner, M. Freitag, J. C. Tsang, V. Perebeinos, A. A. Bol, A. V. Failla, P. Avouris. *Appl. Phys. A*, 96:271, 2009.
- [28] G. Dresselhaus R. Saito and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998.
- [29] A. Jorio G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- [30] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. Zakhidov. *Science*, 297:787, 2002.
- [31] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science*, 298:2361, 2002.

- [32] R. B. Weisman, S. M. Bachilo. *Nano Lett.*, 3:1235, 2003.
- [33] V. N. Popov. *New Journal of Physics*, 6:17, 2004.
- [34] 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.
- [35] G. Onida, L. Reining, A. Rubio. *Rev. Mod. Phys.*, 74:601, 2002.
- [36] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58:719, 2007.
- [37] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris,. *Phys. Rev. Lett.*, 92:257402, 2004.
- [38] C. L. Kane and E. J. Mele. *Phys. Rev. Lett.*, 93:197402, 2004.
- [39] P. Avouris, T. Hertel, R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, R. E. Walkup. *Appl. Surf. Sci.*, 141:201, 1999.
- [40] T. Hertel, R. Martel, P. Avouris. *J. Phys. Chem. B*, 102:910, 1998.
- [41] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. T. II, V. Chi, F. P. Brooks, S. Washburn, R. Superfine. *Nature*, 389:582, 1997.
- [42] A. Bezryadin, A. R. M. Verschueren, S. J. Tans, C. Dekker. *Phys. Rev. Lett.*, 80:4036, 1998.
- [43] Y. Yao, X. Dai, C. Feng, J. Zhang, X. Liang, L. Ding, W. Choi, J. -Y. Choi, J. M. Kim, Z. Liu. *Adv. Mater.*, 21:4158, 2009.
- [44] A. Ismach, D. Kantorovich, E. Joselevich. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:11554, 2005.
- [45] R. Loudon. *The Quantum Theory of Light*. Oxford University Press (second edition), 1986.
- [46] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, R. Saito. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys*, 1:89, 2010.
- [47] 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.

- [48] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba. *Synth. Metals*, 103:2555, 1999.
- [49] P. T. Araujo, S. K. Doorn, S. Kilina, S. Tretiak, E. Einarsson, S. Maruyama, H. Chacham, M. A. Pimenta, A. Jorio,. *Phys. Rev. Lett.*, 98:067401, 2007.
- [50] P. T. Araujo, P. B. C. Pesce, M. S. Dresselhaus, K. Sato, R. Saito, A. Jorio. *Physica E*, 42:1251, 2010.
- [51] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus,. *Phys. Rev. Lett.*, 86:1118, 2001.
- [52] H. Son, Y. Hori, S. G. Chou, D. Nezich, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, E. B. Barros. *Appl. Phys. Lett.*, 85:4744, 2004.
- [53] G. D. Mahan,. *Phys. Rev. B*, 65:235402, 2002.
- [54] M. Milnera, J. Kürti, M. Hulman, H. Kuzmany,. *Phys. Rev. Lett.*, 84:1324, 2000.
- [55] K. Sato, R. Saito, J. Jiang, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, 76:195446, 2007.
- [56] A. Hartschuh, H. N. Pedrosa, L. Novotny and T. D. Krauss,. *Science*, 301:1354, 2003.
- [57] M. Strano, S. K. Doorn, E. H. Haroz, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley,. *Nano Lett.*, 3:1091, 2003.
- [58] H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Hennrich, C. Thomsen,. *Phys. Rev. Lett.*, 93:177401, 2004.
- [59] S. K. Doorn, D. A. Heller, P. W. Barone, M. L. Usrey, M. S. Strano,. *Appl. Phys. A*, 78:1147, 2004.
- [60] M. Paillet, T. Michel, J. C. Meyer, V. N. Popov, L. Henrard, S. Roth, J. L. Sauvajol,. *Phys. Rev. Lett.*, 96:257401, 2006.
- [61] A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. Souza, M. S. S. Dantas, M. A. Pimenta, A. M. Rao, R. Saito, C. Liu, H. M. Cheng. *Phys. Rev. Lett.*, 85:2617, 2000.

- [62] A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Unlu, B. B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, C. M. Lieber, R. Saito. *Phys. Rev. B*, 65:155412, 2002.
- [63] A. Jorio, A. G. Souza Filho, V. W. Brar, A. K. Swan, M. S. Unlu, B. B. Goldberg, A. Righi, J. H. Hafner, C. M. Lieber, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, 65:R121402, 2002.
- [64] A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, Ge. G. Samsonidze, A. K. Swan, M. S. Unlu, B. B. Goldberg, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. *Phys. Rev. Lett.*, 90:107403, 2003.
- [65] A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. *New Journal of Physics*, 5:139, 2003.
- [66] S. D. M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, K. Kneipp. *Phys. Rev. B*, 63:155414, 2001.
- [67] C. Jiang, K. Kempa, J. Zhao, U. Schlecht, U. Kolb, T. Basché, M. Burghard, A. Mews. *Phys. Rev. B*, 66:161404, 2002.
- [68] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. Lett.*, 93:185503, 2004.
- [69] C. Thomsen S. Reich and J. Maultzsch. *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. Wiley-VCH, Weinheim, UK, 2004.
- [70] A. G. Souza Filho, A. Jorio, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, R. Saito, M. S. Dresselhaus. *Nanotech.*, 14:1130, 2003.
- [71] V. N. Popov, P. Lambin,. *Phys. Rev. B*, 73:085407, 2006.
- [72] M. A. Pimenta, A. Marucci, S. Empedocles, M. Bawendi, E. B. Hanlon, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, 58:R16016, 1998.
- [73] O. Dubay, G. Kresse, H. Kuzmany. *Phys. Rev. Lett.*, 88:235506, 2002.
- [74] O. Dubay, G. Kresse, M. Lazzeri, S. Piscanec, F. Mauri, A. C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, 67:035401, 2003.

- [75] M. Lazzeri, S. Piscanec, F. Mauri, A. C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, 73:155426, 2006.
- [76] J. C. Tsang, M. Freitag, V. Perebeinos, J. Liu, P. Avouris. *Nature Nanotech.*, 2:725, 2007.
- [77] H. Farhat, H. Son, Ge. G. Samsonidze, S. Reich, M. S. Dresselhaus, J. Kong. *Phys. Rev. Lett.*, 99:145506, 2007.
- [78] K. Sasaki, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, H. Farhat, J. Kong. *Phys. Rev. B*, 77:245441, 2008.
- [79] K. Sasaki, H. Farhat, R. Saito, M. S. Dresselhaus. *Physica E*, 42:2005, 2010.
- [80] S. Piscanec, M. Lazzeri, J. Robertson, A. C. Ferrari, F. Mauri. *Phys. Rev. B*, 75:035427, 2007.
- [81] S. B. Cronin, A. K. Swan, M. S. Unlu, B. B. Goldberg, M. S. Dresselhaus, M. Tinkham. *Phys. Rev. Lett.*, 93:167401, 2004.
- [82] X. Duan, H. Son, B. Gao, J. Zhang, T. Wu, Ge. G. Samsonidze, M. S. Dresselhaus, Z. Liu, J. Kong. *Nano Lett.*, 7:2116, 2007.
- [83] B. Gao, L. Jiang, X. Ling, J. Zhang, Z. Liu. *J. Phys. Chem. C*, 112:20123, 2008.
- [84] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari. *Phys. Rev. B*, 79:205433, 2009.
- [85] 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, A. C. Sood. *Nature Nanotech.*, 3:210, 2008.
- [86] I. O. Maciel, N. Anderson, M. A. Pimenta, A. Hartschuh, H. Qian, M. Terrones, H. Terrones, J. Campos-Delgado, A. M. Rao, L. Novotny, A. Jorio. *Nature Mater.*, 7:878, 2008.
- [87] S. Piscanec, M. Lazzeri, A. C. Ferrari, F. Mauri, J. Robertson. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 858E:HH7.4, 2005.
- [88] R. Barnett, E. Demler, E. Kaxiras. *Phys. Rev. B*, 71:035429, 2005.

- [89] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito. *Nano Lett.*, 10:751, 2010.
- [90] A. Jorio, M. Dresselhaus, R. Saito, and G. F. Dresselhaus. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, WILEY-VCH, Germany, 2011.
- [91] A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R. E. Smalley. *Nature*, 388:257, 1997.
- [92] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio R. Saito. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:1276, 2007.
- [93] K. McGuire, N. Gothard, P. L. Gai, M. S. Dresselhaus, G. Sumanasekera, A. M. Rao. *Carbon*, 43:219, 2005.
- [94] F. Villalpando-Paez, A. Zamudio, A. L. Elias, H. Son, E. B. Barros, S. G. Chou, Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, J. Kong, H. Terrones, G. Dresselhaus, M. Endo, M. Terrones, M. S. Dresselhaus. *Chem. Phys. Lett.*, 424:345, 2006.
- [95] Y. -W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie. *Phys. Rev. Lett.*, 97:216803, 2006.
- [96] W. Lu, Y. Xiong, A. Hassanien, W. Zhao, M. Zheng, L. Chen. *Nano Lett.*, 9:1668, 2009.
- [97] W. Lu, D. Wang, L. W. Chen. *Nano Lett.*, 7:2729, 2007.
- [98] H. Dai. *Acc. Chem. Res.*, 35:1035, 2002.
- [99] H. Dai, J. Kong, C. Zhou, N. Franklin, T. Tombler, A. Cassell, S. Fan, M. Chapline. *J. Phys. Chem.*, 103:11246, 1999.
- [100] C. Kocabas, S. Hur, A. Gaur, M. A. Meitl, M. Shim, J. A. Rogers. *Small*, 1:1110, 2005.
- [101] A. Goyal, S. Tadigadapa, A. Gupta, P. C. Eklund. *Appl. Phys. Lett.*, 87:204102, 2005.
- [102] H. Bradaczek, G. Hildebrandt. *The Rigaku Journal*, 14:12, 1997.
- [103] G. Hildebrandt, H. Bradaczek. *Cryst. Res. Technol.*, 37:111, 2002.

- [104] N. Geblinger. *Self-Organized Nanotube Serpentes*. Department of Materials and Interfaces - Weizmann Institute of Science, Israel, 2007.
- [105] C. S. Lam, Y. J. Chris, S. M. Wang. *First Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves and Device Application*, 2004.
- [106] S. V. Yanina, K. M. Rosso, P. Meakin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70:1113, 2006.
- [107] L. D. Machado, S. B. Legoas, J. S. Soares, N. Shadmi, A. Jorio, E. Joselevich, D. S. Galvão. *MRS Bulletin*, accepted, 2011.
- [108] L. D. Machado, S. B. Legoas, J. S. Soares, N. Shadmi, A. Jorio, E. Joselevich, D. S. Galvão. To be published.
- [109] B. E. Kardyna, Z. L. Yuan, A. J. Shields. *Nature Photonics*, 2:425, 2008.
- [110] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer-Verlag, 1998.
- [111] V. L. Mironov. *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. The Russian Academy of Sciences Institute of Physics of Microstructures, 2004.
- [112] D. A. Bonnell. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy* (Wiley-VCH, New York). 2001.
- [113] A. P. M. Barboza, A. P. Gomes, H. Chacham, B. R. A. Neves. *Carbon*, 48:3287, 2010.
- [114] W. Kohn, L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [115] L. Kleinman, D. M. Bylander. *Phys. Rev. Lett.*, 48:1425, 1982.
- [116] N. Troullier, J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43:1993, 1991.
- [117] P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler. *Phys. Rev. B*, 53:R10441, 1996.
- [118] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14:2745, 2002.
- [119] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [120] S. K. Doorn, P. T. Araujo, K. Hata, A. Jorio. *Phys. Rev. B*, 78:165408, 2008.

- [121] C. L. Kane and E. J. Mele. *Phys. Rev. Lett.*, 90:207401, 2003.
- [122] Y. M. Li, W. Kim, Y. G. Zhang, M. Rolandi, D. W. Wang, H. J. Dai. *J. Phys. Chem. B*, 105:11424, 2001.
- [123] Y. Miyauchi, R. Saito, K. Sato, Y. Ohno, S. Iwasaki, T. Mizutani, J. Jiang, S. Maruyama,. *Chem. Phys. Lett.*, 442:394, 2007.
- [124] A. Das, A. K. Sood, A. Govindaraj, A. Marco Saitta, M. Lazzeri, F. Mauri, C. N. R. Rao. *Phys. Rev. Lett.*, 99:136803, 2007.
- [125] J. S. Soares, A. P. M. Barboza, P. T. Araujo, N. M. B. Neto, D. Nakabayashi, N. Shadmi, T. S. Yarden, A. Ismach, N. Geblinger, E. Joselevich, C. Vilani, L. G. Cançado, L. Novotny, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, B. R. A. Neves, M. S. C. Mazzoni, A. Jorio. *Nano Lett.*, 10:5043, 2010.
- [126] Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng, Z. X. Shen. *ACS Nano*, 2:2301, 2008.
- [127] A. R. T. Nugraha, R. Saito, K. Sato, P. T. Araujo, A. Jorio, M. S. Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.*, 97:091905, 2010.